

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

**Obtenção e Caracterização de Revestimentos de Zn-Mn
em Meio de Sulfato**

JOSÉ MILTON FERREIRA JÚNIOR
ORIENTADORA: ADRIANA NUNES CORREIA

Fortaleza-CE

2008

“ A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido. Não na vitória propriamente dita.”

(Mahatma Gandhi)

“A Deus, por tudo que pude e pelo quanto me permitiu poder”.

“Aos meus pais Milton e Cléia pelo apoio incondicional e conforto nas horas difíceis”

AGRADECIMENTOS

- À Professora Adriana Nunes Correia pela orientação, amizade e preocupação constante com o crescimento profissional dos seus alunos.
- Ao Professor Pedro de Lima Neto pelas discussões eletroquímicas e apoio prestado.
- À amiga Tatiana Pinheiro pelo apoio e companheirismo durante a conclusão deste trabalho.
- A todos os amigos do Grupo de Eletroquímica e Corrosão: Célia, Sanderlir, Gustavo, Rafael, Regis, Gerson, Roger, Nathalie, Wirley, Welton, Amanda e Othon pela amizade, sugestões apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.
- Aqueles cuja convivência, apoio e amizade contribuíram para a realização deste trabalho.
- Ao LACAM conceder seu espaço para a obtenção das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X.
- Ao Laboratório de Raios-X pelas amostras analisadas por Difração de Raios-X.
- À Universidade Federal do Ceará pelo espaço e equipamentos cedidos.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
1. Introdução.....	1
Estado da arte.....	2
Manganês.....	2
Zinco.....	8
Liga Zn-Mn.....	13
1.2. Técnicas eletroquímicas.....	17
1.2.1. Voltametria.....	17
1.2.2. Tipos de voltametria.....	18
1.2.3. Cronoamperometria.....	21
1.3. Técnicas não eletroquímicas empregadas no estudo de superfície.....	22
1.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
1.3.2 Energia dispersiva de Raios – X.....	24
1.3.3. Difração de Raios – X.....	25
1.3.4. Espectroscopia de emissão óptica.....	26
2. Objetivos.....	29
2.1. Objetivos gerais.....	29
2.2. Objetivos específicos.....	29
3. Materiais e Métodos.....	30
3.1. Célula eletroquímica.....	30
3.2. Soluções eletrolíticas.....	31
3.3. Eletrodos.....	32
3.3.1. Eletrodo de trabalho.....	32
3.3.2. Eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.....	32
3.4. Sistema eletroquímico.....	32
3.5. Análises quantitativas e morfológicas.....	33

3.6. Eletrodeposição da liga Zn-Mn.....	34
4. Resultados e Discussão.....	36
5. Considerações Finais.....	68
6. Referências Bibliográficas.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rampa de potencial para experimentos de voltametria cíclica.....	18
Figura 2 - Voltamograma típico de espécies redox em solução e os principais parâmetros obtidos.....	19
Figura 3 - Rampa de programação de potencial para a voltametria de varredura linear.....	20
Figura 4 - a) Salto de potencial de uma região (E_1) sem processo faradaico a outra região (E_2) onde a velocidade é limitada pela difusão e b) resposta de corrente em função do tempo.....	21
Figura 5 - Corte esquemático da coluna e da câmara de amostras de um MEV.....	23
Figura 6 - Esquema de funcionamento de um equipamento de ICP-OES.....	27
Figura 7 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas e cronoamperométricas.....	30
Figura 8 - Voltamograma cíclico para o banho eletrolítico sem a presença dos íons metálicos em solução, apenas o eletrólito de suporte Na_2SO_4	36
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para os complexantes testados para a liga Zn-Mn.....	37
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos para a oxidação/redução dos metais individuais Zn e Mn e da liga Zn-Mn na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	38
Figura 11 - Diagrama de Pourbaix para o Mn.....	39
Figura 12 - Diagrama de Pourbaix para o Zn.....	39
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos para a oxidação/redução da liga Zn-Mn na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com variações no potencial de inversão.....	41
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para a eletrodeposição / eletrodissolução da liga Zn-Mn.....	42
Figura 15 - Voltametria linear para o processo de oxidação dos metais individuais e da liga Zn-Mn na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	43
Figura 16 - Voltamogramas lineares para os processos de eletrodissolução de manganês puro ($\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) em diferentes velocidades de varredura.....	44
Figura 17 - Voltamogramas lineares para os processos de eletrodissolução de zinco puro ($\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) em diferentes velocidades de varredura.....	44
Figura 18 - Dissolução anódica linear para as análises cronoamperométricas dos metais individuais e da liga Zn-Mn, com tempo de deposição de 300 segundos.....	46
Figura 19 - Dissolução anódica linear para as análises cronoamperométricas da liga Zn-Mn, variando-se o tempo de deposição.....	47

Figura 20 - MEV para os Eletrodepósitos de Zn puro obtidos a densidade de corrente de 10 mA.cm ⁻²	48
Figura 21 - MEV para os Eletrodepósitos de Mn puro obtidos a densidade de corrente de 10 mA.cm ⁻²	48
Figura 22 - EDX para os Eletrodepósitos de Zn puro obtidos a densidade de corrente de 10 mA.cm ⁻²	49
Figura 23 - EDX para os Eletrodepósitos de Mn puro obtidos a densidade de corrente de 10 mA.cm ⁻²	49
Figura 24 - Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com densidades de corrente de 2,5 mA.cm ⁻² e 5 mA.cm ⁻² com ampliações de 2000 vezes.....	50
Figura 25 - Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com densidades de corrente de 10 mA.cm ⁻² e 25 mA.cm ⁻² com ampliações de 2000 vezes.....	51
Figura 26 - Micrografias dos Eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com densidades de corrente de 50 mA.cm ⁻² e 100 mA.cm ⁻² com ampliações de 2000 vezes.....	52
Figura 27 - Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm ⁻² , pH 6,0, T = 25°C e [Mn ²⁺]/[Zn ²⁺] = 1:1.....	53
Figura 28 - Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 50 mA.cm ⁻² , pH 6,0, T = 25°C e [Mn ²⁺]/[Zn ²⁺] = 1:1.....	53
Figura 29 - Relação entre densidade de corrente e percentual de manganês na liga Zn-Mn.....	55
Figura 30 - Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidos com densidades de corrente de 10 mA.cm ⁻² , com alterações no pH do eletrólito para 3,0, 4,5 e 6,0	56
Figura 31 - Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm ⁻² ; pH 3,0; T = 25°C e [Mn ²⁺]/[Zn ²⁺] = 1:1.....	57
Figura 32 - Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm ⁻² ; pH 4,5; T = 25°C e [Mn ²⁺]/[Zn ²⁺] = 1:1.....	57
Figura 33 - Relação entre pH e percentual de manganês na liga Zn-Mn.....	58
Figura 34 - Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas a densidades de corrente de 10 mA.cm ⁻² , com temperaturas de deposição de 25° C , 50° C e 70 °C e ampliações de 2000 vezes.....	59
Figura 35 - Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm ⁻² ; pH 6,0; T = 50°C e [Mn ²⁺]/[Zn ²⁺] = 1:1.....	60
Figura 36 - Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm ⁻² ; pH 6,0; T = 70°C e [Mn ²⁺]/[Zn ²⁺] = 1:1.....	61

Figura 37 - Relação entre a temperatura do banho no processo de eletrodeposição e o percentual de manganês na Liga.....	62
Figura 38 - Micrografias dos Eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com concentrações de manganês em relação ao zinco de 1:1, 2:1, 5:1 e 10:1, respectivamente.....	63
Figura 39 - Relação entre as concentrações de manganês e zinco no banho e a quantidade de manganês obtida na liga Zn-Mn.....	64
Figura 40 - Resultados dos testes de EDX das ligas eletrodepositadas de Zn-Mn com diferentes relações de concentração no eletrólito.....	65
Figura 41 - Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm^{-2} ; pH 6,0; T = 25°C e $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 5:1$	66
Figura 42 - Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm^{-2} ; pH 6,0; T = 50°C e $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 5:1$	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Soluções eletrolíticas utilizadas para estudo da liga Zn-Mn e as devidas concentrações de seus componentes em mol.dm ⁻³	44
Tabela 2 - Densidades de corrente utilizadas na investigação e seus respectivos tempos de deposição para espessura teórica de 15 µm	48
Tabela 3 - Porcentagens das espécies zinco e manganês presentes na liga Zn-Mn segundo análises de EDX e ICP-OES.	

RESUMO

O desenvolvimento de revestimentos metálicos cada vez mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico tem originado inúmeros estudos na área de eletrodeposição. Com intuito de se obter ligas metálicas com boas propriedades mecânicas, associadas a uma elevada resistência à corrosão, é que os revestimentos de Zn-Mn têm sido bastante abordados nos últimos anos, tendo em vista que estes oferecem melhores características anticorrosivas quando comparados com revestimentos de zinco metálico, usualmente utilizados na indústria convencional. Neste trabalho, objetivou-se a obtenção e caracterização das ligas de Zn-Mn eletrodepositadas sobre eletrodos de platina e cobre metálico a partir de soluções a base de sais de sulfato dos metais em questão. Estudou-se a liga de Zn-Mn com utilização de voltametria cíclica e linear, como também de cronoamperometria, onde nesta etapa todas as amostras foram obtidas em banho sem agitação, à temperatura ambiente, 25°C, em diferentes densidades de corrente. Analisou-se também a estrutura física e morfológica das ligas obtidas com uso de técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), variando-se parâmetros como: densidade de corrente aplicada, pH da solução eletrolítica, temperatura de deposição e concentração dos reagentes presentes no eletrólito. Para análise da estrutura química das espécies formadas na liga em questão, utilizou-se a técnica de Difração de Raios-X (DRX) nas amostras obtidas em eletrodo de cobre. A partir dos resultados obtidos por meio das análises voltamétricas, pôde-se determinar os potenciais de redução e oxidação para a liga Zn-Mn onde estes ocorreram isoladamente para o zinco e para o manganês. Para as análises de MEV e EDX observou-se que o manganês na liga apresenta-se na forma de óxido e o zinco na forma de metal isolado. Para as análises de DRX, pôde-se determinar as fases em que as espécies de Zn-Mn apresentam-se na liga, assim como também espécies de zinco e manganês isoladas. Os melhores resultados foram obtidos quando se aplicou uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} , pH 6,0, temperatura ambiente e proporção de 1:1 entre o zinco e o manganês no eletrólito.

ABSTRACT

The development of alloys that are resistant to corrosion and good wear resistance led to several studies on the electrodeposition field. With the intention of carry out alloys with good mechanic properties, associated to a high corrosion resistance, Zn-Mn alloys have been frequently studied in the last years, once they offer better anticorrosive characteristics when compared to metallic zinc films, usually used in the conventional industry. This work aimed obtain and characterize Zn-Mn alloy electrodeposited on platinum electrode and metallic cooper from solutions composed by sulfate salts from the metals previously mentioned. Zn-Mn alloys were studied by using of cyclic and linear voltammetry, and also chronoamperometry, in which all samples were obtained in bath without agitation, room temperature, 25° C, on different current densities. The physical and morphological structure of the alloys that have been obtained were analyzed by using technique such as scanning electronic microscopy (SEM) and X-ray dispersive energy (XDE), varying parameters such as: current density applied, pH, deposition temperature and reagents concentration in the bath. In order to analyze the chemical structure of the species formed on the alloy mentioned, a x-ray diffraction (XRD) technique was used with the samples obtained in cooper electrode. From the results obtained through voltammetric analyses, it is possible to determine the potential of reduction and oxidation of Zn-Mn alloy, which occurred separately to zinc and manganese. It was possible to observe that the manganese in the alloy appears as the oxide and the zinc as an isolated metal. Through XRD analysis, it was possible to determine the phases in which the Zn-Mn species appears in the alloy, and also isolated zinc and manganese. The best results were obtained when was applied $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density; pH 6,0; room temperature and 1:1 proportion of zinc and manganese in the electrolytic bath.

1. INTRODUÇÃO

O processo de oxidação pode ser descrito como a deterioração de um material geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliado ou não a esforços mecânicos. A deterioração representa alterações no material, tais como desgastes, variações na composição química ou modificações estruturais^[01].

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, meios de transportes aéreos, ferroviários, marítimos entre outros. A corrosão é um processo geralmente espontâneo que ocorre na superfície do metal e se não fosse o emprego de mecanismos protetores, haveria a destruição completa dos materiais metálicos^[02].

Para proteção destes materiais, são utilizadas varias técnicas para proteção anticorrosiva, onde se pode citar como principais para revestimentos metálicos: imersão a quente (galvanização a fogo), metalização, cementação, deposição em fase gasosa, redução química e eletrodeposição. Entre estas a eletrodeposição é a mais simples, com fácil controle de processo^[02].

A eletrodeposição é o processo mais comum e pode ser aplicado em vários metais, produzindo revestimentos finos e relativamente livres de poros com uma elevada proteção anticorrosiva. Economicamente é muito importante, pois o metal eletrodepositado pode ser de elevado custo, como no caso do ouro e da prata^[03].

O uso difundido do zinco fundou as bases de uma série de conjuntos de superfícies de sacrifício para substratos ferrosos. Como camada de sacrifício sob condições atmosféricas normais, o zinco promove boa proteção para subcamadas de substratos ferrosos. Contudo, mais recentemente tem sido grande o interesse na utilização de eletrodépósitos de ligas de zinco para fins similares^[04]. No final do século 20, uma larga variedade de processos de deposição de ligas de zinco com outros metais e de compósitos de zinco contendo partículas incorporadas foram desenvolvidos^[02].

O processo de eletrodeposição geralmente é realizado em solução aquosa, onde o eletrólito, ou banho eletrolítico como é mais conhecido, contém os íons dos metais que vão ser depositados associados a vários constituintes, dentre eles o meio condutor necessário para que haja o fluxo de corrente, os complexantes, que têm a

finalidade de manter o íon metálico como metal complexado na solução e, algumas vezes, os aditivos que dependendo da característica específica de cada um destes, pode aferir a estes eletrodépósitos melhor brilho, melhor nivelamento de depósito, inibição do processo paralelo de evolução de hidrogênio, dentre outros^[05].

De acordo com JIMENEZ^[021], para as ligas metálicas em geral, existe um sistema de classificação que ordena em classes distintas cada tipo de liga de acordo com o número de componentes que participam de sua formação. As mais comuns são as ligas binárias, onde nesta fazem parte dois metais base, como por exemplo: Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Fe e as ternárias, que são formadas por três metais base, por exemplo, Ni-Cr-Fe e Co-Cr-Mo, pode-se ter ainda algumas ligas mais raras conhecidas também como complexas que pode ser representada pelo sistema Ni-Cr-Fe-Mo-Cu (com a possibilidade de outros elementos adicionais) que são geralmente usadas em aplicações envolvendo ácidos sulfúrico ou fosfórico. Cada tipo de liga desta classificação possui suas características peculiares, tornando assim sua aplicação de forma específica para o tipo de trabalho que deseja se realizar.

Nos últimos anos, o interesse pela eletrodeposição da liga Zn-Mn têm aumentado devido às interessantes propriedades destes materiais, tais como: propriedades mecânicas e magnéticas, estrutura e morfologia dos depósitos e, principalmente, resistência à corrosão. Explicações mais detalhadas com relação a estas características são relatadas no estado da arte do Zn, Mn e das ligas Zn-Mn.

1.1. ESTADO DA ARTE

Inicialmente foi realizado um processo investigativo de trabalhos publicados envolvendo tanto os metais individualmente, zinco e manganês, quanto à liga Zn-Mn.

1.1.1. MANGANÊS

Estudos envolvendo eletrodeposição de manganês em solução aquosa de MnSO_4 foram realizados por PETRU et al.^[061]. Para estes estudos, dois tipos de eletrólitos foram analisados: um eletrólito sintético, contendo MnSO_4 $0,6 \text{ mol.dm}^{-3}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ e um eletrólito industrial, tendo à mesma composição que o eletrólito sintético, porém com traços de zinco. A influência de H_2SeO_3 como aditivo e

os traços do zinco na solução do eletrólito industrial foram atributos benéficos para a eficiência da densidade de corrente catódica e o consumo de energia.

A oxidação do Mn^{2+} a MnO_2 e a redução subsequente de MnO_2 em eletrodo de ouro foram investigadas em soluções de H_2SO_4 por RUGOLSK et. al.^[07]. As variáveis experimentais como a composição do eletrólito, influência de agitação e morfologia do depósito foram investigadas com a finalidade da otimização do processo de eletrodeposição do dióxido do manganês. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir primeiramente que a morfologia dos depósitos apresentou rachaduras pequenas na superfície do depósito. O processo de deposição apresentou dois processos de redução para o manganês, um em +0,45 V e outro em +0,6 V, com a utilização do eletrodo de disco rotatório (EDR) permitindo a separação destes processos de redução. A concentração do H_2SO_4 no eletrólito também influencia no processo de eletrodeposição da liga. No processo anódico a concentração ácida pouco influenciou na varredura anódica, já na varredura catódica observou-se mudanças consideráveis na posição e na intensidade dos processos de redução. O potencial negativo da redução do primeiro processo desloca-se no sentido de potenciais positivos com o aumento da concentração de H_2SO_4 . Observa-se também que a densidade de corrente diminui com o aumento da concentração do ácido, o que indica que quantidades maiores de MnO_2 se formam quando a esta é mais baixa.

O comportamento anódico dos depósitos de manganês foi avaliado por MESSAOUDI et al.^[08], onde estes, a partir de técnicas de voltametria cíclica, impedância eletroquímica, microbalança de cristal de quartzo e espectroscopia Raman estudaram as reações decorrentes da dissolução anódica do manganês. A solução eletrolítica utilizada teve como base manganês em meio de sulfato e sulfato de amônio como complexante. As reações decorrentes deste processo foram estabelecidas tendo como base os experimentos realizados e podem ser representadas em varias etapas como mostram as reações a seguir:

Em primeira instância, em potenciais próximos a -0,9 V ocorre a formação de Mn^{2+} , que pode ocorrer de duas formas: A primeira, a partir da ionização direta do Mn, ou seja:



Ou então, a partir da dissolução química do $Mn(OH)_2$, que pode ser representada da seguinte forma:



Nesta faixa de potencial há também a liberação de H₂ no meio, como pode ser representado na reação acima pela presença do 2H₃O⁺.

De acordo com o diagrama de POURBAIX^[09], este primeiro processo de formação de Mn(OH)₂, corresponde ao primeiro processo de passivação do Mn.

Em potenciais em torno de -0,5V ocorrem o segundo processo de passivação do Mn, associado à formação de Mn₃O₄. Pode ser representado a partir da reação 3:



A terceira passivação, ocorre em potenciais próximos de 0 V, onde esta reação está diretamente ligada a formação de Mn₂O₃ com base em espectros de Raman e no diagrama de POURBAIX^[09].

Esta passivação pode ser representada pela reação a seguir:



Pode ocorrer também nesta etapa a ionização direta gerando espécies Mn³⁺ dissolvidas quimicamente segundo a reação 5:



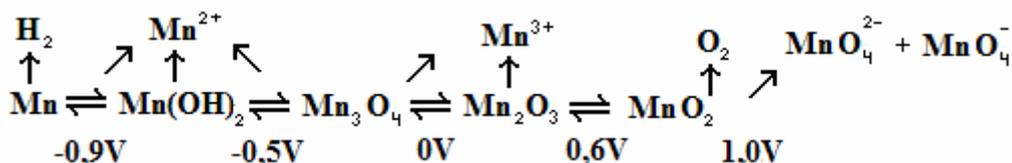
A partir de potenciais próximos de + 0,5 V, tem-se a oxidação de espécies solúveis de Mn³⁺ em espécies de Mn⁴⁺, onde estas podem ser representadas pela transformação de Mn₂O₃ · H₂O, em MnO₂ e representada pelas seguintes equações:



Segundo OWEN et al.^[10] esta conversão de Mn³⁺ para Mn⁴⁺ está relacionada à concentração ácida do meio, ou seja, quanto mais ácido o meio, maior será a incidência da formação do Mn⁴⁺, tendo em vista que a espécie Mn⁴⁺ possui um valor de pKa de 10,59, já a espécie Mn³⁺ possui valor de pKa de 0,03. Um outro parâmetro bastante favorável a formação deste produto é dado pelo elevado valor da constante de equilíbrio, que está em torno de 3 x 10⁹ a uma temperatura de 25 °C.

A partir de potenciais próximos de +1,0 V, segundo o diagrama de POURBAIX^[9], junto com a reação da evolução O₂, o manganês dissolve-se através de espécies de MnO₄⁻ e MnO₄²⁻.

O esquema abaixo sugerido por MESSAOUDI et al.^[08], mostra de forma simplificada todas as reações citadas acima.



Foram investigados por DJURFORS et al.^[11] os efeitos da densidade de corrente na espessura da camada depositada a partir da oxidação eletroquímica de filmes de manganês eletrodepositados em substrato de Si depositado e uma camada metalizada de Ti/Pt, onde a partir destes, observou-se que existe a produção de uma camada de MnO₂ altamente capacitiva e porosa. Esta capacidade (quantidade teórica de carga elétrica produzida por grama de material consumido) é de grande importância para o desenvolvimento de baterias utilizadas como fonte de alimentação de energia em muitos aparelhos eletrônicos. Foi observado que o aumento da densidade de corrente resulta em uma camada porosa mais fina e um crescimento no grau de hidratação deste filme. As densidades de corrente usadas para avaliar o efeito da capacidade foram de 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 mA.cm⁻². A capacidade eletroquímica foi medida com uso de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ em potenciais entre 0 e 0,9 V. Foram feitos vários estudos em torno das variáveis de trabalho em busca dos melhores resultados. Os melhores desempenhos foram encontrados quando se partiu de densidades de correntes mais altas. Inicialmente a combinação das variáveis resultou em um aumento significativo na capacidade real da película com aumento da espessura da camada depositada. A capacidade específica permaneceu relativamente inalterada, pois embora a capacidade para as películas depositadas mais finas seja muito menor, a massa do material poroso também foi menor, tendo por resultado um valor similar para a capacidade específica. A melhor combinação possível das variáveis para um eletrodepósito de boas propriedades capacitivas seria partir de uma densidade de corrente mais elevada e de uma película mais espessa.

A influência do tiocianato de amônio (NH₄SCN) no mecanismo de eletrodeposição do manganês a partir de uma solução ácida de cloreto foi investigada

por DÍAZ-ARISTA et al.^[12] Os resultados mostraram que na ausência de NH_4SCN , o potencial de redução de Mn^{2+} está no intervalo entre -0,9 V e -1,1 V, porém, muitas vezes esta reação torna-se mascarada por conta da reação de redução de hidrogênio, que também ocorre em valores de potencial próximos. Na presença de NH_4SCN , a formação do β - e o δ - manganês foi observada. Quando o potencial era $\leq -1,8$ V e a concentração de NH_4SCN maior que 0,3 M, a fase do β - manganês foi favorecida. De acordo com o diagrama de POURBAIX^[109], o pH foi fixado em torno de 5,0 para possibilitar a formação da espécie $\text{Mn}(\text{SCN})_4^{-2}$. Utilizou-se a técnica de microbalança de cristal de quartzo para gerar os massogramas, pois estes não são afetados pela interferência da reação da evolução do hidrogênio, mostrando claramente os processos de redução e de oxidação do manganês. Comparando os resultados, foi possível diferenciar as mudanças devido aos processos faradaicos daqueles devido aos processos não-faradaicos.

Um dos grandes problemas dos estudos da eletrodeposição do manganês e suas ligas é a questão dos potenciais de redução muito negativos do manganês, que muitas vezes são influenciados diretamente pela reação paralela de evolução de hidrogênio. Na tentativa de amenizar este problema, CHEN et al.^[13] sugeriu o uso de líquidos iônicos como solução eletrolítica, tendo em vista que solventes próticos causam uma séria evolução deste gás quando usados. Líquidos iônicos à base de ZnCl_2 podem ser os candidatos a melhores solventes para a eletrodeposição de ligas de Zn-Mn e Mn, pois permite se trabalhar em densidades de corrente mais elevadas. A partir deste trabalho, o autor tentou mostrar que é possível se obter uma solução eletrolítica estável, sem evolução de hidrogênio em valores muito negativos de potencial com o uso do líquido iônico à base de $\text{Bu}_3\text{MeN}^+\text{Tf}_2\text{N}^-$. Este líquido iônico pode oferecer um amplo limite em torno de -3,3 V vs. Fe/Fe^+ , significando que íons deste metal são reduzidos dificilmente a seu estado elementar na solução aquosa ou em líquidos iônicos comuns, por conta da interferência da decomposição do solvente. Observou-se também que o potencial aplicado não alterou significativamente os índices do manganês no depósito, independente da composição da solução usada. Foi também investigada a relação dos potenciais aplicados no processo de eletrodeposição em função dos índices do manganês nas ligas de Zn-Mn. Com estes estudos pode-se concluir que os índices elevados do manganês nas ligas Zn-Mn (acima de 25%) não oferecem melhoria na qualidade de resistência à corrosão para o substrato, tornando-se até mesmo inferior aos revestimentos de zinco puro.

Um outro tipo de revestimento anticorrosivo bastante estudado nos últimos anos, são os do tipo Sn-Mn, onde GONG et al.^[14] investigaram as propriedades de proteção anticorrosivas destas ligas quando depositadas em substrato de aço. O autor investigou as características dos banhos desta liga tanto com o banho sem aditivos, apenas com uso de um complexante de sulfato de amônio, como também na presença de aditivos como citrato de sódio, tartarato de sódio e EDTA. Os efeitos da densidade de corrente na microestrutura e composição destas ligas também foram investigados com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Curvas de Polarização Potenciodinâmica (PPD).

