

# Revestimentos de zinco sobre aços e suas aplicações

*Zinc coating on steel and their applications*



Por Célia R. Tomachuk

Co-autora:  
Isolda Costa

## Resumo

Revestimentos de zinco sobre aços são utilizados para proteção do substrato pelo mecanismo de proteção catódica sacrificial. A eletrodeposição de zinco é um dos processos de aplicação deste tipo de revestimento sobre superfícies de aço-carbono mais utilizados industrialmente. Isto se deve principalmente ao baixo custo do processo. As propriedades das camadas de zinco obtidas são dependentes das características dos parâmetros do processo de eletrodeposição. O presente artigo apresenta as principais características e aplicações destas camadas.

## Abstract

*Zinc coatings on steel are used for protection of the substrate by a sacrificial cathodic protection mechanism. Electro galvanization is one of the processes most used industrially for coating carbon steel surfaces mainly due to its fairly low cost. The properties of the zinc layers are dependent on the electrodeposition parameters with emphasis mainly used zinc baths and of the layers obtained. Besides, the main characteristics and applications of the zinc layers are presented.*

## Introdução

O zinco é um metal pouco nobre que vem sendo utilizado há mais de 170 anos como revestimento de sacrifício. As primeiras patentes datam de 1840 e tratam dos banhos cianídricos de ouro, cobre e zinco <sup>1</sup>. As razões que levavam a se optar por este

tipo de banho eram o seu baixo custo operacional, ciclo curto de preparação da superfície do substrato metálico, uniformidade de depósito, boa ductibilidade mesmo em camadas espessas, facilidade de controle do banho e elevado rendimento frente a outros tipos de revestimentos.

Atualmente os dois principais processos usados para aplicação de revestimentos à base de zinco são: imersão a quente e eletrodeposição <sup>2</sup>. Outros processos menos utilizados são: aspersão térmica (metalização), sherardização e revestimento por tinta rica em zinco <sup>3</sup>.

A escolha do método de aplicação de revestimentos de zinco é baseada nos seguintes fatores: espessura do revestimento, geometria e tamanho da peça, e aparência decorativa.

A imersão a quente é um processo em que a peça a ser revestida é mergulhada em um banho de zinco fundido a temperaturas entre 420 °C e 460 °C. Ao ser retirada do banho fundido, a peça é imersa em água para que a reação de formação da camada intermediária ZnFe cesse. Este processo é também chamado de galvanização a fogo ou zincagem por imersão a fogo <sup>4</sup>. Os revestimentos obtidos com essa técnica são relativamente espessos, caracterizados pelas chamadas “flores de zinco” e não são apropriados para muitas operações de conformação e acabamento final. São compostos por três camadas de intermetálicos Zn-Fe e, na parte mais externa, de uma camada de zinco puro. A camada mais in-

terna é aquela onde predomina o composto  $Fe_5Zn_{21}$  (fase gama,  $\gamma$ ) com cerca de 75 % de Zn e 25 % de Fe. Esta camada é seguida pela fase delta ( $FeZn_7 - \delta$ ) que é a mais espessa, com cerca de 90% de Zn e 10% de Fe, a fase zeta ( $FeZn_{13} - \zeta$ ) com aproximadamente 94 % de Zn e 6 % de Fe e, finalmente, a camada mais externa, constituída de zinco puro, ou fase eta ( $\eta$ ) <sup>3</sup>.

As camadas de intermetálicos são formadas pela reação entre o zinco do banho e o aço. Esta reação predomina durante a imersão do aço no banho mas, pode também continuar após a retirada do aço se a velocidade de resfriamento for baixa. Já a última camada (fase eta,  $\eta$ ) é formada pela solidificação do zinco fundido que é arrastado do banho e aderido à peça.

Nos processos de eletrodeposição, o zinco está presente no banho em forma de íons. Os revestimentos obtidos por esse tipo de processo são relativamente finos, com superfície lisa e brilhante que pode ser posteriormente pintada e conformada. Além disso, as camadas obtidas por eletrodeposição apresentam soldabilidade <sup>5</sup>. O desempenho frente à corrosão do sistema aço revestido com camada de zinco, depende de fatores, tais como: espessura da camada, distribuição de metal, velocidade de deposição, estrutura cristalina, dentre outros.

