



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACET- FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM QUÍMICA

JAMERSON SALINA ARAUJO

**ESTUDO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO DURANTE
A ELETRODEPOSIÇÃO DO ZINCO EM DIFERENTES
BANHOS SOBRE O AÇO 1020.**

ORIENTADOR(A): PROF. PATRICIA HATSUE SUEGAMA

04 DE MARÇO DE 2016
DOURADOS – MS



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACET- FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM QUÍMICA

JAMERSON SALINA ARAUJO

**ESTUDO DA PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO DURANTE A
ELETRODEPOSIÇÃO DO ZINCO EM DIFERENTES BANHOS SOBRE O
AÇO 1020.**

Trabalho apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal da Grande Dourados-UFGD, como
parte dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Química.

ORIENTADOR(A): PROF. PATRÍCIA HATSUE SUEGAMA

04 DE MARÇO DE 2016
DOURADOS – MS

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

A658e Araujo, Jamerson Salina.
Estudo de permeação do hidrogênio durante a eletrodeposição do zinco em diferentes banhos sobre o aço 1020. / Jamerson Salina Araujo. – Dourados, MS : UFGD, 2016.
54f.

Orientadora: Prof. Dra. Patrícia HatsueSuegama.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Eletrodeposição. 2. Permeação de hidrogênio. 3. Revestimentos de zinco.I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Estudo da Permeação do Hidrogênio Durante a Eletrodeposição do Zinco em Diferentes Banhos Sobre o Aço 1020", de autoria de Jamerson Salina Araujo, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dra. Patrícia Hatsue Suegama (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Membro Examinador (UNESP)

Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara
Membro Examinador (UNESP)

Dourados/MS, 18 de abril de 2016

*Este trabalho é dedicado aos meus pais,
como uma forma de gratidão pelos seus
esforços, dedicação, apoio e toda forma de
carinho dado a mim sempre.*

e

*A dois anjos que com um simples sorriso,
um beijo no rosto ou um simples pedido de
bença consegue mudar e alegrar o meu
humor, o meu dia, a minha vida.*

Obrigado, Pai, Mãe, Davi e Aghata!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me proporcionou saúde, felicidade, sabedoria, bênçãos e forças para iniciar e concluir mais uma etapa de minha vida.

Aos meus familiares por estar sempre ao meu lado torcendo, vibrando, me ajudando, dando, apoio, amor, carinho, fazendo com que eu me sinta forte e seguro.

A minha querida professora, amiga e orientadora Patrícia Hatsue Suegama e ao meu amigo e co-orientador Ivan Ramires, pela ajuda, apoio, orientação, pelo tempo e paciência a mim dedicado, me auxiliando no crescimento pessoal e profissional.

Aos professores da UNESP Assis Vicente Benedetti e Cecílio Sadao Fugivara, que foram de extrema importância para que fossem desenvolvido esse trabalho, além da contribuição no meu crescimento pessoal, desenvolvimento na minha área de atuação e profissional, o tempo, a paciência, os saberes compartilhados e disponibilidade a mim dedicado.

Aos professores da UFGD em geral que sempre apresentaram boa vontade e paciência, em compartilhar conhecimentos, tirar dúvidas, esclarecer idéias e motivar a persistir sempre em busca de novos caminhos e idéias.

Agradecer a todos os meus amigos que sempre vibraram, apoiaram e torceram por mim, em especial aos que fiz em Ibitinga, como Alan, Celia, Nice, Marcos e Luhana, os de Araraquara, Renato, Luiz, Kellen, Luigi aos meus companheiros de mestrado Gyuliane, Nicele, Camila, Simoni, Danilo, Glauciane, Alessandra, Gislaine, Eliene e Cicera aos companheiros de laboratórios Geny, Fabíola, Adriano, Marcos, Haroldo, Vinicius e Alan, e ao Riberto que além de um grande amigo se mostrou uma excelente pessoa.

Aos meus amigos e colegas em geral, que sempre me deram apoio, seja com uma palavra amiga, ou de incentivo, ou acreditando em mim, me motivando, me impulsionando, muito obrigado a todos.

Agradecer a CAPES pelo apoio financeiro, a UNESP e ao laboratório do grupo de eletroquímica e materiais GEMAT da UNESP de Araraquara, pela contribuição na realização da pesquisa e de todo apoio técnico e científico.

Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não somos o que deveríamos ser, não somos o que iremos ser.. Más graças a Deus, não somos o que éramos!

Martin Luther King

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo estudar algumas soluções empregadas na eletrodeposição de zinco visando minimizar a geração e permeação do hidrogênio atômico sobre o aço 1020, afim de evitar problemas de fragilização do metal. Este estudo foi feito empregando técnicas de voltametria cíclica, eficiência catódica determinação da espessura, permeação de Hidrogênio, e a caracterização física por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X. As soluções para a eletrodeposição de Zn foram: **1)** $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 + 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$, **2) Banho 1** + $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{Cit}$, **3) Banho 1** + $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{Cit} + 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, **4) Banho 1** + $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, **5)** $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4, 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3, 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{Cit}, 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ e **6) Banho 1** + $\text{H}_3\text{BO}_3 0,2 \text{ mol L}^{-1} + \text{hexametiltetramina } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As medidas de permeação foram realizadas utilizando-se uma célula de compartimento duplo semelhante a Devanathan-Stachurski aplicando-se corrente controlada de 7 mA cm^{-2} . A presença de citrato (Na_3Cit) nos banhos 2, 3 teve grande influência na formação do depósito de zinco eletrodepositado e no perfil do voltamograma em função da formação de complexos com as espécies em solução. O filme que apresentou menor espessura foi o obtido pelo banho 5 devido a menor concentração de zinco em solução. A menor espessura do revestimento obtida pelo banho 5 facilita a entrada de hidrogênio, aumentando a sua concentração. A adição do inibidor hexametiltetramina ao banho 6, influenciou na formação do revestimento de Zn apresentando morfologia dendrítica, apresentando menor geração e permeação de hidrogênio com relação obtidos aos outros banhos.

Palavras-chave : eletrodeposição, permeação de hidrogênio, revestimentos de zinco

ABSTRACT

This work aims to study some solutions used in zinc plating to minimize the generation and permeation of atomic hydrogen on steel in order to prevent metal embrittlement problems. This study was performed using cyclic voltammetry, determination of thickness, hydrogen permeation, and physical characterization by scanning electron microscopy (SEM). The solutions for Zn electrodeposition were: **1)** $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 + 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$, **2) Bath 1** + $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{Cit}$, **3) Bath 1** + $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{Cit} + 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, **4) Bath 1** + $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, **5)** $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4, 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3, 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{Cit}, 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ e **6) Bath 1** + H_3BO_3 $0.2 \text{ mol L}^{-1} + \text{hexametiltetramina } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Permeation measurements were performed using a dual-compartment cell similar to Devanathan-Stachurski applying controlled current 7 mA cm^{-2} . The presence of citrate in the baths 2, 3 had great influence on the formation of the electrodeposited zinc deposit and voltammogram profile due to the formation of complexes with the species in solution. The film that showed lower thickness was obtained by the bath 5 due to lower zinc concentration in solution. The lowest thickness of the coating obtained by the bath 5 facilitates the hydrogen input, increasing its concentration. The addition of the inhibitor hexametiltetramina the bath 6, influenced the formation of the Zn coating presenting dendritica morphology, with lower generation and hydrogen permeation obtained with respect to other baths.

Keywords: electrodeposition, hydrogen permeation, zinc coatings

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Amper
m	massa (g)
V	Volts
vv	Velocidade de varredura
cm ²	centímetros quadrados
d	Densidade
MM	Massa Molar
I	Corrente
E	Potencial
HMTA	Hexametiltetramina
µm	Micrômetro
t _L	<i>time lag</i>
t	Tempo
D	Coeficiente de difusão do hidrogênio
L	Espessura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Q	carga (C)
F	Faraday
EDS	Energia Dispersiva de Raio X
C _{app}	Concentração aparente de hidrogênio

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do aço carbono 1020. ^[5]	21
Tabela 2: Composição das soluções utilizadas para a eletrodeposição de zinco.	33
Tabela 3: Composição das soluções contendo cada componente do banho e suas combinações para a realização do estudo voltamétrico.	34
Tabela 4: Valores de espessura dos revestimentos de Zn obtidos em diferentes banhos e a eficiência catódica dos banhos.	38
Tabela 5: Parâmetros de permeação de Hidrogênio no aço 1020 obtidos pelo método <i>time lag</i> , durante eletrodeposição de Zn em diferentes banhos aplicando-se $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 30 minutos.	60

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama demonstrativo do princípio dos processos de tratamento térmicos. 19
- Figura 2:** Esquema das reações de formação dos gases hidrogênio e metano formado durante a adsorção do H no aço. 29
- Figura 3:** Célula de compartimento duplo semelhante à de Devnathan-Stachurski utilizada nos ensaios de permeação de hidrogênio e eletrodeposição dos revestimentos. 35
- Figura 4:** (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 1, pH 5,0 aplicando-se $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos. 39
- Figura 5:** Esquema das reações que ocorrem na superfície do aço em contato com o banho 1. 407
- Figura 6:** (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 2, pH 5,0 aplicando-se $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos. 41
- Figura 7:** (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 3, pH 5,0 aplicando-se $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos. 42
- Figura 8:** (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 4, pH 5,0 aplicando-se $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos. 44
- Figura 9:** Esquema das reações que ocorrem na superfície do aço nos banhos contendo agente complexante. 45
- Figura 10:** (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 5, pH 5,0 aplicando-se $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos. 46
- Figura 11:** (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 6, pH 5,0 aplicando-se $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos. 47
- Figura 12:** Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução de KCl 0,2 mol/L pH = 5,0, a $vv = 5 \text{ mV/s}$ 48
- Figura 13:** Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução de (a) KCl 0,2 mol/L + Citrato de sodio 0,2 mol/L e (b) 0,2 mol/L + Citrato de sodio 0,2 mol/L + H_3BO_3 0,2 mol/L pH = 5,0, a $vv = 5 \text{ mV/s}$. 49
- Figura 14:** Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução de KCl 0,2 mol/L + H_3BO_3 0,2 mol/L pH = 5,0, a $vv = 5 \text{ mV/s}$. 50

Figura 15: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução do banho 1 pH = 5,0, a vv = 5 mV/s.	51
Figura 16: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução do (a) banho 2 e (b) banho 4 empH = 5,0, a vv = 5 mV/s.	52
Figura 17: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução do banho 3, pH = 5, vv = 5 mV /s.	53
Figura 18: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução do banho 5, pH = 5, vv = 5 mV /s.	53
Figura 19: Curva de permeação de hidrogênio no aço carbono 1020 obtidas em tampão borato (pH 8,4) durante eletrodeposição de Zn em solução 1 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.	54
Figura 20: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn no banho 2 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.	55
Figura 21: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em banho 3 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.	56
Figura 22: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn banho 4 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.	57
Figura 23: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em banho 5 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.	58
Figura 24: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn no banho 6 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.	59

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
Aço Carbono	18
Aço Carbono 1020	20
Eletrodeposição	21
Banhos livres de cianeto	22
Química dos banhos ácidos	22
Revestimentos de Zinco	25
Eletrodeposição do zinco e a permeação de hidrogênio	26
Permeação de Hidrogênio	27
Técnicas Eletroquímicas e Caracterização	29
Ensaio de Permeação de Hidrogênio	29
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
Espectroscopia de Difração de Raio – X (DRX)	31
Voltametria Cíclica	31
OBJETIVOS	32
EXPERIMENTAL	33
Preparo das amostras de aço carbono CFF e soluções	33
Ensaio de voltametria cíclica	34
Permeação de Hidrogênio	35
Determinação da espessura dos revestimentos de Zn	36
Eficiência Catódica	37
Difração de Raios-X (DRX)	37
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37

RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
Caracterização do revestimento de Zn	38
Estudo voltamétrico do aço 1020 em meio as diferentes soluções dos banhos	48
<i>Soluções com os componentes base dos banhos</i>	49
<i>Soluções dos banhos de Zn</i>	50
Permeação de Hidrogênio	54
CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS	64

INTRODUÇÃO

O aço carbono 1020 é um metal muito aplicado em diversos segmentos da indústria, como metalúrgica, química, petroquímica, aeroespacial e etc., devido apresentar propriedades como, boa ductilidade, alta tenacidade, baixa temperabilidade, excelente forjabilidade e soldabilidade. É um aço carbono tendo em sua composição base, ferro, carbono, silício e manganês, muito encontrado na composição mecânica de parafusos, engrenagem, e peças de máquinas e equipamentos, e também é indicado na fabricação de peças que irão sofrer tratamento superficial.

Porém quando o aço ou peças contendo a liga entram em contato com umidade e eletrólitos, eles se corroem facilmente, fazendo-se necessário a aplicação de algum tratamento ou forma de proteção afim de evitar ou prevenir esse problema. Um dos métodos mais utilizados para aumentar a resistência à corrosão é o revestimento de zinco, que consiste na interposição de um revestimento de Zn, entre o metal e o meio ao qual pretende-se proteger. A formação do filme de Zn é feita principalmente de duas formas; por meio de imersão a quente e por eletrodeposição, sendo que o segundo método é o mais empregado, por apresentar uma maior simplicidade no processo e formação de revestimentos uniformes e menos porosos.

Porém durante a formação do revestimento por eletrodeposição ocorre a geração de hidrogênio e o mesmo pode ser absorvido no filme, adentrando no metal, ocasionando no aparecimento de falhas nos materiais, como a perda da ductilidade e tenacidade, a geração de trincas internas seguidas de fraturas frágeis e o empolamento do gás aprisionado. A permeação de Hidrogênio é a causa mais frequente de fragilização de muitos metais, influenciando nas propriedades e o comportamento da maioria dos aços.

Afim de evitar danos e prejuízos à indústria e a população, vem se estudando o uso de aditivos aos banhos de zinco, como Citrato de Sódio (Na_3Cit), H_3BO_3 , e inibidores, para minimizar a evolução e permeação do hidrogênio atômico no aço carbono. O Citrato de Sódio (Na_3Cit) é um agente complexante que favorece a deposição do zinco em solução, pela formação de um complexo não isolante. O pH ácido favorece a eletrodeposição, assim como a geração de H^+ , mas o H_3BO_3 é um ácido fraco que age como tampão e assim pode manter o pH local do banho com pouca disponibilidade de hidrogênio.

O objetivo deste trabalho é minimizar a geração e evolução de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição de Zn, e a obtenção de um revestimento com boa aderência, baixa porosidade e rugosidade.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aço Carbono

O aço carbono é uma liga metálica de grande importância industrial, constituída basicamente de Fe-C, em que o teor de carbono varia de 0,008% até 2,11%. É a forma mais usual dos metais ferrosos sendo o metal mais produzido e utilizado no mundo, por apresentar boas propriedades mecânicas e baixo custo em relação a outros materiais metálicos. ^[1,2]

Além dos componentes base Fe e C, são incorporados em sua estruturas outros elementos, que são classificados em: *residuais* proveniente dos processos e etapas de fabricação da liga, como silício, manganês, fósforo e enxofre; e os elementos de *liga* como cromo, níquel, molibdênio que são adicionados intencionalmente no intuito de melhorar as características físicas e químicas do material. Conforme o teor de elementos de ligas e residuais em sua composição, os aços carbonos podem ser classificados em : aços carbonos ou aço liga. ^[1,2]

Os aços carbonos são ligas que apresentam teores de elementos residuais normais, com variação da porcentagem de carbono em sua estrutura. O carbono aumenta a resistência do aço, porém o torna mais anelástico, sendo assim para compensar essa desvantagem é adicionado alguns elementos a liga, aplicação de tratamentos térmicos ou de métodos de proteção. Algumas aplicações típicas para esses aços são: arames e pregos, componentes da carcaça de veículos automotores, chapas para tubos, pontes e edificações, chapas zincadas para cobertura e fechamentos, chapas estanhadas para embalagens de bebidas e alimentos e etc. ^[1,2]

A forma mais utilizada na classificação do aço carbono é a determinado pela Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos EUA (SAE), que é representado na forma de algarismo, geralmente de 4 dígitos, sendo que os dois últimos representam o teor de carbono, em porcentagem, enquanto que o primeiro indica o tipo de aço, e o segundo a variação da liga. ^[1,2]

Os aços carbonos apresentam boa resistência a corrosão no seguinte meios: básicos, neutros desaerados e secos sem presença de umidade (líquidos), mas devido a liga apresentar alta resistência mecânica sua principal aplicação são meios susceptíveis a corrosão, fazendo-se a necessidade de aumentar a resistência da mesma através do uso de tratamentos e métodos que ampliem o tempo de vida útil da liga. Essa resistência pode

ser melhorada, ampliada ou até mesmo obtida em maior grau de eficácia utilizando-se alguns tratamentos e métodos, como: térmicos, uso de revestimentos, inibidores de corrosão e proteção catódica.^[1,2]

Os tratamentos térmicos são processos que consistem na alteração das características físicas e mecânicas de um metal sem alterar a forma do produto final, por meio de aquecimento e resfriamento de uma forma controlada Figura (1).^[1,2]

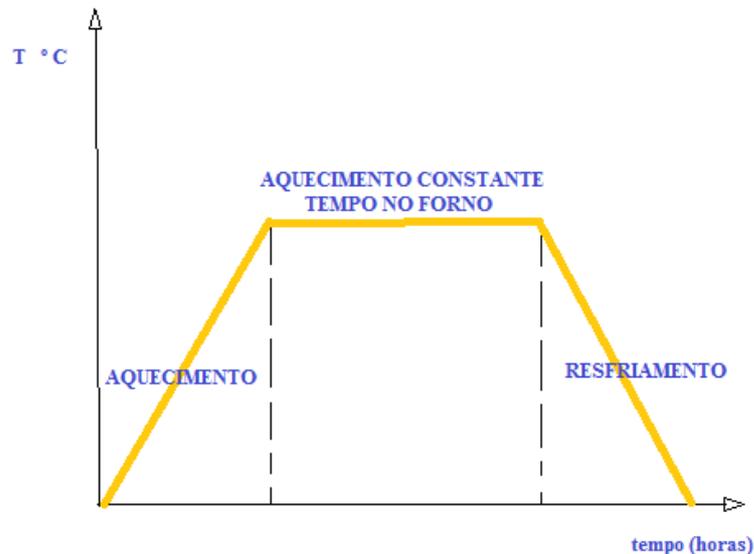


Figura 1: Diagrama demonstrativo do princípio dos processos de tratamento térmicos.