A partir dos resultados de MEV e EDX, observou-se que os depósitos obtidos a 10 mA.cm^{-2} , sem uso de aditivos, apresentaram uma morfologia do tipo tetragonal de corpo centrado, onde sua composição foi composta de 97,1 % de Sn, 2,9 % de O e ausência total de Mn. Segundo o autor, a ausência de manganês nestes depósitos pode ser explicada pelo fato de que as condições do banho não possibilitaram que o manganês alcançasse seu potencial de redução de Mn^{2+} ($-1,487 \text{ V}_{\text{SCE}}$ segundo a equação de Nernst). Em 20 mA.cm^{-2} , as quantidades de oxigênio e manganês aumentaram significativamente na liga, ou seja, 30,59 % e 46,54% respectivamente. Nas densidades de corrente que correspondem ao intervalo entre 20 mA.cm^{-2} e 100 mA.cm^{-2} , os depósitos obtidos apresentaram morfologias similares, do tipo esponjosa e porosa, com presença de alguns traços de estrutura do tipo couve-flor no decorrer do depósito. O alto teor de oxigênio na liga mostra que há uma considerável quantidade de estanho e manganês depositados na forma de óxido.

Em depósitos obtidos a densidade de corrente em torno de 150 mA.cm^{-2} , obteve-se morfologia predominante do tipo couve-flor, com diminuição dos grãos proporcional ao aumento da densidade de corrente. Nestes valores de densidade de corrente, obtiveram-se teores de 55 % de manganês, 3,5 % de estanho e 41,5% de oxigênio. A partir de 400 mA.cm^{-2} , estes apresentaram um outro tipo de estrutura, do tipo fibrilar, com quantidades de manganês na liga de 93 %, 0,7 % de estanho e 6,3 de oxigênio.

Com a adição dos complexantes, observou-se que o citrato de sódio não produzia eletrodepósitos de boa qualidade para este tipo de liga, tendo em vista que o teor de oxigênio torna-se bastante alto, em torno de 50 - 60%. Os demais complexantes, além de produzirem ligas com uma reduzida taxa de oxigênio, ou seja, 20-30 %, também formam depósitos de forma mais compacta e uniforme. Vale-se ressaltar

também que o uso destes complexantes foram utilizados também para suprimir a taxa de redução de Mn^{2+} , induzindo o teor médio de manganês nestes eletrodepósitos para 60%.

Os testes de corrosão por curvas de polarização mostraram que as ligas de Sn-Mn produzidas a 50 mA.cm^{-2} , com uso de tartarato de sódio como aditivo, foram as que ofereceram os melhores resultados, pois estes obtiveram E_{corr} de $-1,054 \text{ V}_{\text{SCE}}$, enquanto a mesma produzida com EDTA apresentou E_{corr} de $-0,763 \text{ V}_{\text{SCE}}$.

1.1.2. ZINCO

STEVANOVIC et al.^[15] investigou a influência de dois eletrólitos na eletrodeposição de ligas Zn-Ni em substrato de ouro. Um com ácido bórico – citrato de sódio ($H_3BO_3 + Na_3C_6H_5O_7$) e outro com utilização de tetraetileno pentamina $HN(CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH)_2$. Para estas ligas foram variados os potenciais de deposição e densidades de corrente aplicados. Os processos de evolução do hidrogênio nas ligas Zn-Ni depositadas nos dois banhos também foram investigados. Observou-se que em tetraetilenopentamina os depósitos apresentaram potenciais de corrosão mais positivos, quando comparados aos banhos de borato-citrato ($-1,27 \text{ V}$ e $-1,37 \text{ V}$, respectivamente), indicando uma maior proteção anticorrosiva. O potencial de deposição aplicado para os dois banhos foi de $-1,3$ a $-1,5\text{V}$, evidenciando que existe em paralelo a redução de hidrogênio. Também foi observado que quando se utiliza densidades de corrente mais baixas, os depósitos de zinco em banho de ácido bórico – citrato de sódio podem apresentar até quatro fases: Zn puro e as fases η , δ e γ , enquanto que os depósitos em banho de tetraetilenopentamina existe apenas uma única fase, γ . Foi evidenciado também que as ligas produzidas com borato-citrato aumentam a eficiência da corrente catódica na medida em que se aumenta a corrente aplicada.

MIRANDA et al.^[16] estudaram a eletrodeposição de ligas de Zn-Ni em eletrólitos de sulfato. Neste estudo foram realizadas análises de curvas de polarização utilizando eletrodo de disco rotatório, estrutura e morfologia. Neste trabalho foi abordada principalmente a influência das variáveis de velocidade de rotação, temperatura e composição do eletrólito na obtenção dos eletrodepósitos de características normais e anômalas de Zn-Ni. A variação da temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$) deslocou o potencial para valores mais positivos, aumentando o conteúdo de níquel no depósito, com depósitos mais compactos e com estrutura nodular. Observou-se também

que a composição do eletrólito não teve nenhuma influência sobre o codepósito de Zn-Ni anômalo, porém exerceu influência na densidade de corrente da transição entre a codeposição normal e a codeposição anômala, onde, à medida que o percentual de níquel foi aumentado no banho (8%, 10%, 12% e 18%), esta densidade de corrente precisava alcançar valores maiores para a formação da liga do tipo anômala.

Com intuito de averiguar a influência de banhos à base de acetato na eletrodeposição de zinco, KRISHNAN et al.^[17] investigaram o efeito da variação de alguns parâmetros utilizados para a obtenção dos revestimentos de zinco; dentre estas variáveis, a primeira a ser investigada foi a influência do acetato de zinco. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que o acetato do zinco em uma concentração de 125 a 175 mol.dm⁻³ na solução é benéfico em função do grau de condutância elevado, com o pH da solução sendo estabilizado com a adição de ácido bórico. Um outro parâmetro a ser analisado neste estudo é a influência da variação da densidade de corrente aplicada, onde se observou que os depósitos produzidos em baixas densidades de corrente (próximo a 0,5 A.dm⁻²) apresentam elevada eficiência de corrente catódica, em torno de 95,5%; porém, um baixo índice de microdureza, em torno de 37 Kg.mm⁻², quando esta densidade de corrente é aumentada para 3,0 A.dm⁻², este valor de microdureza aumentou para 57 Kg.mm⁻², mesmo a eficiência de corrente catódica tendo decrescido um pouco para valores em torno de 93,6%.

Foi investigada por YE et al.^[18] a caracterização e adesão de eletrodepósitos de zinco em substrato de aço. A densidade de corrente analisada foi de 50 A.dm⁻², em eletrólito à base ZnSO₄ e H₂SO₄. As estruturas obtidas foram analisadas com uso de MEV e difração de Raios-X. Suas forças da adesão foram determinadas quantitativamente usando um mecanismo de teste de fratura, que se refere à habilidade de um material resistir à propagação de uma rachadura. A partir dos experimentos realizados foi determinado que um eficiente polimento mecânico antes da deposição na superfície do eletrodo é crucial para a melhoria da força da adesão. Foi analisado também que a aspereza do substrato a ser depositado não interfere na espessura do depósito, porém influencia diretamente no grau de aspereza do revestimento formado, quando o que se deseja na realidade são revestimentos mais compactos e menos ásperos.

A princípio, LEHMBERG et al.^[19] estudaram o comportamento da eletrodeposição de Zn-Ni em substratos de ferro e cobre. Os eletrodepósitos obtidos possuíam espessura em torno de 0,05 μm, utilizando uma densidade de corrente catódica de 10 e 60 mA.cm⁻². A estrutura e composição dos eletrodepósitos foram

analisadas com auxílio das técnicas de espectroscopia de difração óptica e difração de raios-X. Com os resultados obtidos, foi possível concluir que os depósitos de Zn-Ni em substrato de cobre têm uma composição relativamente uniforme, já os depósitos da liga do Zn-Ni em substrato de ferro são relativamente ricos em níquel (aproximadamente 60%). Este efeito é pronunciado com maior evidência nos depósitos onde foram utilizadas densidades de corrente mais baixas. O que foi observado também neste estudo é que a princípio, existe uma preferência relativa da deposição do íon Ni^{2+} em substratos de ferro em relação ao zinco. Porém, esta situação é invertida à medida que ocorre o aumento da espessura do eletrodepósito.

A composição das fases das ligas Zn-Ni eletrodepositadas sob circunstâncias potenciodinâmicas e galvanostáticas foram investigadas por PETRAUSKAS et al.^[20] Foi utilizado nos estudos além de um eletrodepósito de níquel puro, também foi analisado uma solução de níquel de alto brilho, com eletrólito a base de sacarina, e uma terceira solução de acetato-cloreto com relação $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ de 1:12 em temperatura de banho de 50° C, onde a partir dos resultados obtidos por medidas de voltametria cíclica, pode-se verificar a presença de duas fases: a liga Zn-Ni em fase β com excesso de níquel e a liga com fase α . Foi observado também que a quantidade de níquel na liga aumenta em até 87,7 % em 50° C, com mudanças significativas em função da temperatura da solução eletrolítica. As respostas obtidas potenciodynamicamente a 20° C indicaram que as ligas oxidaram-se completamente em $E < 0.0\text{V}$. Já em condições galvanostáticas a 50 °C mostrou que uma parcela da liga do Zn-Ni oxidou-se em $E < 0,0\text{V}$ (-0,25V) e outra parcela em $E > 0,0\text{V}$ (+ 0,5 V), sendo que esta segunda oxidação de Zn-Ni não coincidiu com o processo anódico da oxidação do níquel puro, mas foi próximo da oxidação do níquel brilhante.

A influência de surfactantes em eletrodeposição de zinco foi estudada por GOMES et al.^[21] onde a partir deste foi analisada a influência dos surfactantes brometo de cetil trimetil amônio (CTABr), dodecil sulfato de sódio (SDS), octil-fenoxipolietoxietanol (Triton X-100[®]). Neste estudo foram investigadas as características voltamétricas, estruturais e morfológicas dos depósitos. A caracterização das amostras foi feita com uso de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os dados experimentais mostram que a presença dos surfactantes afeta diretamente no processo de deposição do zinco. Os eletrodepósitos são compostos principalmente por zinco, com variação na textura, forma de arranjo cristalino e tamanho (20 a 40 nm). Com os resultados obtidos concluiu-se que os depósitos de zinco preparados na presença do

SDS são mais cristalinos e com tamanho de grão mais elevado que os obtidos na presença de CTABr e de Triton X-100[®]. Estes fatos podem ser justificados pelo aumento no potencial final de deposição. Os resultados de difração de Raios-X mostram que os depósitos preparados na ausência do surfactantes e na presença do SDS contêm ZnSO₄ e Zn₄SO₄(OH)₆ como produtos de oxidação. ZnO também foi detectado nos depósitos obtidos na presença de CTABr e de Triton X-100[®].

Com objetivo de apresentar um novo banho galvânico alcalino, livre de cianeto e de baixo custo operacional, SILVA et al.^[22] trabalharam na formulação deste banho, onde foram definidas as concentrações dos componentes, tomando-se por base as formulações dos banhos convencionais livres de cianetos. Também foi incluso nesta formulação o carbonato de sódio com a previsão de que a adição de Na₂CO₃ forneceria benefícios relativos à qualidade dos revestimentos e ao custo de sua obtenção. Isto ocorre devido à formação contínua de carbonato de sódio por reação entre o hidróxido e o dióxido de carbono atmosférico dissolvido no banho. A otimização dos parâmetros operacionais do banho formulado foi feita por meio de ensaios em célula de Hull e de ensaios voltamétricos. A avaliação do revestimento obtido a partir do banho formulado consistiu de análise visual, caracterizando a aparência dos depósitos, a cobertura do revestimento ao longo do painel, as regiões de brilho e a influência da corrente aplicada. A caracterização morfológica dos revestimentos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir dos resultados obtidos com a caracterização dos referidos banhos, diagnosticou-se que o banho alcalino livre de cianeto foi eficiente para a obtenção de revestimentos de zinco, tendo como vantagens operacionais a ausência de complexantes orgânicos na formulação e uma boa eficiência catódica, com densidade de corrente entre 100 e 350 A.m⁻². Isto porque elevadas densidades de corrente promovem altas taxas de evolução gasosa, conduzindo à formação de depósitos defeituosos e com espessura elevada. Em densidades de corrente menores, o desprendimento gasoso é menor, favorecendo a formação de depósitos mais homogêneos ou menos defeituosos. Em termos comparativos, o custo do banho proposto é semelhante ao do banho cianídrico, sendo um pouco mais dispendioso que este, porém, se torna bem mais vantajoso quando comparado com o banho sem cianeto comercial.

Para os processos de eletrodeposição de zinco e suas ligas, outro parâmetro que pode ser investigado é a adição de aditivos aos banhos, que proporcionam um maior brilho e nivelamento de depósito, inibição do processo paralelo de evolução de hidrogênio, dentre outros. Com base nisto, SHANMUGASIGAMANI et al.^[23]

sugeriram uma nova formulação de aditivo para banhos alcalinos do zinco sem cianeto. Nesta investigação, vários aditivos foram testados com finalidade de se conseguir depósitos brilhantes de boa qualidade, onde a partir dos resultados obtidos, pode-se observar que a taxa de formação de Zn(OH)_2^- , resultante de uma das etapas do processo de deposição de zinco deve ser diminuída, tendo em vista que a sua presença no eletrodepósito interfere na qualidade dos mesmos. Este controle pode ser conseguido com utilização de aditivos orgânicos. Entre os aditivos testados, o álcool polivinílico provou ser o melhor, em função da polaridade da ligação do carbono-oxigênio, pois as moléculas de álcool polivinílico retêm os ânions do Zn(OH)_2^- , controlando assim a velocidade de formação deste hidróxido, pois a formação deste, presume-se ser muito mais lenta do que sem a presença do álcool polivinílico, devido a energia necessária para quebrar complexo formado. Uma deposição uniforme foi apresentada na espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF). Por MEV, observou-se uma estrutura finamente granulada.

Com objetivo de se encontrar novos parâmetros eletroquímicos para a deposição de algumas ligas com base de zinco e estudar a resistência à corrosão destes revestimentos em meios de cloreto e sulfato, LIMA-NETO et al.^[24] investigaram por meio de MEV e EDX, eletrodepósitos das ligas de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co obtidos galvanostaticamente para análises de quantificação e morfologia e testes de corrosão por curvas de polarização potenciodinâmica e monitoramento de potencial de circuito aberto.

A partir dos resultados de MEV, diagnosticou-se que os revestimentos de Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co apresentaram morfologias diferentes, sendo que a camada de Zn-Ni apresentou grãos hexagonais em uma superfície bem descontínua e com rachaduras, os de Zn-Fe cristais de face hexagonal em uma camada compacta e os de Zn-Co com glóbulos esféricos também suportados em uma superfície compacta. As análises químicas por EDX mostraram um aumento nos teores de Ni e Co com o acréscimo da densidade de corrente, denotando uma codeposição anômala, já o aumento de ferro ocorre com o decréscimo da densidade de corrente.

As curvas de polarização mostraram que as diferentes ligas de zinco estudadas apresentam potenciais de corrosão mais positivos que o zinco puro e apresentam menor densidade de corrente anódica, indicando uma maior resistência a corrosão destas camadas.

1.1.3. LIGA Zn-Mn

BOZZINI et al.^[25] investigou a presença de tiocarbamida (H_2NCSNH_2) em concentrações de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ até $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ na eletrodeposição de ligas Zn-Mn em banhos à base de sulfato-citrato. O comportamento da corrosão das ligas Zn-Mn foram medidas de NaCl 3%. Com os resultados obtidos foi observado que a adição de tiocarbamida rendeu altos teores de manganês na liga (70 a 80%). A exposição ao ar causa a formação de óxidos mistos de zinco e de manganês, com nenhuma incorporação de carbono ou de enxofre sendo detectada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X. O uso deste aditivo diminui ligeiramente a eficiência de corrente em densidades de corrente típicas para esta eletrodeposição. O uso da tiocarbamida na eletrodeposição das ligas de Zn-Mn provoca a formação de uma estrutura nanocristalina de fase ϵ nos depósitos obtidos, relacionada à melhoria nas propriedades mecânicas destes depósitos. Os efeitos da evolução de hidrogênio também foram investigados e concluiu-se que os danos causados por este hidrogênio são menores que os danos causados quando se utiliza outros aditivos, como, por exemplo, os que contêm selênio.

A eletrodeposição de ligas de Zn-Mn obtida a partir das técnicas de pulso foi avaliada por MULLER et al.^[26] Segundo os autores, as técnicas de pulso teoricamente oferecem as melhores condições para obtenção de revestimentos de alta qualidade, pois propicia densidades de corrente instantaneamente elevadas. Além disto, as técnicas de pulso podem melhorar propriedades físicas dos revestimentos tais como a porosidade, ductilidade e dureza. As aplicações de corrente de pulso analisadas foram: corrente de pulso normal, corrente de pulso reversa e corrente de pulso sobreposta. As ligas Zn-Mn foram obtidas a partir de um eletrólito previamente desenvolvido a base de citrato/EDTA. Com este eletrólito foi possível se obter ligas de 0 a 95% de manganês em valores baixos de densidades de corrente (de 2 até 50.0 mA.cm^{-2}). Entretanto, as ligas com um índice elevado do manganês mostraram pouca uniformidade (espessura e composição) e não formaram uma estrutura cristalina compacta. A partir dos resultados obtidos com uso de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, pode-se concluir que a principal diferença observada entre as ligas de Zn-Mn obtidas com corrente contínua e aquelas obtidas com as técnicas de pulso está nos tamanhos de grão: em todos os casos as ligas produzidas por corrente de pulso formam grãos

menores que aquelas observadas com corrente contínua. A estrutura das ligas está relacionada claramente à sua composição: ligas com teor de manganês superior a 40% consistem em uma mistura das fases ϵ -Zn-Mn e γ -Mn; quando em porcentagens mais baixas, os difratogramas mostram somente a presença da fase ϵ -Zn-Mn.

A eletrodeposição de ligas de Zn-Mn vem sendo bastante investigada nos últimos anos com objetivos de melhorar as propriedades anticorrosivas das ligas à base de zinco, que são os principais tipos revestimentos utilizados com esta finalidade na indústria. Partindo deste ponto, BOSHKOV^[27] estudou a eletrodeposição galvânica de ligas Zn-Mn, suas habilidades de proteção anticorrosiva e comportamento de corrosão. A partir deste estudo, analisou-se a composição das fases da liga com diferentes percentuais de manganês (6% e 11%). A composição da solução eletrolítica consistia em sais de sulfato, ácido bórico e aditivos industriais. Para a determinação dos produtos de corrosão das camadas eletrodepositadas foram utilizadas técnicas de difração de raios-X e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Os resultados obtidos foram comparados com os revestimentos de zinco puro. Nas ligas Zn-Mn, quando testes de corrosão são realizados em meio de NaCl 5%, o composto $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (ZHC) é observado, o que provavelmente torna a liga com maior resistência à corrosão, devido à sua baixa solubilidade, assegurando uma maior proteção. O ZHC também é identificado no zinco puro; a diferença é que este surge mais lentamente quando comparado ao Zn-Mn e também a outras ligas de zinco. Os testes de XPS e difração de raios-X indicaram que a presença de ZHC se encontra em maiores proporções nas ligas com 11% de manganês. BOSHKOV e al.^[28], em outro trabalho de revisão, investigou a formação do produto de corrosão de ligas de Zn-Mn em meio de Na_2SO_4 1N, onde a partir destes observou-se agora a formação do $Zn_4(OH)_6SO_4.H_2O$ (ZHS). Foi verificado que o mecanismo de formação deste composto se dá provavelmente de forma similar àqueles de ZHC, ou seja: dissolução do manganês, aumento do valor de pH e surgimento de ZHS. Porém a qualidade da proteção pode não ser a mesma, devido ao fato do ZHS possuir várias fases de hidratação. De acordo com os resultados analisados, a maior proteção anticorrosiva foi encontrada para o sistema Zn-Mn com 11% de manganês. Estudos de estrutura e morfologia da liga indicaram que existe a tendência de formação de fases intermetálicas, com uma distribuição mais uniforme dos produtos da corrosão.

SYLLA et al.^[30] investigaram a influência de aditivos na eletrodeposição de ligas de Zn-Mn em meio ácido contendo cloreto e básico contendo pirofosfato. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o uso de aditivo para o banho alcalino inibe

a deposição do zinco e do manganês, tornando necessário o deslocamento do potencial de deposição para valores mais negativos em finalidade de incorporar o manganês. Além disso, este aditivo promove a evolução do hidrogênio. O aditivo usado com o banho ácido inibe significativamente somente a deposição do zinco, aumentando o teor de manganês no depósito, que variou entre 12 e 22%. Este aditivo no banho ácido induz também uma mudança drástica da morfologia, conduzindo a uma morfologia do tipo piramidal, em vez do tipo couve que foi a morfologia observada sem aditivo. O uso de aditivo modifica a redução do Zn^{2+} . Sem aditivo, esta reação é marcada por um pequeno processo em torno de -1,45 V vs. ECS. Já a redução da água é pouco afetada, com ou sem o aditivo, começando a ser ativa em aproximadamente +1,75 V vs. ECS.

MUNZ et al.^[31] investigaram a proteção anticorrosiva dos depósitos de Zn-Mn obtidos a partir de uma técnica bastante utilizada industrialmente chamada IBAD (do inglês *ion beam assisted deposition*), onde nesta técnica utiliza-se de um bombardeamento de íons no processo de deposição. Durante a investigação, analisou-se o comportamento da corrosão das ligas a partir de teste padrão de câmara pulverizadora de sal, onde as amostras de Zn-Mn com uso de IBAD são comparadas com um padrão industrial de zinco de 8 μm de espessura revestida galvanicamente. Realizou-se também uma comparação entre os revestimentos de zinco puro e as ligas Zn-Mn em diferentes concentrações quanto ao aparecimento dos primeiros traços de corrosão vermelha.

Para os testes de caracterização e análise da espessura dos depósitos, utilizou também de técnicas com MEV e EDX.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o zinco puro galvanizado com utilização do IBAD, produzido a uma corrente de $0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obteve uma camada de 4 μm de espessura e resistiu a um tempo de 44 horas até o aparecimento dos primeiros traços de corrosão vermelha, o zinco puro produzido a $0,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obteve uma espessura de camada de 8 μm e obteve uma resistência a corrosão vermelha de 50 horas. As ligas de Zn-Mn produzidas com $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, com uso também da técnica de IBAD, com concentrações 75% de Mn e 25% de Zn no eletrólito, obteve-se uma espessura de camada de 5 μm e uma resistência à corrosão vermelha de 48 horas. As ligas de Zn-Mn com teores de Zn igual a 50% e Mn igual a 50%, e uma terceira liga com percentuais de 75% de Zn e 25% de Mn produzidos com uso de IBAD, a uma corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtiveram ambas uma espessura de camada de 5 μm , e uma resistência à corrosão vermelha de 57 e 110 horas, respectivamente. Com estes

resultados pode-se concluir então que os revestimentos de Zn-Mn de 4-6 μm de espessura obtiveram no teste do pulverizador de sal uma boa melhora em relação ao padrão industrial (depósitos 8 μm de zinco). Nos testes de EDX foram encontrados vários produtos de corrosão, dentre estes, a presença do $\text{Zn}(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que já foi relatado neste estado da arte nos estudos de BOSHKOV^[27], onde provavelmente a presença deste composto aferiu uma melhor qualidade anticorrosiva para estes eletrodepósitos de Zn-Mn.

Outra variação da ligas de Zn-Mn bastante estudada, são as do tipo ZnMnO_2 , bastante aplicadas na fabricação de baterias alcalinas para utilização em aparelhos eletrônicos, onde se sabe que o descarte indevido destas podem gerar muito danos ao meio ambiente.

Seguindo esta perspectiva, PILLA^[32] investigou metodologias para a recuperação do manganês de baterias domésticas, com a finalidade de desenvolver um processo que permita a reciclagem dos componentes principais, Zn e MnO_2 . O estágio inicial do processo consiste no ataque das baterias com H_2SO_4 , a fim de se obter a maior quantidade dos elementos atuais. A solução obtida resultante contém o zinco e o manganês como os componentes principais, e uma série das impurezas, variando estes de acordo com o tipo da bateria. Este tipo de reciclagem utiliza como metodologia principal o processo de eletrodeposição.

A deposição de MnO_2 sobre o eletrodo de carbono vítreo das soluções do sulfato contendo íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} é investigada pela voltametria cíclica e pela voltametria de varredura linear. Um sistema de eletrodo de disco rotatório também é utilizado para investigação do transporte de massa por difusão.

A partir dos resultados analisados, o efeito mais importante no ponto vista prático, é que uma diminuição da eficiência de produção do óxido pode ser prevista devido às reações paralelas de redução dos íons de Fe^{2+} presentes na forma de impurezas. Com os estudos voltamétricos, pode-se concluir que a concentração do íon Fe^{2+} em baixas quantidades, inibe levemente a deposição do MnO_2 . A partir do momento em que a concentração de Fe^{2+} é aumentada, esta deposição de MnO_2 diminui mais ainda, mais só se torna realmente significativa quando o banho é submetido à agitação por eletrodo de disco rotatório onde a deposição de MnO_2 pode ser inibida completamente mesmo com concentração baixa de Fe^{2+} se houver forte convecção.

1.2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Visando uma melhor compreensão dos resultados obtidos no presente estudo, será realizada a seguir uma breve abordagem sobre as técnicas eletroquímicas utilizadas.

1.2.1. VOLTAMETRIA

A voltametria inclui métodos eletroanalíticos onde se estuda a relação entre a corrente e o potencial durante a eletrólise de uma espécie química de interesse. Para a obtenção das medidas de corrente, utiliza-se de um potenciostato de três eletrodos: Trabalho, Referência e Auxiliar. Durante o funcionamento do potenciostato, o potencial do eletrodo de referência permanece estável, enquanto a corrente em função do tempo é medida entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, sendo este último geralmente um eletrodo de platina.^[01,05]

O eletrólito de suporte é uma solução inerte ao domínio de eletroatividade, sendo que geralmente a sua concentração é elevada em relação à concentração dos íons metálicos e tem por finalidade minimizar a corrente de migração. O potencial e a corrente são registrados simultaneamente e a curva obtida é chamada de voltamograma. Com relação aos eletrodos de trabalho, existem diferentes tipos, variando desde o material empregado na sua construção, até sua morfologia e dimensões^[33].