## Eletrodeposição de zinco

A eletrodeposição do zinco sobre o aço é o processo de reves-

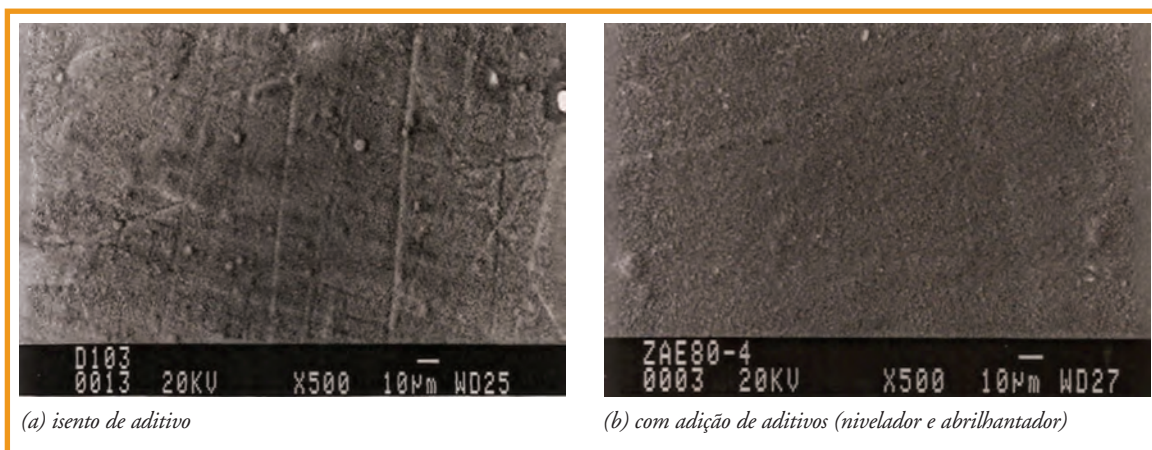


Figura 1 – Camadas de zinco obtidas por eletrodeposição em eletrólito alcalino isento de cianeto com densidade de corrente de  $2 \text{ A.dm}^{-2}$  durante 30 min. Fonte: Autor

timento da superfície mais utilizado industrialmente, uma vez que a camada obtida apresenta bom desempenho à exposição atmosférica, oferecendo proteção galvânica ao substrato de aço em regiões de descontinuidades da mesma <sup>6</sup>. Adicionalmente, este tipo de processo apresenta comparativamente baixo custo.

Até a década de 70, a maioria dos processos de eletrodeposição de zinco utilizavam banhos à base de cianetos. A partir de então, em função das crescentes exigências e regulamentações governamentais, busca-se alternativas capazes de mitigar os impactos ambientais e que apresente as mesmas propriedades das camadas típicas dos banhos cianídricos <sup>5</sup>.

Na literatura são encontrados estudos de eletrólitos alcalinos alternativos para eletrodeposição de zinco isento de cianetos, os quais usaram complexantes orgânicos <sup>7</sup>, etanolamina <sup>8</sup>, acetatos <sup>9</sup>, poliaminas alifáticas quaternárias <sup>10</sup>, trietanolamina <sup>11</sup> e furfural aldeído <sup>12</sup>. Comercialmente, os banhos alcalinos isentos de cianetos apresentam elevada carga de aditivção <sup>13-14</sup> e as seguintes características: excelente penetração e uniformidade de camada, baixo custo de tratamento de efluentes, fácil controle químico do eletrólito e menor custo de montagem comparativamente

te aos processos convencionais cianídricos <sup>13</sup>. A velocidade de deposição/eficiência catódica tem sido ajustada com adição de polímeros no banho alcalino isento de cianeto <sup>13</sup>.

A diferença fundamental entre os banhos é que os banhos cianídricos, têm grande tolerância a contaminações orgânicas, mesmo se o pré-tratamento da superfície for inadequado. O mesmo não acontece com os processos ácidos ou alcalinos sem cianetos.

Os processos ácidos, que utilizam compostos à base de cloretos e sulfatos, são empregados exclusivamente para tiras, fitas, chapas, tubos e arames. Apresentam alta eficiência catódica (94 % a 98 %), depósito brilhante, bom nivelamento e podem ser aplicados sob substrato de ferro fundido e aços. Estas propriedades, no entanto, dependem da natureza e concentrações dos banhos constituintes, os quais são compostos de íons metálicos, sais condutores, agentes aditivos e tamponantes, como ácido bórico, para manter o pH dentro das normas técnicas <sup>15-16</sup>. No entanto, são muito sensíveis às contaminações orgânicas e metálicas, altamente corrosivos e requerem instalações mais sofisticadas <sup>13</sup>.

Segundo Bradaschia <sup>17</sup>, os ba-

nhos de zinco ácido podem ser classificados em:

- Banho de sulfato de zinco com baixa acidez que é aplicado para fins técnicos e apresenta coloração cinzenta-fosca. Pode ser usado para revestir ferro. O pH desses banhos é na faixa de 3,8 a 4,5.
- Banho de sulfato de zinco com alta acidez que é usado para revestir arames em instalações automáticas. Opera na faixa de densidade de corrente de (80 a 200)  $\text{A.dm}^{-2}$ .
- Banho de fluorborato de zinco em que é possível aplicar densidades de corrente catódica altas. A camada depositada apresenta fina cristalização e boa aparência. O pH é controlado pela adição de hidróxido de amônia, óxido ou carbonato de zinco ou com ácido fluorbórico, se precisar reduzir o pH.

Os aditivos comumente usados em banhos de eletrodeposição são classificados como niveladores e abrillantadores <sup>18-20</sup>. Os abrillantadores são compostos orgânicos geralmente adicionados aos banhos em pequenas quantidades ( $10^{-4} \text{ mol/L}$  a  $10^{-2} \text{ mol/L}$ ). Os depósitos obtidos em presença de abrillantadores apresentam propriedades de refletância e resistência à corrosão <sup>20</sup>. Os niveladores são usualmente usados em concentrações relativa-

mente altas, cerca de  $10^{-2}$  mol/L, e deixam a superfície do depósito mais lisa <sup>20</sup>. Os surfactantes refinam o tamanho de grão do depósito, melhorando o poder de penetração e a solubilidade dos abrillantadores nos banhos <sup>21-23</sup>.