Os principais tratamentos térmicos aplicados ao aço são:

- Recozimento – tratamento aplicado com o objetivo de aliviar as tensões do metal, torná-lo mais maleável e com uma microestrutura específica e uniforme, seu procedimento consiste em expor o material a uma temperatura elevada (acima da zona crítica) por um período de tempo prolongado, seguido de um resfriamento lento. De acordo com a forma e mudanças que são induzidas o processo de recozimento divide-se em três tipos de tratamento, sendo, intermediário, pleno e subcrítico, independente de, qual seja o tratamento, todos consistem de 3 estágios: (1) aquecimento até a temperatura desejada, (2) manutenção naquela temperatura, e (3) resfriamento, em geral até a temperatura ambiente.^[1,2]
- Normalização: é um tipo de tratamento térmico de recozimento intermediário mediante aquecimento a uma temperatura de 55 a 85°C, aplicado em geral a metais como aço que sofreram deformação plástica a fim de refinar os grãos e produzir uma distribuição mais uniforme.^[2,3]

- Laminação: consiste na deformação plástica do metal, que geralmente se encontra na forma de tarugos ou bastão, que é compreendido em dois rolos compressores afim de diminuir a espessura e aumentar a área do material. ^[2,3]
- Tempera: Consiste no aquecimento da liga á uma temperatura entre 750°C e 900°C , seguida de um resfriamento rápido. A têmpera tem como objetivo a obtenção de uma microestrutura com maior dureza e resistência mecânica. ^[2,3]
- Revenimento: tratamento térmico onde o aço temperado é submetido a um rea aquecimento á uma temperatura entre 140 a 730 C, seguida de resfriamento a temperatura ambiente. O revenimento é aplicado posterior ao tratamento de tempera afim de corrigir a tenacidade e a dureza dos aços. ^[2,3]

Todos esses tratamentos são aplicados para melhorar a usinabilidade do material e aumentar sua resistência mecânica.

O Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, ao ambiente, retarda ou elimina a corrosão, por meio da sua inclusão ao meio que promovem a polarização anódica ou catódica ou a formação de uma película protetora. Sua principal função é proteger os metais de agentes oxidantes sem alterar suas propriedades mecânicas. ^[3]

A aplicação de revestimentos consiste na interposição de uma película (filme) entre a superfície do metal e o meio corrosivo ao qual é submetido, podendo ser: metálicos, não metálicos, orgânicos e inorgânicos. È um método bastante utilizado devido apresentar, baixo custo, boa durabilidade , diversidade na aplicação em diferentes formas de substratos e a possibilidade de ser aplicado posterior aos tratamentos térmicos. De todos os revestimentos os metálicos são os mais aplicados, na forma de metais e ligas, sendo os principais, Cobalto, Níquel, Cobre e Zinco. O zinco é o metal mais aplicado principalmente no aço, conhecido comercialmente como aços galvanizados, devido apresentar resistência a corrosão do aço. ^[4]

Aço Carbono 1020

È Uma liga constituída basicamente de ferro e carbono, contendo em sua composição 0,20% de C, é o aço mais aplicado na indústria, principalmente em componentes mecânicos como engrenagens, anéis de engrenagens, parafusos, pinos-guias e etc, devido apresentar características de: boa plasticidade, soldabilidade, baixa

temperabilidade e bom custo benefício em comparação aos outros aços. A sua composição segue na tabela 1: ^[5]

Tabela 1: Composição química do aço carbono 1020. ^[5]

Elementos componente	Porcentagem
Carbono	0,20
Silício	$\leq 0,20$
Enxofre	$\leq 0,05$
Manganês	0,40
Fósforo	$\leq 0,030$

Eletrodeposição

A eletrodeposição ou galvanoplastia é o processo de deposição de um metal sobre uma superfície, por meio do deslocamento das partículas contidas em um banho químico ou eletroquímico carregadas sob ação de um campo elétrico, as quais se dirigem para o pólo de sinal oposto, formando – se assim o revestimento. ^[7,8] Os constituintes da eletrodeposição são o eletrólito (solução do banho), o substrato (catodo) e anodo. O processo consiste na passagem de uma corrente contínua no anodo, fazendo como que o mesmo doe elétrons ao catodo, esta transferência de elétrons faz com que os íons metálicos em solução se depositem no catodo na forma metálica. ^[9]

É um método bastante empregado e promissor quando comparada com os métodos convencionais de deposição de revestimentos devido a: sua simplicidade, o uso de matérias-primas de baixo custo, ampla área superficial de deposição, simplicidade no controle da formação e espessuras dos filmes, equipamentos baratos e deposição a temperatura ambiente. ^[10,11]

A morfologia e as propriedades dos revestimentos dependem das condições de deposição, como a densidade de corrente, o potencial de eletrodo, a temperatura, concentração, pH da solução eletrolítica e adição de aditivos ao banho. Sendo necessário que os potenciais de deposição de todos os constituintes da liga ao qual deseja se

depositar sejam próximos, para que não haja preferência ou concorrência no momento da eletrodeposição entre os metais mais nobres. É uma técnica muito empregada industrialmente, principalmente na aplicação de revestimentos de zinco a aços carbonos.^[12,13]

Em particular, a eletrodeposição é a técnica industrial mais aplicada na obtenção de revestimentos metálicos a partir de banhos ácidos, por apresentar diversos benefícios como facilidade de aplicação em substratos com as mais variadas formas e tamanhos, como por exemplo, parafusos e rebites.^[9,14,15]

Banhos livres de cianeto

A busca de alternativas no uso de contaminantes, principalmente o cianeto em banhos aplicados na deposição de metais, vem sendo muito estudada desde o início da década de 90 com o aumento de exigências, criação de leis e regulamentações governamentais, que visam a diminuição dos impactos ambientais e sociais. O cianeto é um íon de elevada toxicidade, que tem capacidade de solubilizar os metais em solução por meio de complexação, fornecendo em geral revestimentos de boa qualidade, ductilidade e uniformidade, em sistemas de operação de fácil controle e baixo custo.^[9,16] A deposição geralmente é feita em banhos alcalinos contendo o cianeto, representando riscos às pessoas durante o manejo do banho, danos ambientais causados pelos resíduos industriais produzidos e econômicos pelos gastos nos tratamentos dos efluentes e recuperação de ambientes ou locais contaminados.^[17]

Para evitar esses problemas tem sido proposto diversos banhos livres de cianeto, sendo ácido ou alcalinos dependendo do pH em que a eletrodeposição acontece. Porém banhos ácidos são mais aplicados por possuírem alta velocidade de deposição, boa eficiência de corrente catódica e de nivelamento dos revestimentos obtidos nesse tipo de banho, além de que banhos alcalinos apresentam um alto custo de montagem e manutenção devido ao uso elevado de aditivação, afim de inibir a precipitação e formação de hidróxidos metálicos.^[18]

Química dos banhos ácidos

Com a finalidade de obter um revestimento metálico de baixa toxicidade, de baixo custo operacional e com as características semelhantes aos dos banhos cianídricos,

vem sendo realizado estudos de adição de diferentes componentes aos banhos de deposição metálica, principalmente nos ácidos. Cada componente tem uma função, e a sua adição ao banho altera as condições e a natureza dos depósitos obtidos. Em geral na literatura a diversas variações de componentes desses banhos, como de : sais, tampões de pH, inibidores e agentes complexantes.^[19,20,21]

Os sais são componentes essenciais dos banhos de eletrodeposição de metais, devido que o íon metálico de interesse a se depositar encontra-se nessa forma, além de poder fornecer outros íons a solução que favorecem a formação do revestimento como cloretos e sulfatos. Os metais mesmo com tratamento de superfície , apresentam ou podem apresentar a formação de uma película de óxido que atua como camada passiva, a adição de Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e S^{2-} em uma concentração razoável, provoca a destruição do filme passivo, diminuindo a velocidade de formação do filme de óxido, e conseqüentemente a passivação do metal, favorecendo o processo de eletrodeposição.^[22]

O agente complexante tem como função, complexar os metais eletrodepositáveis em solução. O íon metálico fica envolto em uma nuvem ligante, mudando muitas vezes sua valência e com isso dificulta sua migração e redução no catodo, logo, a eficiência catódica. A espécie com função de um ligante deve ter pelo menos um par de elétrons livres ou mais para oferecer um compartilhamento com o íon metálico. Na literatura existem muitos trabalhos sobre o uso de agentes complexantes, sendo o citrato o mais utilizado, por garantir uma boa uniformidade a revestimentos, apresentar eficiência, baixo custo e degradação rápida de seus resíduos em comparação a outros quelantes, principalmente os sintéticos. O citrato favorece o processo de eletrodeposição, principalmente em meios alcalinos, pois nesse meio os íons metálicos podem se precipitar na forma de hidróxidos, que é um composto isolante que inibe o processo de formação do filme.

Hamdy Hassan H. *et al*^[23] estudaram a presença de citrato em soluções de cloreto aplicadas em aço carbono, onde verificaram que a medida que os anions Cl^- dissolvia o filme passivo de óxido na superfície do aço, o citrato oxidava o Fe^{2+} para Fe^{3+} formando complexos de Fe(III) que se aderiram a superfície do metal inibindo o ataque do Cl. (efeitos de íons cloreto artigo).

Modiano *et. al.*^[24] Descobriu que a presença do citrato na solução de tampão borato a pH 8,4, melhorou a dissolução ativa do aço de baixo carbono e diminuiu a resistência de transferência de carga R_{CT} por conta da formação de complexos solúveis

de Fe(III). Também descobriram que independente da concentração de citrato e em diferentes potenciais anódicos os semicírculos apresentaram o mesmo circuito equivalente.

Santine *et. al.*^[25] determinou que os complexos formado com citrato dependem fortemente da concentração absoluta dos componentes e da relação do metal/ligante, e através do calculo das constantes de estabilidade indentificou a formação de quatro complexos de zinco em solução de citrato sendo, $[Zn(cit)]^-$, $[Zn(cit)H]$, $[Zn(cit)_2]^{4-}$ e $[Zn_2(cit)_2H]^{2-}$.

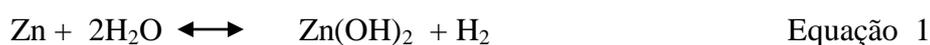
Muller, B. *et. al.*^[26] verificaram que a adição de pigmentos contendo complexos de citrato de cério á tintas comerciais, demonstraram ter , maior eficiência como inibidores de corrosão e de geração de hidrogênio que os pigmentos de cério puro em um pH alcalino de 8 a 10.

Os tampões de pH são eletrólitos que possuem baixa capacidade de dissociação e estabilizam o pH da solução em uma certa faixa, o ácido bórico(H_3BO_3) é a solução (componente) mais empregada como tampão de pH.

Segundo Yiyong Wu *et. al.*^[27] a adição de ácido bórico como componente do banho de eletrodeposição de Ni-W, fez com que ocorresse um aumento na eficiência de corrente catódica e do teor de tungstênio no revestimento em uma faixa de pH entre 5 a 7,5. Ele propôs que além de um agente tamponante , o H_3BO_3 pode atuar como agente tensoativo, sendo adsorvido na superfície do metal impedindo a redução de próton (H^+), e também como componente de complexos de boro e tungatos, devido a uniformidade e aumento do teor de W no revestimento.

Inibidores são compostos que quando adicionados em pequenas concentrações reduzem ou previnem reações entre os metais e os seus ambientes.

Muller, B. *et. al.*^[28], verificaram que pigmentos de zinco quando aplicados em tintas podem se corroer e reagir com H_2O gerando gás hidrogênio:



Buscando uma alternativa para o problema eles observaram que a adição de compostos naturais como ácido ascórbico (vitamina C) a tintas inibem a corrosão dos pigmentos de zinco, diminuindo a geração de hidrogênio.

Bayol *et. al.*^[29] Verificaram que a hexametiltetramina é um eficiente inibidor de corrosão do aço quando submetido a soluções de ácido clorídrico e sulfúrico, sendo sua eficiência aumentada com o aumento da temperatura e da sua concentração. A ação inibidora deste composto se deve a adsorção das moléculas através dos centros ativos contidos na estrutura do aço, bloqueando o ataque a superfície e obedecendo a isotérmica de adsorção de Langmuir.

Chuan-bo Zheng *et. al.*^[30] determinou que o Molibdato a uma concentração igual ou superior a 0,05 M é um bom inibidor de corrosão e permeação de hidrogênio de aços inoxidáveis submetidos ao meio salino (NaCl 3,5%), onde o íon é adsorvido na superfície do metal formando uma barreira, inibindo o ataque de agente agressores como cloro à superfície.

Revestimentos de Zinco

O zinco é o primeiro elemento do grupo II B, com número atômico 30 e peso atômico 65,4 g, apresenta configuração eletrônica $3d^{10} 4s^2$, possuindo dois elétrons na última camada de valência e o orbital d totalmente preenchido. Seu estado de oxidação mais estável é o 2^+ , podendo formar uma vasta variedade de composto e complexos com nitrogênio, oxigênio e halogênios.^[31] O zinco apresenta diversas aplicações: insumo para os setores de vulcanização de borrachas; indústrias cerâmica, têxtil e cosmética; produção de pilhas e baterias; tratamento da deficiência de Zinco nos solos; e nos segmentos alimentício e de medicamentos, além de componentes eletrônicos e proteção a corrosão do aço. Estima-se que 50% de todo zinco produzido mundialmente é aplicado na eletrodeposição (galvanoplastia) do aço com a finalidade de proteger a liga da corrosão.^[32]

Por possuir boa resistência à corrosão nas mais variadas condições atmosférica e oferecer proteção galvânica ao aço, faz do Zinco um dos metais mais usado como revestimentos anticorrosivo nos mais diversos segmentos da indústria. Seu processo de eletrodeposição é relativamente barato, apresenta menor espessura e boa resistência quando comparado com outros revestimentos metálicos.^[33,34]

Os revestimentos de zinco eletrodepositados apresenta boa aderência, ductilidade, maleabilidade de deposição a diferentes formas e tamanhos, e basicamente é formado de zinco puro sem a presença de camada intermetálica. A principal função dos revestimentos de zinco consiste no aumento da resistência de ligas ferrosas a corrosão, mas assim como em outros processos que visam essa característica ao aço, pode ocorrer um problema tão grande quanto a corrosão, que é a geração e permeação de hidrogênio provocando a fragilidade do metal ou material durante e posteriormente a formação do depósito.^[35]

Eletrodeposição do zinco e a permeação de hidrogênio

Durante as fases do processo de eletrodeposição de zinco em solução aquosa, tais como a decapagem, lavagem e, inclusive, na zincagem eletrolítica, ocorre a geração e evolução de hidrogênio, podendo o átomo se difundir para o interior da estrutura metálica ou seja absorvido durante a formação do revestimento, tornando o metal susceptível a diminuição de ductilidade, formação de trincas ou rupturas. O processo de permeação do hidrogênio ao metal ocorre fortemente nas fases iniciais da eletrodeposição devido o H atômico apresentar menor sobrepotencial em comparação ao Zn, sendo que a evolução, absorção e permeação continua procedendo durante a formação da camada metálica. Muitos autores descrevem que a deposição metálica geralmente é acompanhada pela descarga simultânea de íons de hidrogênio.^[36,37]

Este problema é muito usual, é já foi descrito por muitos autores, principalmente em estudos aplicados a proteção da corrosão metálica.

Salles, C.M.R. *et. al.*^[38] determinou através de ensaios de curvas de polarização que, durante a eletrodeposição de zinco em solução ácida de sulfato, a geração de hidrogênio, a morfologia do revestimentos e o potencial do eletrodo esta dependentemente interligada com o pH. Essa afirmação se dá pelas curvas de polarização apresentarem duas regiões, de reação catódica referindo-se a redução de H e da reação anódica à deposição de Zn, que ocorre sobre o depósito de zinco.

Alias e Azmin^[39] obteve revestimentos de zinco com morfologia uniforme, com alta eficiência de corrente catódica sem a formação de dendritas, em banhos de soluções de ZnSO₄ sem a presença de aditivos, aplicando uma densidade de corrente de eletrodeposição cerca de 0,02 A/cm². Esta condição apresentou grande eficiência, já que o ideal em soluções de ZnSO₄ é a presença de aditivos aos banhos. E foi observado que com o aumento da densidade de corrente, aumenta a espessura do depósito de Zn, e a geração adsorção de H ao revestimento, que influenciou no crescimento irregular do depósito na forma de dendritas

Boiadjieva *et. al.*^[40] Fez um estudo comparativo entre revestimentos de zinco com e sem adição de cromo, eletrodepositados a uma densidade de corrente baixa de 30 mA/cm² e alta de 300 mA/cm². Foi verificado que em densidade de corrente de 300 mA/cm² ocorreu o aumento da permeação de hidrogênio a medida que a concentração de cromo no depósito era aumentada. E também observaram que os revestimentos obtidos apresentaram maior espessura com alterações estruturais de desintegração da camada superficial e o aparecimento de fissuras no revestimento. Ambos revestimentos não apresentaram permeação de hidrogênio ao aplicar densidade de corrente de 30 mA/cm², indicando eficiência em inibir a permeação de H. Porém consideraram que ambas densidades de corrente apresentaram eficiência, pois a quantidade de hidrogênio permeado na maior densidade de corrente é menor que no substrato puro.

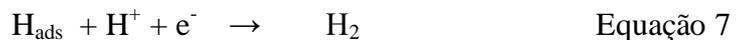
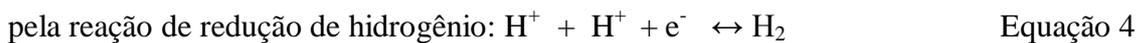
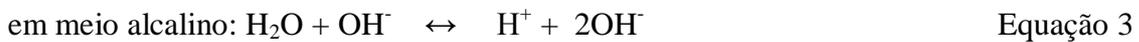
Hillier e Robinson^[41], estudaram a permeação de hidrogênio durante a eletrodeposição de Zinco-Cobalto através da técnica de Devanathan – StaChurski. Eles obtiveram um revestimento de Zn-Co, com alta capacidade de inibir a permeação de Hidrogênio, pois apresentou uma taxa inicial de 0,1 % de H⁺ permeado ao fim da eletrodeposição, e de 0,6% a 25 horas posterior ao processo de formação do depósito. A baixa concentração de hidrogênio permeado e a permeação do íon nas horas posterior o fim da eletrodeposição, sugere que a maior parte do hidrogênio gerado durante a deposição ficou aprisionado no meio do revestimento de Zn-Co.