Entre os eletrodos de trabalho sólidos, o eletrodo mais comumente utilizado é a platina, pois esta permite avaliar espécies eletroativas que sofrem redução ou oxidação na região anódica. Outro eletrodo sólido que atua na região anódica é o de ouro, que pode ser utilizado em intervalos de potencial de +1,5 V a -0,8 V vs. SCE. Têm-se também os eletrodos de carbono vítreo, que permitem a determinação de espécies eletroativas do domínio de eletroatividade de +1,5 V a -1,1 V vs. SCE.^[05]

1.2.2. TIPOS DE VOLTAMETRIA

➤ Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é, provavelmente, uma das técnicas eletroanalíticas mais versáteis para o estudo de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas sobre eletrodos, fornecendo informações tanto quantitativas quanto qualitativas sobre o sistema. Esta versatilidade, combinada com a facilidade de realização de medidas, tem como resultado um extensivo uso da voltametria cíclica nos campos da Eletroquímica, Química Inorgânica e Bioquímica.^[03] O voltamograma resultante é análogo a um espectro convencional, que fornece informações de uma determinada espécie como função de uma varredura de potencial.

Esta técnica consiste em submeter o eletrodo de trabalho a um potencial de forma de onda triangular. O voltamograma cíclico é obtido por meio da medida de corrente neste eletrodo durante a varredura de potencial. A corrente pode ser considerada o sinal de resposta à aplicação deste potencial. Após aplicar uma rampa de potencial linear entre os tempos t_0 e t_1 , a rampa é invertida para trazer o potencial ao seu valor no tempo t_2 . Os potenciais nos quais ocorre a reversão são chamados de potencial de inversão, como mostra a Figura 1. O intervalo de potenciais de inversão escolhidos para um dado experimento é aquele no qual ocorre a oxidação ou a redução controlada por difusão de um ou mais analitos.^[03]

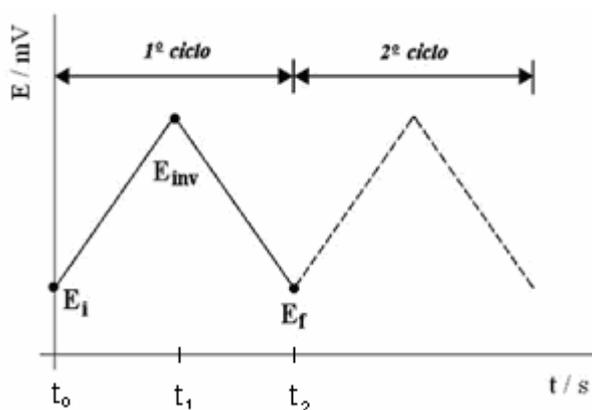


Figura 1: Rampa de potencial para experimentos de voltametria cíclica.

Em um voltamograma cíclico típico, os principais parâmetros de interesse medidos são os valores de potenciais de pico anódico e pico catódico, E_{pa} e E_{pc} respectivamente, as correntes de pico, I_{pa} e I_{pc} e a diferença entre os potenciais de pico $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. Um exemplo de voltamograma cíclico para espécies redox em solução, que apresentam comportamento controlado por difusão, está apresentado na Figura 2^[33].

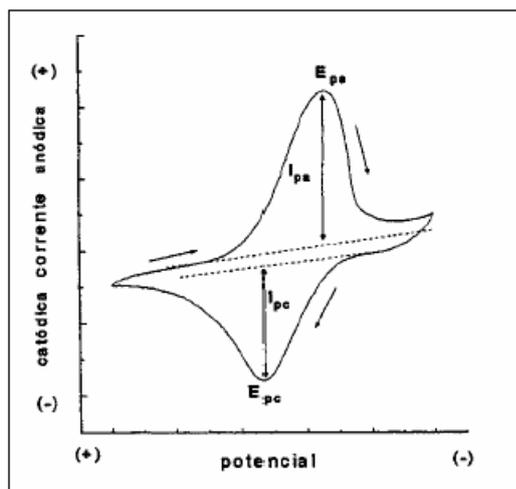


Figura 2: Voltamograma típico de espécies redox em solução e os principais parâmetros obtidos.

Primeiramente, na voltametria cíclica, a varredura inicia-se a partir de um potencial pré-estabelecido, este potencial vai iniciar-se em um potencial mais positivo e vai decaindo até um valor de potencial mais negativo. Quando este potencial alcançar certo valor potencial, irá ocorrer o processo de redução do material em estudo, onde este passará da sua forma iônica para a forma metálica e se eletrodepositará na superfície do eletrodo. Quando este valor de potencial alcançar o potencial de inversão, o sentido da varredura será invertido. Observa-se então que quando o potencial torna-se positivo o suficiente para que ocorra a oxidação da espécie em solução, há um aumento da corrente anódica (I_{pa}) até atingir um máximo. Como a concentração da espécie reduzida na interface eletrodo-solução nesta etapa torna-se muito pequena, observa-se um decréscimo significativo da corrente após ter sido atingido o máximo, pois o passo determinante vem a ser agora a difusão da espécie eletroativa ao eletrodo. Frequentemente, há uma pequena diferença entre o primeiro ciclo e as varreduras sucessivas, entretanto, as mudanças que aparecem nos ciclos repetitivos são chaves importantes para informações sobre os mecanismos de reação.^[33]

A voltametria cíclica é regida pela equação de Randles-Sevick:^[33]

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_\alpha)^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad 8$$

onde i_p é a corrente de pico em A; n é o número de elétrons envolvido no experimento; α é o fator de simetria; A é a área do eletrodo em cm^2 ; D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; n_α é o número de elétrons transferidos na etapa determinante da reação, c é a concentração em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ e v é a velocidade de varredura em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Esta equação mostra a dependência da corrente obtida tanto com a raiz quadrada da velocidade de varredura como com a concentração da solução eletrolítica. Quando a resposta desta dependência é uma reta, pode-se tomar como conclusão que o processo de transporte de massa se dá, predominantemente, por difusão.^[33]

➤ Voltametria de Varredura Linear

Na voltametria de varredura linear, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, assim como na voltametria cíclica. Entretanto, o potencial varia somente em um sentido, que pode ser negativo ou positivo. Em ambos os casos, a velocidade de varredura é mantida constante. A varredura do potencial inicia-se em um valor E_1 e finaliza em um valor potencial E_2 , como é mostrado na Figura 3. Esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), no entanto, não é um técnica muito sensível, porém mais sensível que a voltametria cíclica^[03].

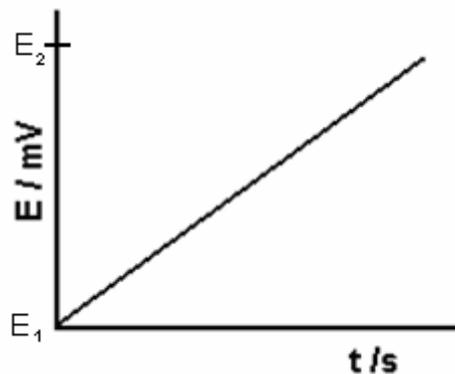


Figura 3: Rampa de programação de potencial para a voltametria de varredura linear.

1.2.3 CRONOAMPEROMETRIA

A cronoamperometria consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho um salto de potencial, isto é, deslocar quase que instantaneamente o potencial de um valor onde não ocorre a reação de eletrodo, para outro onde ocorre reação em razoável extensão. A resposta do sistema será uma variação da corrente com o tempo, como mostra a Figura 4:

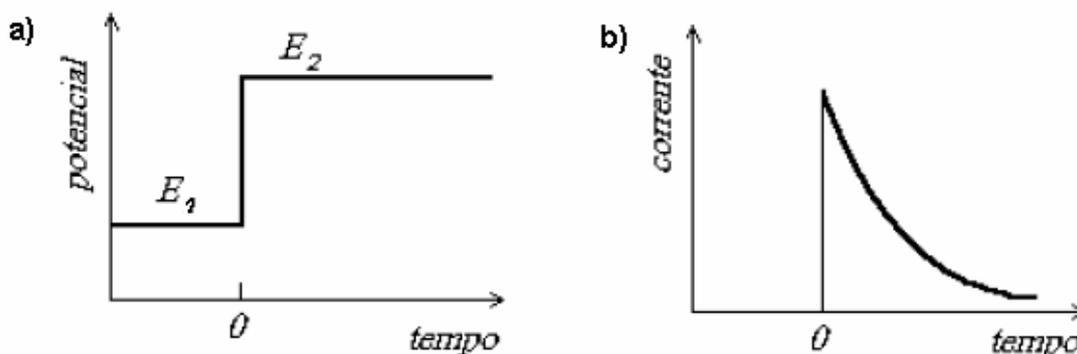


Figura 4: a) Salto de potencial de uma região (E_1) sem processo faradaico a outra região (E_2) onde a velocidade de reação é limitada pela difusão e b) resposta de corrente em função do tempo.

Em sistemas onde a espécie eletroativa encontra-se adsorvida sobre a superfície do eletrodo, como no caso dos eletrodos quimicamente modificados, quando aplicado um potencial fixo, ocorre a redução ou oxidação total do mediador, a corrente então se estabiliza a um valor constante (ou próximo de zero). Se a corrente observada apresentar uma correlação linear com a concentração do substrato, tal eletrodo pode ser utilizado como sensor amperométrico.^[05] A equação fundamental da cronoamperometria é dada pela equação de Cottrel^[33]

$$i_d = \frac{nFAcD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad 9$$

para um controle de difusão linear de corrente em um eletrodo estacionário, onde i_L é a corrente linear difusional, t constitui o tempo de medida em segundos, n o número de elétrons envolvidos no processo, F a constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), A é a área do eletrodo em cm^2 , D o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ e c é a concentração das espécies em mol.cm^{-3} .

1.3. TÉCNICAS NÃO ELETROQUÍMICAS EMPREGADAS NO ESTUDO DE SUPERFÍCIE

Algumas técnicas não eletroquímicas como: Microscopia Eletrônica de Varredura, Energia Dispersiva de Raios-X e Espectroscopia de Emissão Atômica, foram utilizadas durante a investigação da morfologia e quantificação das ligas de Zn-Mn. Nos tópicos seguintes serão fundamentadas cada uma destas técnicas para fins de melhor entendimento e interpretação dos resultados obtidos por parte das mesmas.

1.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. É uma técnica bastante utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a geologia, metalurgia, química de materiais, bioquímica, etc^[34]. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações com detalhes, com aumentos de até 300.000 vezes das amostras analisadas, pois utiliza elétrons que têm comportamento dual onda/partícula. O comprimento de onda associado ao movimento de um elétron pode ser controlado, e fica no intervalo de 10^{-9} e 10^{-10} m, aproximadamente^[34]. Além do acréscimo na resolução, a utilização da microscopia eletrônica de varredura traz ainda algumas vantagens. As imagens obtidas são similares às que poderiam ser vistas pelo olho humano se ele fosse capaz de ver com grandes ampliações. Esse aspecto ajuda a simplificar a interpretação das imagens. Além disso, a técnica ainda fornece imagens topográficas com profundidade de foco até 300 vezes superior ao da microscopia ótica, além de imagens por contraste de massa atômica e imagens de raios-X, que indicam a localização de cada elemento na superfície^[35].

➤ Princípios de Operação

Os elétrons utilizados pela técnica são gerados convencionalmente por um filamento de tungstênio, sob um potencial típico de 10 – 30 kV. Tais elétrons, forçados a passar por uma coluna, são colimados por lentes eletromagnéticas em um feixe com diâmetro final de aproximadamente 2 nm. O feixe eletrônico ao atingir um ponto na superfície também interage com os átomos da amostra, o que resulta na emissão de

elétrons e/ou de fótons. Parte dos elétrons emitidos é coletada por detectores, cujos impulsos com maior ou menor intensidade, são visualizados com maior ou menor brilho em um tubo de raios catódicos (tela de visualização da imagem). Os impulsos de entrada no tubo são sincronizados com o sinal emitido, de modo que cada ponto que o feixe atinge na superfície tenha o seu correspondente na tela, produzindo uma imagem da superfície da amostra. Como o feixe incidente modula em x e em y , de modo a cobrir uma área retangular, o aumento que o aparelho atribui à imagem é simplesmente a relação entre a área do monitor e essa área varrida na superfície da amostra, assim, quanto menor a área varrida, maior o aumento^[35]. A Figura 5 mostra de forma esquemática os componentes do microscópio eletrônico de varredura.

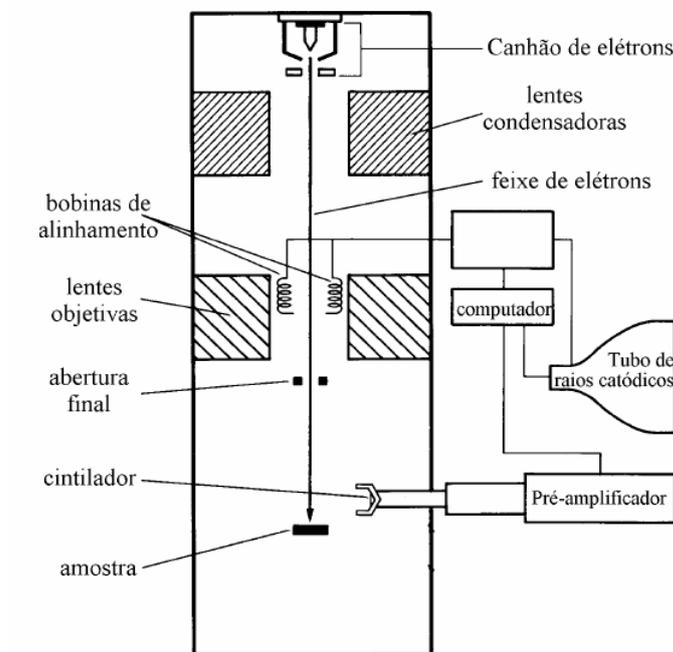


Figura 5: Corte esquemático da coluna e da câmara de amostras de um MEV^[33].

- **Detector de elétrons retroespalhados**

As imagens mais conhecidas obtidas em MEV são as imagens “topográficas”. Tais imagens são obtidas a partir de elétrons secundários (SE), que colidem com a superfície da amostra e por choques inelásticos são “refletidos”. No entanto, existem aquelas imagens geradas a partir de elétrons denominados retroespalhados (BSE). Esse tipo de imagem traz consigo informações da própria composição química superficial, que quando captadas e interpretadas pelo sistema, fornecem imagens não mais por contraste topográfico, mas sim por contraste de massa atômica. A imagem por BSE é formada por elétrons que emergem da superfície após

consecutivos espalhamentos elásticos essencialmente com o núcleo atômico^[36]. Uma informação bastante importante e que nem sempre é evidenciada através de imagens topográficas, é o posicionamento e a distribuição de elementos minerais adicionados em determinados polímeros como cargas, ou fases em mineral ou liga metálica. Como a carga mineral tem massa atômica média superior ao da matéria polimérica, à imagem obtida por BSE revela pontos claros em uma matriz escura, evidenciando a presença de aglomerados com dimensões indesejadas ou distribuições heterogêneas ou ainda simplesmente confirmando a boa qualidade do material analisado^[35].

1.3.2. ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDX (*Energia dispersiva de Raios-X*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de Raios-X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo^[37].

Os sinais utilizados na análise química por EDX são gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia (20kV ou mais e correntes da ordem de nA) com os elementos da superfície da amostra. A forma de saída dos sinais pode ser tanto um gráfico de picos de intensidade, como um mapa da distribuição de cada elemento na superfície da amostra. A medida dos fótons de Raios-X gerados envolve a sua conversão em cargas discretas em um detector específico. Como a geração dos fótons está sujeita a flutuações estatísticas, o valor medido será sempre uma média. Uma medida dessa distribuição é dada pelo valor da “largura à meia altura (LMA)” do pico de um determinado elemento, em unidades de energia. Para o sistema de EDX esse valor é da ordem de 2,5 % da energia de intensidade máxima de pico. Para o manganês, por exemplo, cuja intensidade máxima de pico ocorre em 5890 eV, a LMA fica ao redor de 147 eV. Em muitas situações, esta característica do sistema pode causar problemas de interferência de picos, ou seja, haverá a interferência de um pico de energia E, com qualquer outro que esteja no intervalo de energia compreendida entre $E \pm LMA/2$ ^[35].

1.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros^[38].

Os raios X ao atingirem um material, podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto como centro de emissão de raios X^[38].

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que os efeitos da difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

- **Princípio da Técnica**

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, como mostra a equação a seguir^[39]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 10$$

onde:

λ – Corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente

n – Número inteiro (ordem de difração);

d – Distância interplanar para o conjunto hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo, adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos ^[39].

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos(elétrons ao longo de cada plano cristalino), são características específicas e únicas de cada estrutura cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado(equivalente a impressão digital)^[40].

Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos são mantidas continuamente atualizadas pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*), com sede nos EUA. Atualmente são disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos, sendo que as mais importantes, para fins de identificação de um composto cristalino são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os vários planos (hkl) que difratam construtivamente os raios-X ^[38].

1.3.4. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA (ICP – OES)

A Espectrometria de Emissão Óptica é uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais, em níveis de concentração maiores (porcentagem) e menores (ppm), em uma ampla variedade de amostras, tais como: amostras geológicas, ambientais, água, aço e ligas, orgânicas, agricultura e alimentos.

O princípio fundamental da ICP-OES consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio ^[37].

O uso de ICP-OES produz os átomos excitados que emitem a radiação eletromagnética em comprimento de onda característico de um elemento particular. A intensidade desta emissão é indicativa da concentração do elemento dentro da amostra^[36].

Na espectroscopia de emissão por plasma, como mostra a Figura 6, uma solução da amostra é introduzida no núcleo de um plasma indutivamente acoplado do argônio em uma temperatura de aproximadamente 4000 a 8000 K. Nesta temperatura todos os elementos tornam-se excitados termicamente e emitem luz em seus comprimentos de onda característicos. Esta luz é coletada pelo espectrômetro e passa através de uma rede de difração que recolhe essa luz em seus comprimentos de ondas constituintes ^[37].

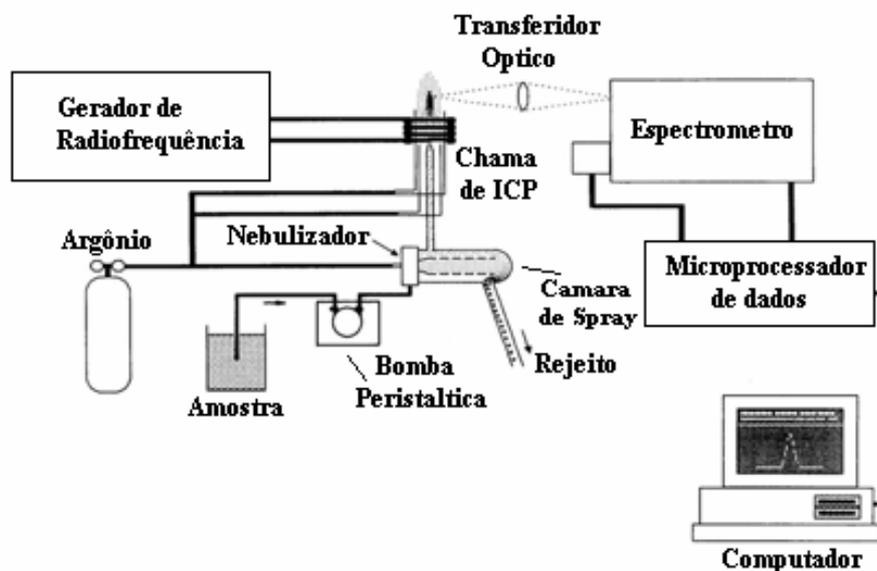


Figura 6: Esquema de funcionamento para um equipamento de ICP-OES ^[36].

Os átomos neutros, no estado de mais baixa energia existentes na chama podem absorver essa radiação, incluindo a frequência de ressonância, correspondente à transição do estado fundamental para o estado excitado de menor energia. Estes átomos excitados voltam depois ao estado fundamental, podendo emitir energia radiante com a frequência de ressonância, mas esta é transmitida em todas as direções e a fração detectada pelo espectrofotômetro não produz perturbação notável na medida da radiação não-absorvida. A radiação que passa através da chama, com o elemento a se determinar, vai em seguida a um sistema de seleção de comprimentos de onda e depois a sua intensidade é medida num detector, determinando-se qual a percentagem que foi absorvida ^[37].

As emissões resultantes destes detectores são então captados e interpretados na forma de espectros de emissão por um software específico instalado em um

computador, onde a partir deste, pode-se obter os espectros de emissão característicos para a amostra analisada ^[36].

A absorvância e a concentração estão relacionadas pela lei de Lambert-Beer ^[36],

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = A = a.b.c \quad \mathbf{11}$$

Em que: I - intensidade de luz transmitida através da amostra; I₀ - intensidade de luz incidente; A - absorvância da amostra ou densidade óptica da solução; a - absorvância molar ou coeficiente de extinção molar (10²m²mol⁻¹); b - comprimento unitário do meio absorvente (cm); c - concentração do soluto (mol.dm⁻³).

Após a obtenção dos resultados, torna-se necessário calcularem-se as curvas de calibração dos padrões, onde estas correspondem a uma representação gráfica da intensidade de corrente, ou então da tensão de saída do detector em função da concentração do analito. Em geral as curvas de calibração são lineares, porém, podem-se encontrar alguns desvios de linearidade quando se utilizam intervalos grandes de concentração. A partir do resultado destas, pode-se ter uma melhor certeza sobre o grau de confiabilidade dos resultados obtidos pelo equipamento ^[36].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Obtenção e caracterização das ligas Zn-Mn quanto as suas propriedades físico-químicas e análises dos substratos depositados.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o processo de eletrodeposição de ligas metálicas Zn-Mn por meio de técnicas eletroquímicas como voltametria e cronoamperometria, tendo como foco principal a elaboração de uma solução eletrolítica que ofereça eletrodepósitos com boas características de proteção anticorrosiva.
- Analisar a estrutura física e a morfologia da ligas obtidas por meio de técnicas como MEV, EDX, DRX e ICP-OES, variando-se parâmetros como densidade de corrente aplicada, pH da solução, temperatura de deposição e concentração dos reagentes presentes no eletrólito.
- Tentar minimizar ao máximo a reação de desprendimento de H^+ no processo de eletrodeposição das ligas Zn-Mn, tendo em vista que esta é uma das principais dificuldades encontradas na obtenção destas ligas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico será enfatizada a metodologia, os materiais e os equipamentos utilizados na obtenção e caracterização dos revestimentos de Zn-Mn.

3.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para a realização dos experimentos utilizou-se uma célula eletroquímica convencional em vidro Pyrex[®] com volume de 100 mL com tampa em Teflon[®] com quatro entradas, três para os eletrodos e uma entrada/saída para fluxo de gás nitrogênio. A Figura 7 indica uma representação esquemática da célula eletroquímica com seus respectivos eletrodos, utilizada nos testes voltamétricos e cronoamperométricos para a caracterização das ligas de Zn-Mn

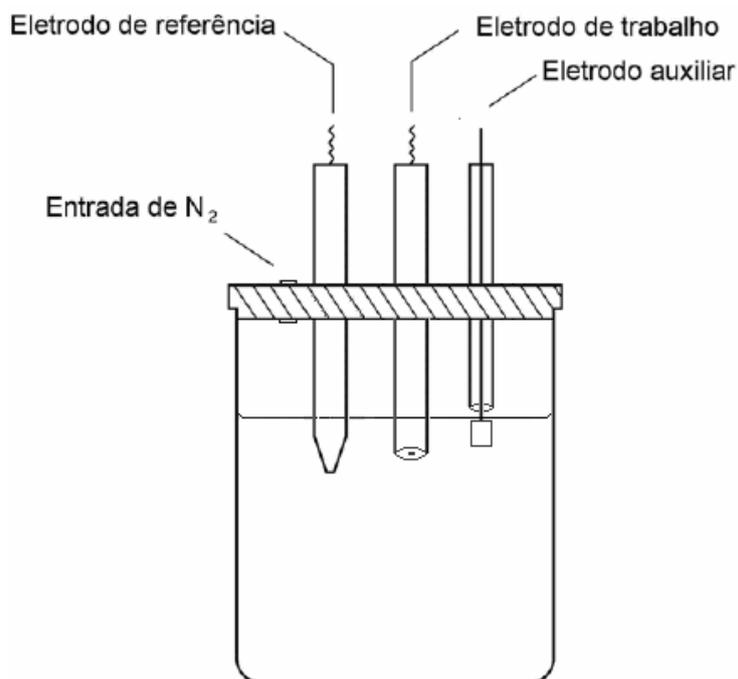


Figura 7: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas e cronoamperométricas.

Para as análises de morfologia e quantificação por meios de MEV, EDX, DRX e ICP-OES, utilizou-se o mesmo sistema de deposição, porém, sem a utilização do eletrodo de referência e a substituição do eletrodo de trabalho de platina por um eletrodo de cobre de 1 cm², isto ocorre devido ao alto custo do eletrodo de platina, tendo em vista a perda do eletrodo após algumas análises morfológicas dos eletrodepósitos.

3.2. SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Para a realização da eletrodeposição de Zn-Mn foram selecionados alguns banhos encontrados na literatura [25, 27, 30]. Esta seleção foi baseada nas propriedades físicas e químicas de seus revestimentos obtidos. A Tabela 1 apresenta os banhos estudados e suas devidas concentrações.

Tabela 1: Soluções eletrolíticas utilizadas para estudo da liga Zn-Mn e as devidas concentrações de seus componentes em mol.dm⁻³.