Alguns aditivos atuam simultaneamente como abrillantadores e niveladores. Na maioria dos casos, combinações de diferentes aditivos produzem depósitos satisfatórios. A combinação adequada de dois ou mais aditivos melhora o aspecto e a resistência à corrosão do depósito, a penetração e eficiência de corrente do banho em comparação com aditivos únicos <sup>19, 22, 24</sup>, conforme ilustra a Figura 1.

Os efeitos mais importantes dos aditivos na eletrodeposição de zinco são o refino do grão <sup>18, 20</sup>, formação de estrutura de grãos orientados <sup>25</sup> e alterações na relação entre potencial e densidade de corrente de deposição. Alguns trabalhos consideram a interação sinérgica entre os aditivos para explicar a produção de depósitos brilhantes e de boa qualidade <sup>19, 21, 25, 26</sup>.

Recentemente, Nayana e Venkatesha <sup>27</sup> obtiveram depósito liso, brilhante e uniforme de zinco sobre aço-carbono a partir de banho de sulfato com a combinação de diferentes aditivos. A interação entre os aditivos foi indicada pelo menor coeficiente de difusão dos íons de zinco e maior sobretensão. A maior sobretensão levou à formação de planos mais orientados devido à adsorção preferencial de aditivos. O aumento da taxa de nucleação e a redução da taxa de crescimento em presença dos aditivos produziu um depósito brilhante, liso e de grãos finos.

Uma das principais características dos revestimentos eletrodepositados é que estes podem ser trabalhados pois não apresentam trincas quando dobrados ou conformados.

A principal vantagem dos revestimentos de zinco é sua propriedade de proteção contra a corrosão <sup>1, 28</sup>. Segundo Panossian <sup>29</sup>, em atmosferas não poluídas e em presença de oxigênio, CO<sub>2</sub> e água, o produto de corrosão do zinco formado inicialmente é o hidróxido de zinco que se transforma em carbonatos básicos de zinco. Se a atmosfera for contaminada com SO<sub>2</sub>, o hidróxido de zinco é convertido em sulfato básico de zinco, e se a contaminação for com cloretos, o hidróxido de zinco é convertido em cloretos básicos de zinco. Todos estes produtos de corrosão do zinco, como carbonatos básicos, cloretos básicos e sulfatos básicos, são insolúveis e formam uma barreira que protege contra a continuação da corrosão do zinco. Todavia, em atmosferas altamente poluídas com SO<sub>2</sub>, a película de água na superfície do metal torna-se ácida e o produto formado, sulfato de zinco, é solúvel em água e, portanto, não confere proteção contra a corrosão. Em atmosferas com alto teor de cloretos, a película de água estará saturada com este sal higroscópico, o que resultará no molhamento contínuo da superfície metálica, além de poder ocorrer a formação de cloreto de zinco, que é bastante solúvel e não proporciona proteção à superfície metálica <sup>29</sup>.

Camadas de zinco eletrodepositadas têm sido largamente utilizadas pelas indústrias automobilísticas por apresentarem as seguintes propriedades <sup>30, 31</sup>:

- excelente proteção do substrato (aço);
- excelente razão custo/proteção;
- possibilidade de uso de vários tratamentos de conversão para melhorar a resistência à corrosão;
- formação de eletrodepósitos densos, de granulação fina e com excelente ductibilidade;
- espessura de camada relativa-

mente uniforme.

- excelente aderência a vários substratos ferrosos;
- base efetiva para aplicação de tintas.

A vida útil das camadas de zinco depende da resistência à corrosão, que é determinada pela agressividade do meio. Em atmosferas rurais e marinhas estas camadas são relativamente resistentes <sup>32</sup>. Em meios aquosos, a taxa de corrosão é determinada pelo pH, presença de sais dissolvidos e temperatura <sup>5, 32, 34, 35</sup>. Devido ao seu caráter anfótero, as camadas de zinco apresentam altas taxas de corrosão em meios ácidos e alcalinos, e baixas à temperatura ambiente e em pHs entre 7 e 12 <sup>36</sup>.

Muitas indústrias nos últimos 40 anos, especialmente a automobilística e a de construção, começaram a procurar camadas alternativas às de zinco devido às novas exigências de período de garantia aumentado das indústrias automobilísticas. O resultado foi o desenvolvimento de sistemas de ligas de zinco com metais do oitavo grupo, tais como: ZnNi, ZnCo, ZnFe <sup>37-42</sup> e, ultimamente, combinações ternárias, como as ligas ZnCoCr e ZnFeMn <sup>43</sup>. Estas ligas apresentam propriedades superiores de resistência à corrosão, resistência mecânica e elétricas, além de custo adequado <sup>44</sup>. Esforços também foram feitos com o objetivo de melhorar as características dos revestimentos de zinco por meio de pós-tratamentos, tais como os tratamentos de conversão <sup>35, 45-47</sup>.