Permeação de Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante da terra, possui baixa massa molecular, pequeno raio atômico e elevada mobilidade em sólidos por meio de difusão, tais propriedades propicia o H adsorve-se e permear através da maioria dos materiais metálicos.^[42] A maior parte do hidrogênio adsorvido reage para dar moléculas

de H₂ que é liberado para a atmosfera, apenas uma fração do H adsorvido pode difundir-se na estrutura metálica. A permeação de hidrogênio ocorre por difusão, com a absorção do H na forma atômica na estrutura cristalina do metal, geralmente em torno dos grãos. [43]

A geração e permeação de hidrogênio acontece durante diversos processos físicos e químicos como: tratamento de superfície, durante a produção de metais, aplicação de tratamentos térmicos, moldagem ou soldagem metálica, deposição e eletrodeposição de revestimentos e etc. O hidrogênio pode ser gerado de diversas formas, na aplicação de um potencial catódico muito alto, em meios ácidos, alcalinos, pela redução da água e do hidrogênio, conforme as seguintes reações:^[44]



O hidrogênio ao se difundir no metal produz alguns efeitos prejudiciais sobre as propriedades mecânicas, como a redução da ductilidade e perda de resistência mecânica levando à fragilização do metal. A fragilização é caracterizada pelo aumento da pressão dentro do material, o surgimento de trincas, fissuras e rachaduras na estrutura metálica. A fragilidade provocada pelo hidrogênio pode causar efeitos adversos sobre as propriedades mecânicas dos metais e ligas, tornando-se um problema de grande importância na produção de materiais estruturais, principalmente de aço carbono, como peças, estruturas metálicas, equipamentos e etc. Há um interesse especial dedicado ao estudo de permeação de hidrogênio no aço carbono, devido sua vasta utilização e aplicação industrial e susceptibilidade a permeação de hidrogênio. O hidrogênio também pode se adsorver no aço reagindo com o carbono, formando o gás metano (equação 7). O gás metano e hidrogênio provoca a formação de fissuras e trincas no metal diminuindo sua resistência mecânica, ductilidade e tenacidade. Um esquema das reações de formação do gás hidrogênio e metano é apresentado na figura 2.^[45,46]



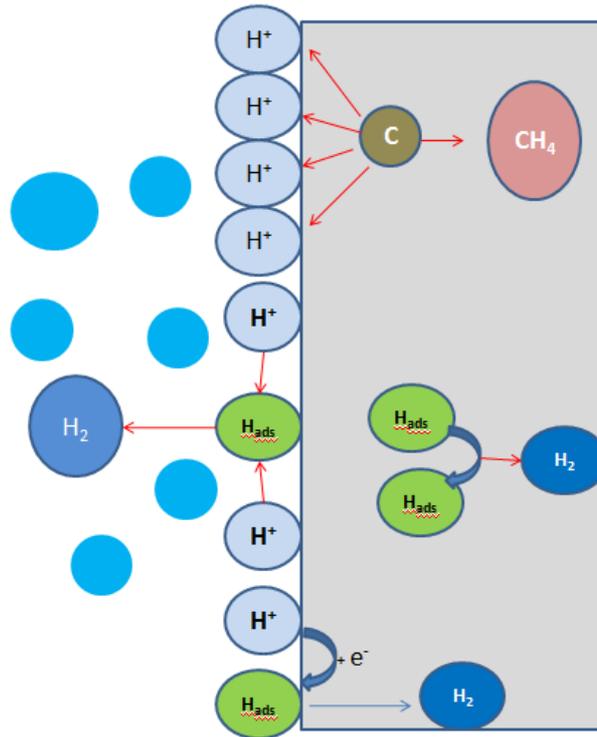


Figura 2 : Esquema das reações de formação dos gases hidrogênio e metano formado durante a adsorção do H no aço.

A fragilização de hidrogênio se tornou um grande problema, sendo de grande interesse industrial a busca de alternativas que, inibem ou reduza a permeação de hidrogênio sem alterar as propriedades e a resistência a corrosão dos revestimentos de zinco. A aplicação de métodos que inibem a permeação de hidrogênio consiste na mudança química e metalúrgica (estrutural) da região da superfície e perto da superfície, evitando ou reduzindo a absorção de hidrogênio, por um metal. ^[47]

Técnicas Eletroquímicas e Caracterização

Ensaio de Permeação de Hidrogênio

O uso de células de Devanathan-Stachurski tem sido muito utilizado para determinar a concentração e o comportamento de permeação de hidrogênio em uma grande variedade de metais. A técnica consiste em duas células eletroquímicas independentes acopladas por uma membrana metálica, onde em um dos compartimentos é introduzido o hidrogênio através do metal e no outro compartimento (de saída) é medido a concentração de H atômico que se difundiu no metal. Em geral para se determinar a concentração de hidrogênio permeado, é aplicado no lado de saída (detecção de H^+) um revestimento metálico geralmente de níquel ou paládio. O revestimento

metálico é aplicado com a finalidade evitar a formação de uma camada passiva (óxidos-hidróxidos) na superfície do substrato que podem interferir no resultado na análise. A concentração de hidrogênio é medido em função da quantidade de H oxidado no revestimento de Ni ou Pd. O níquel e o paládio são aplicados como revestimento de detecção devido absorverem com facilidade o hidrogênio atômico.^[48,49]

Os parâmetros como a concentração de H e o coeficiente de difusão são determinados pelo método de time-lag(t_L) que é o tempo necessário para atingir o fluxo de H no estado estacionário, em combinação com as equações de Fick's e Sierverst, em fluxo contínuo (corrente contínua).^[50]

Em que i_p^∞ é o valor máximo (estimado) de corrente em fluxo contínuo, D é o coeficiente de difusão de hidrogênio, L é o valor da espessura da membrana metálica, t_L é o time-lag, J_∞ é o, C_{app}^∞ é a carga aparente de hidrogênio permeado, C_H é a concentração de H.^[50]

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É uma técnica de obtenção de imagens com maiores magnificações que as obtidas em microscopia óptica, fornecendo informações sobre a morfologia do material e a determinação do tamanho de aglomerados das partículas solidas das amostras. A técnica consiste em incidir um feixe de elétrons finamente focalizado sobre a superfície da amostra sólida, que é utilizado como meio de formação da imagem. A varredura ocorre por meio de bobinas de varredura, sendo o padrão da análise similar ao usado em tubos de raios catódicos de uma televisão, no qual o feixe de elétrons é (1) movido linearmente através da superfície na direção x, (2) retornando a sua posição inicial e (3) deslocado para baixo na direção y por um incremento padrão, este processo é repetido ate que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Em equipamentos mais avançados , o mesmo efeito é obtido por controle digital da posição do feixe sobre a amostra. No caso de varredura analógica ou nos sistemas digitais, um sinal é recebido sobre a superfície na (direção z) e armazenado em um computador onde é finamente convertido em uma imagem. Vários tipos de sinais são produzidos a partir da superfície neste processo, incluindo retroespalhados, secundários e Auger. Nos instrumentos de MEV, os elétrons retroespalhados e secundários são detectados e usados para construir a imagem.^[51]

Espectroscopia de Difração de Raio – X (DRX)

É uma técnica de caracterização estrutural de materiais, com a finalidade de identificar a integridade das fases cristalinas dos componentes, por meio de emissão de radiação eletromagnética de comprimento de onda curto sobre a superfície do material. A radiação eletromagnética é produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos dos átomos. As ondas eletromagnéticas da técnica de raio-X ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro eletromagnético, caracterizando-se por possuir comprimento de onda da ordem de ângstrons ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) e frequência acima de 10^{16} hertz.^[51]

Voltametria cíclica

É uma técnica que baseia-se na medida da corrente em uma célula eletroquímica sob condições de completa polarização de concentração, na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo. A voltametria cíclica é uma técnica em que a varredura direta e indireta são aplicadas. Os produtos formados na varredura direta podem ser detectados na varredura inversa se não foram removidos do eletrodo ou não foram alterados por uma reação química subsequente.^[52]

Na medida de voltametria cíclica, a resposta de corrente de um pequeno eletrodo estacionário em uma solução mantida em repouso é excitada na forma de uma onda triangular. A onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso.^[52]

OBJETIVOS

Geral:

Estudo do efeito de íons citrato, borato e de zinco em banhos para a eletrodeposição de um revestimento de zinco, buscando minimizar a geração e permeação de hidrogênio no aço carbono 1020.

Específicos:

Estudar o efeito da espessura e da qualidade de revestimentos de zinco obtidos durante a geração e permeação de hidrogênio no aço carbono 1020.

Estudar por voltametria cíclica o efeito de cada componente do banho individualmente e, suas combinações.

Obter e avaliar a concentração de hidrogênio permeado no aço carbono 1020 nos diversos banhos.

EXPERIMENTAL

Preparo das amostras de aço carbono CFF e soluções

As amostras de aço carbono 1020 foram utilizadas na forma de placas de 20 mm x 20 mm x 0,25 mm. As amostras foram polidas com lixas de Buehler de granulometria 320, 600, 1200 e 1500, após o polimento as amostras passaram por uma lavagem com isopropanol em banho de ultrassom durante 5 minutos, para remoção de gorduras e partículas do abrasivo resultante do processo anterior. O polimento foi realizado nos dois lados da amostra, devido que, antes do processo de eletrodeposição de Zn foi depositado no lado contrário um filme de Níquel, por meio de banho de Watts, aplicando-se $i_{cat}=1 \text{ mA cm}^{-2}$ / 10 minutos, utilizando a seguinte solução:



As soluções eletrolíticas empregadas na eletrodeposição de zinco foram preparadas conforme descritas na **Tabela 2**. O pH das soluções 2,3,5 foram ajustados para 5 com ácido cítrico, enquanto que das soluções 1, 4 e 6 com ácido bórico.

Tabela 2: Composição das soluções utilizadas para a eletrodeposição de zinco.

SOLUÇÃO/ BANHOS	COMPOSIÇÃO
1	0,1 mol L ⁻¹ ZnSO ₄ + 0,2 mol L ⁻¹ KCl
2	Banho 1 + 0,2 mol L ⁻¹ Na ₃ Cit
3	Banho 1 + 0,2 mol L ⁻¹ H ₃ BO ₃
4	Banho 1 + 0,2 mol L ⁻¹ Na ₃ Cit + 0,2 mol L ⁻¹ H ₃ BO ₃
5	0,01 mol L ⁻¹ ZnSO ₄ , 0,2 mol L ⁻¹ H ₃ BO ₃ , 0,2 mol L ⁻¹ Na ₃ Cit, 0,2 mol L ⁻¹ KCl
6	Banho 1 + H ₃ BO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ + hexametiltetramina 0,1 mol L ⁻¹ ,

Foram realizados ensaios de voltametria cíclica sobre o aço carbono 1020 sem deposição do revestimento de zinco, com as soluções para a eletrodeposição de Zn (**Tabela 2**) e com soluções contendo cada componente do banho e suas combinações (**Tabela 3**).

Tabela 3: Composição das soluções contendo cada componente do banho e suas combinações para a realização do estudo voltamétrico.

SOLUÇÃO	pH	AJUSTE DO pH
0,2 mol L ⁻¹ KCl	5	com HCl 0,1 mol/ L
KCl 0,2 mol/ L + Citrato de sódio 0,2 mol/ L	5	com Ácido Cítrico 0,2 mol/ L
KCl 0,2 mol/ L+ H ₃ BO ₃ 0,2 mol/ L	5	com H ₃ BO ₃ 0,2 mol/ L
KCl 0,2 mol/ L + Citrato de sódio 0,2 mol/ L + H ₃ BO ₃ 0,2 mol/ L	5	com H ₃ BO ₃ 0,2 mol/ L

A medida de concentração de Hidrogênio permeado foi realizada em solução de tampão borato pH = 8,4.

Ensaio de voltametria cíclica

Após a lavagem, uma amostra seca foi colocada em uma célula eletroquímica construída em vidro Pyrex, tendo na parte inferior um orifício onde um anel de Viton® veda o eletrodo de trabalho da solução, expondo à solução a uma área de 0,76 cm² no qual foram realizadas medidas de voltametria cíclica. Nos ensaios voltamétricos foram utilizados os seguintes eletrodos:

- Trabalho: placa de aço carbono 1020 – Substrato sem revestimento.
- Referência: Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹.
- Auxiliar: espiral de fio de platina de 0,3 mm de diâmetro.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com uma velocidade 5 mVs⁻¹, com potenciais inicial e final da varredura de -0,65 V, potencial de inversão da varredura no sentido crescente de potencial de -0,1 V e potencial de inversão de varredura no sentido do potencial de -1,2 V.

Permeação de Hidrogênio

Com o restante das amostras de aço carbono 1020, após a lavagem foram secas e preparadas para ensaios de permeação. Antes do experimento de permeação, no lado em que será medido a oxidação do Hidrogênio ou a passagem do mesmo pela membrana metálica, foi feita a eletrodeposição de uma camada fina de níquel a 1 mA cm^{-2} , em banho de Watts. A deposição de níquel no lado de detecção é afim de garantir que a corrente anódica medida, seja resultado somente da oxidação do H^+ e não de nenhum outro processo, como por exemplo a oxidação do metal. Antes de iniciar a eletrodeposição de zinco aplicou-se um potencial de $+0,25\text{V vs. Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ no lado da detecção, até atingir um valor de corrente estacionário próximo de zero. O objetivo da aplicação desse potencial é remover o hidrogênio que estiver absorvido no interior da membrana metálica, que poderia interferir nos resultados de permeação. A eletrodeposição de Zn e o ensaio de permeação de hidrogênio foi realizado em uma célula de compartimento duplo semelhante à de Devanathan-Stachurski conforme **figura 3**.

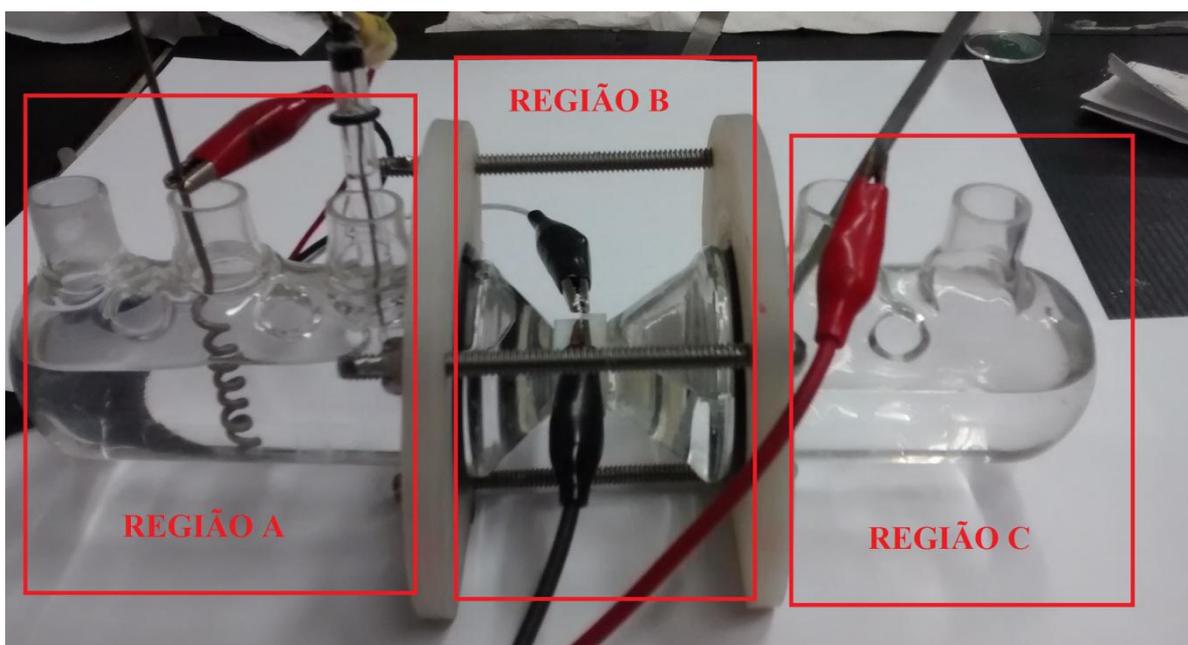


Figura 3: Célula de compartimento duplo semelhante à de Devnathan-Stachurski utilizada nos ensaios de permeação de hidrogênio e eletrodeposição dos revestimentos.

A célula, **Fig. 3**, é dividida em três regiões, sendo elas: (A) compartimento em que é feito a detecção de Hidrogênio permeado por meio do filme de Níquel em solução de tampão Borato pH 8,4, (B) intersecção entre os dois compartimentos da célula, separados por uma placa de aço carbono 1020 (eletrodo de trabalho) com espessura média de 0,25 mm, sendo que no lado em que será feito a detecção é

eletrodepositado um filme de Ni e na outra face será feito a eletrodeposição do filme de Zinco e a permeação de hidrogênio, (C) compartimento onde é colocado as soluções dos banhos, no lado da face voltada pra este compartimento é feito a eletrodeposição de Zn aplicando-se uma corrente controlada de 7 mA cm⁻² durante 30 minutos, a eletrodeposição do revestimento e a geração e permeação ocorre simultaneamente. O equipamento utilizado nessa medida foi galvanostato MQFTE55 da Microquímica (Florianópolis –SC) acoplado a um multímetro MINIPA ET-2082. Os parâmetros como a concentração de H e o coeficiente de difusão foram obtidos por meio do método de time-lag(t_L) em combinação com as equações de Fick's e Sierverst, em fluxo contínuo (corrente contínua). No ensaio de permeação são obtidos a corrente de oxidação de hidrogênio absorvido pela membrana e o tempo, tais dados passam por um tratamento matemático pelo método trapézio (equação), onde se obtêm os dados de carga Q_H . Por meio do gráfico da carga Q_H em função do tempo é determinado o valor de *time-lag*.

$$Q_H = \Delta t \left[\left(\frac{I_1 + I_2}{2} \right) + \left(\frac{I_2 + I_3}{2} \right) + \dots + \left(\frac{I_{n-1} + I_n}{2} \right) \right] + C \quad \text{Equação 9}$$

$$i_p^\infty = \frac{I}{\text{área}} \quad \text{Equação 10}$$

$$D = \frac{L^2}{2 t_L} \quad \text{Equação 11}$$

$$j_\infty = \frac{i_p^\infty}{nF} \quad \text{Equação 12}$$

$$C_{ap}^\infty = \frac{j_\infty L}{D} \quad \text{Equação 13}$$

Em que $I_1, I_2, I_n \dots$ são as correntes de oxidação de hidrogênio permeado, Δt é o tempo, i_p^∞ é o valor máximo (estimado) de corrente em fluxo contínuo, D é o coeficiente de difusão de hidrogênio, L é o valor da espessura da membrana metálica, F é a constante de Faraday, n é o número de elétrons, t_L é o time-lag, j_∞ é a densidade de corrente anódica no estado estacionário, C_{app}^∞ é a carga aparente de hidrogênio permeado.