Solução 01 pH ≈ 6,0	Na ₂ SO ₄ 0,5	–	–
Solução 02 pH ≈ 6,2	Na ₂ SO ₄ 0,5	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,5	–
Solução 03 pH ≈ 5,2	Na ₂ SO ₄ 0,5	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O 0,5	EDTA 0,3
Solução 04 pH ≈ 1,6	Na ₂ SO ₄ 0,5	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O 0,5	C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O 0,3

A partir destas soluções foram feitos os testes dos metais individuais e da liga adicionando os mesmos aos referidos banhos, onde estes para todas as soluções apresentaram suas concentrações fixas:

- ZnSO₄.7H₂O: 0,05 mol.dm⁻³
- MnSO₄.H₂O: 0,05 mol.dm⁻³
- Liga Zn-Mn: ZnSO₄.7H₂O: 0,05 mol.dm⁻³ + MnSO₄.H₂O: 0,05 mol.dm⁻³

***Obs:** Todos os valores ajustados de acordo com suas forças iônicas.

Estes eletrólitos para eletrodeposição de Zn-Mn foram preparados a temperatura ambiente, com reagentes de grau de pureza analítica (P.A.) e água purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Inc.).

Para análises de MEV e EDX, além das referidas concentrações relacionadas acima, variou-se também as concentrações de manganês em relação ao zinco na proporção de 2:1, 5:1 e 10:1, com o objetivo de verificar a influência do acréscimo de manganês no eletrólito.

3.3. ELETRODOS

3.3.1.ELETRODO DE TRABALHO

O eletrodo de trabalho utilizado em todos os experimentos eletroquímicos foi confeccionado em platina, com uma área geométrica de, aproximadamente, 0,052 cm². Este eletrodo foi submetido a um tratamento de limpeza da superfície com lixas de Carbetto de Silício nas granulações de 600 a 1200 após cada experimento realizado.

Para as análises não eletroquímicas (MEV, EDX, DRX e ICP-OES), foram utilizados eletrodos de disco de cobre, com área geométrica de 1 cm², embutidos em resina do tipo Epóxi[®] com apenas uma das faces exposta ao eletrólito. Cada eletrodo é submetido a um pré-tratamento de polimento de superfície com lixas de carbetto de silício, logo após, realiza-se uma imersão em NaOH 10 % para retirada de qualquer traços de oleosidade adquiridos na etapa anterior, e por último, uma imersão em HCl 0,1 mol.dm⁻³ para ativação da superfície a ser depositada.

3.3.2. ELETRODO AUXILIAR E ELETRODO DE REFERÊNCIA

O eletrodo auxiliar utilizado nos estudos voltamétricos e cronoamperométricos foi uma placa de platina com uma área de, aproximadamente, 3,0 cm². O eletrodo de referência utilizado em todos os ensaios foi o de calomelano saturado em meio de KCl 1,0 mol.dm⁻³. Estes dois eletrodos foram confeccionados no próprio laboratório.

3.4. SISTEMA ELETROQUÍMICO

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato da marca Autolab, modelo PGSTAT30, conectado a um microcomputador dotado do programa GPES para aquisição dos dados.

3.5. ANÁLISES QUANTITATIVAS E MORFOLÓGICAS

Para as análises de MEV e EDX, estudou-se a morfologia e as relações quantitativas de zinco e manganês resultantes da variação de diversos parâmetros no processo de eletrodeposição das ligas de Zn-Mn, dentre estes analisou-se a variação do pH e temperatura do eletrólito durante o processo de eletrodeposição, relação entre a concentração de manganês em relação ao zinco no eletrólito e influência da variação da densidade de corrente. Todos os resultados foram obtidos em triplicatas e o equipamento utilizado para MEV foi da marca Philips, Modelo LX-30, com microanalisador de Raios-X acoplado.

Para as análises de DRX, obteve-se testes apenas em duplicatas devido a pouca disponibilidade do equipamento. Nesta etapa do processo investigativo, objetivou-se principalmente a verificação dos tipos de fases de estrutura cristalina presentes na formação das ligas de Zn-Mn, onde se investigou a partir de amostras obtidas galvanostaticamente em eletrodos de cobre de 1cm², a influência da variação da densidade de corrente, variação do pH da solução eletrolítica, variação da temperatura do eletrólito durante a deposição e a concentração dos reagentes no eletrólito.

Todas as amostras foram analisadas com utilização de um Difrátômetro para amostras policristalinas, modelo DMAXB, fabricado pela Rigaku (Japão), constituído de um gerador de raios-X com potência máxima de 2kW.

As amostras a serem analisadas no ICP-OES foram preparadas a partir de experimentos realizados com uso do potenciostato na função de eletrodeposição galvanostática à densidade de corrente de 10 mA.cm⁻². Para este experimento, usou-se dois banhos distintos, o banho de deposição com sais Zinco e Manganês e Na₂SO₄; e o banho de dissolução, que foi obtido em meio de HNO₃ a 10%, onde a partir deste foi realizada uma dissolução química com a imersão de 15 minutos dos depósitos na solução de HNO₃. A partir deste banho, foi determinado quantitativamente no ICP-OES a quantidade de cada metal que foi dissolvido. Neste experimento foram utilizadas duas células distintas para cada banho. Na célula de deposição foi adicionado um volume fixo de 25 mL para a formação dos depósitos, e na célula de dissolução, foi fixado o volume de 10 mL de amostra dissolvida para todas as medidas.

O equipamento de ICP utilizado em todas as medidas foi da marca Perkin Elmer Instruments, Modelo Optima 4300DV.

3.6. ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Zn-Mn

A voltametria cíclica foi realizada tanto para os metais individuais (Zn e Mn) quanto para a liga Zn-Mn. Nos estudos iniciais, os experimentos voltamétricos foram realizados com variação tanto da velocidade de varredura quanto do potencial de inversão. As velocidades de varredura analisadas foram de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os potenciais de inversão analisados foram entre $-0,9 \text{ V}$ e $-1,4 \text{ V}$, em função da interferência do desprendimento de hidrogênio no processo. Cada experimento foi feito em dois ciclos de varredura.

Para a voltametria linear, os metais Zn e Mn são inicialmente eletrodepositados na superfície do eletrodo formando a liga Zn-Mn e posteriormente redissolvidos na mesma solução, diferindo da voltametria cíclica apenas no fato dos dois processos ocorrerem separadamente, como forma de tentar intensificar a ocorrência dos processos de redução e de oxidação.

Para o estudo das ligas de Zn-Mn, utilizou-se também a técnica de cronoamperometria, pois a mesma oferece características mais seletivas que a voltametria cíclica. Isso se explica pelo fato da cronoamperometria trabalhar com potenciais fixos, assim a redução só ocorre em espécies que se depositam naquela faixa de potencial, diferente da voltametria cíclica, que realiza uma varredura com potencial variável, depositando todas as espécies que sofrem redução desde o potencial inicial até o potencial de inversão. Para a técnica de cronoamperometria, foram fixados tempos de deposição de 60 s, 150 s, 300 s e 600 s, com potencial inicial de $+0,0 \text{ V}$ e potencial de salto fixado em $-1,3 \text{ V}$. Depois do processo de deposição, é feita a dissolução deste depósito no mesmo meio eletrolítico a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Para esta dissolução anódica foram aplicados potenciais iniciando-se do valor que foi utilizado na redução, $-1,3 \text{ V}$ e finalizando em $+1,4 \text{ V}$, tendo em vista que a liga Zn-Mn apresenta processos de oxidação em valores situados deste $-1,3 \text{ V}$ até $+1,4 \text{ V}$.

Para os estudos de quantificação e morfologia, foram realizados depósitos do tipo galvanostáticos, variando-se diversos parâmetros como: densidade de corrente

aplicada, pH da solução eletrolítica, temperatura de deposição e relação de concentração entre manganês e zinco.

Primeiramente, fixou-se um valor teórico de espessura de camada que desejou-se obter, neste caso 15 μm , e logo após calculou-se a partir da lei de Faraday^[32] quais os tempos necessários para a obtenção desta camada em cada uma das densidades de corrente aplicadas.

O cálculo procedeu-se da seguinte forma.

Partindo da Lei de Faraday:

$$m = \frac{i \times t \times E}{F} \quad 12$$

onde m – Massa do depósito (g); i – Corrente aplicada (A); t – Tempo (s); E – Equivalente Eletroquímico ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); F – Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Como “ $d = \frac{m}{V}$ ”, então “ $m = d \times V$ ”. Substituindo “ m ” na Lei de Faraday, tem-se:

$$d \times V = \frac{i \times t \times E}{F} \rightarrow V = \frac{i \times t \times E}{F \times d} \quad 13$$

Tendo em vista que o volume de um depósito pode ser calculado como sendo $V = A \times e$, onde “ A ” é a área do depósito e “ e ” a espessura do depósito, aplica-se então na equação de Faraday para se encontrar a espessura de um dado depósito.

$$e = \frac{i \times t \times E}{F \times d \times A} \quad 14$$

Para cada densidade de corrente aplicada, encontrou-se o tempo de deposição para a espessura de 15 μm , onde obteve-se como resultado:

Tabela 2: Densidades de corrente utilizadas na investigação e seus respectivos tempos de deposição para espessura teórica de 15 μm .

DC	2,5 mA.cm ⁻²	5,0 mA.cm ⁻²	10 mA.cm ⁻²	25 mA.cm ⁻²	50 mA.cm ⁻²	100 mA.cm ⁻²
Tempo	3h : 56 min	1h : 58 min	59 min	24 min	12 min	6 min

Após as análises de MEV, EDX, DRX e ICP-OES de todas as densidades de corrente, definiu-se qual destas oferece eletrodepósitos de melhor qualidade. Partindo desta densidade de corrente é que os demais experimentos foram realizados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a caracterização das ligas de Zn-Mn, vários testes foram aplicados com objetivo de se adquirir informações suficientes para a obtenção destas ligas com boas propriedades anticorrosivas.

A princípio, vários eletrólitos sem a presença dos metais em solução, como citado no item 4.2, foram analisados por voltametria cíclica, com o intuito de se estabelecer a faixa de potencial a ser trabalhada e o comportamento dos eletrólitos no processo de eletrodeposição, onde se pode concluir a partir da Figura 8, que para os complexantes, sem a presença dos metais no eletrólito, não ocorrem processos de oxidação e redução, somente é observada a reação de redução do hidrogênio^[05,06] entre os potenciais -1,0 V a -1,5 V. Pode-se concluir então, que a participação dos complexantes no processo de eletrodeposição das ligas de Zn-Mn desempenham a função apenas de manter os íons metálicos como metal complexado na solução^[04].

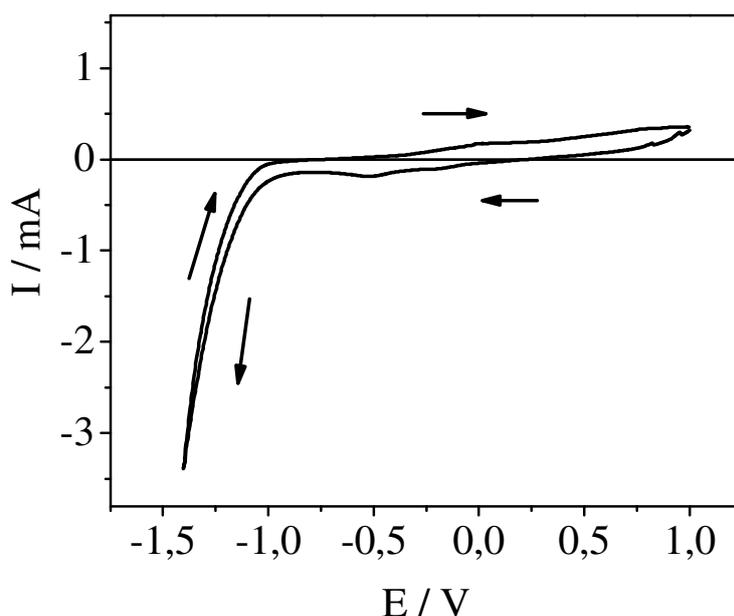


Figura 8: Voltamograma cíclico para o banho eletrolítico sem a presença dos íons metálicos em solução, apenas o eletrólito de suporte Na_2SO_4 .

Além dos eletrólitos analisados sem a presença dos metais, foi feito também um estudo dos banhos eletrolíticos com os metais zinco e manganês em solução, independentemente, para se analisar as melhores condições para obtenção de uma liga de boa qualidade. Aquele que ofereceu os melhores e mais coerentes resultados foi o Na_2SO_4 como eletrólito de suporte, pois os demais banhos apresentaram problemas

relacionados à instabilidade da solução, pH extremamente ácido, como no caso específico do banho com ácido oxálico, que possui pH em torno de 1,0, ou inibição de alguns processos de redução/oxidação, como foi o caso do citrato de sódio. Na Figura 9 estão apresentados os perfis voltamétricos obtidos para os quatro complexantes testados.

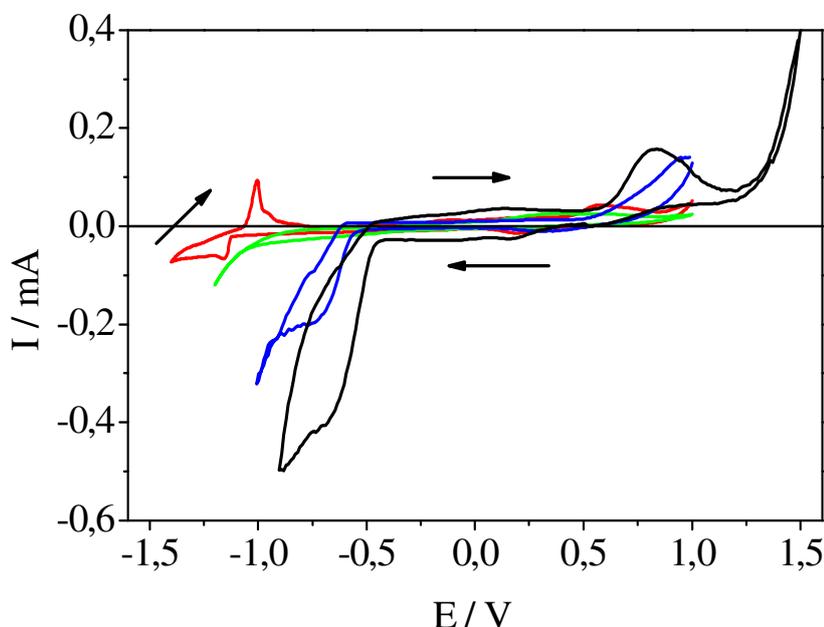


Figura 9: Voltamogramas cíclicos para os complexantes testados para a liga Zn-Mn, onde tem-se: (—)Zn-Mn + Na₂SO₄; (—)Zn-Mn + Na₂SO₄ + Na₃C₆H₅O₇; (—)Zn-Mn + Na₂SO₄ + Na₃C₆H₅O₇ + EDTA; (—)Zn-Mn + Na₂SO₄ + Na₃C₆H₅O₇ + C₂H₂O₄.

Também se pode observar a partir dos voltamogramas representados na Figura 9, que além de todos aparentemente inibirem o processo de oxidação característico do zinco, com exceção do Zn-Mn + Na₂SO₄, alguns meios eletrolíticos como o Na₂SO₄ + Na₃C₆O₅H₇ e o Na₂SO₄ + Na₃C₆H₅O₇ + EDTA provocam um acentuado deslocamento da taxa do potencial de redução do H⁺ em potenciais característicos para a eletrodeposição das ligas Zn-Mn, que é em torno de -0,9 V até -1,4V [27, 28]. Já para o Na₂SO₄ como único eletrólito de suporte, observa-se que a evolução de hidrogênio só irá ocorrer em potenciais superiores a -1,3 V, o que torna o meio complexante mais adequado para a investigação desta liga, em virtude de um dos principais problemas para obtenção de ligas Zn-Mn de boa qualidade ser a grande influência da reação de redução de hidrogênio.

Para o estudo da eletrodeposição das ligas Zn-Mn em meio de Na₂SO₄, que foi o eletrólito que ofereceu as melhores condições de trabalho para este tipo de deposição, foi realizado inicialmente um estudo de voltametria cíclica dos metais

individuais zinco e manganês e da liga Zn-Mn, a uma velocidade de varredura fixada em $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e potencial de deposição iniciando em $+1,0 \text{ V}$, chegando a um potencial final de inversão de $-1,4 \text{ V}$ e retornando ao potencial inicial de $+1,0 \text{ V}$, onde os resultados obtidos são representados a partir da Figura 10.

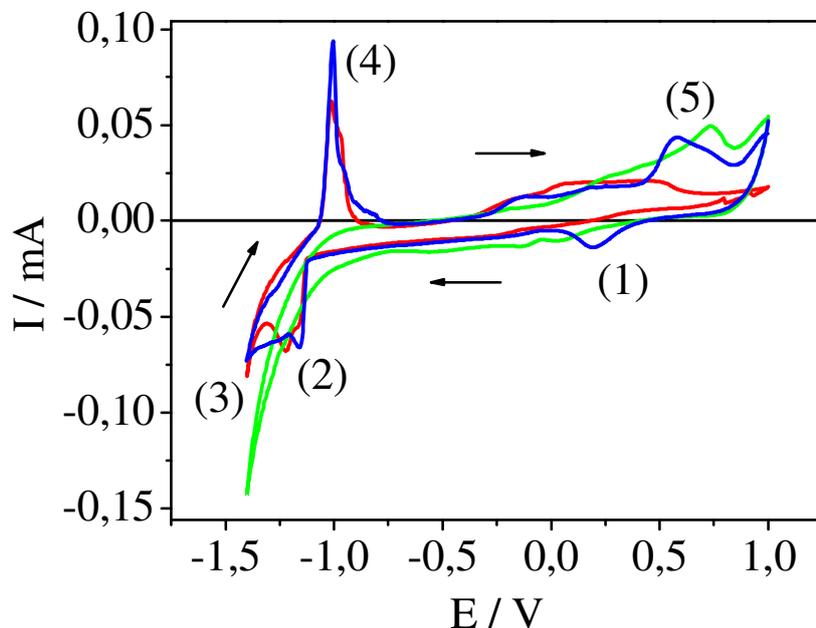


Figura 10: Voltamogramas cíclicos para a oxidação/redução dos metais individuais Zn e Mn e da liga Zn-Mn na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, onde têm-se: (—) $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; (—) $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; (—) $\text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

A partir da Figura 10, pode-se observar a formação de três processos de redução, o primeiro potencial indicado pela etapa (1), inicia-se em valores de potencial próximos de $+0,42 \text{ V}$, em que este pode ser, segundo a literatura ^[30], associado ao processo de redução do manganês, em que espécies de Mn^{4+} sofrem redução nesta faixa de potencial em meio ácido, formando então depósitos ricos em Mn_2O_3 , como se pode verificar também a partir do diagrama de POURBAIX^[09], representado pela Figura 11.

O segundo processo de redução, indicado pela etapa (2), ocorre em potenciais característicos da redução do zinco^[27,30], que ocorre em potenciais próximos de $-1,1 \text{ V}$, também confirmado a partir dos testes realizados com o metal individual e da investigação a partir do diagrama de POURBAIX^[09], como pode ser observado a partir da Figura 12.

No processo indicado pela etapa (3), pode-se observar um crescimento exponencial dos valores de corrente, que são atribuídos à reação de redução de H^+ ^[13,30], onde esta, quando muito intensa, torna-se indesejável no processo de deposição, pois interfere diretamente na qualidade dos eletrodepósitos.

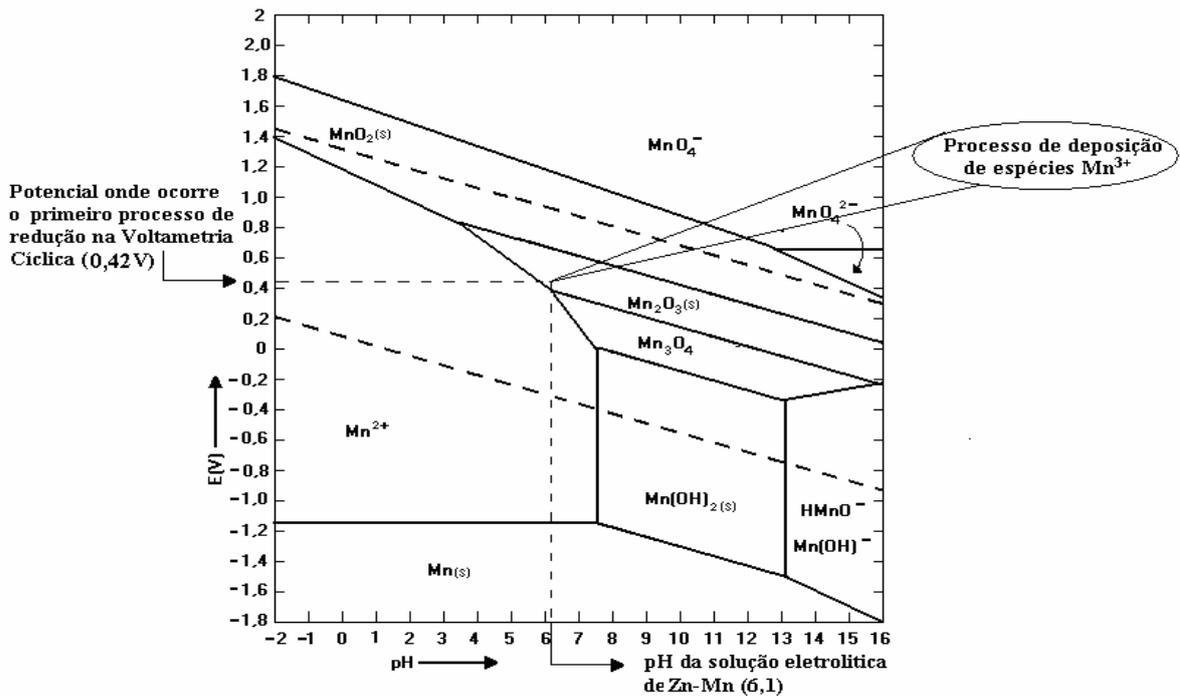


Figura 11: Diagrama de Pourbaix para o Mn^[9].

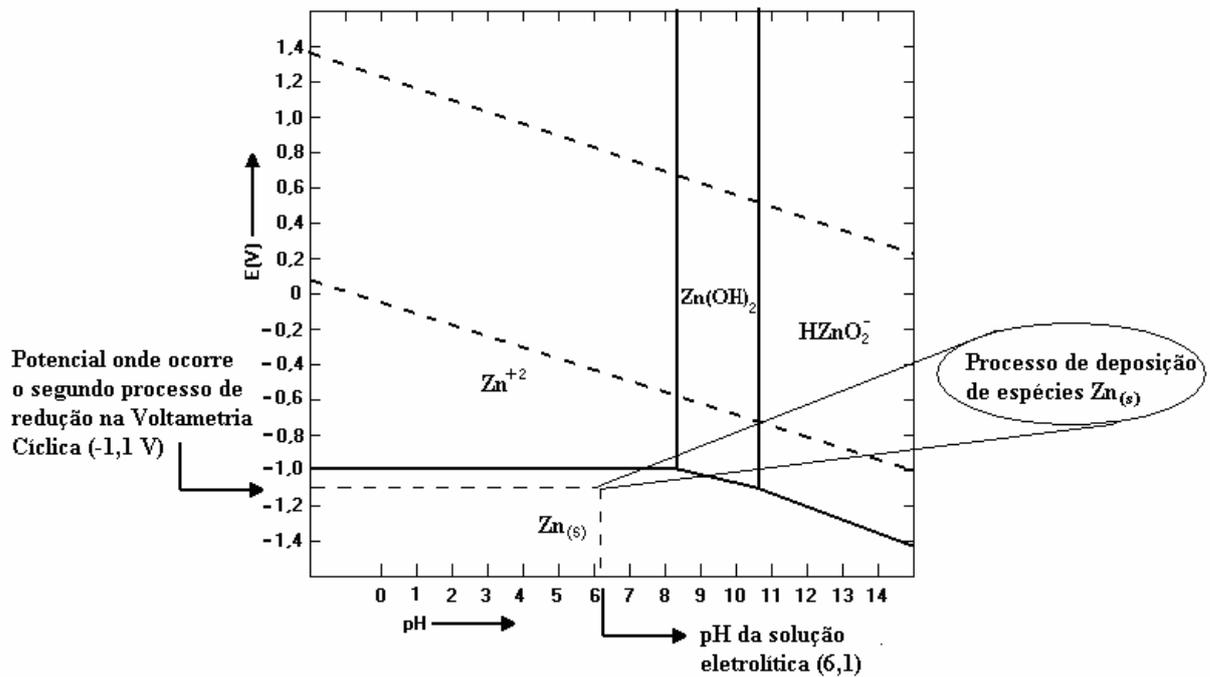


Figura 12: Diagrama de Pourbaix para o Zn^[9].

Segundo SYLLA^[30], há um aumento do pH interfacial por conta da redução de H₂O e produção de íons OH⁻, que oferecem condições para a precipitação de hidróxidos de zinco e/ou de manganês, que se aderem aos cristais de Zn-Mn formados. A reação de

redução de hidrogênio e a produção de espécies OH^- no meio, é proveniente das reações catódicas entre as moléculas de H_2O presentes no meio eletrolítico, e podem ser expressas pela seguinte equação:



Em muitos casos nas ligas de Zn-Mn, altas taxas de redução de H^+ limitam a incorporação do zinco à liga. Há uma tendência também de formação de depósitos rugosos, o que pode prejudicar à liga na sua característica anticorrosiva^[07].

Durante a varredura anódica, obtiveram-se dois processos de oxidação. O primeiro em potencial -1,1 V, representado pela etapa (4) e o segundo em potencial de +0,6 V, na etapa (5). Pode-se sugerir a partir destes resultados que, provavelmente, os metais depositados no eletrodo sofrem processo de dissolução separadamente, sendo o zinco o primeiro a se dissolver, em torno de -1,1 V^[28,30]. Sugere-se que o segundo processo de oxidação, representado pela etapa (5), seja referente ao manganês, que se encontra coincidente com os resultados obtidos para manganês de forma individual^[30], ambos no mesmo meio.