Outra demanda de desenvolvimento tecnológico de camadas de ligas de zinco relaciona-se à substituição do cádmio devido a sua elevada toxicidade <sup>48, 49</sup>. Os produtos revestidos com cádmio estão proibidos na Europa desde junho de 1995, em equipamentos e máquinas para produção de tecidos e ves-

tuários, em materiais para construção de residências, equipamentos e produtos relacionados à agricultura e veículos. Aplicações de camadas com cádmio nas indústrias aeroespacial, nuclear, de contatos elétricos, *offshore*, mineração e dispositivos de segurança, também serão proibidas, mas, somente quando se identificar material adequado para substituir o cádmio <sup>49</sup>.

### Codeposição anômala

A eletrodeposição das ligas de zinco com metais do oitavo grupo da tabela periódica (ZnNi, ZnCo e ZnFe) é, geralmente, do tipo anômala. Essa consiste na deposição preferencial do metal menos nobre, segundo a classificação de Brenner <sup>1</sup>. No cátodo, o metal menos nobre é preferencialmente reduzido, neste caso, o zinco. Existem, no entanto, condições experimentais, como densidade de corrente muito baixa e altas temperaturas, nas quais a codeposição se torna normal, com grande aumento no conteúdo do metal mais nobre (Ni, Co e Fe) <sup>50</sup>. Sobre o mecanismo que determina a codeposição anômala, não existe concordância entre os pesquisadores.

Dahms e Croll <sup>51</sup> estudaram a eletrodeposição anômala da liga FeNi com eletrodo rotatório. Concluíram que a deposição do níquel é impedida devido à formação de hidróxido ferroso na superfície do eletrodo, causada pelo aumento do pH local em consequência da reação de evolução de hidrogênio.

Os pesquisadores Mindowicz, Yunus, Higashi e colaboradores propuseram o mesmo mecanismo de formação de hidróxido (*hydroxide suppression mechanism*) para explicar a codeposição anômala da liga ZnCo em banho de sulfatos <sup>52-54</sup>. A codeposição de cobalto é impedida devido à formação de um filme de hidróxido que oferece

resistência para o transporte dos íons  $\text{Co}^{2+}$ . Ao contrário, hidróxido de cobalto não é formado porque o pH não alcança um valor crítico para sua precipitação.

Nos últimos anos, a teoria de Dahms e Croll foi confirmada por Hall <sup>55</sup> e Fukushima <sup>56</sup> para eletrodeposição da liga ZnNi e por Alcalá para a liga ZnCo <sup>57</sup>. Ao mesmo tempo, porém, outros autores propuseram explicações diversas.

Nicol e Philip <sup>58</sup> estudaram a eletrodeposição do sistema NiFe e sugeriram que a deposição é baseada no que é conhecido como *underpotential deposition* (UPD). Esse consiste na eletrodeposição de um metal em um potencial menos negativo que o potencial de equilíbrio para a redução deste metal. Acredita-se que esse fenômeno deva-se à forte interação entre o metal que está se depositando e o substrato sobre o qual se deposita.

Swathirajan <sup>59</sup> concluiu que a inibição da codeposição do níquel, na eletrodeposição da liga ZnNi, é devido a uma sub-monocamada de zinco depositado em potenciais mais positivos que o do equilíbrio. Essa codeposição é causada principalmente por dois fatores: o efeito do potencial de eletrodo na deposição da fase  $\alpha$  e  $\gamma$  da liga ZnNi a partir de um mesmo eletrólito e, a influência do zinco depositado na polarização para eletrodeposição do níquel.

Felloni <sup>60</sup> e Fratesi <sup>61,62</sup>, apesar de diferentes condições de banho, enfatizaram a importância dos parâmetros cinéticos na reação catódica da codeposição anômala das ligas ZnNi <sup>60, 62</sup> e ZnCo <sup>61</sup>. Os metais do grupo do ferro são geralmente caracterizados por baixa densidade de corrente de troca <sup>63</sup> e o zinco, ao contrário, apresenta alta densidade de corrente de troca. Estudando a eletrodeposição da liga ZnNi <sup>60</sup> a partir de um

banho contendo  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , nenhum aumento na corrente parcial da redução de hidrogênio foi observada a valores de potenciais a partir do qual se inicia a codeposição anômala; esse fato, mais a formação do complexo de zinco amoniacal, excluem a precipitação do hidróxido de zinco na superfície do eletrodo. Tais resultados foram confirmados por Mathias e colaboradores <sup>64,65</sup>. Estes usaram banho Roehl (pH 1,6) e obtiveram codepósito anômalo de ZnNi, embora a corrente de hidrogênio não tenha sido suficientemente alta para causar o aumento do pH interfacial acima do pH da solução, como é necessário para formação do hidróxido de zinco. Esses autores <sup>64,65</sup> calcularam que a densidade de corrente de troca do zinco é quatro ordens de grandeza superior à do níquel e atribuíram a codeposição anômala à cinética intrinsecamente lenta do níquel.