Determinação da espessura dos revestimentos de Zn

A massa do revestimento de Zn foi determinada pela diferença entre a massa total da amostra com o depósito de zinco e a massa da amostra de aço carbono 1020 sem

o revestimento. Admitiu-se que a massa do filme obtido é referente ao metal Zinco desconsiderando possível absorção de H ou a formação de óxidos. Após a obtenção da diferença de massa determinou-se a espessura a partir da relação:

$$Espessura = \frac{m}{d_{Zn} \times \text{área}} \text{Equação 14}$$

Eficiência Catódica

É a relação em porcentagem entre a massa experimental do revestimento e a massa teórica a ser depositada.

$$\% = \frac{\text{massa experimental do revestimento}}{\text{massa teórica do revestimento}} \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

Difração de Raios-X (DRX)

O revestimento de zinco foi analisado por difratometria de raios-X utilizando um difratômetro de raios-X SIEMENS modelo D5000 utilizando-se os seguintes parâmetros: corrente de 30 mA e diferença de potencial (DDP) de 40 kV (valores operacionais do equipamento), linha de base inferior 0,520 V, linha de base superior 1,620 V, tempo de contagem 5 s, passo 0,02 o e ângulo de varredura de 35° a 75° (2θ).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos depósitos de Zn, obtidos em corrente de 7 mA cm⁻² foram obtidas num Microscópio Eletrônico de Varredura Topcon, modelo SM300. As magnificações de 500 e 5000 vezes foram adquiridas por elétrons secundários.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do revestimento de Zn

Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e os difratogramas de raios-X das amostras revestidas com Zn obtidas com os diferentes banhos aplicando-se $i_{\text{cat}} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos são apresentadas nas Fig.4, 5,6,7,8 e 9. Na **Tabela 4** são apresentados os valores de espessura dos revestimentos obtidos nos diferentes banhos e o valor da eficiência catódica dos banhos.

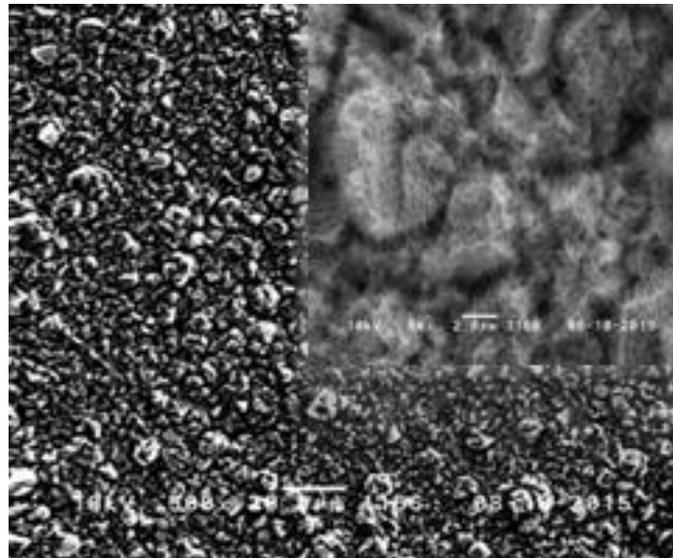
Tabela 4: Valores da espessura dos revestimentos de Zn obtidos em diferentes banhos e a eficiência catódica dos banhos.

Banhos de Zn	Diferença de massa / g (massa de Zn)	Espessura dos revestimentos (μm)	Eficiência Catódica (%)
1	0,0144	6,42	87,30
2	0,0132	6,02	77,28
3	0,0142	6,33	83,20
4	0,0129	5,75	75,52
5	0,0024	1,07	14,05
6	0,0138	6,15	80,80

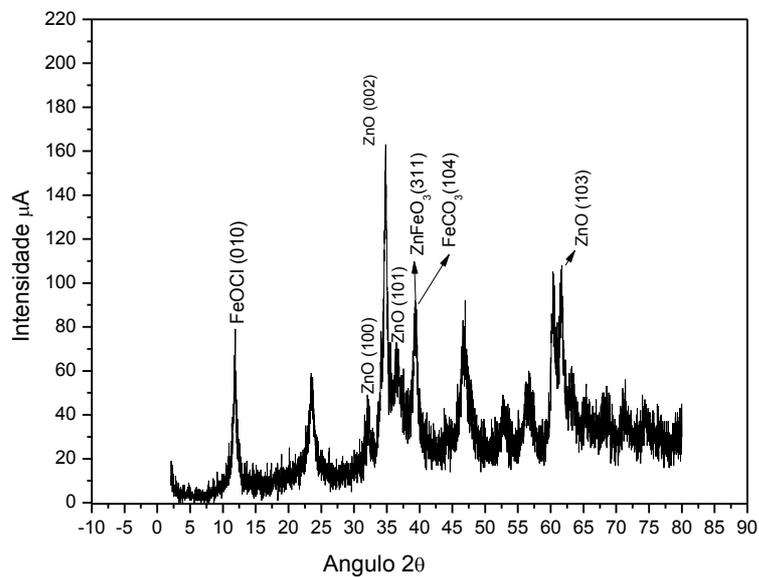
A **Fig. 4a** apresenta o revestimento obtido utilizando o banho 1, observa-se que a superfície é rugosa e apresenta flocos irregulares sobre a superfície. Analisando o difratograma de raio-X, **Fig. 4b**, verificou-se a presença de óxidos de Fe e Zn no revestimento, que pode ocorrer por precipitar sobre a superfície, óxidos, hidróxidos e complexos insolúveis de zinco e ferro. Os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} podem estar na solução provindos da dissolução do aço, estes acabam dificultando a obtenção de um revestimento homogêneo e cristalino de zinco. O difratograma também apresenta baixa intensidade, o que pode ser indicativo de uma estrutura amorfa.

Outro parâmetro a ser analisado é o da eficiência catódica, onde esta é uma razão entre a massa do revestimento de zinco obtido dividido pela massa teórica de zinco a ser depositada. Para o revestimento obtido por meio do banho 1, o valor da eficiência catódica foi de 87,30 %. Este valor apresenta desvio pois, este revestimento não é

composto de somente zinco, e sim de uma mistura de óxidos de ferro e/ou zinco e carbonatos, o que faz com que a eficiência catódica apresente um valor maior que o real. Na **Fig. 5** é apresentada um esquema dos processos que podem estar ocorrendo na solução/superfície quando em solução no banho 1.



(a)



(b)

Figura 4:(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 1, pH 5,0 aplicando-se $i_{\text{cat}} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos.

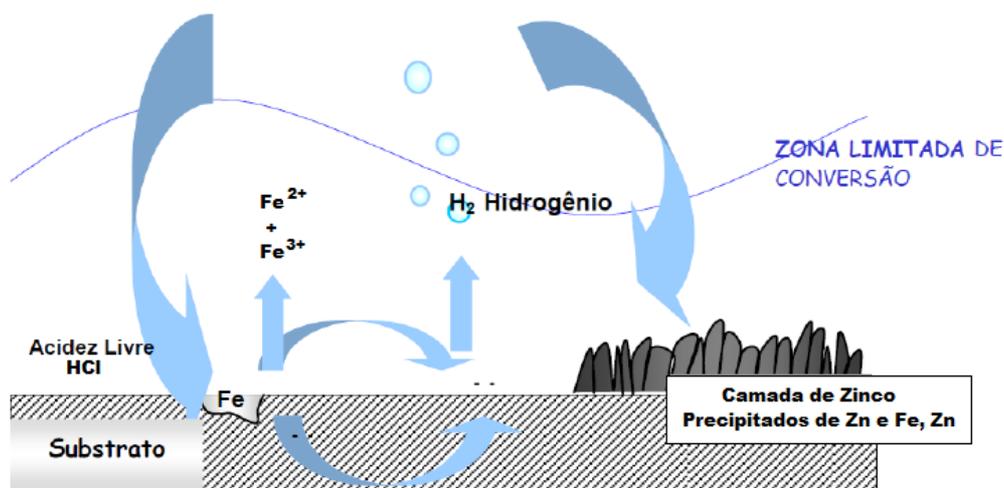
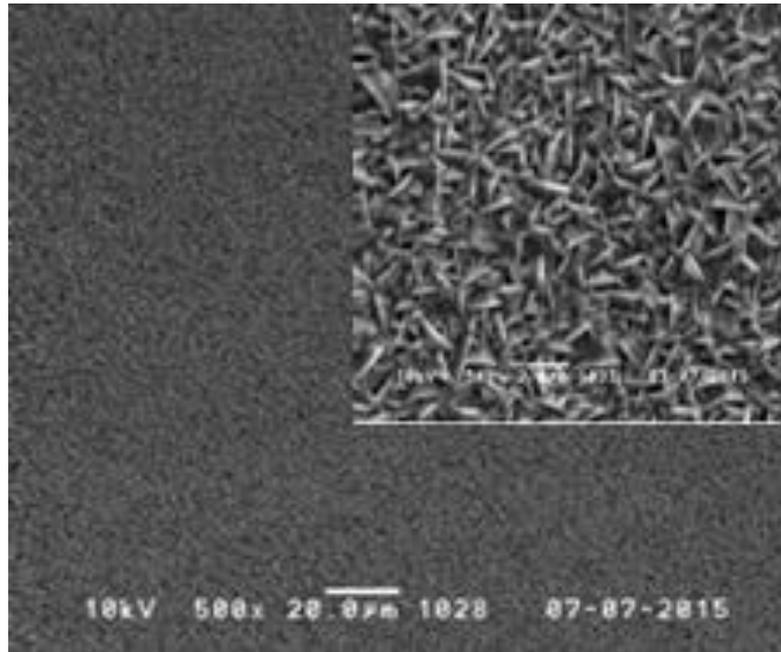


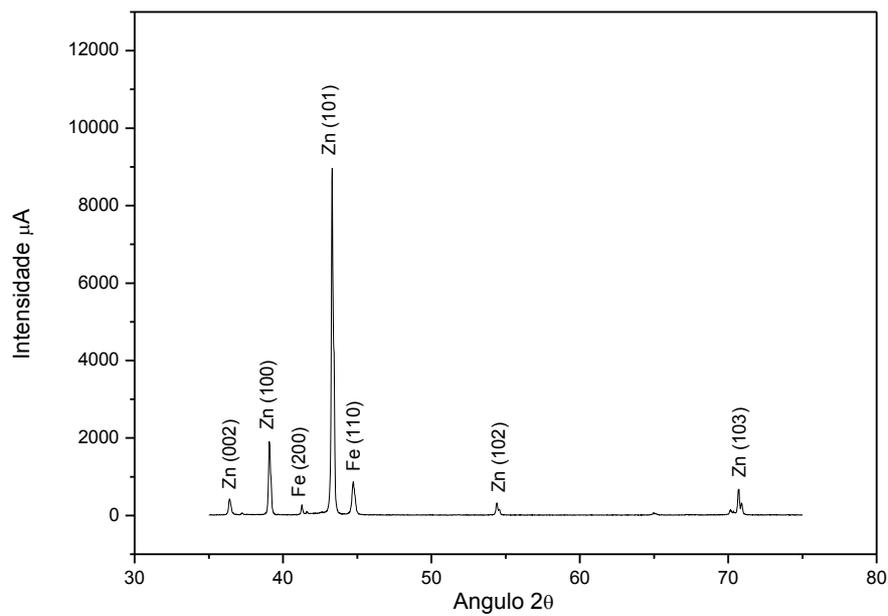
Figura 5: Esquema das reações que podem estar ocorrendo na superfície do aço em contato com o banho 1.

Já o revestimento obtido no banho 2 (na presença do ânion citrato), observa-se uma superfície mais uniforme e com cristais arranjados no formato de agulhas, **Fig. 6a**. O difratograma de raio-X, **Fig. 6b**, mostra picos de zinco (forma hexagonal conforme a ficha cristalográfica nº 65-5973) e ferro (ficha cristalográfica nº 87-721) de alta intensidade e bem definidos, indicando melhora na qualidade do depósito de Zn na presença de íons citrato. O banho 2 apresentou uma eficiência catódica de 77,28 %, valor menor que o banho 1 (87,30%), mas por meio do difratograma de raio-X, **Fig. 6b**, observa-se picos somente de zinco e ferro metálico, portanto, o desvio no cálculo é menor.

Observa-se no revestimento obtido no banho 3, **Fig. 7a**, uma superfície com boa uniformidade, porém com cristais grandes no formato tabular. O banho 3 apresentou uma eficiência catódica de 83,20 %, valor superior ao banho 2, porém analisando o difratograma de raio-X, (**Fig. 7b**), este mostra picos de zinco metálico (ficha cristalográfica nº 87-713), de ferro metálico (ficha cristalográfica nº 65-4899) e óxido de ferro (ficha cristalográfica nº 84-309). A diferença na eficiência catódica entre os banhos 2 e 3 pode estar relacionada a presença óxido de ferro (observada no difratograma de raio-X referente ao banho 3) que está contabilizada na massa experimental utilizada no cálculo de eficiência catódica, podendo apresentar maior desvio.

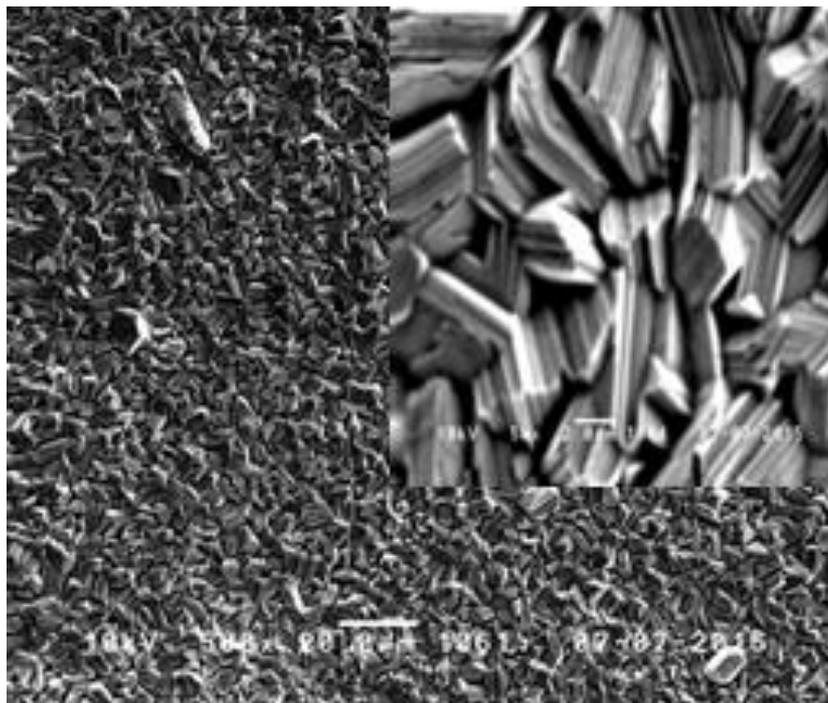


(a)

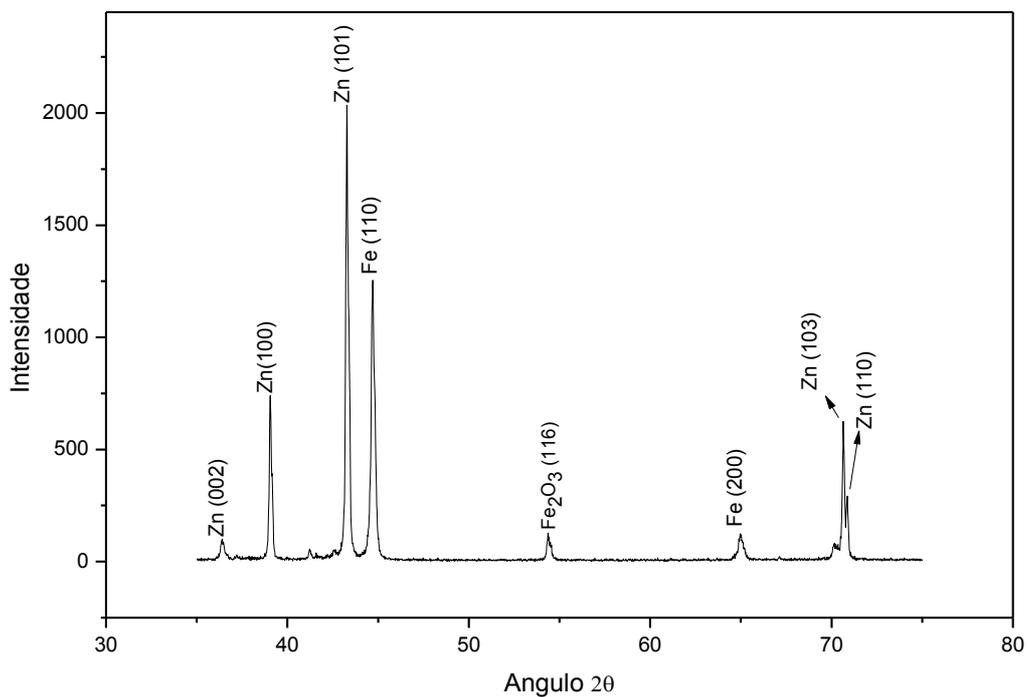


(b)

Figura 6:(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 2, pH 5,0 aplicando-se $i_{\text{cat}} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos.