De acordo com a literatura^[08], em potenciais anódicos próximos a +0,5 V, espécies de Mn^{3+} provenientes de um processo de passivação que está diretamente relacionado à formação de espécies Mn_2O_3 , sofrerá oxidação e resultará em espécies MnO_2 juntamente com a liberação de íons H^+ para o meio, tornando o meio mais ácido. Esta conversão pode ser representada pela seguinte equação:



Potenciais superiores a +1,0 V não foram estudados devido a grande interferência do processo de oxidação do oxigênio^[07], que ocorre a partir destes potenciais e pode ser expresso pela seguinte reação:



Após se definir as reações decorrentes nos ramos catódicos e anódicos, fez-se necessário avaliar-se o intervalo de potencial a ser trabalhado, onde nesta etapa da investigação, realizou-se estudos de voltametria cíclica para a liga Zn-Mn a uma

velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, variando-se o potencial de inversão de cada processo de varredura, entre $-0,9 \text{ V}$ e $-1,4 \text{ V}$. Os resultados destas análises voltamétricas podem ser analisados a partir da Figura 13.

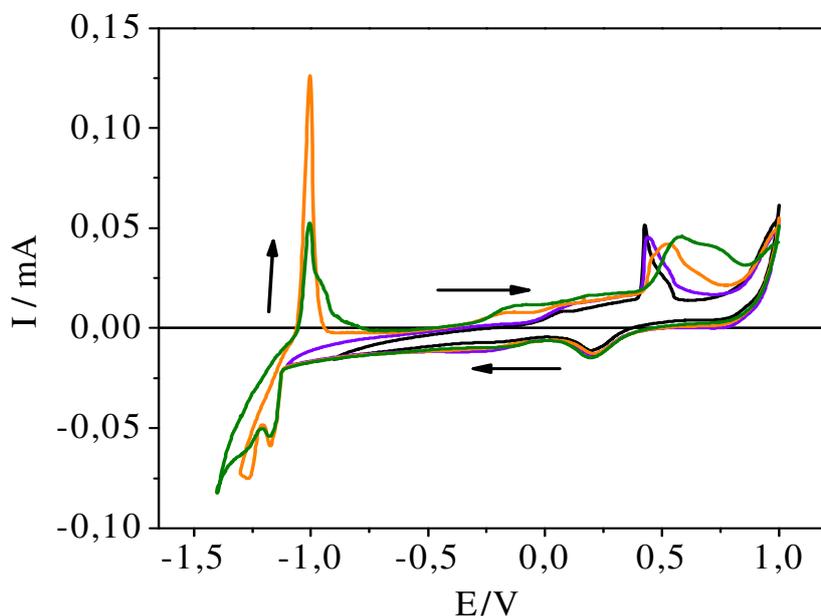


Figura 13: Voltamogramas cíclicos para a oxidação/redução da liga Zn-Mn na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com variações no potencial de inversão, onde tem-se: (—) $-0,9\text{V}$; (—) $-1,1\text{V}$; (—) $-1,3\text{V}$; (—) $-1,4\text{V}$.

Os resultados representados na Figura 13 indicam que a liga Zn-Mn durante o processo de voltametria cíclica apresenta dois processos catódicos e dois processos anódicos bem definidos. Pode-se observar também, que o processo de redução do manganês não sofre interferências muito significantes com a variação do potencial de inversão, exceto a partir de potenciais superiores a $-1,3 \text{ V}$, onde o processo de redução da liga não ocorre mais sozinho, ocorrendo agora sob uma forte competição com o processo de redução de hidrogênio, havendo a partir de agora um deslocamento dos valores de potencial do processo de oxidação da liga para valores mais positivos. Pode-se observar ainda que as condições de trabalho para esta liga têm que ocorrer a partir de potenciais partindo de $-1,2 \text{ V}$ até valores mais positivos, tendo em vista que em $-1,1 \text{ V}$ ou mais positivos, não há o aparecimento de reações de redução e oxidação para o zinco neste tipo de liga.

Para fins de avaliação do tipo de transporte de massa, analisou-se também a voltametria cíclica com variação na velocidade de varredura do processo, onde se obteve um perfil voltamétrico de acordo com a Figura 14.

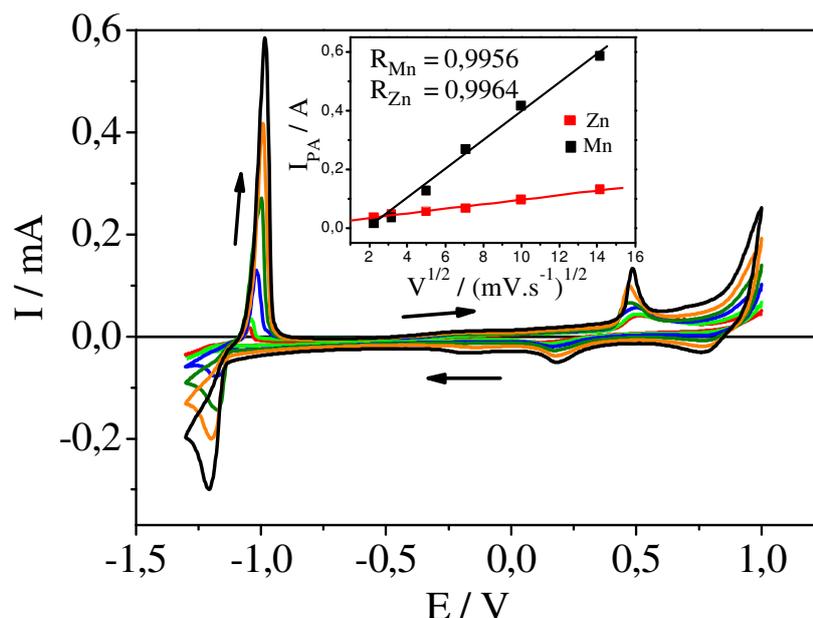


Figura 14: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para a eletrodeposição / eletrodissolução da liga Zn-Mn, onde se tem: (—) 5 mV.s^{-1} ; (—) 10 mV.s^{-1} ; (—) 25 mV.s^{-1} ; (—) 50 mV.s^{-1} ; (—) 100 mV.s^{-1} ; (—) 200 mV.s^{-1} .

Para a confirmação do tipo de transporte de massa envolvido no processo, verificou-se a dependência entre a corrente de pico anódico (I_{PA}) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para os pontos máximos de corrente encontrados na região de dissolução do manganês e do zinco, conforme o que determina a equação de Randles-Sevick^[33].

Quando a resposta desta dependência ocorre de forma linear, pode-se afirmar então que o processo de transporte de massa se dá preferencialmente por difusão^[12], característica esta que pode ser observada pelos valores do coeficiente de correlação linear (R) calculados para o experimento de voltametria cíclica e representados pela Figura 14, onde estes valores de R para potenciais de oxidação que ocorrem em torno de -1,1 V (referente ao zinco) foi de 0,9964 e para o processo de oxidação em potenciais próximos a + 0,47 V (referente ao manganês) de 0,9956.

Para o estudo dos processos de oxidação e redução em separado, analisou-se também os aspectos das camadas eletrodepositadas com uso da técnica de voltametria linear. A Figura 15 mostra os resultados obtidos.

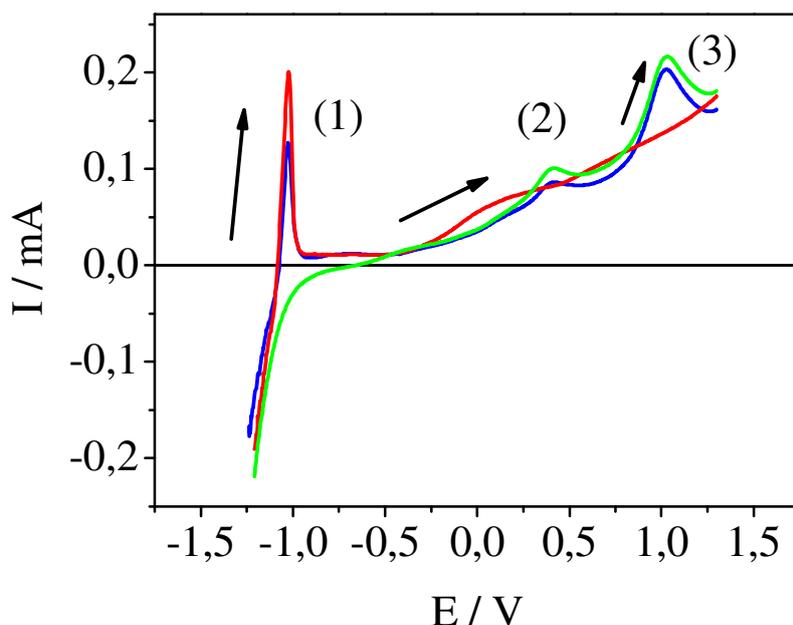


Figura 15: Voltametria linear para o processo de oxidação dos metais individuais e da liga Zn-Mn na velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} , onde têm-se (—) Processo de oxidação do zinco puro ($\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$); (—) Processo de oxidação do manganês puro ($\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$); (—) Processo de oxidação da liga Zn-Mn.

A partir dos resultados obtidos nos testes de dissolução da voltametria linear, pode-se observar que os processos de dissolução da liga ocorreram em valores próximos aos mesmos analisados com os metais individuais, como se pode observar nas etapas (1) e (2). Isto indica que, provavelmente, os processos de oxidação da liga de Zn-Mn ocorrem em dois processos distintos, um primeiro em $-1,1 \text{ V}$, característico do zinco, e outro em valores próximos de $+0,5 \text{ V}$, característico do manganês, como já foram mencionados anteriormente. Em potenciais próximos de $+1,0 \text{ V}$, como mostra a etapa (3), o que se pode observar ainda é o aparecimento de um terceiro processo de oxidação na liga, com a realização de estudos adicionais, desta vez com os metais individuais, observou-se que este processo também mostrou-se presente nas voltametrias lineares para o manganês individual, como é abordado na Figura 16, pressupondo que esta vem a ser uma reação exclusiva do tipo de deposição do manganês.

A partir dos resultados obtidos pela voltametria linear, analisou-se também o tipo de transporte de massa individualmente para cada metal da liga em questão e para a liga Zn-Mn, onde os resultados obtidos são apresentados também a partir da Figura 16.

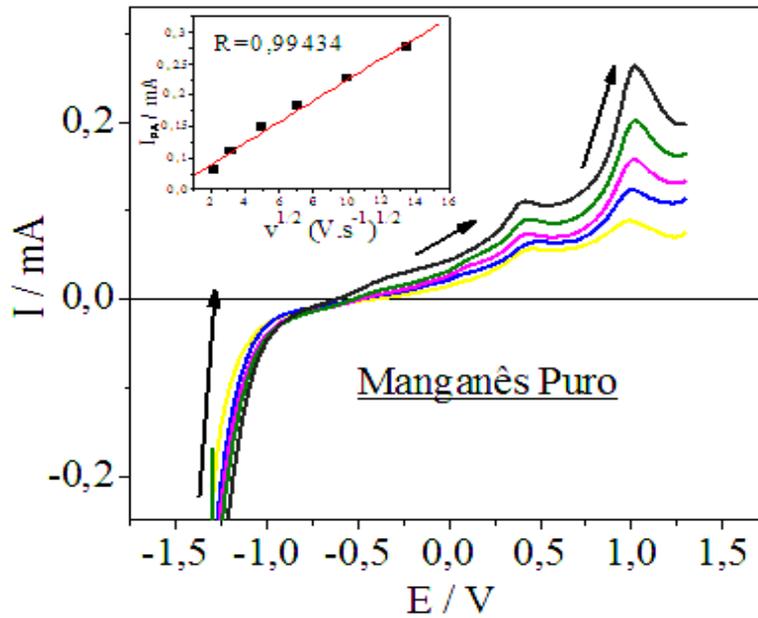


Figura 16: Voltamogramas lineares para os processos de eletrodissolução de Manganês puro ($\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) em diferentes velocidades de varredura, onde tem-se (—) 5 mV.s^{-1} ; (—) 10 mV.s^{-1} ; (—) 20 mV.s^{-1} ; (—) 50 mV.s^{-1} ; (—) 100 mV.s^{-1} ; (—) 200 mV.s^{-1} .

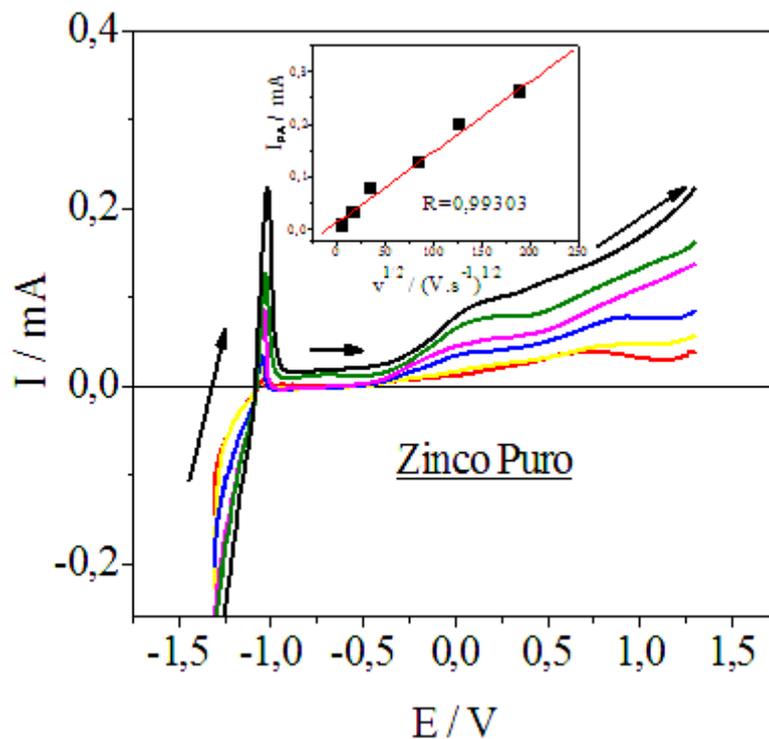


Figura 17: Voltamogramas lineares para os processos de eletrodissolução de zinco puro ($\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) em diferentes velocidades de varredura, onde tem-se (—) 5 mV.s^{-1} ; (—) 10 mV.s^{-1} ; (—) 20 mV.s^{-1} ; (—) 50 mV.s^{-1} ; (—) 100 mV.s^{-1} ; (—) 200 mV.s^{-1} .

Ao se analisar os resultados obtidos pelas voltametrias lineares dos metais individuais da liga em estudo, representadas pela Figura 16 e 17, pode-se verificar o

aparecimento de um segundo processo de dissolução para o manganês, tanto individual quanto para a liga (Figura 15), em potenciais próximos de +1,0 V, o que não ocorreu para o zinco puro (Figura 17), isso ocorre pelo fato da voltametria linear ser uma técnica mais sensível que a voltametria cíclica, pois trabalha de forma individual os processos de deposição e dissolução, o que por consequência, detecta reações que exigem uma maior especificidade nos parâmetros operacionais do processo. Segundo a literatura ^[8], e o diagrama de POURBAIX^[9] para o manganês, a reação decorrente nesta faixa de potencial ocorre devido ao manganês da liga que se dissolve em espécies de MnO_4^- , juntamente com o processo de evolução de oxigênio, que também ocorre nesta faixa de potencial. O diagrama de POURBAIX^[9], representado pela Figura 11, também mostra o aparecimento destas espécies de MnO_4^- em potenciais próximos a +1,0 V. A reação de oxidação Mn^{2+} para espécies de MnO_4^- , segundo MESSAOUDI^[8], pode ser representada a partir da equação 18.



Para a caracterização das ligas Zn-Mn, também foi aplicada a técnica de cronoamperometria, onde a partir desta, analisou-se saltos de potencial entre + 0,0 V e um potencial fixo de -1,3 V para deposição, variando-se apenas o tempo ao qual o eletrodo permaneceu polarizado neste potencial. Os tempos em que os eletrodepósitos foram obtidos variam entre 60 s, 150 s, 300 s e 600 s. Para os processos de dissolução anódica, foi aplicada a técnica de voltametria linear, iniciando-se a partir de -1,3 V e finalizando-se em + 1,3 V. Potenciais mais negativos que -1,3 V e mais positivos que + 1,3 V não foram investigados pelo fato das espécies metálicas envolvidas no processo serem influenciadas pela redução de hidrogênio e oxigênio, respectivamente, interferindo diretamente na obtenção dos resultados, pois há uma competição dos íons metálicos com estas espécies, como já foi mostrado anteriormente nas equações 15 e 17.

Pode-se observar a partir da Figura 18, o comportamento dos metais individuais, juntamente com a liga, quando aplicada à técnica de cronoamperometria, onde o resultado é representado a seguir.

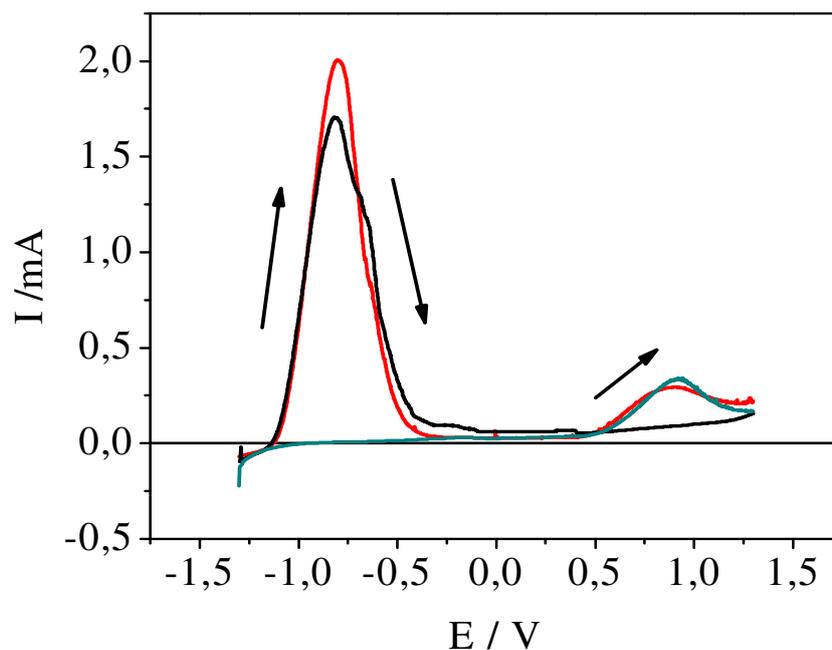


Figura 18: Dissolução anódica linear para as análises cronopotamétricas dos metais individuais e da liga Zn-Mn, com tempo de deposição de 300 segundos, onde tem-se (—)Zn puro; (—)Mn Puro; (—)Liga Zn-Mn.

Pode-se observar a partir da Figura 18, que os processos de dissolução das espécies individuais, ocorrem em faixas de potencial semelhantes às da liga, o que confirma a obtenção dos resultados obtidos nas análises de voltametria cíclica e linear. O que se pode observar adicionalmente com a cronopotametria, é que esta técnica oferece um maior índice de deposição da liga em questão, quando comparados com as voltametrias cíclica e linear, tendo em vista que esta por ser uma técnica mais sensível, reduzirá apenas as espécies de interesse que se depositam naquela faixa de potencial selecionada, diferente da voltametria cíclica que reduz todas as espécies presentes durante todo o processo de varredura, ou seja, desde o potencial inicial até o potencial de inversão.

Ainda no estudo cronopotamétrico, pode-se analisar a influência do tempo de deposição em um potencial fixo entre as espécies de zinco e manganês na liga, como é representado na Figura 19.

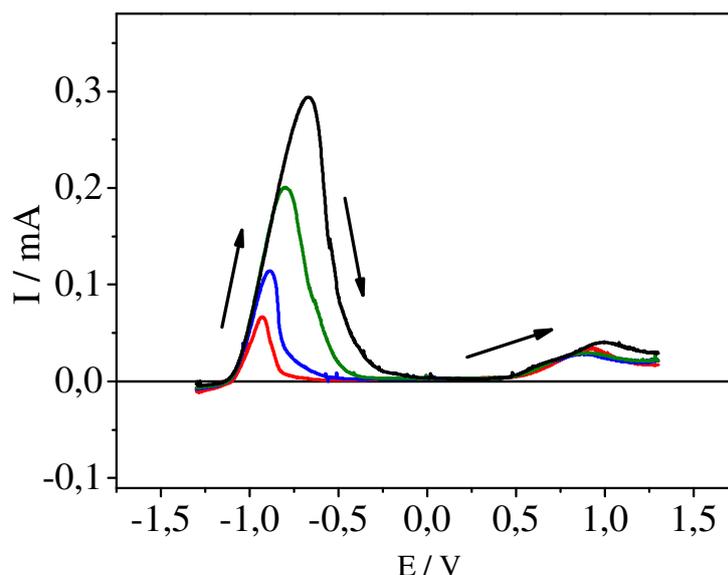


Figura 19: Dissolução anódica linear para as análises cronoamperométricas da liga Zn-Mn, variando-se o tempo de deposição, onde se tem (—)60 s; (—)150 s; (—)300 s; (—)600 s.

A partir dos resultados obtidos pela Figura 19, pode-se observar um crescimento no processo de dissolução anódica em potenciais próximos à -1,1 V, característico do zinco, como já foram abordados anteriormente. Pode-se verificar que este aumento ocorre de forma proporcional com o aumento do tempo de deposição, o que já se era esperado, pois quanto maior este tempo, em um potencial fixo, onde supostamente, neste potencial, obtêm-se a redução das espécies de zinco e manganês. Porém, em potenciais característicos para a redução do manganês, em torno de + 0,5 V, não foi observado à mesma característica, tendo em vista que a redução da mesma não se tornou mais intensa com o aumento do tempo de deposição. Possivelmente esta característica tenha ocorrido devido à menor nobreza do Zn^{2+} em relação ao Mn^{2+} , o que acabou favorecendo a dissolução destas espécies menos nobres. Como já foi exposto anteriormente para as análises de voltametria linear, o manganês na liga, quando alcança potenciais próximos de + 1,0 V, sofre oxidação, gerando espécies de MnO_4^- , onde estas espécies, segundo a tabela de potenciais padrão de eletrodo^[39], possui um potencial de redução de + 1,51 V em relação ao eletrodo padrão de Hidrogênio, ou seja, mais nobre que as espécies de zinco, que possuem potencial de redução de -0,76 V. Uma outra sugestão em torno desta característica poderia ser quanto a formação de uma camada de passivação formada pelo depósito do manganês, na forma de óxido, em que esta formaria um filme de proteção no eletrodeposição, evitando assim que as espécies de Mn

continuassem a sofrer oxidação com o aumento do valor de potencial, o que não ocorreria com o Zn para este tipo de reação.

Após os estudos eletroquímicos das ligas Zn-Mn com uso de técnicas voltamétricas e cronoamperométricas, fez-se necessário também um estudo sobre a composição e morfologia das ligas, com uso de técnicas como MEV, EDX, DRX e ICP-OES. A partir destas, analisou-se a modificação de vários parâmetros no processo de eletrodeposição para verificar quais destes oferecem as melhores condições para o processo de obtenção de ligas com boas propriedades físicas para futuros estudos de suas atividades anticorrosivas, onde segundo a literatura^[25,28,30], as ligas que apresentam os melhores resultados são as que possuem em sua composição um percentual entre 30% e 40 % de manganês no eletrodepósito.

Dentre os parâmetros estudados variou-se: densidade de corrente aplicada, pH da solução eletrolítica, relação entre a concentração de zinco e manganês no banho e por fim, a temperatura de deposição.

A princípio, realizou-se testes de MEV e EDX para os eletrodepósitos com os metais individuais para se comprovar o tipo de morfologia para cada um destes metais, onde obteve-se como resultado as Figura 20, 21, 22 e 23.