Gómes e Vallés <sup>66</sup> estudaram os efeitos da variação do pH (pH 2 a 5) e da agitação do banho na eletrodeposição da liga ZnCo utilizando um banho à base de cloretos. Mostraram que a composição da liga depende das condições de deposição estudadas: pH alto e tempo de deposição longo favorecem a codeposição normal enquanto que a agitação favorece a codeposição anômala. O esgotamento do íon zinco próximo ao eletrodo é um fator essencial na transição da codeposição anômala para normal.

Yan e colaboradores <sup>67</sup> estudaram a eletrodeposição da liga ZnCo em banho ácido à base de sulfato e propuseram um modelo em que a eletrodeposição da liga ZnCo se dá a partir da formação de uma camada de hidróxido de zinco intermediária e transiente, ao invés de constante, como foi assumido anteriormente por Higashi <sup>54</sup>. Eles consideraram que em um determi-



nado potencial crítico o processo de eletrodeposição se dá de forma cíclica, ou seja, formando e decompondo a camada de hidróxido de zinco próximo à superfície catódica, a qual produz camadas de Zn-ZnO no codepósito. Descobriram que o cobalto enriquece a interface Zn-ZnO. Esse modelo é sustentado por evidências obtidas por medidas eletroquímicas e observações de microscopia eletrônica de transmissão.

### Revestimentos funcionais compósitos

A técnica de codeposição eletroquímica consiste em incorporar partículas condutoras, semicondutoras ou não-condutoras (adicionadas intencionalmente ao eletrólito) à matriz metálica durante o processo de eletrodeposição. É a mais utilizada para obtenção de revestimentos funcionais compósitos<sup>68-70</sup>. O desafio é manter as partículas em suspensão durante todo o processo de deposição<sup>71,72</sup>.

O modelo de Gugliemi e colaboradores<sup>71</sup> leva em consideração a lei de adsorção sobre as superfícies ativas e desconsidera a natureza e tamanho das partículas, constituintes do banho, pH e temperatura. A primeira etapa, essencialmente física, corresponde a adsorção fraca das partículas sobre a superfície catódica, enquanto a segunda, de natureza eletroquímica, corresponde a adsorção irreversível das partículas.

O modelo apresentado por Celis<sup>72</sup> é mais completo e descreve o mecanismo de incorporação de partículas em cinco etapas. Na primeira etapa ocorre a adsorção de íons e moléculas na superfície das partículas em suspensão no eletrólito. Na segunda, as partículas são transferidas até a fronteira hidrodinâmica por convecção. Na terceira, há a difusão das partículas pela camada de difusão do catodo. Na

quarta, as partículas adsorvem-se na superfície do revestimento e na quinta, ocorre o aprisionamento das partículas no revestimento pela redução dos íons adsorvidos na superfície das mesmas e pelo crescimento da matriz metálica.

Revestimentos compósitos são obtidos a partir de uma suspensão contendo sais de zinco e partículas cerâmicas ou poliméricas dispersas, além de aditivos<sup>73-75</sup>. Apresentam propriedades como resistência ao desgaste e corrosão. No entanto, essas propriedades dependem, principalmente, dos parâmetros eletroquímicos, tais como: densidade de corrente, potencial de eletrodeposição, pH e temperatura<sup>73</sup>.

Praveen e colaboradores<sup>74</sup> obtiveram revestimentos de zinco com incorporação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e observaram aumento da resistência ao desgaste e à corrosão em relação ao revestimento de zinco puro. Isso foi atribuído ao fato de as nanopartículas formarem uma barreira física e ocuparem as microfissuras ou defeitos presentes na superfície do revestimento.

Em outro trabalho, Praveen<sup>75</sup> avaliou revestimento de zinco com incorporação de nanotubos de carbono. Os resultados sugeriram maior resistência à corrosão do compósito de zinco-nanotubos em relação ao zinco puro, o que foi atribuído ao fato das nanopartículas preencherem os defeitos do revestimento.

O efeito da incorporação de CeO<sub>2</sub> em revestimentos de zinco obtidos por imersão a quente foi estudado por Shibili<sup>76</sup> e os resultados indicaram um aumento na resistência à corrosão em comparação ao revestimento de zinco puro.

### Conclusão

Os banhos alcalinos sem cianetos apresentam vantagens em relação aos cianídricos pelo fato

de apresentarem baixo impacto ambiental ao meio ambiente e para o operador<sup>6,30,33,34</sup>. Além disso, é possível obter camada uniforme em toda a extensão da peça, dúctil e com boa adesão às camadas de conversão.

Os banhos ácidos têm como maior benefício a habilidade de depositar sobre ferro fundido, e também em peças que sofreram tratamento térmico.

As ligas ZnCo, ZnNi e ZnFe oferecem propriedades superiores no que diz respeito a resistência à corrosão e propriedades elétricas, além de custo adequado quando comparada com o zinco puro<sup>43,44</sup>. A codeposição é geralmente anômala, porém em determinadas condições, como teor do metal no banho e temperatura, é possível obter codeposição normal<sup>50</sup>.

O comportamento anômalo do zinco é resultado da cinética de deposição dos íons Co ou Ni, sendo que esta é afetada pela presença de zinco dentro de um mecanismo mais complexo<sup>1</sup>.

Nanopartículas incorporadas em revestimento de zinco melhoram as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) – Processo 2015/09952-0.