(a)

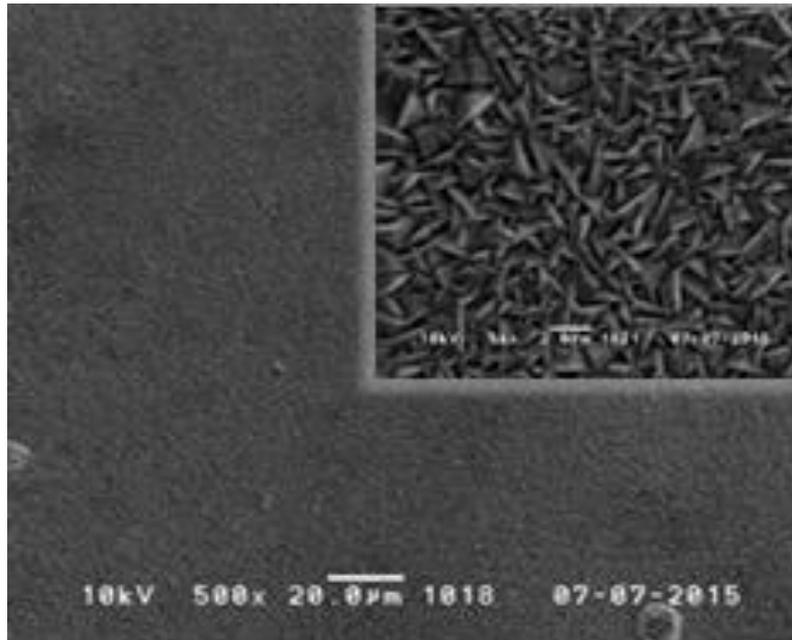


(b)

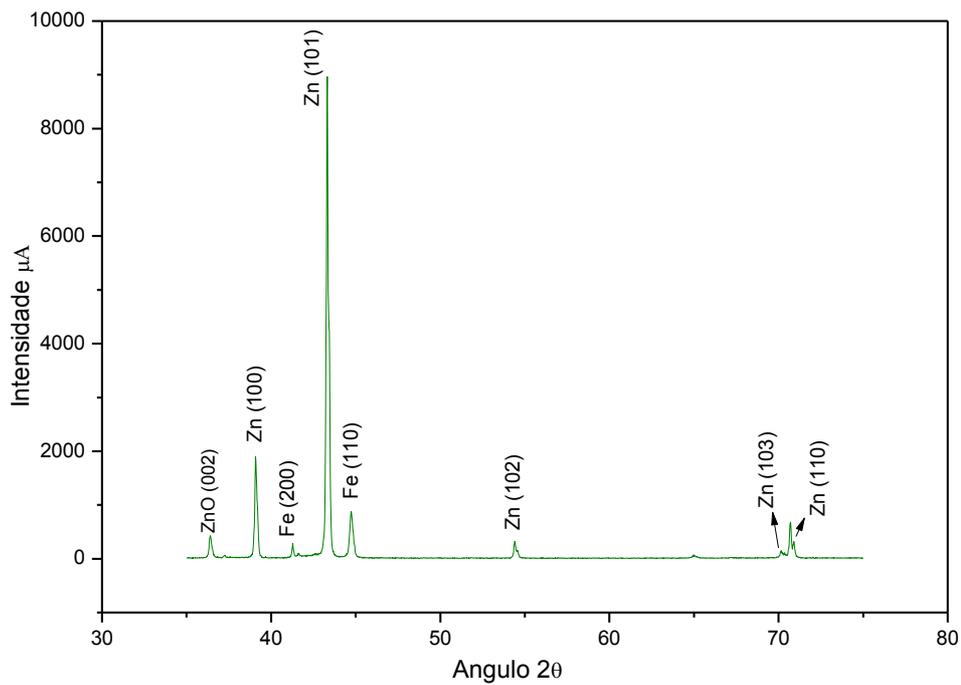
Figura 7: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 3, pH 5,0 aplicando-se $i_{\text{cat}} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos

O revestimento apresentado na **Fig. 8a** foi obtido por meio do no banho 4 (presença em solução de íons citratos e boratos) e mostra uma estrutura similar ao obtido no banho 2, boa uniformidade e cristais na forma de agulhas. Em solução o citrato é um quelante que apresenta maior labilidade que o ácido bórico, por isso influência na nucleação e formação do revestimento^[51]. Observando a **Tabela 4**, o revestimento obtido no banho 4 apresentou valor de espessura menor que os obtidos nos banhos 2 e 3. O banho 4 apresentou valor de eficiência catódica de 75,52, valor menor que os dos banhos 1,2 e 3, reflexo da menor massa depositada. O difratograma de raio-X, **Fig. 8b**, apresenta picos de zinco (ficha cristalográfica nº 65-5973) e ferro metálico (ficha cristalográfica nº 87-721), similar ao banho 2.

No trabalho de Chao-gun Li, et. al.^[51], eles estudaram a influência do ácido cítrico, em um banho de eletrodeposição de níquel contendo ácido bórico. Eles observaram que a polarização catódica aumenta na presença de íons citrato e atribuíram à formação de complexos NiCit^- . Este complexo é adsorvido na superfície do metal, favorecendo a eletrodeposição e cristalização do níquel conforme, esquema representado na **Fig. 9**. O efeito do ácido bórico é proteger a superfície para ocorrer a deposição do níquel. Na presença de íons citrato e ácido bórico houve um aumento da polarização catódica durante a eletrodeposição do níquel, isto foi causado pela formação do íon complexo de níquel e bloqueio efetivo causado pelo ácido bórico.



(a)



(b)

Figura 8:(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 4, pH 5,0 aplicando-se $i_{\text{cat}} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos.

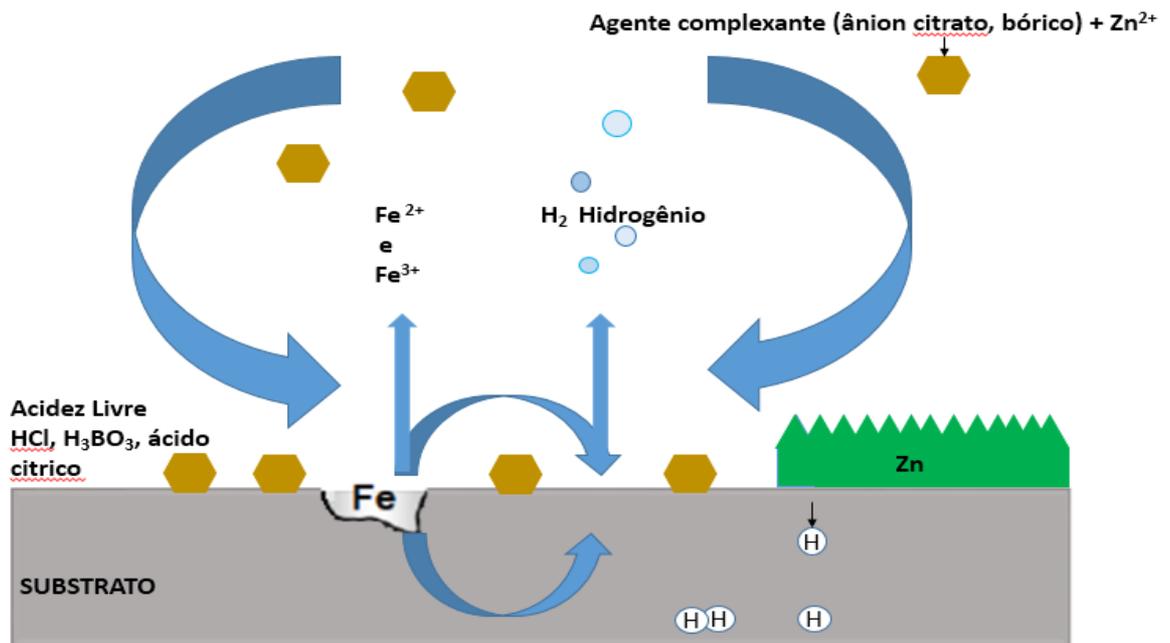
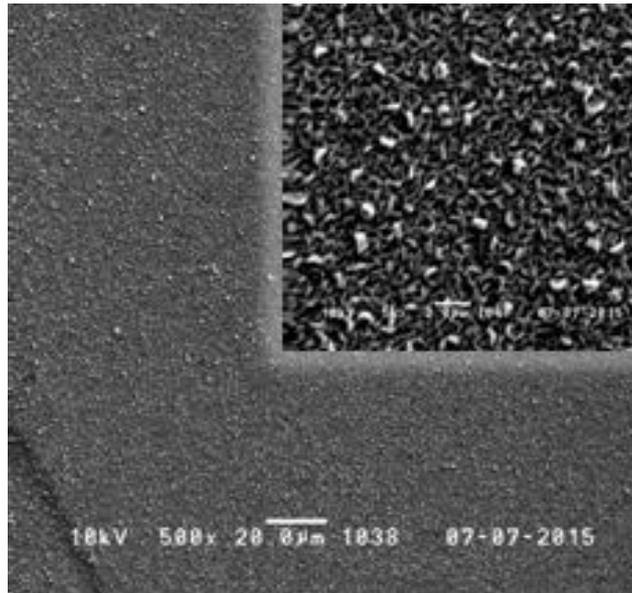
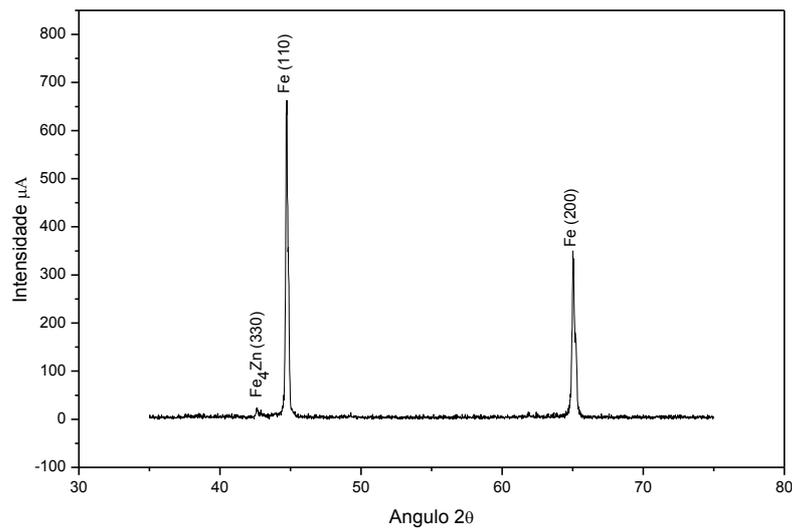


Figura 9: Esquema das reações que ocorrem na superfície do aço nos banhos contendo agente complexante.

No revestimento obtido no banho 5, **Fig. 10a**, observa-se uma camada que cobriu toda a superfície e apresenta a estrutura de grãos, distribuído de forma irregular sobre a superfície. No difratograma de raio-X, **Fig. 10b**, observa-se picos somente de Fe, de baixa intensidade quando comparados aos dos banhos 2, 3, 4 e 6, conforme a ficha cristalográfica nº 6-696. Neste banho a concentração de zinco é 10 vezes mais baixa que os outros banhos, portanto, há menos íons Zn^{2+} livre em solução, e estes podem ser complexados pelo íon citrato diminuindo ainda mais sua concentração e, com isso dificultando ou impedindo a deposição de Zn. Como consequência disto obteve-se o menor valor de espessura, dado que a eficiência catódica foi de 14,03% (**Tabela 4**).



(a)

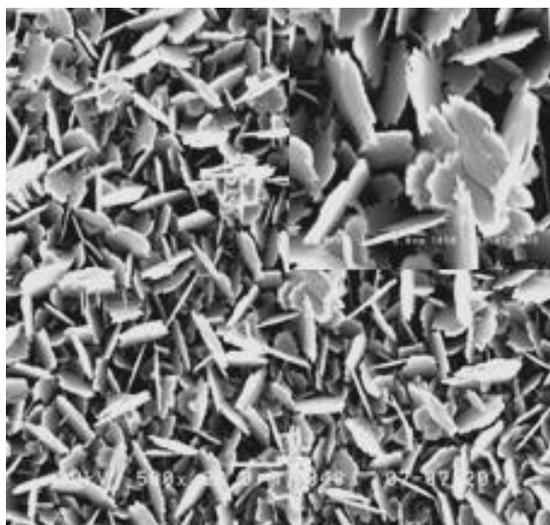


(b)

Figura 10: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raio-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 5, pH 5,0 aplicando-se $i_{\text{cat}} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos.

Uma imagem de MEV do revestimento obtido no banho 6 é apresentado na **Fig.11a**, observa-se um depósito homogêneo, com cristais na forma de plaquetas, morfologia com mais de um sentido de direção, perpendicular ao substrato. O difratograma de raio-X, **Fig.11b**, apresenta picos de zinco na forma hexagonal de alta intensidade, conforme a ficha catalográfica 77-191 e de ferro ficha cristalográfica nº 87-

721. A espessura do revestimento obtido no banho 6 apresentou valor próximo aos revestimentos obtidos no banho 2 e 3, não sendo possível verificar o efeito da hexametiltetramina na espessura. A eficiência catódica do banho 6 foi de 80,80 % , que também foi próxima ao dos banhos 2 e 3.



(a)

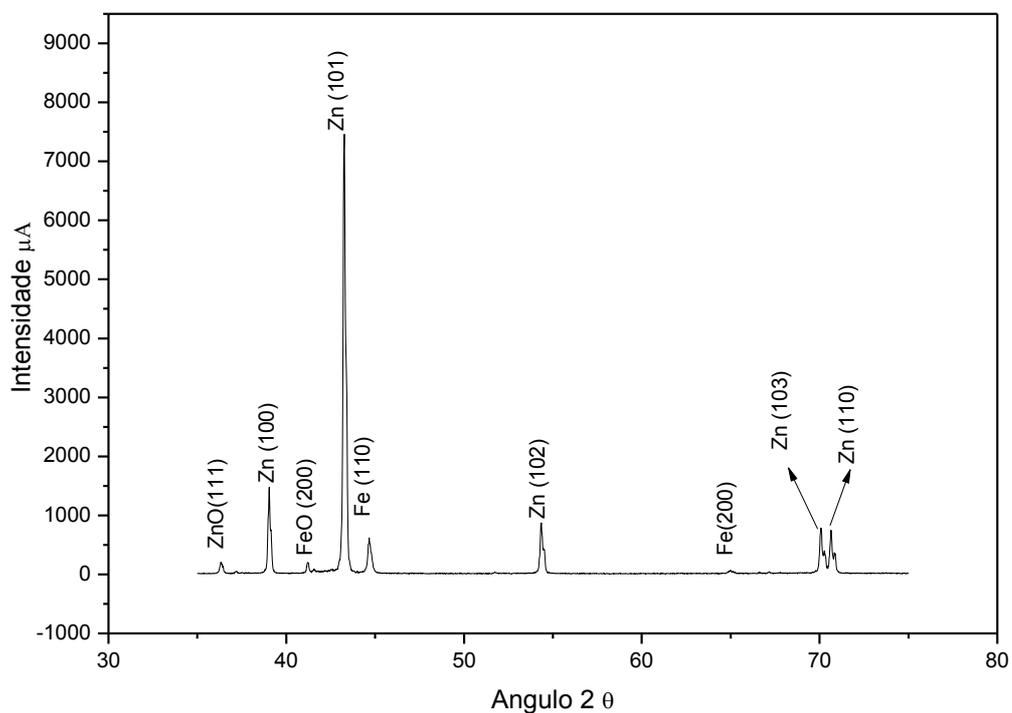


Figura 11:(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e (b) difratograma de raios-X da amostra com o revestimento de Zn obtido com o banho 6, pH 5,0 aplicando-se $i_{\text{cat}} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ por 30 minutos.

Estudo voltamétrico do aço 1020 em meio as diferentes soluções dos banhos

Soluções com os componentes base dos banhos

As **Fig. 12,13 e 14** apresentam os voltamogramas cíclicos para o aço 1020 em soluções com os componentes base dos banhos de zinco em pH = 5, para verificar a influência de cada aditivo a soluções.

No voltamograma da solução de KCl, **Fig.12**, observa-se uma região de aumento de corrente no sentido da redução (região A) que pode ser atribuída a redução de hidrogênio. Em (B), ocorre reações de oxidação provavelmente, formação de espécies oxidadas de ferro (óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxi-cloretos) e em (C), as respectivas reações de redissolução.

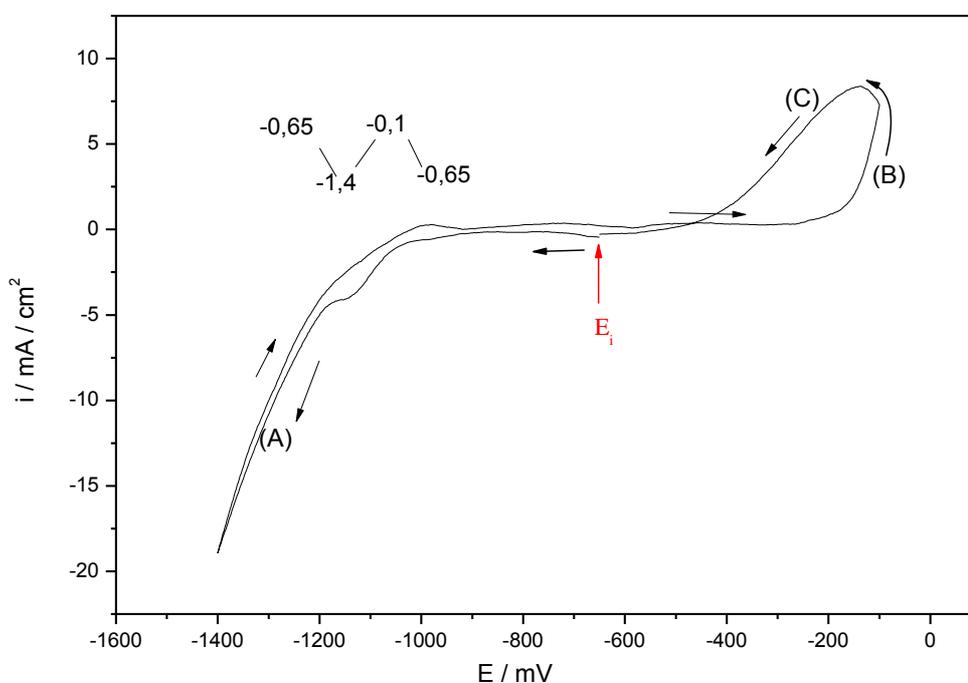


Figura 12: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução de KCl 0,2 mol/L pH = 5,0, a $v_v = 5$ mV/s

Os voltamogramas do aço em soluções de citrato de sódio+ KCl e de citrato de sódio +, H_3BO_3 , **Fig. 13a e 13b**, respectivamente, apresentaram o mesmo perfil, de um filme resistivo, mostrando que o ácido bórico não é oxidado e nem reduzido neste meio. Era esperado um voltamograma similar ao da **Fig. 12**, porém a presença de citrato na solução poderia estar inibindo as reações de oxidação do ferro bloqueando a superfície e assim inibindo a geração de hidrogênio.