Figura 20: MEV para os Eletrodepósitos de Zn puro obtidos a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

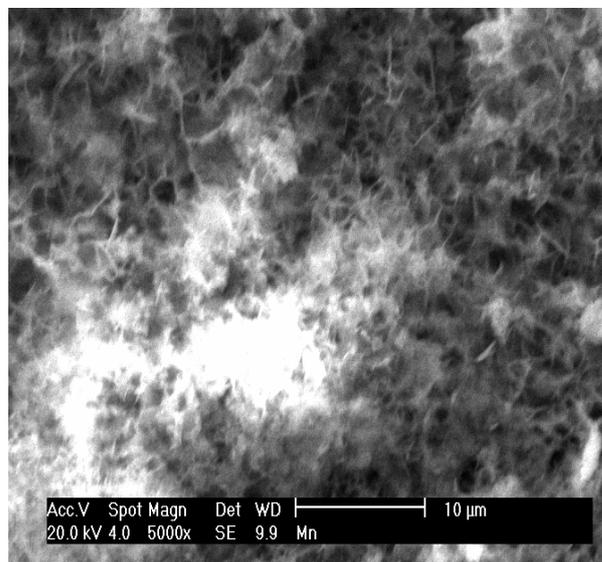


Figura 21: MEV para os Eletrodepósitos de Mn puro obtidos a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

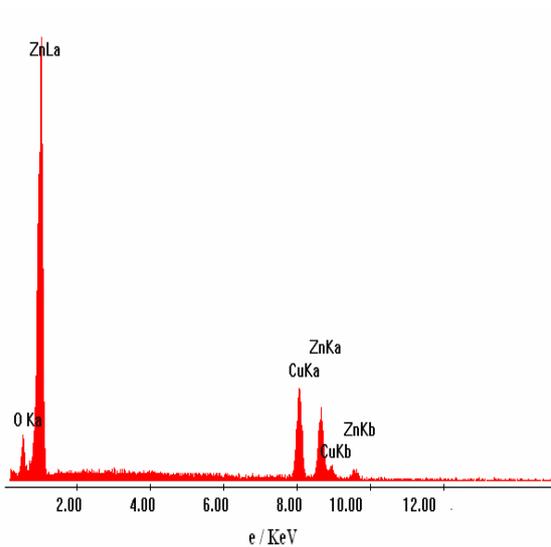


Figura 22 EDX para os Eletrodepósitos de Zn puro obtidos a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

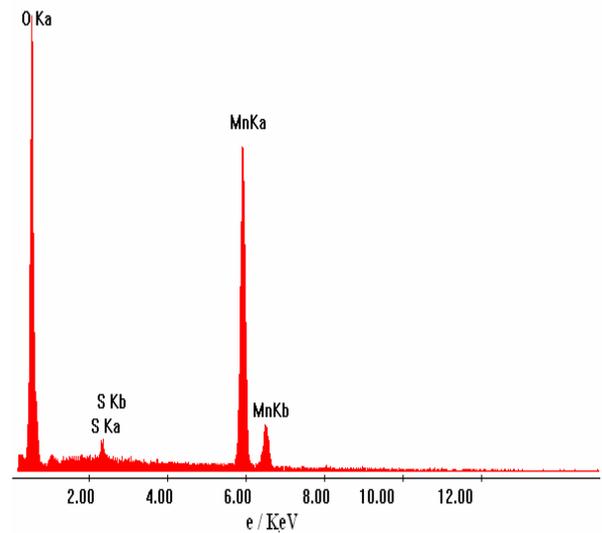


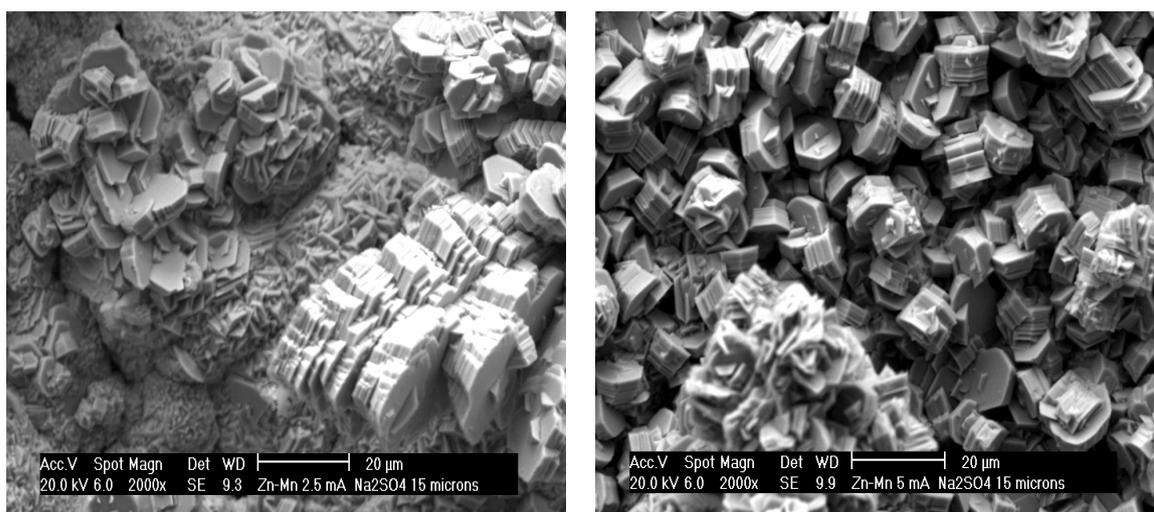
Figura 23: EDX para os Eletrodepósitos de Mn puro obtidos a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

Com o intuito de se obter um padrão da morfologia dos metais individuais para fins comparativos com os resultados posteriores obtidos na liga, obteve-se como resultados as Figuras 20 e 21, onde pode-se verificar que os depósitos de zinco puro, mostraram-se possuidores de uma morfologia predominante em seus eletrodepósitos como sendo do tipo fibrilar^[40]. Já o manganês apresentou uma morfologia como sendo do tipo flocular^[14], ambos obtidos a uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} , pH 6,0 e temperatura ambiente de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com estudo de EDX, pode-se verificar a composição química do eletrodepósito obtido para cada tipo de metal, onde o manganês, como já foi mencionado anteriormente, ocorre preferencialmente na forma de óxido, como espécies Mn^{3+} , pois de acordo com a Figura 23, a quantidade de oxigênio na liga é diretamente proporcional à quantidade de manganês na mesma, pois, como vários experimentos foram realizados para se chegar a essas conclusões, pode-se verificar que, quanto mais manganês for detectado no material analisado, o índice de oxigênio aumenta proporcionalmente, o que também pode ser comprovado a partir do diagrama de POURBAIX^[9], onde nas condições de trabalho específicas para este estudo, a espécie predominante é o Mn_2O_3 , como já foi mostrado na Figura 11. Já os depósitos de zinco, de acordo com o diagrama de POURBAIX^[09], mostrado anteriormente na Figura 12, e o EDX mostrado na Figura 22 do metal isolado, não apresenta oxigênio na sua estrutura, apenas um pequeno traço do mesmo foi detectado pelo equipamento, possivelmente resultante de algum processo de passivação que tenha ocorrido.

A partir desta análise inicial, investigou-se a influência da variação da densidade de corrente aplicada no processo de eletrodeposição das ligas de Zn-Mn, onde as densidades de corrente analisadas foram: $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, 10 mA.cm^{-2} , 25 mA.cm^{-2} , 50 mA.cm^{-2} e 100 mA.cm^{-2} . Após o processo de eletrodeposição em cada uma destas condições, foram feitos testes de MEV e EDX e obtidos os seguintes resultados:

A $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, a morfologia predominante foi do tipo cristais de face hexagonal, como é mostrado na Figura 24.



Densidade de Corrente: $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$

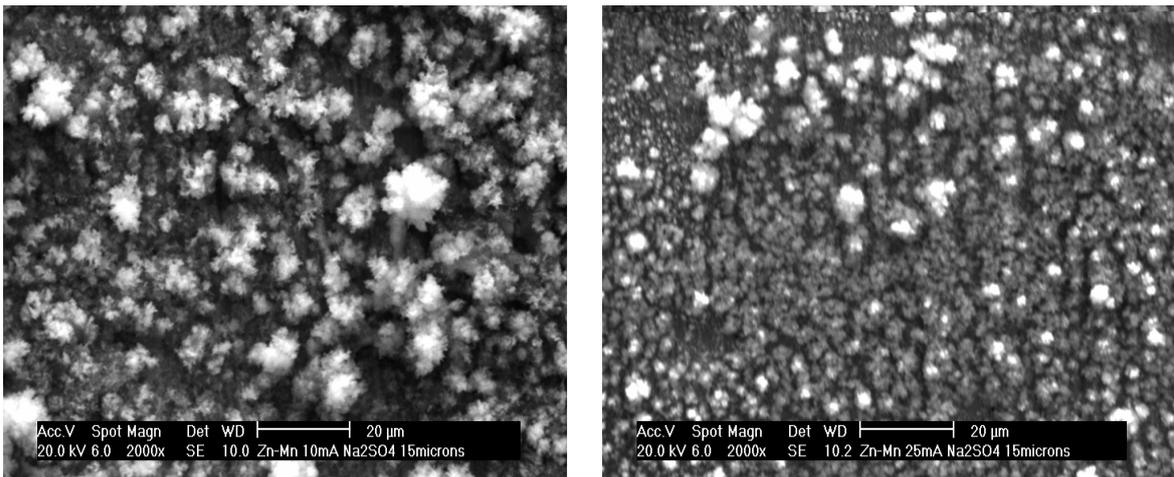
Densidade de Corrente: $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$

Figura 24: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com densidades de corrente de $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e 5 mA.cm^{-2} com ampliações de 2000 vezes.

Segundo os autores SYLLA e BOSHKOV^[27, 30], esta morfologia é característica deste tipo de deposição para eletrodepósitos ricos em zinco, onde a quantidade de manganês presente na liga esteja inferior a 20 %. A partir de análises por EDX, determinou-se que, com o aumento da densidade de corrente, estes eletrodepósitos apresentam-se de forma crescente quanto ao valor de massa de manganês em relação ao zinco, ou seja, a $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ obteve-se uma média de 10,1% de manganês na liga, enquanto que a $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ obteve-se uma média de 18,6 %. Outra característica a respeito dos depósitos obtidos nestas densidades de corrente citadas acima, foi a baixa aderência do eletrodepósito ao substrato. Outra observação também a ser levantada sobre estes resultados foi a reduzida quantidade de desprendimento de hidrogênio no eletrodo de trabalho referente à sua baixa densidade de corrente aplicada, tendo em vista que a presença desta reação de redução de hidrogênio é prejudicial na formação dos eletrodepósitos, pois esta compete diretamente com os metais durante o processo de

deposição^[08, 23], mesmo assim não se obteve eletrodépósitos de boas propriedades, tendo em vista a baixa incorporação de manganês na liga e a sua diminuta propriedade de aderência ao substrato.

A 10 mA.cm^{-2} e a 25 mA.cm^{-2} , como é apresentado na Figura 25, predominou-se uma morfologia flocular^[14], diferente das anteriores, visto que a quantidade de manganês teve um aumento considerável quando comparada aos resultados obtidos nas densidades de corrente anteriores de $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e 5 mA.cm^{-2} .



Densidade de Corrente: 10 mA.cm^{-2}

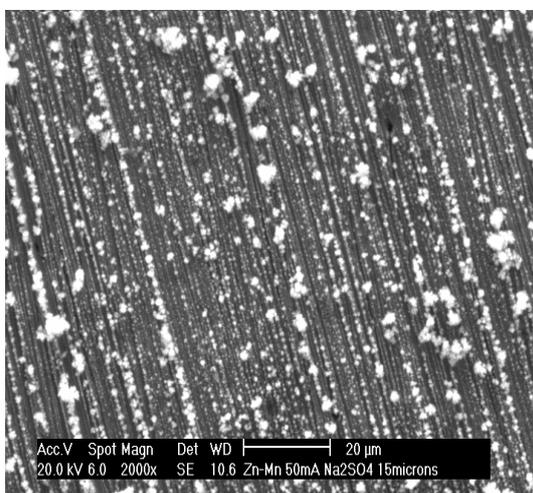
Densidade de Corrente: 25 mA.cm^{-2}

Figura 25: Micrografias dos eletrodépósitos de Zn-Mn obtidas com densidades de corrente de 10 mA.cm^{-2} e 25 mA.cm^{-2} com ampliações de 2000 vezes.

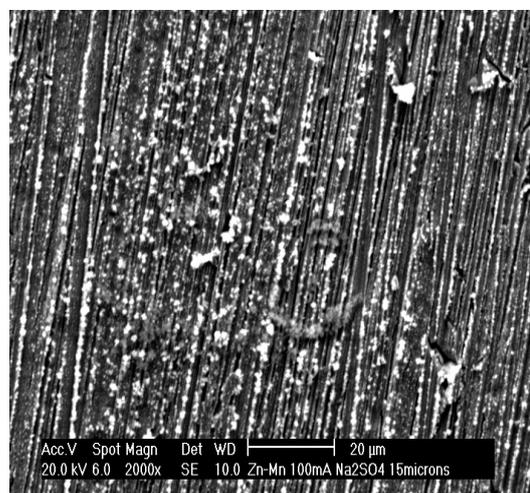
Observou-se também, que nestas condições de densidade de corrente, a aderência dos eletrodépósitos já se apresentava de melhor qualidade, visto que a partir destas densidades de corrente não mais se apresentou deslocamento. As amostras de 25 mA.cm^{-2} obtiveram resultados semelhantes às de 10 mA.cm^{-2} , observando-se apenas uma diminuição no tamanho dos nódulos, porém apresentaram menores índices de manganês na liga. Segundo as análises de EDX, a 10 mA.cm^{-2} observou-se um teor médio de manganês na liga de 44,2 % , enquanto que a 25 mA.cm^{-2} , foi registrado novamente um decréscimo deste valor para um teor médio de 17,4 % de manganês na liga.

Em depósitos obtidos a 50 mA.cm^{-2} e 100 mA.cm^{-2} , pode-se observar ainda a formação de uma estrutura do tipo flocular^[14], porém o tamanho dos grãos diminuem na medida em que se aumenta a densidade de corrente, como mostra a Figura 26. Pode-se observar também uma menor espessura da camada depositada em função da presença das ranhuras devido ao polimento mecânico, talvez por conta dos baixos tempos de deposição requeridos por estas densidades de corrente. Outra observação a ser feita quanto a estas

densidades de corrente é a quantidade de manganês na liga, que decresce com o aumento da densidade de corrente, apresentando-se teores de manganês em média de 12,8% nas ligas obtidas a 50 mA.cm^{-2} e 9,9 % nas ligas obtidas a 100 mA.cm^{-2} .



Densidade de Corrente: 50 mA.cm^{-2}



Densidade de Corrente: 100 mA.cm^{-2}

Figura 26: Micrografias dos Eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com densidades de corrente de 50 mA.cm^{-2} e 100 mA.cm^{-2} com ampliações de 2000 vezes.

Como já foi mencionado anteriormente, as ligas de Zn-Mn obtidas em concentrações de manganês inferiores a 20% em relação ao zinco, apresentam geralmente uma morfologia do tipo cristais de face hexagonal^[30,43], porém nas densidades de corrente de 50 mA.cm^{-2} e 100 mA.cm^{-2} , obteve-se uma estrutura do tipo floccular, mesmo as concentrações dos metais estando neste intervalo. Possivelmente a formação da morfologia predominante de cristais de face hexagonal não tenha ocorrido devido ao baixo tempo de deposição para estas densidades de corrente, onde o processo ocorreu de forma bastante rápida, não dando tempo para a organização estrutural da morfologia esperada. Vale-se ressaltar também que, devido as altas densidades de corrente aplicadas para os eletrodepósitos obtidos a 50 mA.cm^{-2} e 100 mA.cm^{-2} , promoveu-se um alto índice na reação de desprendimento de hidrogênio, o que consequentemente resultou em uma baixa qualidade de aderência da liga, tendo em vista que esta, segundo a literatura^[15,28], quando em alta escala, gera imperfeições na superfície do eletrodepósito devido ao grau de competitividade entre os íons metálicos e o hidrogênio iônico, também por conta do alto índice de borbulhamento ocorrente no processo.

Partindo dos resultados obtidos pelas análises de MEV e EDX, previamente abordados, analisou-se também com uso da técnica de DRX, as fases em que a estrutura

crystalina dos eletrodépósitos de Zn-Mn se apresentam, onde se manteve as variáveis iniciais constantes, variando-se apenas as densidades de corrente, que foram de 10 mA.cm^{-2} e 50 mA.cm^{-2} , pode-se obter como resultado os gráficos relacionados nas Figuras 27 e 28.

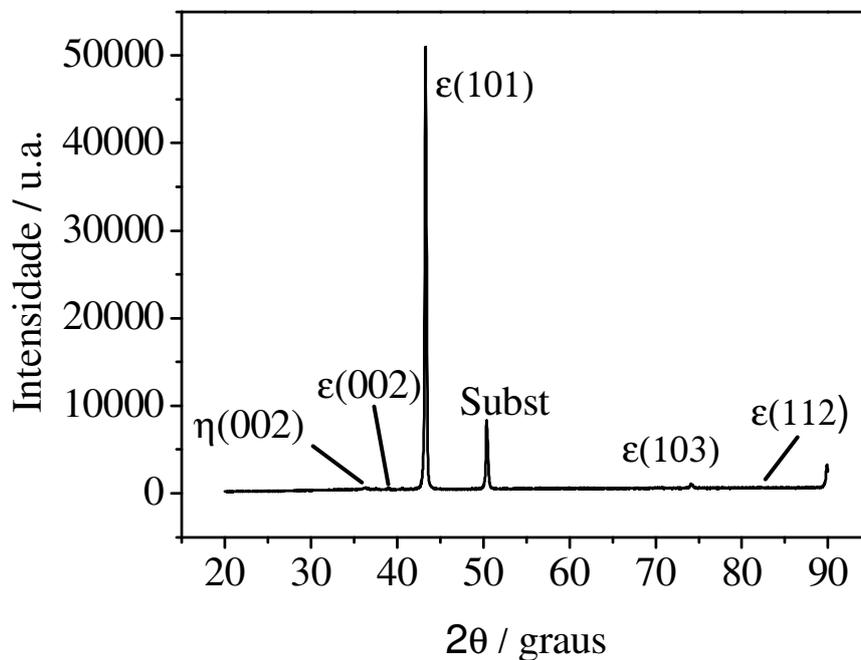


Figura 27: Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm^{-2} , $\text{pH } 6,0$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1:1$.

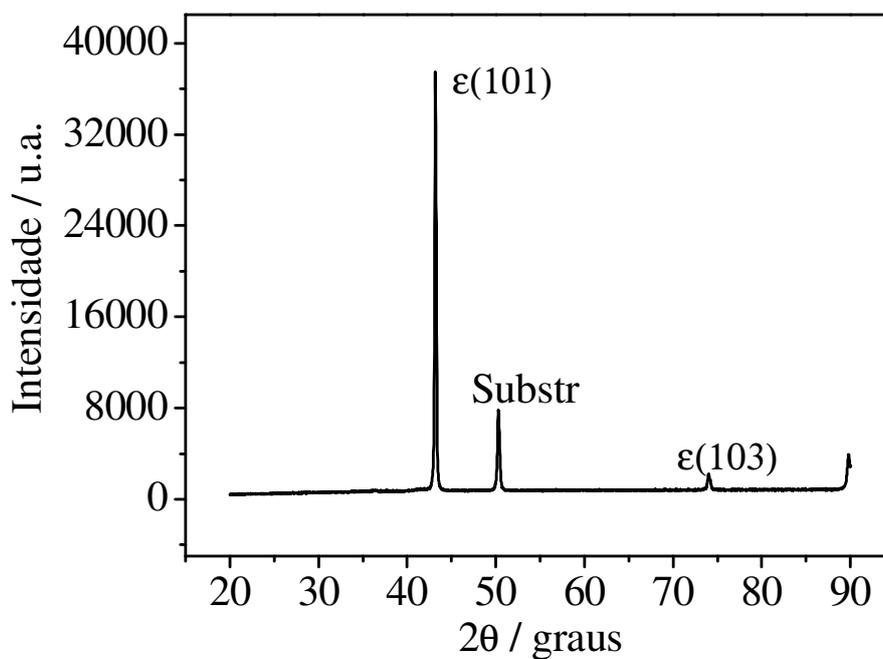


Figura 28: Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 50 mA.cm^{-2} , $\text{pH } 6,0$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1:1$.

Com base nos resultados obtidos por DRX, pode-se definir as fases predominantes nos eletrodepósitos de Zn-Mn para a variação das densidades de corrente analisadas nesta etapa, onde observa-se que, para as condições de 10 mA.cm^{-2} , o aparecimento de algumas estruturas de fase ϵ -ZnMn, onde estas apresentam-se em maior intensidade quando comparadas como as amostras obtidas a 50 mA.cm^{-2} , possivelmente devido ao maior tempo de deposição em que estas amostras foram submetidas e um menor teor de desprendimento de hidrogênio, possibilitando a formação de estruturas mais bem definidas. Mesmo assim, as duas densidades de corrente analisadas apresentaram este tipo de estrutura cristalina de forma bem definida. Segundo a literatura^[43], estas fases ϵ -ZnMn são termodinamicamente estáveis somente a temperaturas entre 300° C e 800° C e uma porcentagem de manganês na liga entre 11 % e 58%. De acordo com o mesmo autor, a fase γ -ZnMn seria a estrutura cristalina mais estável e esperada para esse tipo de deposição, pois esta oferece, a temperatura ambiente, melhores características quanto a aderência do eletrodepósito e incorporação do manganês na liga, porém esta estrutura de fase γ -ZnMn não foi observada em nenhuma das amostras analisadas pela técnica de DRX.

A partir dos resultados obtidos por EDX, montou-se um gráfico mostrando a relação entre a densidade de corrente aplicada no processo de eletrodeposição e a quantidade média de manganês na liga, como mostra a Figura 29, onde se conclui que a liga que apresentará melhores características para aplicação em proteção anticorrosiva, de acordo com o que a literatura^[25,28,30] sugere, serão aquelas produzidas a 10 mA.cm^{-2} , pois esta foi a que apresentou maiores quantidades de manganês na liga e também a que apresentou depósitos com boas propriedades de aderência, não apresentando deslocamento, dentro dos parâmetros analisados.

Após definir-se a densidade de corrente que apresentou os melhores resultados, outras modificações nos parâmetros de deposição de Zn-Mn foram realizados utilizando a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} . Primeiramente fez-se uma alteração no pH da solução eletrolítica, onde o pH inicial da mesma encontra-se inicialmente 6,0. Para estas análises reduziu-se o pH para 4,5 e posteriormente para 3,0 com adição de HCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Tentou-se também alterar esse pH para valores acima de 6,0, porém, devido à instabilidade do banho, este sofre rápida precipitação quando em solução de pH superior a 6,0, devido a formação de complexos de alta estabilidade, limitando esta análise apenas para estudos em meio ácido.

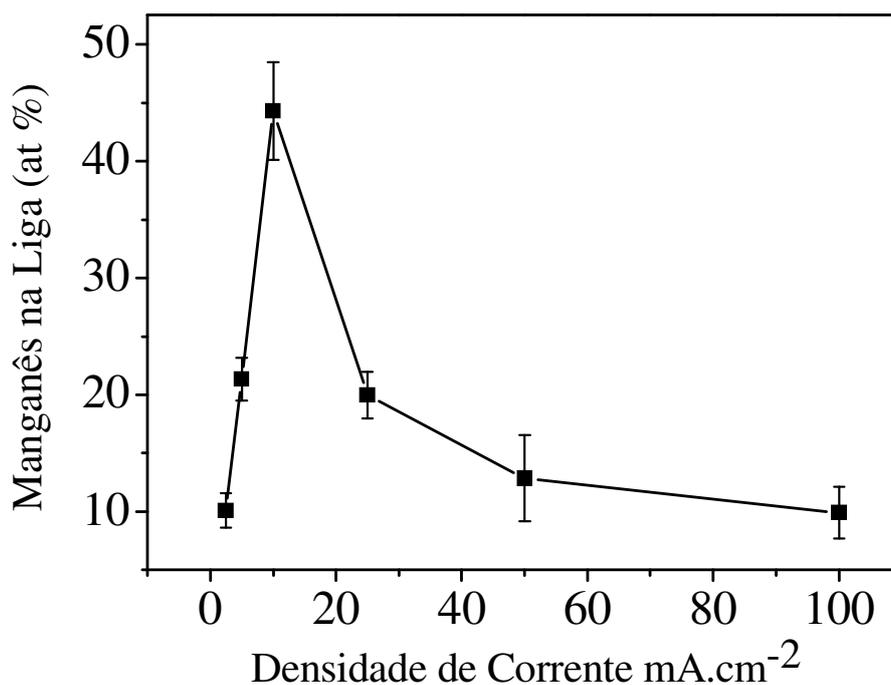


Figura 29: Relação entre densidade de corrente e percentual de manganês na liga Zn-Mn.

A Figura 30 mostra os resultados de micrografias obtidas, onde se pode observar que a estrutura dos depósitos a pH 3,0 e 4,5 apresentaram uma morfologia diferente daquela obtida a 10 mA.cm⁻² no pH 6,0, porém não apresenta uma morfologia bem definida, dificultando a caracterização da mesma. O que se pôde observar, foi que em algumas regiões no decorrer do depósito houve um início de formação de algumas pequenas regiões de estrutura cristalina, porém pouco predominante no depósito. Outra característica observada nesta análise é a presença de rachaduras no depósito, o que não é interessante para estes com finalidades de proteção anticorrosiva, pois estas rachaduras além de não oferecerem uma boa aderência do mesmo ao substrato, deslocando estes com facilidade, também indica que o meio agressor terá acesso ao substrato por entre as fendas.

As ligas obtidas em eletrólitos com seu pH modificado para 3,0, apresentaram uma estrutura bem definida e citada por GONG^[14] como sendo do tipo tetragonal de corpo centrado, isso ocorreu devido à baixíssima concentração de manganês obtida nestas condições, possivelmente devido aumento da quantidade de evolução de hidrogênio durante o processo de deposição, tendo em vista que, quanto mais ácido o meio, mais hidrogênio disponível em solução e maior o índice de evolução deste gás. Os depósitos obtidos nestas condições apresentaram baixa aderência ao substrato, menores ainda que as obtidas a pH 4,5, deslocando facilmente.