### Referências bibliográficas

1. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys*. New York: Academic Press; 1963.
2. Riedel. *Protección contra la corrosión mediante recubrimientos de aleaciones de cinc depositados electrolíticamente*. Pinturas y Acabados Industriales. 1988; 30:13-16.
3. Bresciani-Filho E. *Seleção de Materiais*. Campinas: Editora Unicamp; 1986.
4. Ciardi L. *Zincatura a caldo*. Milano: Associazione Italiana Zincatura; 2000.
5. Abisi A. *Electrodeposition of corrosion*

- resistant zinc alloy coatings [doctor thesis]. Birgminghan: University of Aston; 1988.
6. Townsend, H.E., *Coated steels sheets for corrosion resistant automobiles*. Materials Performance. 1991; 30: 60-65.
  7. Silva, G.P., Freire, N.S., Matos, D.E., Correia, A.N., Lima-Neto, P. *Estudo eletroquímico de um banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos*. Química Nova. 2006; 29: 15-19.
  8. Kumar, C.S. Muralidharan, V.S., Begun, S.S., Mayana, S.M., *Electrochemical behaviour of zinc-ethanol amine complexes*. Indian J. Chem. Tecnol. 2000; 7:202-204
  9. Sekar, R., Krishnan, R.M., Muralidharan, V.S., Jayakrishnan S. *Characteristics of acetate based zinc bath and deposits*. Trans. Inst. Met. Finis. 2005; 83:104-108
  10. Zuniga, V., Ortega, R., Meas, Y., Trejo, G. *Electrodeposition of zinc from alkaline non-cyanide bath: influence of a quaternary aliphatic polymine*. Plating and Surface Finishing. 2004; 91:46-51
  11. Rethinam, A.J., Bapu, G.N.K.R., Muralidharan, V.S. *Role of triethanolamine and furfuraldehyde on the electrochemical deposition and dissolution behaviour of zinc*. Indian J. Chem. Tecnol. 2004; 11:207-212
  12. Winand, R. *Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives*. Electrochimica Acta. 1994; 39:1091-1105
  13. Wryostek, M. *Banhos de zinco e zinco liga para indústria automotiva*, Tratamento de Superfície. 2002; 113:42-48.
  14. Kavitha B, Santhosh P, Renukadevi M, Kalpana A, Shakkthivel P, Vasudevan T. *Role of organic additives on zinc plating*. Surface & Coatings Technology. 2006; 201:3438–3442.
  15. Muralidhara H B, Arthob Naik Y, Venkatesha T V. *Effect of condensation product of glycyl-glycine and furfural on electrodeposition of zinc from sulphate bath*. Bulletin of Material Science. 2006; 29:497-503.
  16. Kumar, A.S., Pandian, C.S.R., Ayyapparaju, J., Bapu G.N.K.R. *Effect of additives on electrodeposition of zinc*. Bulletin of electrochemistry. 2001; 17:379-384
  17. Bradaschia, C. *Corrosão e tratamentos superficiais dos metais*. São Paulo. Ed. Associação Brasileira de Metais. 1971; 1:504.
  18. Boto K. *Organic additives in zinc electroplating*. Electrodeposition and Surface Treatment. 1975; 3:77–95.
  19. Hsieh J-C., Hu C-C, Lee T-C. *The synergistic effects of additives on improving the electroplating of zinc under high current densities*. Journal Electrochemistry Society. 2008; 155:D675–D681.
  20. Oniciu L, Muresan L. *Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition*. Journal Applied Electrochemistry. 1991; 21:565-574.
  21. Li M, Luo S, Qian Y, Zhang W, Jiang L, Jianian S. *Effect of additives on electrodeposition of nanocrystalline zinc from acidic sulfate solutions*. Journal Electrochemistry Society. 2007; 154:D567–D571.
  22. Li M C, Jiang L L, Zhang W Q, Qian Y H, Luo S Z, Shen J N. *Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3,5% NaCl solutions*. Journal of Solid State Electrochemistry. 2007; 11:1319-1325.
  23. Li M C, Jiang L L, Zhang W Q, Qian Y H, Luo S Z, Shen J N. *Electrodeposition of nanocrystalline zinc from acidic sulfate solutions containing thiourea and benzalacetone as additives*. Journal of Solid State Electrochemistry. 2007; 11:549-553.
  24. Muralidhara H B, Arthoba Naik Y. *Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath*. Surface & Coating Technology. 2008; 202:3403-3412.
  25. Nikolic N D, Rakocevic Z, Popov K I. *Structural characteristics of bright copper surfaces*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2001; 514:56-66.
  26. Chandrasekar M S, Shanmugasigamani, Pushpavanam M. *Synergetic effects of pulse constraints and additives in electrodeposition of nanocrystalline zinc: Corrosion, structural and textural characterization*. Material Chemical Physics. 2010; 2010: 516–528.
  27. Nayana K O, Venkatesha T V. *Synergistic effects of additives on morphology, texture and discharge mechanism of zinc during electrodeposition*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2011; 663:98-107.
  28. Porter F C. *Corrosion resistance of zinc and Zinc alloys*. New York: Marcel Dekker; 1994.
  29. Panossian Z. *Corrosão e Proteção Contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*, IPT. 1993; 427-430, 488.
  30. Sharples T E. *Zinc/zinc alloys plating*. Products Finishing. 1988; 52:50-56.
  31. Lay D E, Eckles W E. *The fundamentals of zinc/cobalt*. Plating and Surface Finishing. 1990; 77:10-14.
  32. *Corrosão e Proteção Contra a Corrosão de Metais*, Editor D. K. Tanaka, IPT, Divisão de Metalurgia, 1979, pp. 220-240.
  33. Natorsky T J. *Zinc and zinc alloy plating in the 90's*. Metal Finishing. 1992; 90:15-17.
  34. Panossian Z. *Propriedades do revestimento de zinco*. Tratamento de Superfície. 1999; 95:32-39.
  35. Tomachuk C R, Elsner C I, Di Sarli A R, Ferraz O B. *Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanised steel and subjected to chloride containing media*. Material Chemical Physics. 2010; 119:19-29.
  36. Kautek W, Sahre M, Paatsch W. *Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings*. Electrochimica Acta. 1994; 39:1151-1157.
  37. Watanabe T, Ohmura M, Honma T, Adaniya T. *Iron-Zinc alloy electroplated steel for auto motive body panels*. SAE Technical Paper 820424. 1982. doi:10.4271/820424.
  38. Shibuya A, Kurimoto T, Korekawa K, Noji K. *Corrosion-resistance of electroplated Ni-Zn alloy steel sheet*. Tetsu to Hagame. 1980; 66:P771-P778.
  39. Noumi N, Nagasaki H, Foboh Y,