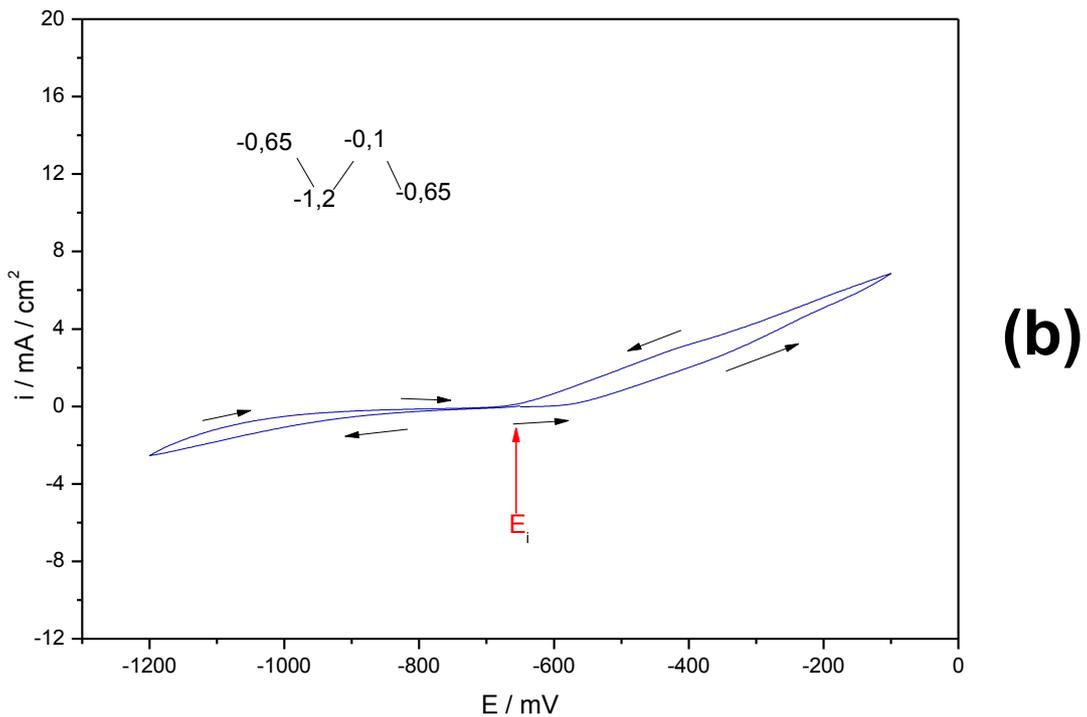
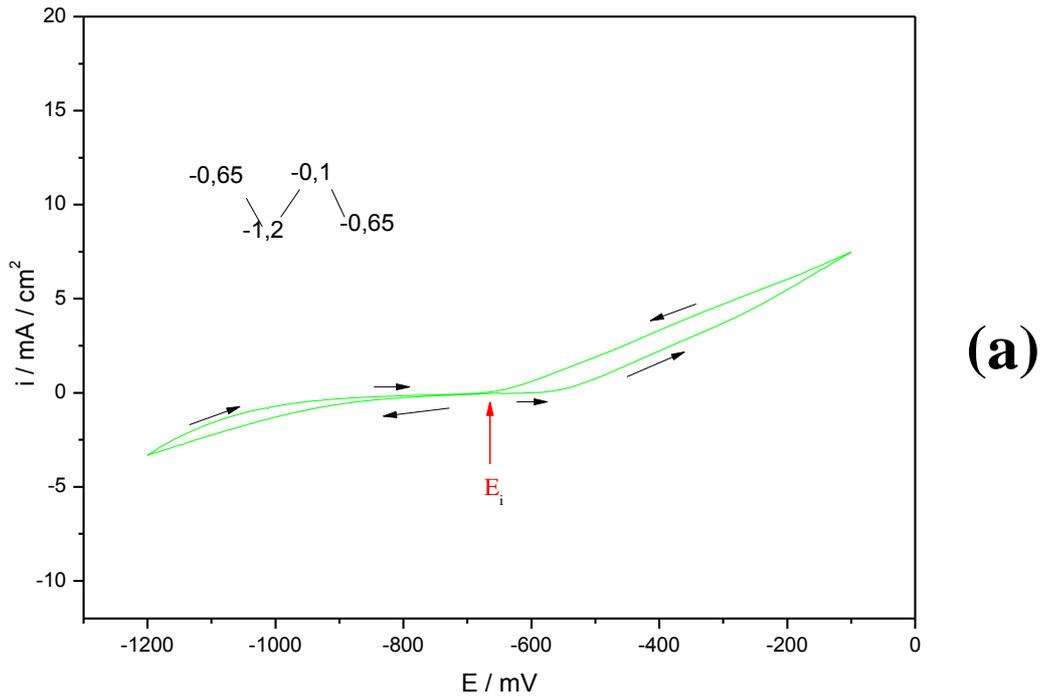


Figura 13: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução de (a) KCl 0,2 mol/ L + Citrato de sodio 0,2 mol/ L e (b) 0,2 mol/L + Citrato de sodio 0,2 mol/ L + H₃BO₃ 0,2 mol/L pH = 5,0, a vv = 5 mV/s .

O voltamograma da solução de (KCl+ H₃BO₃), **Fig.14**, apresenta uma região de aumento de corrente no sentido da redução (região **D**) referente a redução de hidrogênio e do óxido em torno de -0,95 V, e dois picos , sendo um referente a oxidação

e formação de espécies oxidadas de Fe em torno -0,63 V (ponto **B**), e a precipitação de hidróxido de ferro em -0,37 V (ponto **C**) e dissolução do mesmo a no sentido inverso.

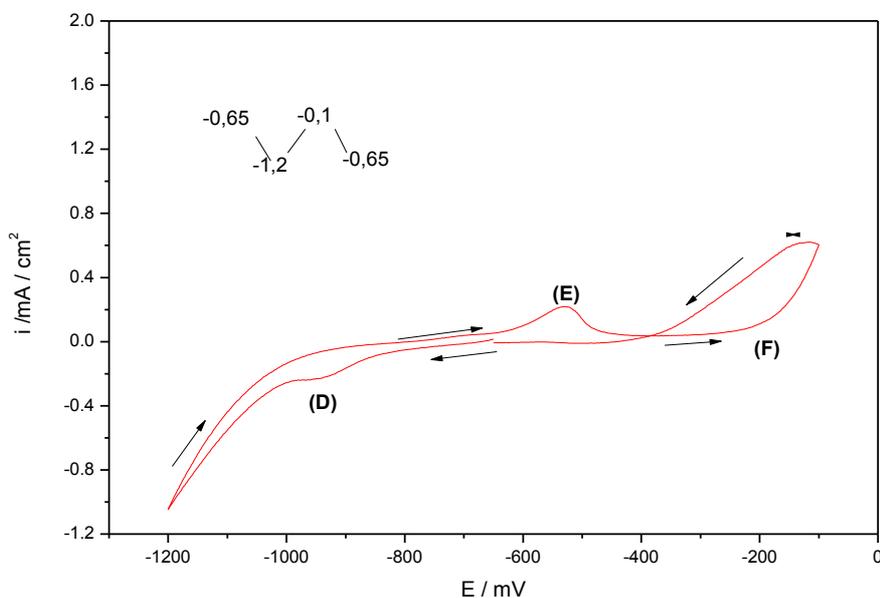


Figura 14: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução de KCl 0,2 mol/ L + H₃BO₃ 0,2 mol/ L pH = 5,0, a vv = 5 mV/s.

Soluções dos banhos de Zn

Os voltamogramas cíclicos dos banhos utilizados na eletrodeposição de Zn, foram obtidos no mesmo intervalo de potencial.

No voltamograma do banho 1 (**Fig. 15**) observa-se que ocorre o aumento da corrente do pico na região catódica, indicando a redução de H⁺ (ponto A), verifica-se também um pico acentuado de oxidação referente a redução Zn²⁺ (ponto B), o comportamento na volta do voltamograma em -0,150 mV possivelmente pela dissolução de óxidos e oxi-hidróxidos formados na superfície.

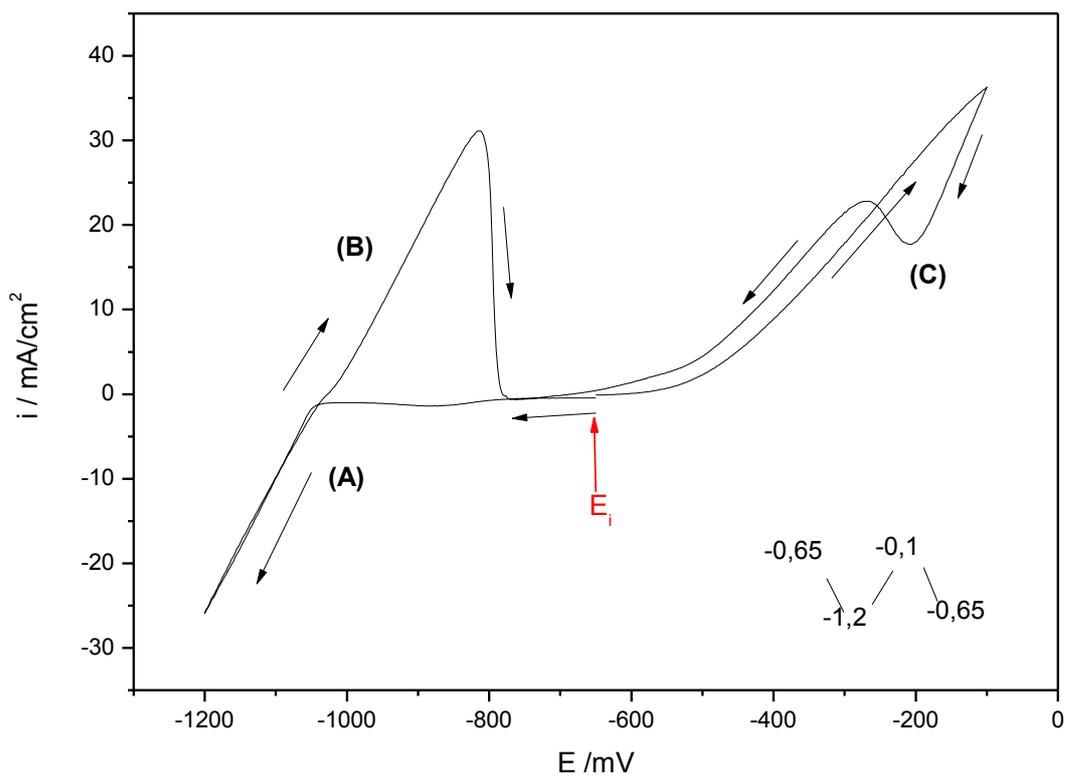


Figura 15: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução do banho 1 pH = 5,0, a $v_v = 5$ mV/s.

Nos voltamogramas dos banhos 2, **Fig. 16a**, e 4, **Fig. 16b**, observam-se um pico na região catódica (ponto A) que é referente a redução de hidrogênio e o pico X (ao redor de -1,125 V), referente a oxidação do Zn. A corrente dos picos de redução e oxidação do Zn, em ambos voltamogramas, diminuíram em relação a solução 1, **Fig. 15**, provavelmente devido à formação de complexos citrato de zinco.

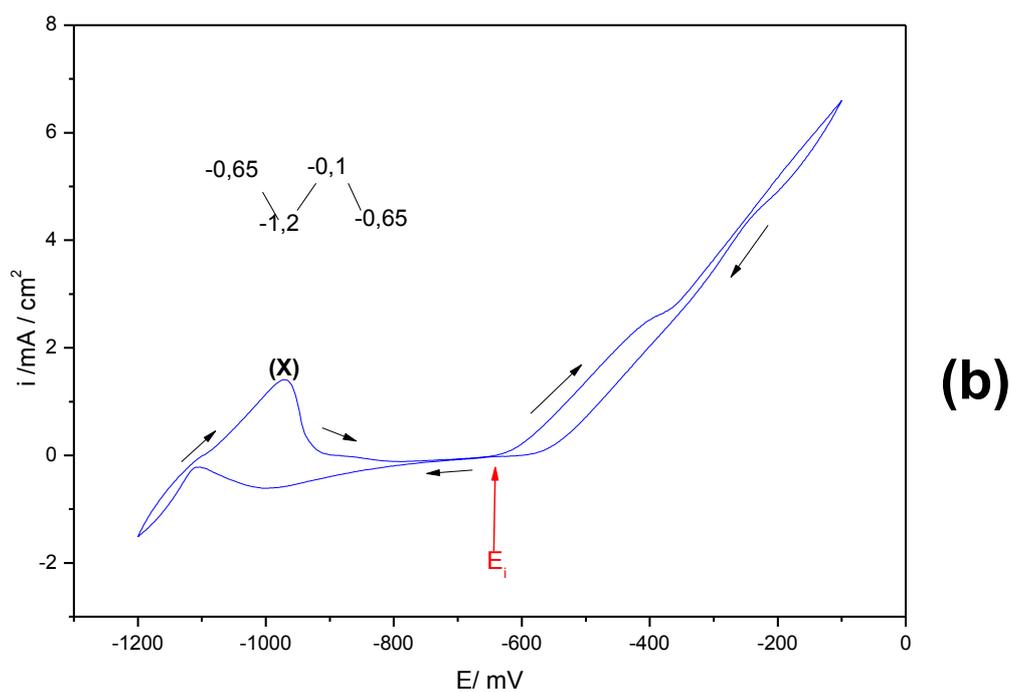
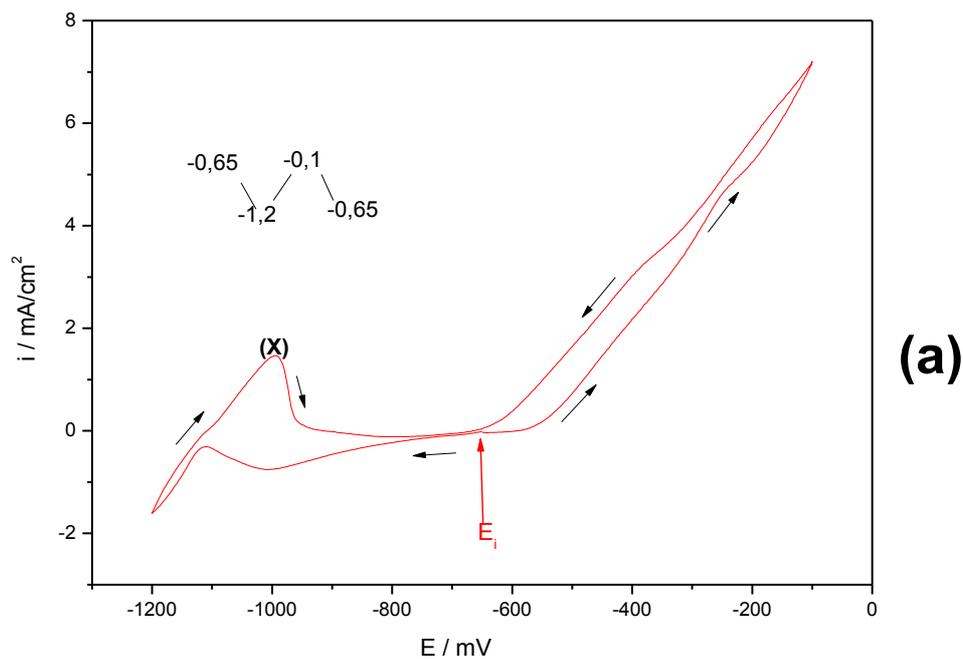


Figura 16: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução do (a) banho 2 e (b) banho 4 em $\text{pH} = 5,0$, a $v_v = 5 \text{ mV/s}$.

No voltamograma do banho 3, **Fig. 17**, observa-se, na varredura catódica ($-0,65 \text{ V}$ até $-1,2 \text{ V}$), que o zinco foi reduzido sobre o aço (nucleação e crescimento), formando um depósito na superfície aumentando a área exposta (observado pelo

cruzamento em 1,035 V). Na varredura inversa, no ponto (B) ocorre a dissolução deste depósito [zinco/ZnO ou Zn(OH)₂], até o seu rompimento, expondo o aço. O aço é oxidado e quando invertido o sentido do voltamograma, há cruzamento em -0,33 V (ponto C) devido a formação de pites e consequente aumento de área.

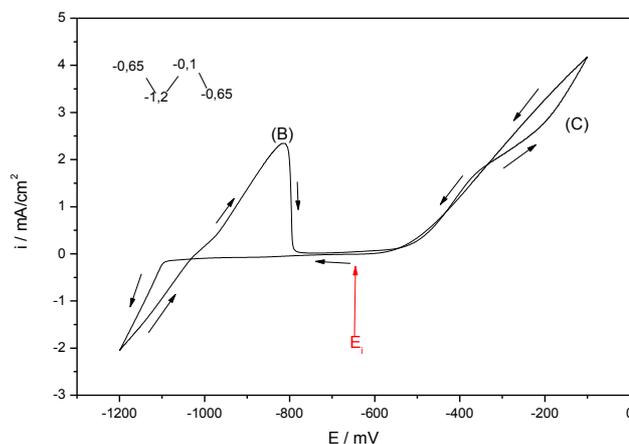


Figura 17: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução do banho 3, pH = 5, vv = 5 mV / s.

Ao analisar o voltamograma do aço na solução 5, **Fig.18**, não foi possível observar a formação de picos, referente a oxidação e redução de zinco no intervalo de potencial entre -0,65 V e -1,2 V. Possivelmente o equipamento utilizado para a obtenção dos voltamogramas, não apresenta sensibilidade de detecção das espécies eletroativas formadas no banho 5, com concentração de zinco 10 vezes menor que os demais banhos.

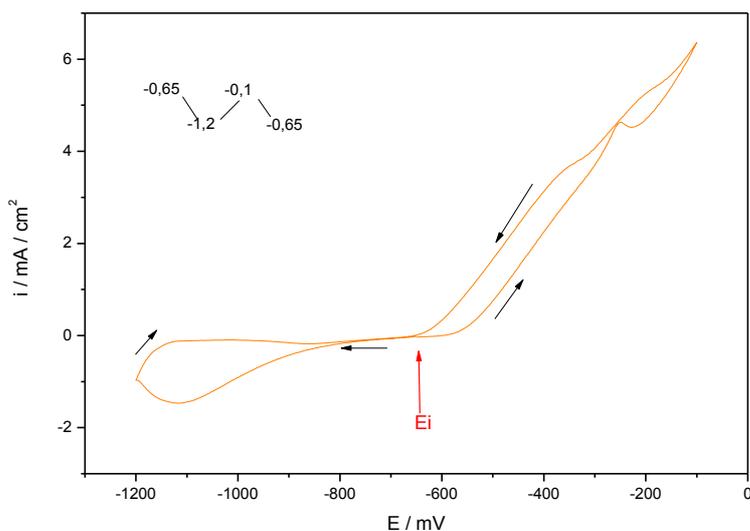


Figura 18: Voltamograma cíclico do aço 1020 em solução do banho 5, pH = 5, vv = 5 mV / s.