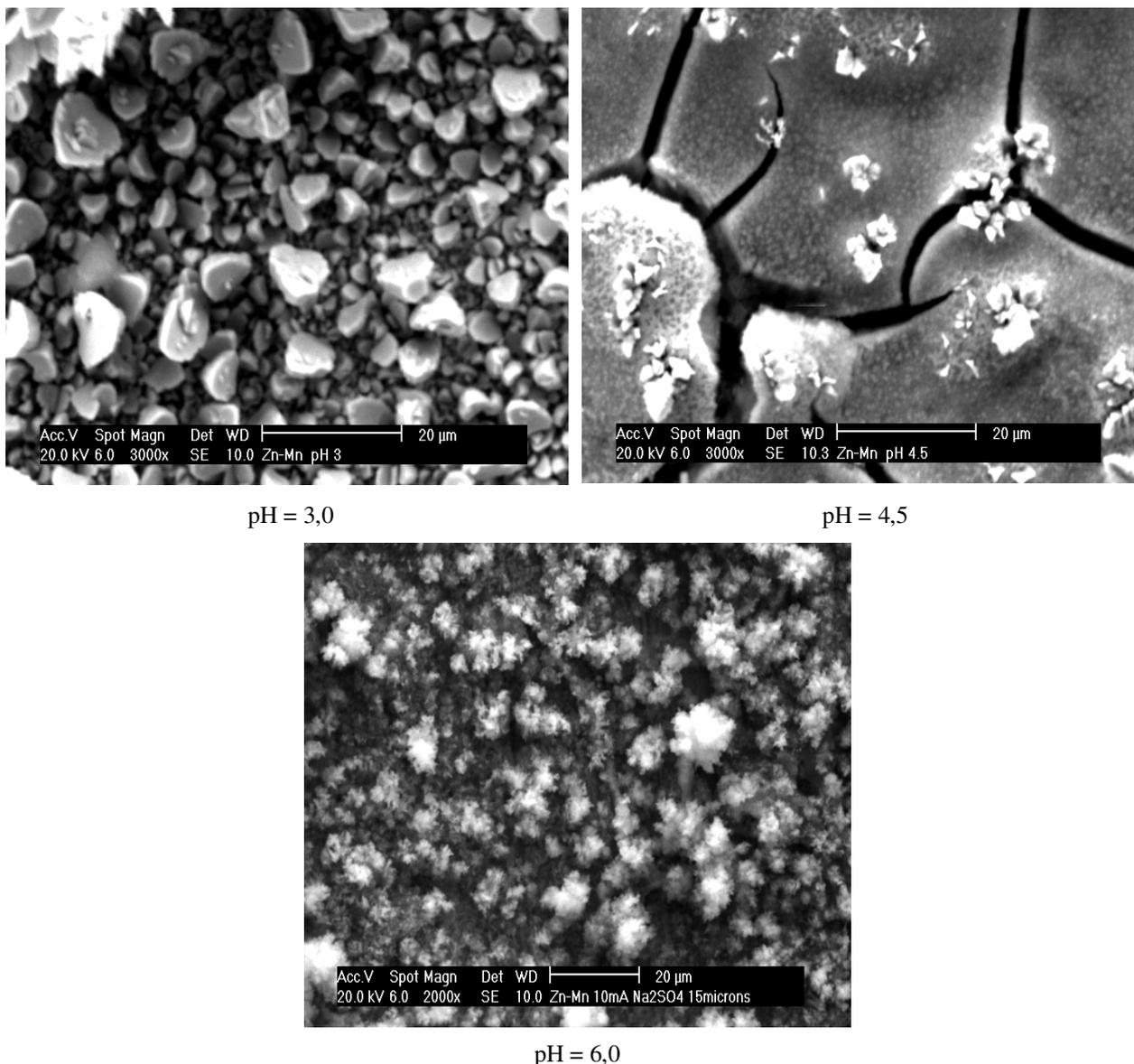


Figura 30: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com densidades de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, com alterações no pH do eletrólito para 3,0, 4,5 e 6,0.

Complementar a esta fase da etapa investigativa, com uso da técnica de DRX, analisou-se os eletrodepósitos de Zn-Mn, mantendo-se todos os parâmetros iniciais, variando-se apenas o pH da solução eletrolítica, onde obteve-se como resultados as Figuras 31 e 32.

Partindo-se dos dados obtidos pelas análises de DRX mostrados nas Figuras 31 e 32, pode-se observar que o aumento do caráter ácido da solução eletrolítica, implicou em um acréscimo no aparecimento de espécies de fase η , onde esta é caracterizada, segundo a literatura^[43], como sendo uma fase totalmente rica em zinco.

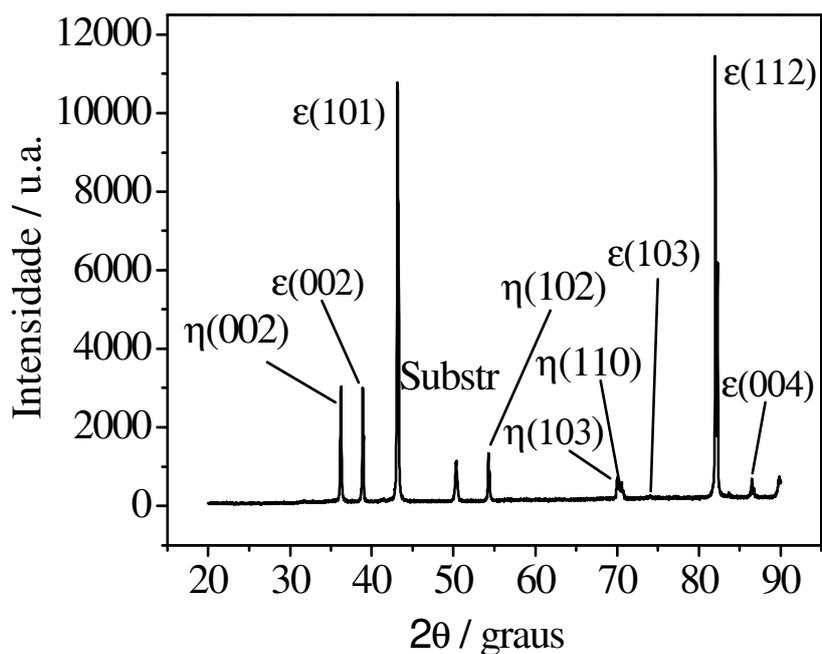


Figura 31: Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm^{-2} ; $\text{pH } 3,0$; $T = 25^\circ\text{C}$ e $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1:1$.

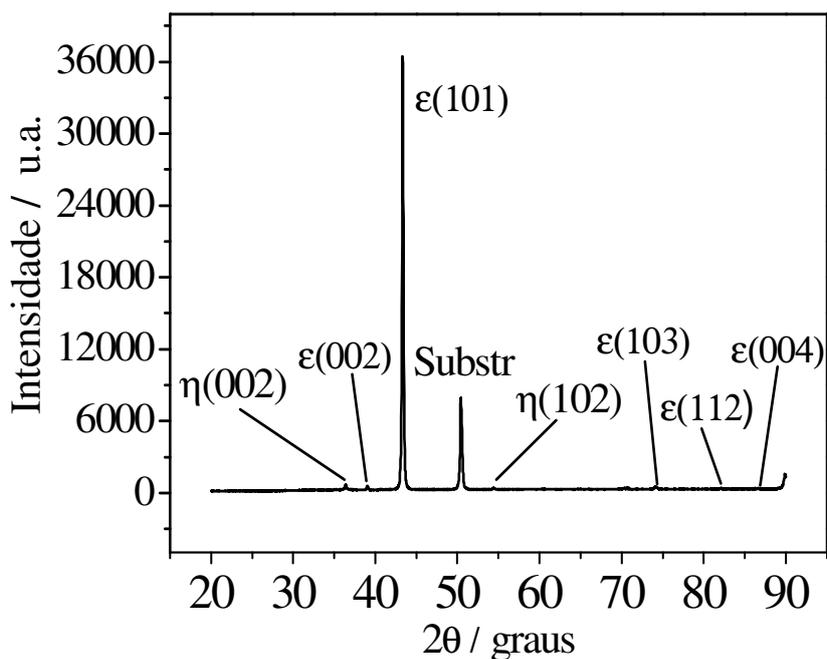


Figura 32: Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm^{-2} ; $\text{pH } 4,5$; $T = 25^\circ\text{C}$ e $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1:1$.

Esta característica foi comprovada pelos testes de EDX, onde a quantidade de manganês se mostra decrescente com a diminuição do valor do pH, possivelmente devido a pouca estabilidade das espécies de fase ϵ -ZnMn a temperatura ambiente, pois segundo BOZZINI^[25], estas possuem estabilidade apenas em temperaturas entre 300° e 800°C , favorecendo o aparecimento destas espécies ricas em zinco, e como já foi citado

anteriormente, a baixa incorporação de outras fases mais estáveis contendo manganês podem estar relacionadas diretamente com o aumento da quantidade de evolução de hidrogênio envolvida no processo quando se aumenta o caráter ácido da solução.

A quantificação de zinco e manganês presente nestes eletrodépósitos mostrou que a quantidade de manganês decresce com a diminuição do pH, afirmando que, quanto mais ácido for o meio, maior é o favorecimento da deposição de zinco. A Figura 33 mostra uma relação entre o pH e a quantidade de manganês na liga. Os testes de EDX mostraram que com o pH a 4,5, obteve-se uma quantidade de manganês na liga de 34,4%, enquanto que com o pH 3,0, este percentual decresceu para 4,7 %, ou seja, bastante inferior àquele obtido anteriormente nas condições normais de pH 6,0, que foi de 44,2%.

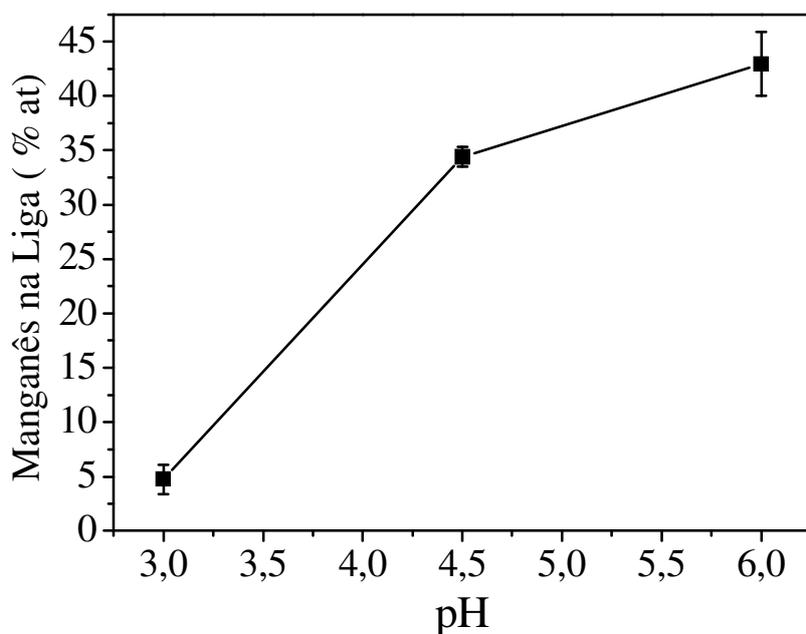
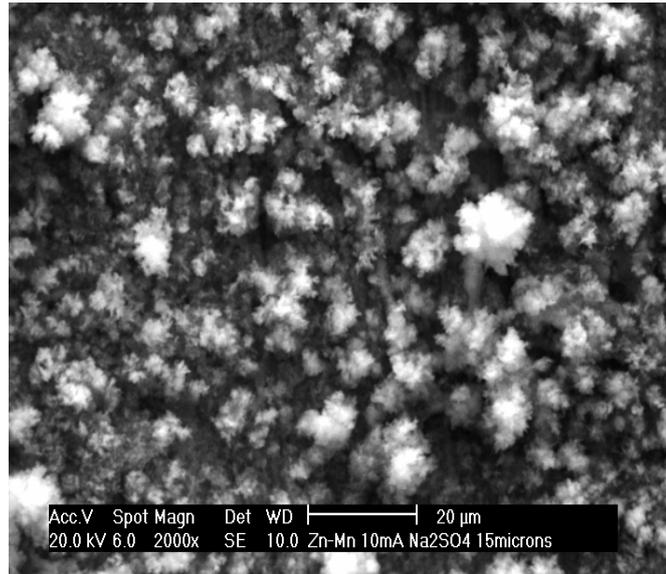
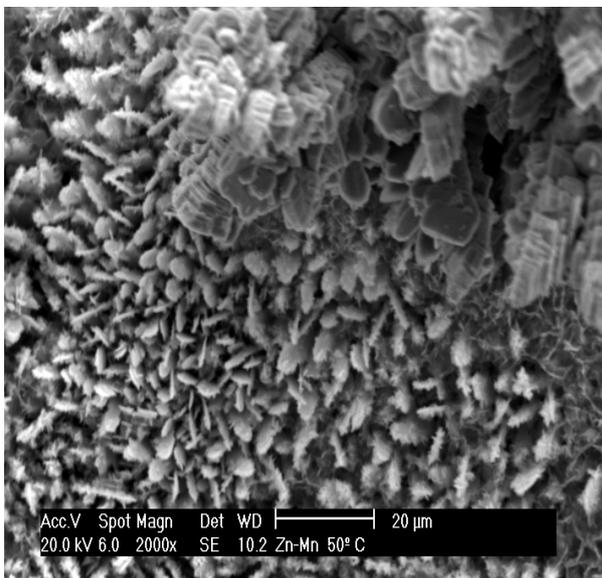


Figura 33: Relação entre pH e percentual de manganês na liga Zn-Mn.

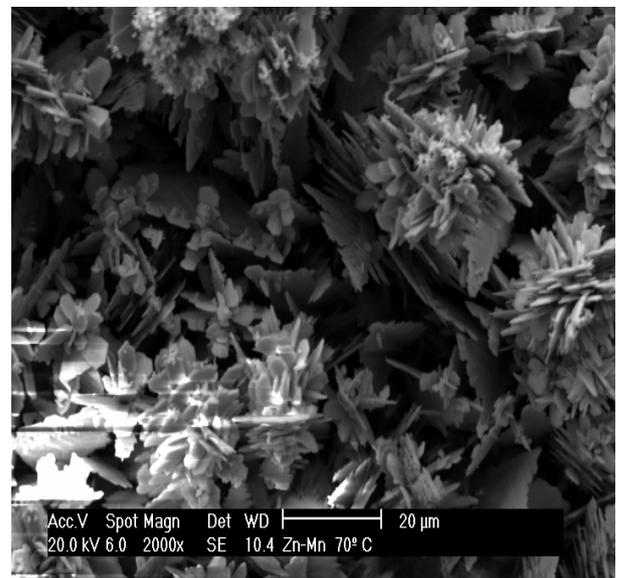
Um outro parâmetro também estudado na eletrodeposição de ligas de Zn-Mn foi a temperatura do eletrólito no processo de deposição, que foram de 25° C, 50° C e 70° C. Todas as amostras obtidas a partir de então à pH 6,0. A Figura 34 mostra as micrografias obtidas nesta etapa da investigação.



Temperatura de deposição a 25° C



Temperatura de deposição a 50° C



Temperatura de deposição a 70° C

Figura 34: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com densidades de corrente de 10 mA.cm^{-2} , $\text{pH} = 6,0$, temperaturas de deposição de 25°, 50° C e 70° C com ampliações de 2000 vezes.

Partindo da Figura 34, pode-se observar a formação de uma morfologia do tipo fibrilar ^[43] nas duas maiores temperaturas analisadas. Em 50° C, é observada uma mistura entre duas morfologias, uma parte na forma de cristais de face hexagonal e uma outra parte na forma fibrilar. Esta característica possivelmente ocorreu devido a uma transição de fases na formação do depósito, ou seja, para esta temperatura de 50° C, tem-se uma formação de uma morfologia do tipo cristais de face hexagonal, que é característico de depósitos ricos em zinco, como foi mostrado nos depósitos obtidos em densidades de corrente de $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, sendo que estes, devido ao

aumento do teor de zinco proporcionalmente ao aumento da temperatura, há uma tendência da formação de depósitos cada vez mais ricos em zinco, aproximando-se do zinco puro que é caracterizado pela morfologia do tipo fibrilar, onde a 70° C já se observou uma morfologia totalmente composta pela morfologia fibrilar. Nestas condições de trabalho observou-se também um aumento na reação de desprendimento de hidrogênio, o que possivelmente foi fundamental para esta mudança, tanto na morfologia, quanto na aderência ao substrato, onde se observou que houve uma diminuição desta aderência com o aumento da temperatura.

Após a análise das amostras com uso do MEV, fez-se necessário um estudo mais aprofundado sobre a influência da temperatura na estrutura cristalina dos eletrodepósitos, onde esta foi analisada com uso da técnica de DRX, obtendo-se os resultados representados pelas Figuras 35 e 36.

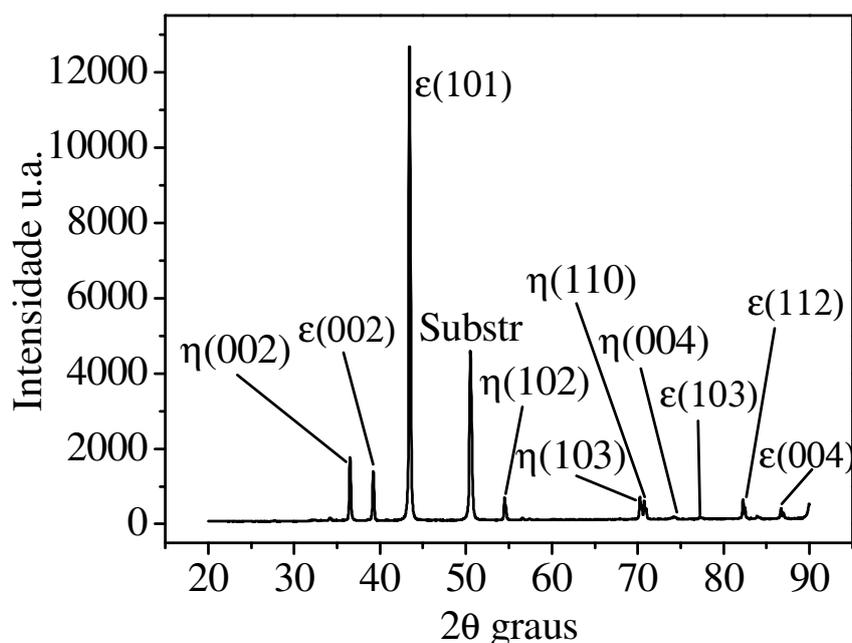


Figura 35: Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm⁻²; pH 6,0; T = 50°C e [Mn²⁺]/[Zn²⁺] = 1:1.

Com base nos dados obtidos a partir das análises de DRX, pode-se observar uma crescente no número de espécies de fase ε e η aderidas à superfície dos eletrodos com o aumento da temperatura de deposição. O crescimento destas fases η, referentes a espécies de zinco, pode ter ocorrido devido à temperatura ter influenciado na cinética difusional do zinco, tendo em vista que para este valor de temperatura, 70 ° C, as espécies de fase ε apresentarem-se com baixa estabilidade, provavelmente menor que as

espécies de fase η para esta temperatura. Já o fato do crescimento destas fases ϵ -Zn-Mn com o aumento da temperatura pode ter ocorrido devido estas aproximarem-se mais da temperatura de estabilidade destas espécies que é entre 300°C e 800°C, por isso do aumento das mesmas, como se era esperado.

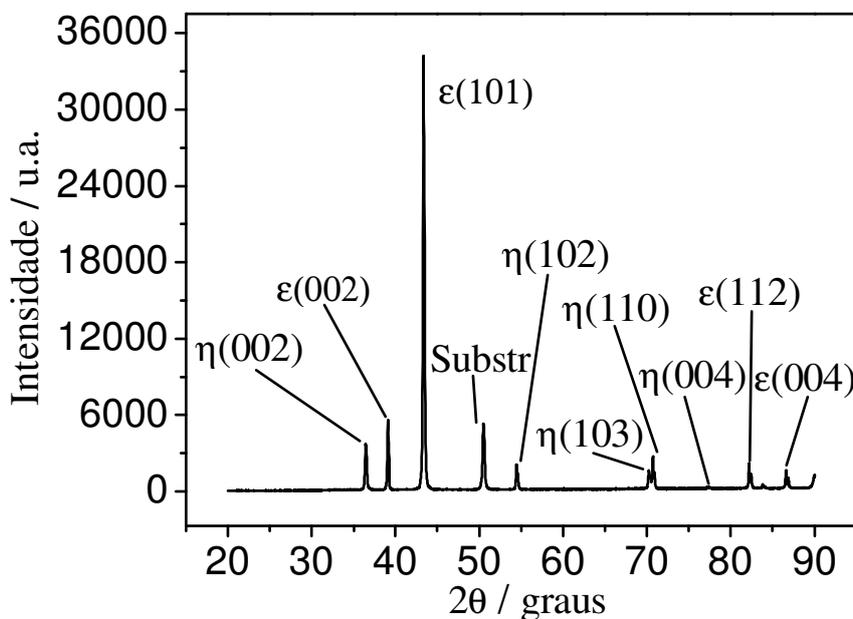


Figura 36: Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm⁻²; pH 6,0; T = 70°C e [Mn²⁺]/[Zn²⁺] = 1:1.

Com as análises por EDX, pode-se verificar que a quantidade de manganês na liga decresceu com o aumento da temperatura, obtendo-se valores de 4,0 % de manganês na liga à 50° C e 1,3 % à 70° C. Sugere-se, que esta característica possivelmente ocorre devido à temperatura exercer um favorecimento na cinética difusional do zinco, como já foi exposto anteriormente, diminuindo então a quantidade de manganês na liga. A Figura 37 mostra uma relação entre a temperatura do eletrólito durante o processo de eletrodeposição e a quantidade de manganês na liga.

O último parâmetro a ser investigado nesta etapa do estudo de quantificação e morfologia foi a relação entre a concentração de manganês e zinco em solução, onde foram realizadas três modificações no banho inicial de Zn-Mn. Aplicou-se as relações de quantidade de manganês em relação ao zinco de 1:1, 2:1, 5:1 e 10:1, onde esperou-se que este aumento nas concentrações do manganês fornecessem um aumento no teor do mesmo nas ligas.

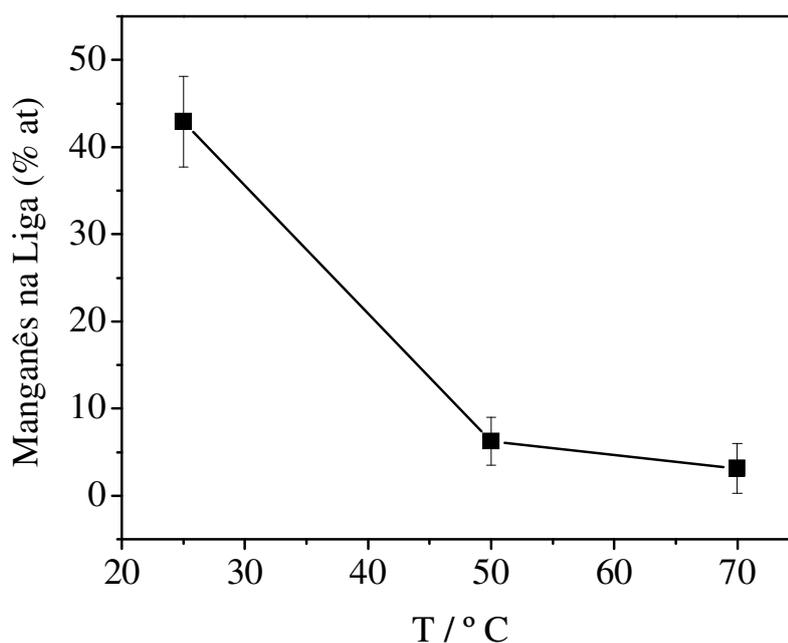
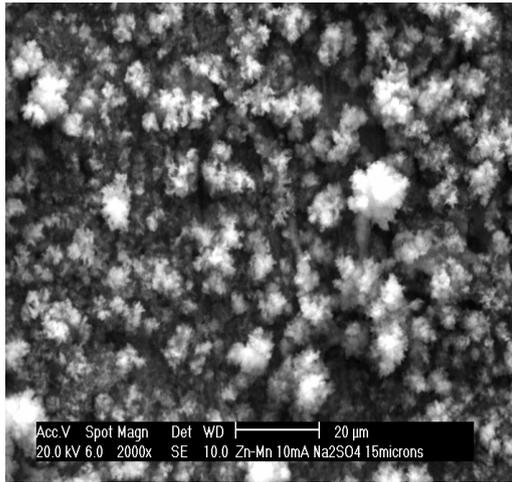


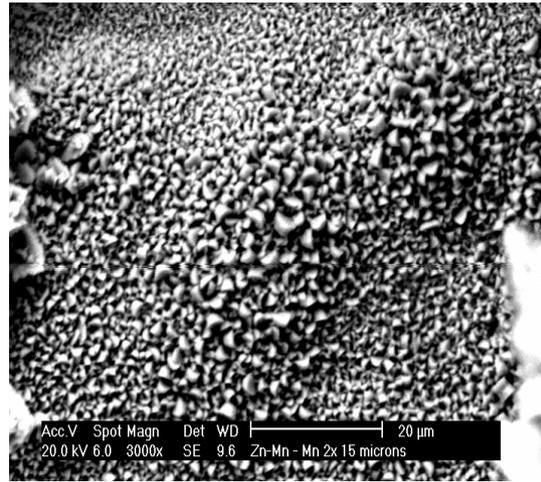
Figura 37: Relação entre a temperatura do banho no processo de eletrodeposição e o percentual de manganês na liga.

Porém, o que se observou foi que este procedeu-se de forma inversa, pois a porcentagem de manganês observada na liga decresceu com o aumento da quantidade do mesmo no eletrólito. As análises obtidas por MEV, representadas na Figura 38, mostram as morfologias predominantes em cada uma das condições de banho, onde se pode analisar que a morfologia predominante foi de cristais de face hexagonal, pois, como foi observada em micrografias anteriores, a quantidade de manganês abaixo de 20% no eletrodepósito favorece a este tipo de morfologia^[30,43], exceto na amostra nas condições de 1:1, onde se observou a presença de uma morfologia do tipo flocular, devido à grande quantidade de manganês presente na liga.

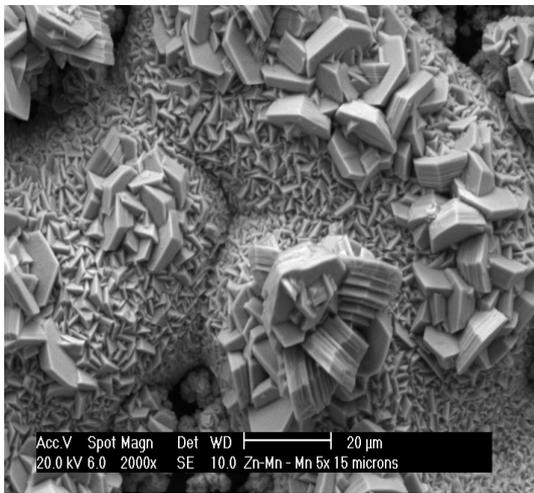
A Figura 39 mostra as porcentagens de manganês nas ligas produzidas em cada uma das condições de banho aplicadas nesta etapa, onde se pode observar a diminuição do manganês na liga à medida que a quantidade de manganês no eletrólito aumenta, mostrando que a melhor condição de trabalho nesta etapa ainda é aquela utilizada inicialmente, onde se utiliza concentrações de MnSO_4 $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$ e de ZnSO_4 $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$, ou seja, em condições de 1:1 na relação entre a concentração dos dois metais no eletrólito. Para a condição 2:1, obteve-se um percentual médio de 14,6 %, para a condição 5:1, obteve-se um percentual médio de 5,1 % e por último, em proporções de 10:1 de manganês em relação ao zinco, obteve-se um percentual médio de 7,5 %.