- Shibuya A. *Newly developed Ni-Zn alloy plated steel sheet "SZ" and its application to automotive usages*. SAE Technical Paper 820332. 1982. doi:10.4271/820332.
40. Kurimoto T, Hoboh Y, Oishi H, Yanagawa, Naumi R. *Corrosion performance of Zn-Ni alloy plated plated sheet steel*. SAE Technical Paper 831837. 1983. doi:10.4271/831837.
41. Shastry C R, Townsend H E. *Mechanisms of cosmetic corrosion in painted zinc and zinc-alloy coated sheet steels*. Corrosion Science. 1989; 45:103-119.
42. Loar G W, Romer K R, Aoe T J. *Zinc-alloy electrodeposits for improved corrosion protection*. Plating and Surface Finishing; 78:74-79.
43. Kalantary M R. *Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection*. Plating and Surface Finishing. 1994; 81:80-88..
44. Sharples T E. *Zn-Co: Fighting Corrosion in the 90's*. Products Finishing. 1990; 54:38-44.
45. Tomachuk C R, Elsner C I, Di Sarli A R. *Anti-corrosion performance of Cr<sup>6+</sup> free passivating layers applied on electrogalvanized*. Materials Sciences and Applications. 2010; 1: 202-209.
46. Tomachuk C R, Di Sarli A R. *Study of coating applied on zinc surface*, British Journal of Engineering and Technology. 2012; 1:78-96.
47. Tomachuk C R, Elsner C I, Di Sarli A R. *Behavior of electrogalvanized steel pre-treated with Cr(III)-based baths and exposed to 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*. Portugaliae Electrochimica Acta. 2012; 30:145-162.
48. Hsu G F. *Zinc-nickel alloy plating: an alternative to cadmium*. Plating and Surface Finishing. 1984; 71:52-55.
49. Bates J A. *Comparison of alkaline Zn-Ni as a replacement coating for cadmium*. Plating and Surface Finishing. 1994; 81:36-40.
50. Fratesi R, Roventi G, Giuliani G, Tomachuk C R. *Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths*. Journal of Applied Electrochemistry. 1997; 27:1088-1094.
51. Dahms H, Croll M. *The anomalous codeposition of Iron-Nickel alloys*. Journal Electrochemical Society. 1965; 112:771-775.
52. Mindowicz J, Capel-Boute C, Decroly C. *Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt – II. Potentiodynamic and intensiodynamic curves in chloride solutions*. Electrochimica Acta. 1965; 10:901-904.
53. Yunus M, Capel-Boute C, Decroly C. *Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt – I. Electrochemical and structural observations in sulphate solutions*. Electrochimica Acta. 1965; 10:885-900.
54. Higashi K, Fukushima H, Urakawa T. *Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt*, Journal Electrochemical Society. 1981; 128:2081-2085.
55. Hall D E. *Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings – a review*. Plating and Surface Finishing. 1983; 70:59-65.
56. Fukushima H, Akiyama T, Toru S. *Deposition behavior of zinc from sulfuric acid baths containing cobalt*, Metallurgical Review of Mining and Metallurgical Institute of Japan. 1986; 3:34-47.
57. Alcalá M L, Gomez E, Valles E. *Electrodeposition of zinc+cobalt alloys. Relation between the electrochemical response and the composition and morphology of the deposits*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1994; 370:73-85.
58. Nicol M J, Philip H I. *Underpotential deposition and its relation to the anomalous deposition of metals in alloys*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1976; 70:233-237.
59. Swathirajan S. *Electrodeposition of zinc-nickel alloy phases and electrochemical stripping studies of the anomalous codeposition of zinc*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1987; 221:211-228.
60. Felloni L, Fratesi R, Quadrini E, Roventi G. *Electrodeposition of Zinc-Nickel alloys from chloride solution*. Journal of Applied Electrochemistry. 1987; 17:574-582.
61. Fratesi R, Roventi G, *Electrodeposition of zinc alloys in chloride baths containing cobalt ions*. Materials Chemistry and Physics. 1989; 23:529-540.
62. Fratesi R, Roventi G, *Electrodeposition of zinc-nickel alloys coatings from a chloride bath containing NH<sub>4</sub>Cl*. Journal of Applied Electrochemistry. 1992; 22:657-662.
63. Piontelli R. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* (edited by M. Pourbaix) Texas: NACE; 1974.
64. Mathias M F, Chapman T W. *The composition of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings*. Journal Electrochemical Society. 1987; 134:1408-1415.
65. Mathias M F, Chapman T W. *A zinc-nickel alloy electrodeposition kinetics model from thickness and composition measurements on the rotating disk electrode*. Journal Electrochemical Society. 1990; 137:102-110.
66. Gomes E, Valles E, *Electrodeposition of zinc+cobalt alloys: inhibitory effect of zinc with convection and pH of solution*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1995; 397:177-184.
67. Yan H, Dowes J, Boden P J, Harris, S J. *A model for nanolaminated growth patterns in Zn and Zn-Co electrodeposits*. Journal Electrochemical Society. 1997; 143:1577-1583.
68. OLIVEIRA, R.S.; PINHEIRO, M.A.S. *Caracterização de Materiais Compósitos*. Trabalho apresentado na XI CREEM, Instituto Politécnico, Nova Friburgo, RJ, 30 de agosto a 3 setembro, 2004.
69. NOWAK, P.; SOCHA, R.P.; KAI-SHEVA, M.; FRANSÆR, J.; CELIS, J-P.; STOINOV, Z. *Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SiO particles with nickel*. Journal of Applied Electrochemistry. v. 30, p. 429 – 437, 2000.