Permeação de Hidrogênio

As amostras de aço carbono 1020 foram polidas em ambos os lados e em um deles é feito um depósito de níquel, lado A. Os ensaios foram feitos em uma célula de compartimento duplo semelhante à de Devanathan-Stachurski, onde no lado sem o depósito de níquel(lado B) é colocado o banho para a eletrodeposição de zinco. e no outro é feito a detecção. No lado B é feito a eletrodeposição de zinco e a geração de hidrogênio e, no lado A, o H^+ é medido. Com os dados obtidos é realizada um tratamento matemático pelo método de *time-lag* para obter os parâmetros de permeação de hidrogênio.

A **Fig.19**, apresenta a curva de permeação de hidrogênio do aço 1020 obtida durante a eletrodeposição de Zn a partir do banho 1(lado B) em pH 5,0, adquirida em solução de tampão borato(lado A) em pH 8,4. Observa-se que após 1061 segundos de eletrodeposição a curva apresentou um aumento de corrente que está relacionado a formação e permeação de hidrogênio através do aço 1020. O valor máximo de corrente de oxidação de hidrogênio foi de $I=6,13 \times 10^{-3}A$, obtido em 2535 s. Após este tempo, ocorre a diminuição da corrente, demonstrando uma queda na permeação de hidrogênio,provavelmente pela formação de um camada fina de deposito de Zn na superfície do substrato retardando a saída de H do aço carbono 1020. A partir desses dados, foi possível obter a curva de carga em função do tempo $Q \times t$ (*inset*), onde se obteve o valor do *time-lag* de 1222 s.

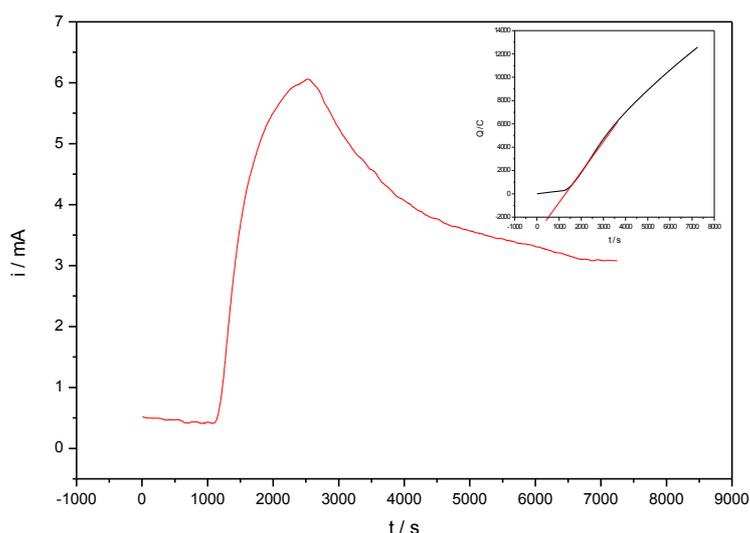


Figura 19: Curva de permeação de hidrogênio no aço carbono 1020 obtidas em tampão borato (pH 8,4) durante eletrodeposição de Zn em solução 1 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.

A **Fig. 20**, apresenta a curva de permeação de hidrogênio do aço 1020 obtida durante a eletrodeposição de Zn a partir do banho 2 (lado B) em pH 5,0, adquirida em solução de tampão borato (lado A) em pH 8,4. Observa-se que após 530 segundos de eletrodeposição a curva apresentou um aumento de corrente que está relacionado a formação e permeação de hidrogênio através do aço 1020. O valor máximo de corrente de oxidação de hidrogênio foi de $I=3,33 \times 10^{-3}$ A, obtido em 1009 s. Após este tempo, ocorre a diminuição da corrente, demonstrando uma queda na permeação de hidrogênio, provavelmente pela formação de uma camada fina de depósito de Zn na superfície do substrato retardando a saída de H^+ do aço carbono 1020. A partir desses dados, foi possível obter a curva de carga em função do tempo $Q \times t$ (*inset*), onde se obteve o valor do *time-lag* de 759 s.

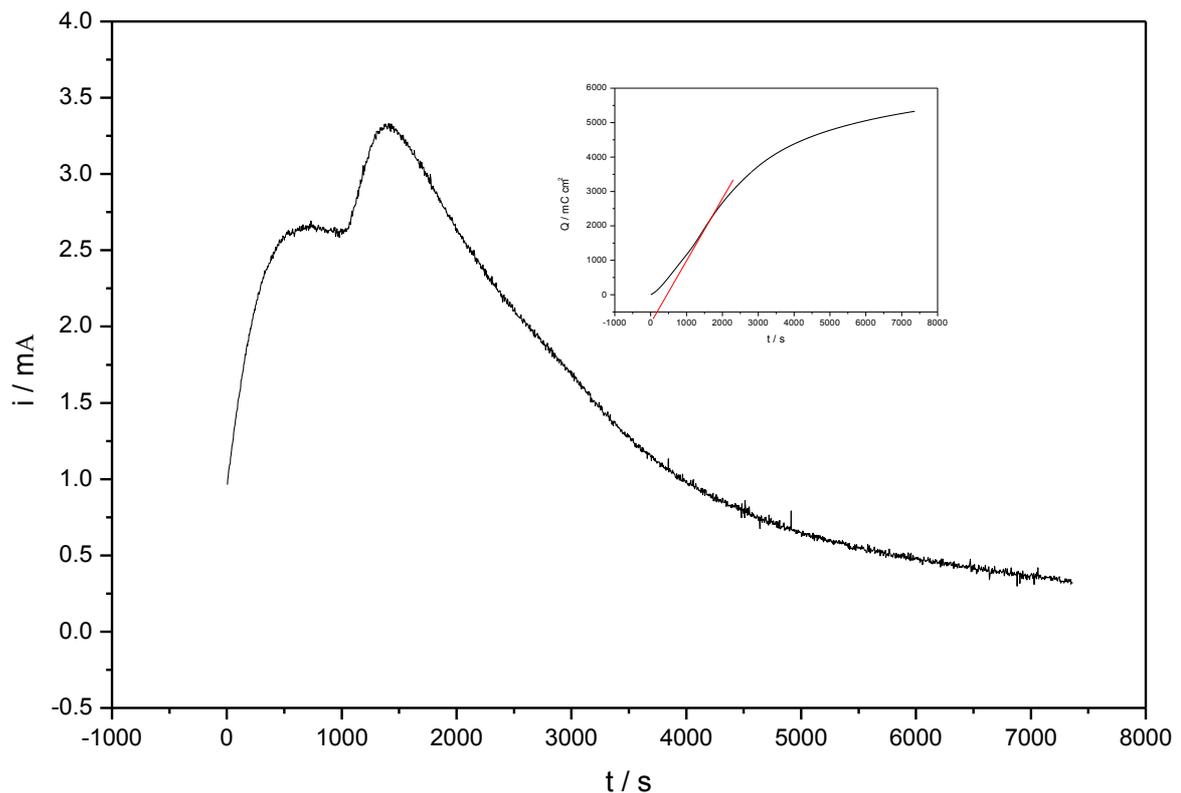


Figura 20: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn no banho 2 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.

A **Fig.21** apresenta a curva de permeação de hidrogênio do aço 1020 obtida durante a eletrodeposição de Zn a partir do banho 3 (lado B) em pH 5,0, adquirida em solução de tampão borato (lado A) em pH 8,4. Observa-se que após 1621 segundos de eletrodeposição a curva apresentou um aumento de corrente que está relacionado a formação e permeação de hidrogênio através do aço 1020. O valor máximo de corrente de oxidação de hidrogênio foi de $I = 5,71 \times 10^{-4}$ A, obtido em 2853 s. Após este tempo, ocorre a diminuição da corrente, demonstrando uma queda na permeação de hidrogênio, provavelmente pela formação de uma camada fina de depósito de Zn na superfície do substrato retardando a saída de H^+ do aço carbono 1020. A partir desses dados, foi possível obter a curva de carga em função do tempo $Q \times t$ (*inset*), onde se obteve o valor do *time-lag* de 177 s.

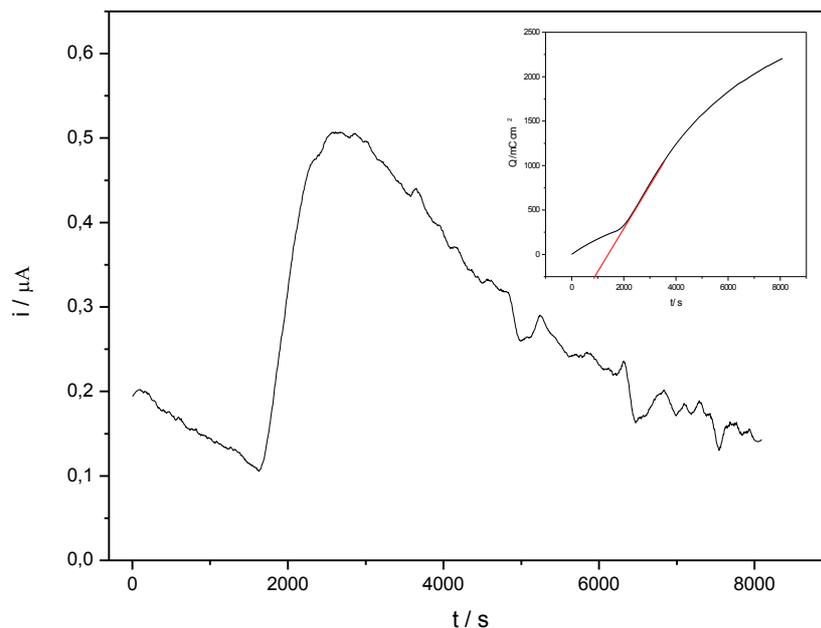


Figura 21: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em banho 3 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.

A **Fig. 22**, apresenta a curva de permeação de hidrogênio do aço 1020 obtida durante a eletrodeposição de Zn a partir do banho 4 (lado B) em pH 5,0, adquirida em solução de tampão borato (lado A) em pH 8,4. Observa-se que após 1109 segundos de eletrodeposição a curva apresentou um aumento de corrente que está relacionado a formação e permeação de hidrogênio através do aço 1020. O valor máximo de corrente de oxidação de hidrogênio foi de $I = 3,22 \times 10^{-3}$ A, obtido em 1578 s. Após este tempo, ocorre a diminuição da corrente, demonstrando uma queda na permeação de hidrogênio,

provavelmente pela formação de um camada fina de deposito de Zn na superfície do substrato retardando a saída de H^+ do aço carbono 1020. A partir desses dados, foi possível obter a curva de carga em função do tempo $Q \times t$ (*inset*), onde se obteve o valor do *time-lag* de 605 s.

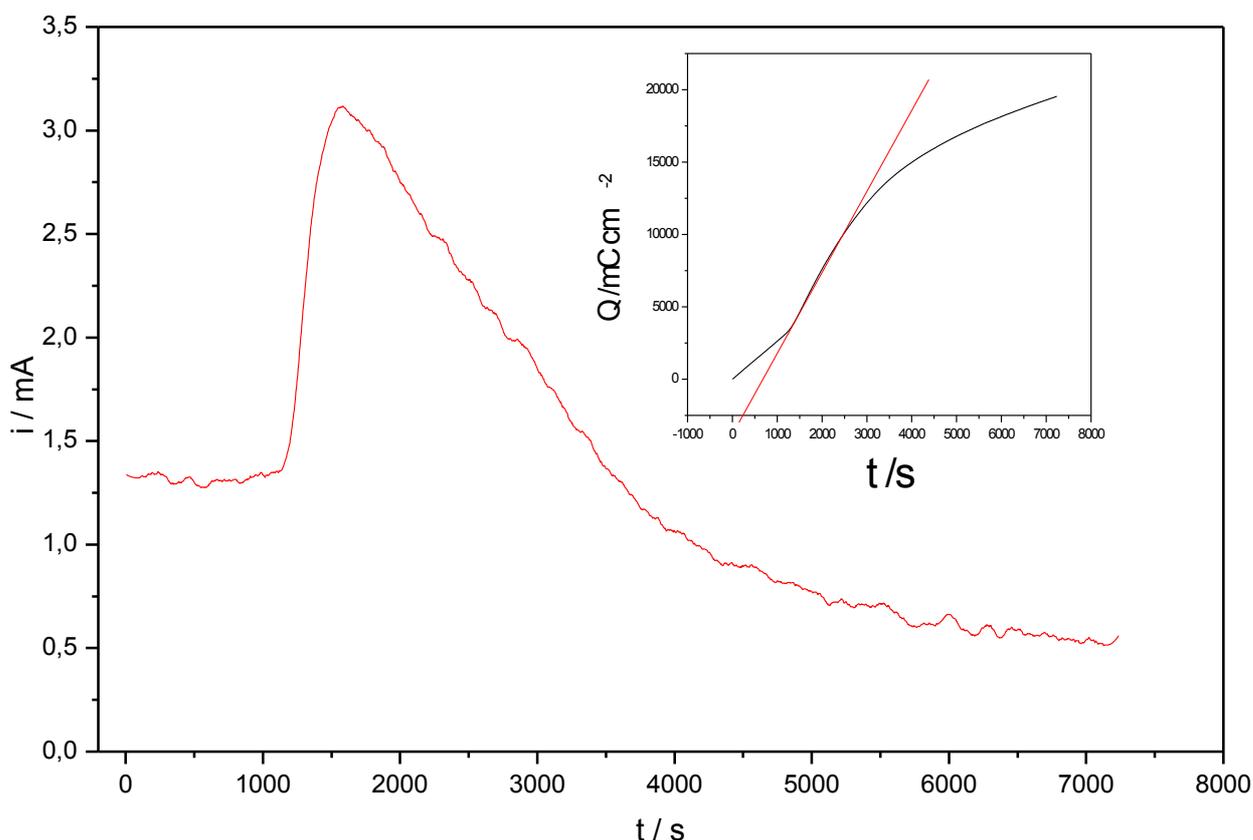


Figura 22: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn banho 4 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.

A **Fig. 23** apresenta a curva de permeação de hidrogênio do aço 1020 obtida durante a eletrodeposição de Zn a partir do banho 5 (lado B) em pH 5,0, adquirida em solução de tampão borato (lado A) em pH 8,4. Observa-se que após 1148 segundos de eletrodeposição a curva apresentou um aumento de corrente que está relacionado a formação e permeação de hidrogênio através do aço 1020. O valor máximo de corrente de oxidação de hidrogênio foi de $I = 5,54 \times 10^{-3} \text{ A}$, obtido em 2734 s. Após este tempo, ocorre a diminuição da corrente, demonstrando uma queda na permeação de hidrogênio,

provavelmente pela formação de um camada fina de deposito de Zn na superfície do substrato retardando a saída de H^+ do aço carbono 1020. A partir desses dados, foi possível obter a curva de carga em função do tempo $Q \times t$ (*inset*), onde se obteve o valor do *time-lag* de 1040 s.

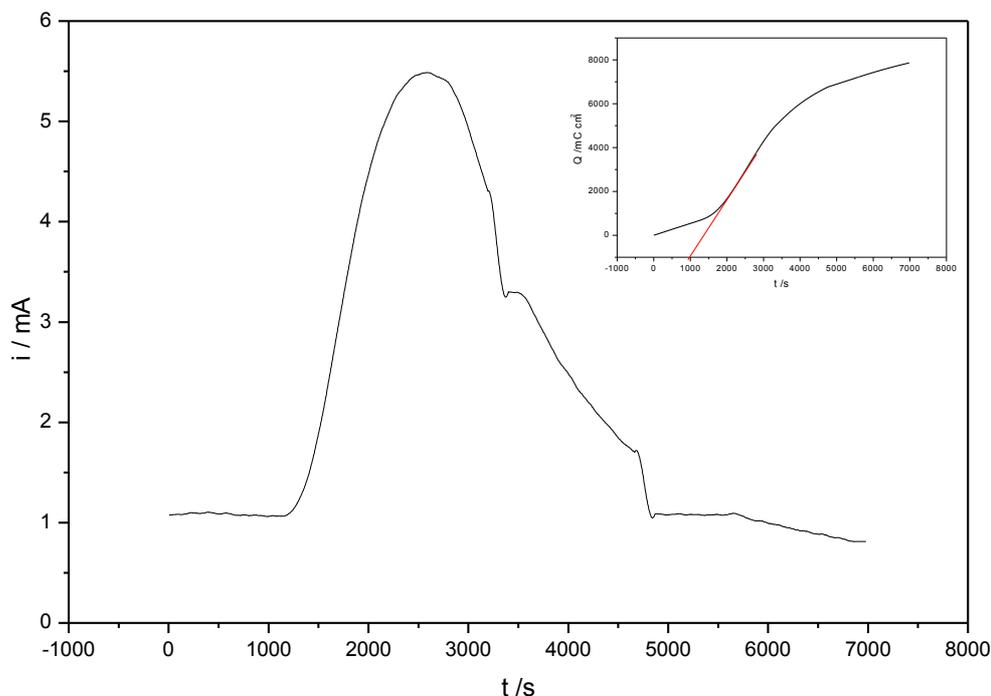


Figura 23: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn em banho 5 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.

A **Fig. 24** apresenta a curva de permeação de hidrogênio do aço 1020 obtida durante a eletrodeposição de Zn a partir do banho 6 (lado B) em pH 5,0, adquirida em solução de tampão borato (lado A) em pH 8,4. Observa-se que a curva apresentou um aumento da corrente desde o início da eletrodeposição que está relacionado a geração e permeação de hidrogênio através do aço 1020. O valor máximo de corrente de oxidação de hidrogênio foi de $I = 9,815 \times 10^{-4} \text{ A}$, obtido em 1660 s. Após este tempo, ocorre a diminuição da corrente, demonstrando uma queda na permeação de hidrogênio, provavelmente pela formação de um camada fina de deposito de Zn na superfície do substrato retardando a saída de H^+ do aço carbono 1020. A partir desses dados, foi possível obter a curva de carga em função do tempo $Q \times t$ (*inset*), onde se obteve o valor do *time-lag* de 291 s.

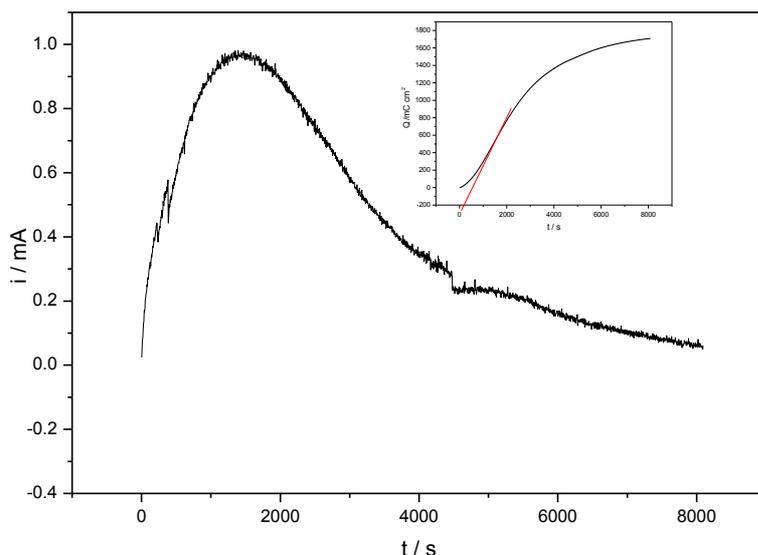


Figura 24: Curva de permeação de hidrogênio obtidas em tampão borato (pH 8,4) para aço CFF durante eletrodeposição de Zn no banho 6 (pH 5,0), aplicando $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, por 30 minutos.

A partir dos valores de *time lag* foi possível calcular os valores apresentados na tabela 4 (em destaque). Os cálculos realizados são expostos para o banho 6, como exemplo.

$$i_p = \frac{i_\infty}{\text{área}} = \frac{9,815 \cdot 10^{-4} \text{ A}}{1,075 \text{ cm}^2} = 9,13 \cdot 10^{-4} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

$$D = \frac{\text{espessura}^2}{2 t_L} = \frac{0,024^2 \text{ cm}^2}{2(291) \text{ s}} = 9,89 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$J_\infty = \frac{i_p}{n F} = \frac{9,13 \cdot 10^{-4} \text{ A mol}_H}{1(96487) \text{ cm}^2 \text{ C}} = 9,46 \cdot 10^{-9} \frac{\text{C mol}_H}{\text{s cm}^2 \text{ C}} = 9,46 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}_H}{\text{s cm}^2}$$

$$C_{ap} = \frac{J_\infty \times \text{espessura}}{D} = \frac{9,46 \cdot 10^{-9} \times 0,024 \frac{\text{mol}_H}{\text{s cm}^2} \text{ cm}}{9,89 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 2,29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}_H}{\text{cm}^3}$$

Cálculo da concentração de hidrogênio atômico no volume de 1 L:

$$2,29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}_H}{\text{cm}^3} \times \frac{1,008 \text{ g}}{1 \text{ mol}_H} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 2,29 \cdot 10^{-4} \times 10^6 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 229 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$= 229 \text{ ppm}$$

Tabela 5: Parâmetros de permeação de Hidrogênio no aço 1020 obtidos pelo método *time lag*, durante eletrodeposição de Zn em diferentes banhos aplicando-se $i_{cat} = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 30 minutos.

Banhos	Time lag (s)	I (A)	D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) 10^{-6}	C (ppm)
1	1222	$6,131 \times 10^{-3}$	0,57	6030
2	759	$3,330 \times 10^{-3}$	0,379	2020
3	177	$5,711 \times 10^{-3}$	0,33	814
4	605	$3,223 \times 10^{-3}$	0,476	1550
5	1040	$5,545 \times 10^{-3}$	0,403	3830
6	291	$9,81 \times 10^{-4}$	0,989	229
*KCl (0,2 mol L ⁻¹) + H ₃ BO ₃ (0,2 mol L ⁻¹)	689	$32,32 \times 10^{-3}$	45,3	18487

*ensaio realizado como parâmetro de comparação para as demais análises.

Os valores das concentrações de hidrogênio permeado foi de 6030 e 2020 ppm para o banho 1 e 2, respectivamente, o banho 2 (presença de citrato) apresentou valor de aproximadamente 3 vezes menor que o banho 1. A adição de citrato como agente complexante ao banho, além de favorecer a formação de um revestimento mais uniforme, também diminuiu a concentração de hidrogênio permeado. A formação do depósito inicia-se com a complexação do citrato com íons de zinco, difusão destes complexos até superfície e adsorção nos sítios ativos da superfície metálica e, com isso, há a nucleação dos íons metálicos de Zn na interface. Os complexos ao se adsorverem na superfície bloqueiam e inibem a geração e permeação de hidrogênio na interface do substrato.

Comparando grupos dos banhos e a solução de KCl + H₃BO₃, observa-se:

- 1) Banho 3 (814 ppm) e solução de KCl + H₃BO₃ (18487 ppm):

Observando os valores de C para estes banhos, observa-se que o zinco reduz a quantidade de hidrogênio permeado, por formar um revestimento de zinco metálico sobre a superfície.

- 2) Banhos 1 (6030 ppm), 2 (2020 ppm), 3 (814 ppm) e 4 (1550 ppm)

Com o valor obtido de C para o banho 1, observa-se que os aditivos reduzem quantidade de hidrogênio permeado e, entre os aditivos, o ácido bórico (banho 3) é o que se faz mais efetivo. Provavelmente, o zinco se complexa preferencialmente com o citrato por ser um ligante mais lábil que o ácido bórico, fazendo com que o complexo com ácido bórico libere zinco mais facilmente para ocorrer à eletrodeposição (espessura dos revestimentos nos banhos 2 e 3 são 6,02 e 6,33 μm , respectivamente).

Buscando um efeito sinérgico entre os ânions de citrato e borato, fez-se o banho 4. Observou-se que o banho 4 apresentou valores de C entre os dos banhos 2 e 3, não mostrando o efeito sinérgico esperado.

- 3) Banhos 4 (1550 ppm) e 5 (3830 ppm)

A influência na quantidade de íons zinco em solução é observada por estes banhos, onde se tem uma diferença de 10x na concentração. Observa-se que na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, há menor quantidade de hidrogênio permeado.

- 4) Banhos 3 (814 ppm) e 6 (229 ppm)

A adição da hexametiltetramina diminuiu a quantidade de hidrogênio permeado. A hexametiltetramina (HMTA), em solução, atuaria complexando os íons metálicos favorecendo a formação do revestimento. O hexametiltetramina é um composto muito utilizado como componente de banhos aplicados a eletrodeposição metálica, por inibir a corrosão e a permeação de hidrogênio. O HMTA se complexa aos íons de zinco e são adsorvidos na interface do metal, formando uma barreira isolando a superfície do metal, evitando a dissolução do ferro (aço). Com isso, formação do revestimento se dá pela interação entre as espécies metálicas adsorvidas sobre a interface do metal, obtendo assim, um revestimento de zinco de melhor qualidade (dado de DRX, **Fig. 9**).^[52,53]

- 5) Banho 5(3830 ppm) e banho 1(6030 ppm)

A adição de aditivos ao banho 1, mesmo com menor quantidade de íons de zinco, forneceu menor valor de hidrogênio permeado, independente do revestimento ter menor espessura (espessura dos revestimentos nos banhos 5 e 1

são 1,07 e 6,42 μm , respectivamente). Portanto, a presença de aditivos no banho 5 diminui a concentração de hidrogênio na amostra.

CONCLUSÃO

Com os valores de espessura dos revestimentos, observou-se que o revestimento obtido no banho 1 foi o que apresentou maior valor de espessura 6,42 μm , enquanto que o depósito obtido no banho 5 (com concentração de zinco 10 vezes menor) apresentou o valor de 1,07 μm , indicando que a espessura é proporcional à quantidade de Zn.

Pelos difratogramas de raios-X foram observados que os revestimentos obtidos no banho 3 e 6 foram os que apresentaram mais fases de Zn metálico que os banhos 1 e 4 (que forneceram revestimentos com maiores quantidades de fases de: ferro, óxido de ferro, fases amorfas e óxidos de zinco). Os valores de eficiência catódica não apresentaram coerência entre si, provavelmente, podem estar comprometidos pela quantidade de outras fases nos depósitos, já que estão contabilizados na massa do depósito experimental.

A voltametria cíclica evidenciou o efeito dos componentes e de seus banhos quando em contato com o aço carbono 1020. O voltamograma cíclico do banho 3, presença de H_3BO_3 , apresentou maior pico de oxidação de Zn^{2+} , quando comparados com os banhos contendo citrato (banhos 2 e 4), indicando que no banho 3, o depósito de zinco é mais facilmente formado. A presença de íons de zinco na solução desloca a reação de redução de hidrogênio para potenciais mais negativos, mostrando que o depósito pode diminuir a permeação de hidrogênio.

Os valores concentração de hidrogênio permeado mostraram que independente da concentração de zinco, a adição de aditivos aos banhos apresentou eficiência na diminuição de geração e permeação de hidrogênio no aço 1020. O banho que apresentou menor valor de concentração de hidrogênio no volume de 1 L foi o banho 6 (na presença hexametiltetramina e íons borato).

REFERÊNCIAS

- [1] PFEIL, W., PFEIL, M., Estruturas de aço: dimensionamento prático. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2014. 357p.
- [2] NUNES, L. P., KREISCHER, A.T., Introdução à metalurgia e aos materiais metálicos. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2010. 350p.
- [3] CALLISTER, W. D .Jr. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 589p.
- [4] Oliveira, M. F. Processo de fosfatização a base de ferro II contendo tolitriazol para o aço carbono. 2008, p.75. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Centro-Oeste.
- [5] Aço SAE 1020, site: <http://www.acosporte.com.br/aco-sae-1020>, acessado no dia 16 de março de 2016.
- [6] PANAGOPOULOS, C.N., GEORGARAKIS, K.G., PETROUTZAKOU, S., Sliding wear behaviour of zinc–cobalt alloy electrodeposits. **J. Mater. Process. Technol.** 160, p. 234–244. 2006.
- [7] PONTE, H.A., Fundamentos de Eletrodeposição: Introdução –UFPR, 2008, 28pp.
- [8] MARTINS, D.F. estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos. 2009, p.142. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [9] BUDMAN, E., Alkaline noncyanide zinc plating. **Metal Finishing**. v. 96, p. 60-63,1995.
- [10] MKAWI,E.M.; IBRAHIM, K.; ALI, M.K.M.; FARRUKH, M.A.; MOHAMED, A.S.; ALLAM, N.K. Effect of complexing agents on the electrodeposition of Cu–Zn–Sn metal precursors and corresponding Cu₂ZnSnS₄-based solar cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.735, p.129-135, 2014.
- [11] SAVAL, C.; REBERE,C. SYLLA, D.; GADOULEAU,M.; REFAIT ,Ph.; CREUS, J. Morphological and structural characterisation of electrodeposited Zn–Mn alloys from acidic chloride bath. **Materials Science and Engineering A**. v.430, p.165-171, 2006.

- [12] ABOU-KRISHSA, M.M.; RAGEH, H.M.;MATTER, E.A.; Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media. **Surface and Coatings Technology**. v. 202, p. 3739-3746,2008.
- [13] LIU, F.; DENG, Y.; XIAOPENG, H.; HU, W.; ZHONG, C. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. **Journal of Alloys and Compounds**. p.1-37, 2015.
- [14] KAZIMIERCZAK, H.; OZGA, P.; SWIATEK, Z.; BIELANSKA, E. Characterisation of Zn–Mo alloy layers electrodeposited from aqueous citrate solution. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 578. p. 82–89, 2013.
- [15] SILVA, C. P.; FREIRE, N.S.; MATOS, D.E.; CORREIA, A.N.; NETO, P.L. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos. **Química Nova**. v.29. p. 15-19,2006.
- [16] ZELIKOFF, J. T.; THOMAS, P. T. Immunotoxicology of environmental and occupational metals. London: Taylor & Francis, 1998.
- [17] BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice. v. II, Academic Press, New York. p. 30, 1963.
- [18] IBRAHIM,S.; BAKKAR, A.; AHMED, E.; SELIM, A.; Effect of additives and current mode on zinc electrodeposition from deep eutectic ionic liquids. **Electrochimica Acta**. 2016.
- [19] SYED,R.; GHOSH, S.K.; SASTRY, P.U.;SHARMA, G.; HUBLI, R.C.; CHAKRAVARTTY, J.K. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte. **Surface and Coatings Technology**. v.261, p. 15-20, 2015.
- [20] FRANQUET, A.; LE PEN,C.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of nonfunctional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta** . v. 48 , p. 1245-1255, 2003.
- [21] HASSAN, H.H. Effect of chloride ions on the corrosion behaviour of steel in 0.1 M citrate. **Electrochimica Acta**. v. 51, p. 526–535, 2005.
- [22] MODIANO,S.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Effect of citrate ions on the electrochemical behaviour of low-carbon steel in borate buffer solutions. **Corrosion Science**. v. 46, p. 529–545, 2004.

- [23] CAPONE, S.; ROBERTIS, A.; STEFANO, C.; SAMMARTANO, S. Formation and stability of zinc (II) and cadmium (II) citrate complexes in aqueous solution at various temperatures. **Talanta**. v. 33, p. 763-767, 1986.
- [24] MULLER, B.; KLAGER, W.; KUBITZI, G. Metal chelates of citric acid as corrosion inhibitors for zinc pigment. *Corrosion Science*. v. 39, n.8, p. 1481-1485, 1997.
- [25] YIYONG WU; Chang, D.; KIM, D.; KWON, S.C. Influence of boric acid on the electrodeposition process and structures of Ni–W alloy coating. **Surface and Coatings Technology**. v. 173, p. 259-264, 2003.
- [26] MULLER, B. Corrosion inhibition of aluminium and zinc pigments by saccharides. **Corrosion Science**. v. 44, p. 1583–1591, 2002.
- [27] BAYOL, E.; KAYAKIRILMAZ, K.; ERBIL, M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. **Materials Chemistry and Physics**. v.104, p.74-82, 2007.
- [28] ZHENG, C.; CAI, L.; TANG, Z.; SHEN, X. The inhibition effect of the molybdate on hydrogen permeation of 2205 duplex stainless steel. **Surface Coatings Technology**. v.287, p.153-159, 2016.
- [29] HUOT, J.-Y. Chemistry, electrochemistry, and electrochemical applications – Zinc. **Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**. p.883-892, 2009.
- [30] MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA-MME, Relatório Técnico 65- Perfil do Zinco. Agosto de 2009. Disponível : http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P39_RT65_Perfil_do_Zinco.pdf/623402c7-f78d-4e1a-9e69-604d3b3f861b, acessado no dia 20 de março de 2016.
- [31] BOSHKOV, N. Galvanic Zn–Mn alloys—electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability. **Surface and Coatings Technology**. v.172, p.217-226, 2003.
- [32] PANOSSIAN, Z. Livro Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. v.1 e 2, 1993.

- [33] XIA, X.; ZHITOMIRSKY, I.; McDEMIND, J. R. Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 209, p. 2632–2640, 2009.
- [34] JANSEN, R.; TOMACHUK, C.R. Fragilização por Hidrogênio / Parte 1 e 2. Artigo online. Revista do Parafuso. 2008.
- [36] SALLES, R.C.M.; OLIVEIRA, G.C.G.; DÍAZ, S. L.; BARCIAA, O. E.; MATTOS, O. R.; Electrodeposition of Zn in acid sulphate solutions: pH effects. **Electrochimica Acta**. V.56, p. 7931–7939, 2011.
- [37] ALIAS, N.; MOHAMAD, A.A. Morphology study of electrodeposited zinc from zinc sulfate solutions as a anode for zinc-air and zinc-carbonbatteries. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**. v.27, p. 43-48, 2015.
- [38] BOIADJIEVA, TZ.; MIRKOVA, L.; KRONBERGER, H. ; STECK T.; MONEV, M. Hydrogen permeation through steel electroplated with Zn or Zn–Cr coatings. **Electrochimica Acta**. v.114, p. 790–798, 2013.
- [39] HILLIER, E.M.K.; ROBINSON, M.J. Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc–cobalt alloys. **Corrosion Science**. v.48, p. 1019–1035, 2006.
- [40] POUND, B. G. "Hydrogen Trapping in High-Strength Steels", **Acta Mater.**, v. 46, n. 16, pp. 5733-5743, 1998.
- [41] NOCKA,E.; KACANI,J. GACE,Z. The study of hydrogen permeation in carbon steel and inhibitors impact. **НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ**, v. 47, 2008.
- [42]VILLALBA, E.; ATRENS, A. Hydrogen embrittlement and rock bolt stress corrosion cracking. **Engineering Failure Analysis**. v.16, p. 164 – 175, 2009.
- [43] ZAN, N.; DING, H.; GUO, X.; TANG, Z.; BLECK, W. Effects of grain size on hydrogen embrittlement in a Fe-22Mn-0,6C twip steel. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.40, p. 10687-10696, 2015.
- [44] JAMBON, F.; MARCHETTI, L.; JOMARD, F.; CHÊNE, J. Mechanism of hydrogen absorption during the exposure of alloy 600-like single- crystals to pwr primary simulated media. **Jornal of Nuclear Materials**. v. 414, p. 386-392, 2011.

- [45] DANIELSON, M.J. Use of the Davanathan-Stachurski cell to measure hydrogen permeation in aluminum alloys. **Corrosion Science**. v.44, p. 829-840, 2002.
- [46] ZAKORCHEMNA, I.; CARMONA, N.; ZAKROCZYMSKI, A., T. Hydrogen permeation through sol-gel-coated iron during galvanostatic charging. **Electrochimica Acta**. v.53, p. 8154-8160, 2008.
- [47] DUNCAN, H.; LASIA, A. Separation of hydrogen adsorption and absorption on Pd thin films. **Electrochimica Acta**. v.53, p. 6845–6850, 2008.
- [48] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed., Bookman: São Paulo, 2002.
- [49] SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*. Oitava edição, São Paulo, editora Cengage Learning.
- [50] SALVADOR, J.; PUY, J.; GALCERAN, J.; CECÍLIA, J.; TOWN, R.M.; LEEUWEN, H.P.V. Stability Criteria for Successive Metal Complexes in Steady-State Planar Diffusion. **J. Phys. Chem.**; v. 110, p. 891-899, 2008.
- [51] Li, C.-G.; LI, X.-H.; WANG, Z.X.; GUO, H.-J. Nickel electrodeposition from novel citrate bath. **Transactions Nonferrous Metals Society China**. v. 17, p. 1300-1306, 2007.
- [52] AL-FAQEER, F. M.; WEIL, K. G. ; PICKERING, H. W. Analysis of Hydrogen Absorption under Competitive Adsorption Conditions Effect of Hexamethylenetetramine. **Journal Electrochemical Society**. v. 15, p. B211-B216, 2003.
- [53] SINGH, D.D.N.; SINGH, T.B.; GAUR, B. The role of metal cations in improving the inhibitive performance of hexamine on the corrosion of steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v.37, p.1005-1019, 1995.