70. ST ANKOVIC, V .D.; GOJO, M. *Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles*. Surface and Coatings Technology, v.81, p. 225-232, 1996.
71. GUGLIELMI, N. *Kinetics of the deposition of inert particles from electrolyte baths*. J. Electrochem. Soc v.119, p.1009 – 1012, 1972.
72. CELIS, J.P; ROOS, J.R.; BUELENS, C. *A mathematical model for the electrolyte codeposition of particles with a metallic matrix*. Journal of the Electrochemical Society, 1987 v. 134, p. 1402 – 1408, 1987.
73. Hovestad A., Heesem R.J.C.H.L., Janssen L.J.J. *Electrochemical deposition of zinc-polystyrene composites in the presence of surfactants*. Journal of Applied Electrochemistry, 29 (1999) 331-228
74. Praveen B. M. Venkatesha T.V. *Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings*. Applied Surface Science. V. 254, n. 8 2008, p. 2418-2424
75. Praveen B. M. Venkatesha T.V., Arthoba N.Y., Prashantha K. *Corrosion studies of carbon nanotube-Zn composite coating*. Surface Coating Technology 210 (2007) 5836-5842
76. Shibili S.M.A., Chacko F. *Development of nano CeO<sub>2</sub>-incorporated high performance hot-dip zinc coating*. Surface Coating Technology. 202 (2008) 4971-4975
77. Musiani M. *Electrodeposition of composites: na expanding subject in electrochemical materials science*. Electrochimica Acta. 2000; 45:3397-3402
- Institute of Science and Technology, no Corrosion and Protection Centre (UMIST). Pesquisadora na área de corrosão no Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).*
- Contato com a autora: celiatomachuk@usp.br*

**Célia R. Tomachuk**

Doutora na área de Materiais e processos de fabricação pela UNICAMP com pós doutorado realizado na UNICAMP, Università degli Studi di Napoli, “Federico II”, e no IPEN. Professor Doutor no Departamento de Ciências Básicas e Ambientais da Escola de Engenharia de Lorena da USP, Lorena, SP.

**Isolda Costa**

Doutora pela University of Manchester

**Cursos**

**Calendário 2015 – de Julho a Dezembro**

CURSOS	HORAS	JULHO	AGOSTO	SETEMBRO	OUTUBRO	NOVEMBRO	DEZEMBRO
<b>Pintura Industrial</b>							
Inspetor N1 – Macaé / RJ	88					23/11 a 4/12	
Inspetor N1 – São Paulo / SP	88					30/11 a 11/12	
Inspetor N1 – Rio de Janeiro / RJ <sup>1</sup>	40					9 a 13	
<b>Pintura Industrial</b>							
Inspetor N2 – Rio de Janeiro / RJ	40						7 a 11
<b>Pintor e Encarregado de Pintura Ind.</b>							
Curso – Macaé / RJ	40						7 a 11

<sup>1</sup> Curso Intensivo (para alunos não aprovados no curso regular ou como revisão para prova de qualificação)

**Mais informações:** cursos@abraco.org.br – eventos@abraco.org.br

**Atenção:** Calendário sujeito a alterações