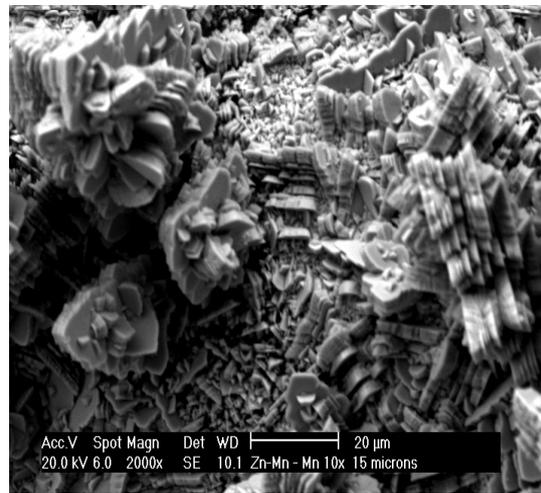
Condições padrão: Relação Zn-Mn = 1:1



Relação Zn-Mn = 1:2



Relação Zn-Mn = 1:5



Relação Zn-Mn = 1:10

Figura 38: Micrografias dos Eletrodepósitos de Zn-Mn obtidas com concentrações de manganês em relação ao zinco de 1:1, 2:1, 5:1 e 10:1 respectivamente.

Sugere-se que esta característica possivelmente ocorra devido ao aumento da concentração de óxido de manganês na solução eletrolítica promover a formação de complexos com alto nível de estabilidade, não permitindo assim a movimentação dos íons manganês em solução, conseqüentemente reduzindo o teor do mesmo na liga eletrodepositada. Pode-se observar também a partir dos resultados de EDX, representados na Figura 40, que a deposição do manganês obedece a uma relação de proporcionalidade com o oxigênio, mostrando que sua deposição possivelmente ocorre na forma de óxidos.

Complementar as análises anteriormente realizadas nesta etapa do processo investigativo, aplicou-se a técnica de DRX para se verificar o tipo de espécie formada para estas condições de deposição, onde os resultados são mostrados na Figura 41 e 42.

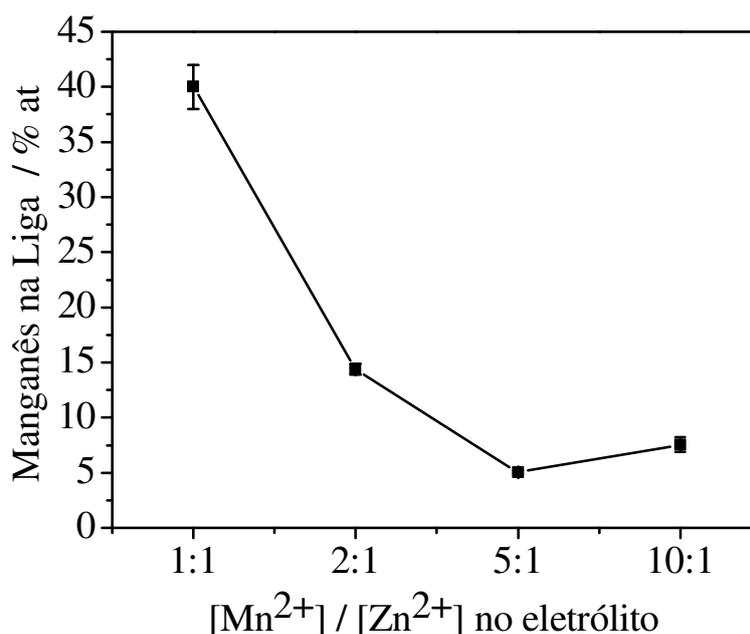


Figura 39: Relação entre as concentrações de manganês e zinco no banho e a quantidade de manganês obtida na liga Zn-Mn.

Com base nos resultados obtidos a partir da técnica de DRX, mostrados nas Figuras 41 e 42, pode-se observar que, em condições em que a quantidade de manganês encontra-se na proporção de 5:1 em relação ao zinco na liga, ao aumentar-se a temperatura, a quantidade de fases formadas e aderidas na superfície do substrato também aumenta. Inclusive, como se pode observar na Figura 42, a quantidade de substrato determinada ocorre em menores proporções. Característica esta que pode ser analisada semelhante aos parâmetros anteriores de temperatura, onde a presença das espécies de fase ϵ ocorre de forma crescente devido a aproximação dos valores de temperatura onde esta ocorre de forma mais estável, que é entre 300 °C e 800°C.

Porém, se comparado nas mesmas condições em que a relação manganês/zinco seja 1:1 e ambos na temperatura de 50° C, como é mostrado na Figura 35, pode-se observar que para as condições 1:1, a quantidade de espécies ϵ e η ocorrem em maior quantidade, possivelmente devido a maior quantidade de íons livres em solução para se formar as espécies do depósito em questão, tendo em vista que, como já foi comentado anteriormente, o aumento da quantidade de manganês na solução pode ter provocado a formação de complexos de manganês de alta estabilidade, impossibilitando a movimentação dos íons do mesmo no seio da solução, diminuindo assim a teor de espécies depositadas.

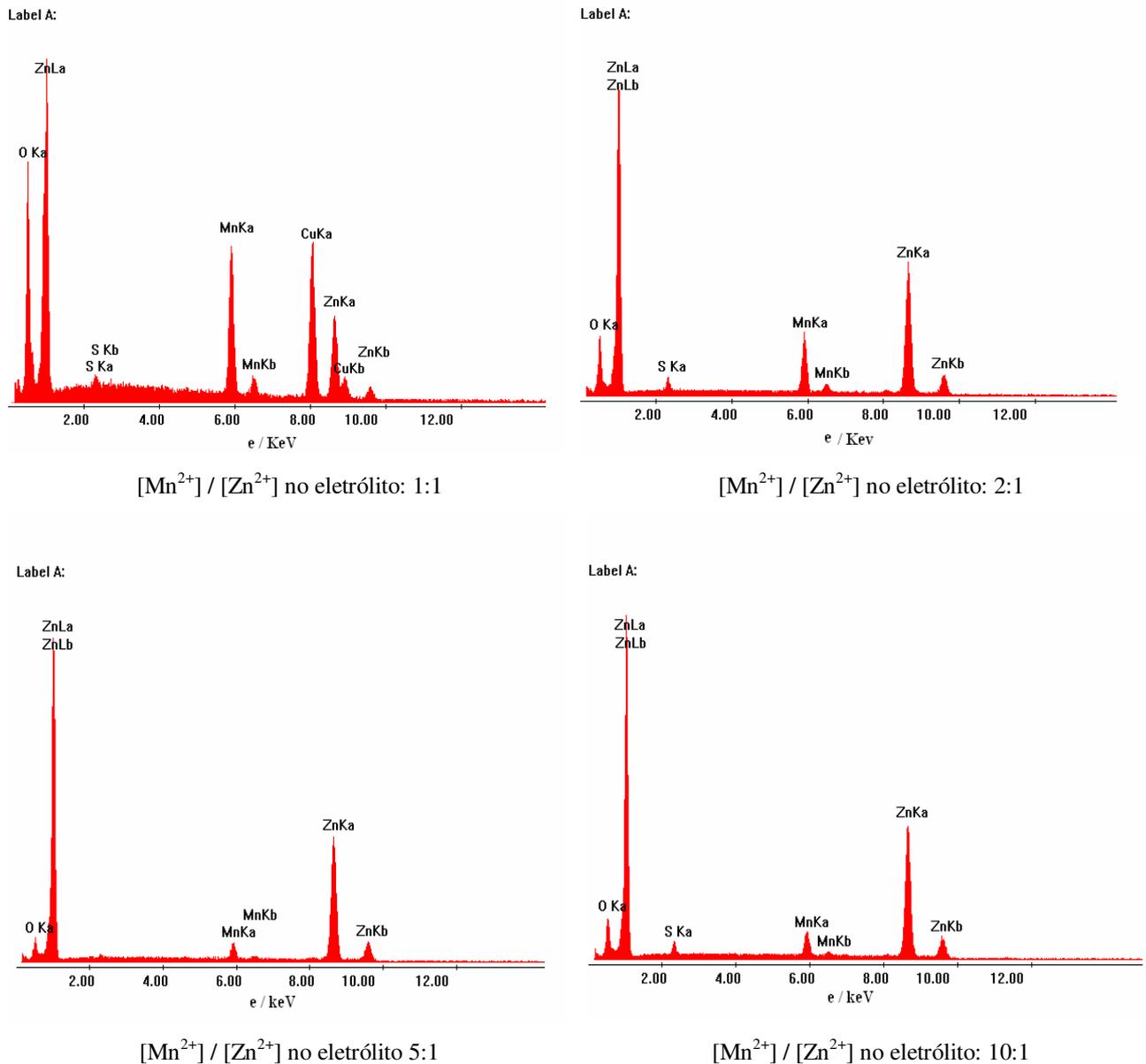


Figura 40: Resultados dos testes de EDX das ligas eletrodepositadas de Zn-Mn com diferentes relações de concentração no eletrólito.

Com o objetivo de complementar os estudos de quantificação por EDX, utilizou-se a técnica de ICP-OES às ligas obtidas, visto que esta é uma técnica de maior sensibilidade de quantificação, nas condições de 10 mA.cm⁻², relação de concentração de Zn-Mn de 1:1, temperatura de 25°C e pH 6,0.

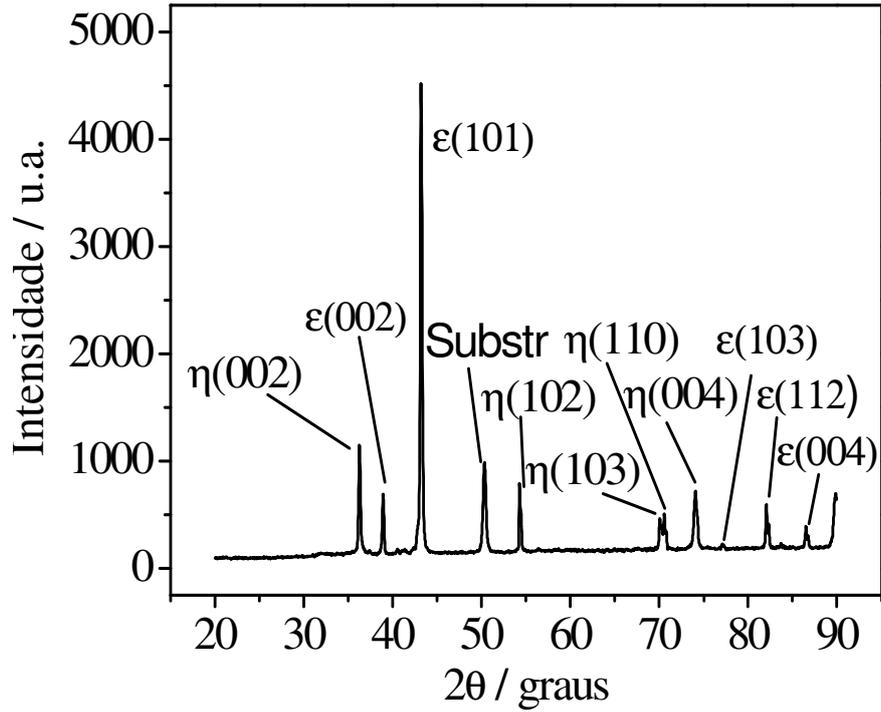


Figura 41: Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm^{-2} ; pH 6,0; $T = 25^\circ\text{C}$ e $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 5:1$

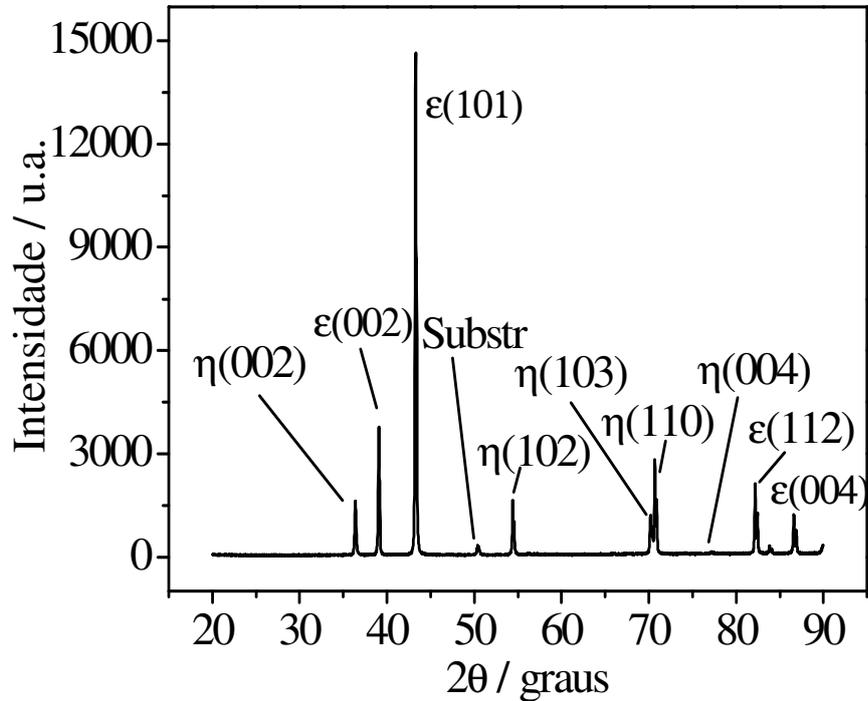


Figura 42: Análises por DRX dos depósitos de Zn-Mn obtidas a 10 mA.cm^{-2} ; pH 6,0; $T = 50^\circ\text{C}$ e $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 5:1$

Para a análise da composição das ligas em questão, primeiramente realizou-se uma calibração do aparelho de ICP-OES com os padrões dos metais a serem detectados. Para estas análises utilizou-se padrões de zinco e manganês a 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm e 12 ppm, onde a partir destes, os metais zinco e manganês foram quantificados a partir de eletrodepósitos das ligas Zn-Mn em meio de sulfato. Posteriormente, estes metais foram dissolvidos quimicamente durante 10 minutos em meio de HNO₃ 10% e analisado no equipamento de ICP-OES.

A partir dos resultados obtidos, obteve-se na liga Zn-Mn 0,385 ppm de Zn²⁺ e 0,299 ppm de Mn²⁺. Para um volume analisado de, aproximadamente, 10 mL de HNO₃ utilizado na dissolução, onde pode-se detectar nas amostras um valor médio de 0,00385 mg de Zn²⁺ e 0,00299 mg de Mn²⁺. Com base nestes resultados por ICP-OES, comparando-se com os mesmo obtidos por EDX, pode-se analisar os resultados obtidos a partir da Tabela 3.

Tabela 3: Porcentagens das espécies zinco e manganês presentes na liga Zn-Mn segundo análises de EDX e ICP-OES.

EDX	ICP-OES
44,2 % de Mn ²⁺ na liga	43,7% de Mn ²⁺ na liga
55,8 % de Zn ²⁺ na liga	56,3 % de Zn ²⁺ na liga

Nesta etapa do processo de investigação, comprovou-se a similaridade dos resultados obtidos por EDX e por ICP-OES, onde as ligas obtidas nas mesmas condições de eletrodeposição obtiveram resultados bastante próximos, como se observa os resultados apresentados na Tabela 3, comprovando a validação dos resultados obtidos pelas duas técnicas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das análises obtidas por voltametria cíclica, pode-se definir que os potenciais de redução para a liga Zn-Mn ocorrem em potenciais de + 0,4 V para potenciais característicos do manganês e -1,1 V para potenciais característicos do zinco. Já no processo de oxidação, os mesmos ocorrem em potenciais de -1,1 V para o zinco e + 0,6 V para o manganês. Para a voltametria linear, por ser uma técnica mais sensível do que a voltametria cíclica, observou-se um terceiro processo de redução para a liga Zn-Mn, que ocorreu em um potencial de + 1,0 V, decorrente da oxidação das espécies de manganês da liga em espécies de MnO_4^- . Esta técnica confirmou também que o tipo de transporte para este tipo depósito é controlado por difusão.

Nos estudos cronoamperométricos, pode-se observar que as espécies de manganês que se apresentam na forma de MnO_4^- são mais nobres que as espécies de zinco na liga, tendo em vista que estas não obtiveram alterações no seu processo de oxidação com o aumento do tempo de deposição. Característica esta que pode ser fundamental para uma boa característica anticorrosiva da liga Zn-Mn citado na literatura^[5,14].

Para as análises de MEV e EDX observou-se que o manganês na liga apresenta-se na forma de óxido e o zinco na forma de metal isolado. Os experimentos de DRX mostraram que as fases η e ϵ são as mais comuns para esse tipo de deposição, sendo que as fases do tipo η , típicas de espécies ricas em zinco, são as mais comuns devido sua maior estabilidade em temperaturas próximas à temperatura ambiente.

Para ligas de boas qualidades anticorrosivas, segundo a literatura^[5,14], o manganês deve-se apresentar em uma proporção de 30 a 40% na liga em relação ao zinco, dentro dos parâmetros analisados, obteve-se os melhores resultados quando aplicou-se uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} , pH 6,0, temperatura ambiente de 25°C e proporção de 1:1 entre o zinco e o manganês no eletrólito.

Nas análises de ICP-OES, obteve-se um percentual de 56,3 % de zinco na liga e 43,7 % de manganês na liga, ambos obtidos nas melhores condições citadas acima. O que serviu para validar os resultados obtidos por EDX, devido à similaridade dos resultados nas duas técnicas, tendo em vista que o ICP-OES é uma técnica de maior sensibilidade de detecção.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. FAVARON, R.; *Determinação voltamétrica de zinco e ferro em amostras eletrolíticas de galvanoplastia empregando-se eletrodo de mercúrio de gota estática e a técnica de voltametria de onda quadrática*, Campinas, UNICAMP, (1998) pp.120. (dissertação de mestrado).
02. JIMENÉZ, A.; SCHMIDT, H.; *Propriedades e aplicações técnicas dos processos de Zinco-ligas; Tratamento de Superfície*; Ano XXIII; Nº120, (2003) 36-42.
03. PIMENTA, S.G.; *O que é corrosão – Uma abordagem geral*, Associação Brasileira de Corrosão – ABRACO, www.abraco.org.br, acessada em 25/07/2006.
04. WILCOX. G. D; *Surface Modification With Compositionally Modulated Multilayer Coatings*. The journal of corrosion science and engineering, 6 (2004) pp. 52.
05. PASQUALINI, A; *Estudo de caso aplicado a galvanoplastia*, Florianópolis, UFSC, (2004) pp.138. (dissertação de mestrado).
06. PETRU, I. et al.; *The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of MnSO₄. IV: Electrowinning by galvanostatic electrolysis*. Hidrometallurgy, 46 (1997) 149-156.
07. RUGOLSK, Z. et al.; *Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode*. Journal of electroanalytical chemistry, 543 (2003) 175 – 185.
08. MESSAOUDI, B.; et al.; *Anodic Behaviour of manganese in acid bath*. Electrochimica Acta, 46 (2001) 2487 – 2498.
09. POURBAIX, M.; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, (1974) pp 29.
10. OWEN, M.; LAWRENCE, G.; DONE, W.; *An electrochemical quartz microbalance study into the deposition of manganese dioxide*. Electrochimica Acta. Electrochimica Acta, Manuscript of Publication(2007).
11. DJURFORS, B. et al.; *Protection of capacitive films from Mn films: effect of current density and film thickness*. Journal of Power Source, 7145 (2005) 211-218.
12. DIAZ-ARISTA, P.; MEAS, R., TREJO, G.; *EQCM Study of the electrodeposition of manganese in presence of ammonium thiocyanate in chloride-based acidic solutions*. Journal of applied Electrochemistry 35 (2005) 217-227.

13. CHEN, P.Y.; *Electrodeposition of Pure Mn and Zn-Mn Alloys from the Tri-1-butylmethylammonium Bis((trifluoromethyl)Meat*. Electrochem. Soc. 501 (2006) 1286.
14. GONG, J.; ZANGARI, G.; *Electrodeposition of sacrificial tin-manganese alloy coatings*. Material Science and engineering, A344 (2003) 268-278.
15. STEVANOVIC, J. et al.; *Hydrogen Evolution at Zn-Ni alloys*. Electrochimica Acta, 43 (1996) 706-711.
16. MIRANDA, F.J. et al.; *Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes*. Electrochimica Acta, 41 (1996)1041 – 1046.
17. KISHNAN, R.M., et al., *Zinc electrodeposition from acetate solutions*. Metal Finishing, 52 (1996) 43 – 47.
18. YE, M. et al.; *Characterization and adhesion strength study of zinc coatings electrodeposited on steel substrates*. Surface and Coatings technology 105 (1998) 184 – 188.
19. LEHMBERG, C.E.; LEWIS, D.B.; MARSHW, G.W.; *Composition and structure of thin electrodeposited Zn-Ni coatings*. Surface e coatings 192 (2005) 269 – 277.
20. PETRAUSKAS, A., et al., *Study of phase composition of Zn-Ni alloy electrodeposited in acetate-chloride electrolyte at a temperature of 50°C*. Electrochimica Acta, 51 (2006) 4204 – 4209.
21. GOMES, A.; PEREIRA, M.I.; *Pulsed electrodeposition of zinc in presence of surfactants*. Electrochimica Acta 51 (2006) 1342-1350.
22. SILVA, G.P., et al.; *Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos*. Química Nova, 29 (2006) 15 – 19.
23. SHANMUGASIIAMANI; PUSHPAVANAM, M., *Role of additives in bright zinc deposition from cyanide free alkaline baths*. Journal of Applied Electrochemistry. 36 (2006) 315 – 322.
24. LIMA NETO, P., et al., *Estudo da corrosão de eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato*. 22º CONBRASCOR - Congresso Brasileiro de Corrosão, (2002) pp.10.
25. BOZZINI, B. et al., *Electrodeposition of Zn-Mn alloys in the presence of thiocarbamide*. Surface and Coatings Technology 154 (2002) 294 – 303.

26. MÜLLER, C, SARRET, M, ANDREW, T, *Zn-Mn alloy obtained using pulse, reverse superimposed current modulations*, *Electrochimica Acta*. 48(2003) 2397-2404
27. BOSHKOV, N., *Galvanic Zn-Ni alloys, electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability*. *Surface and Coatings Technology*. 172 (2003) 217 – 226.
28. BOSHKOV, N. et al., *Galvanic alloys Zn-Mn - composition of the corrosion products and their protective ability in sulfate containing medium*. *Surface and Coatings Technology*, 194 (2005) 276 – 282.
29. BOSHKOV, N.; PETROV, K.; RAICHEVSKI, G.; *Corrosion behavior and protective ability of multilayer galvanic coatings of Zn and Zn-Mn alloys in sulfate containing medium*. *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 5995 – 6001.
30. SYLLA, D., REBERE, C., SAVALL, C., *Electrodeposition of Zn-Mn alloys in acidic and alkaline baths. Influence of additives on the morphological and structural properties*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 133-139.
31. MÜNZ, R.; et al., *Zinc/Manganese multilayer coatings for corrosion protection*. *Thin Solid Films*, 459 (2004) 297 – 302.
32. PILLA, S.A., et al., *Manganese dioxide electrodeposition in sulphate electrolytes. The influence of ferrous ions*. *Journal of electroanalytical chemistry*, 569 (2004) 07 – 14.
33. PONTE, H. A.; *Fundamentos da eletrodeposição - Introdução; Disciplina de Eletroquímica aplicada e corrosão*; Curitiba; Universidade Federal do Paraná. (2001) pp.28.
34. SILVA, G.C.; *Comportamento eletroquímico do cromo em solução contendo íons cloreto*. UNESP-SP, (2000), pp.224 (tese de doutorado).
35. FLEGLER, S.L.; HEKMAN Jr., J.W.; COMPARENS, K. *Scanning and transmission electron microscopy na introduction*. W.H. Freeman and company, NY, 1993.
36. HEINEMAN, W.R.; *Spectroelectrochemistry the combination of optical na electrochemical techniques*. *J. Chem Education*, 60, (1983) 305-308.
37. A.D. SKOOG; F.J. HOLLER; T.A. NIEMAN; *Principio de Análisis Instrumental – Quinta edición*, Editora Conception Fernandes Madrid, 1992.

38. KANH, H.; *Difração de Raios-X*, Disciplina de Caracterização de Materiais, Universidade de São Paulo. (2004), pp.18 (*Apostila*).
39. CULLITY, B.D.; *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd. ed, Addison – Wesley Publishing company, INC, pp. 555, 1978.
40. AZEVEDO Jr, F.W.; *Difração de Raios-X – Introdução*, Laboratório de Sistemas Biomoleculares, Universidade do Estado de São Paulo – UNESP. (2004), pp.18.
41. PADILHA, A.F.; AMBROSIO FILHO, F.; *Técnicas de Análises Micro-Estrutural*, Hemus Ed. Ltda, São Paulo, 1985.
42. KOTZ, C.; TREICHEL Jr, P.; *Química e Reações Químicas*, Volume 1, 4ª Ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., (2002).
43. SAVALL, C.; et al.; *Morphological and structural characterization of electrodeposited Zn-Mn alloys from acidic chloride bath*. *Material Science and engineering* 30 (2006) 165 – 171.
44. ANDRADE, P.C., *Óxido de Nióbio enxertado sobre a superfície de sílica gel: preparação e utilização na construção de eletrodos modificados*. USP – SP, (2001), pp.120 (*tese de doutorado*).
45. BAJAT, J.B., MISKOVIC-STANKOVIC, V.B., MAKSIMOVIC, M.D, *electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy*, *Electrochimica ACTA*, 47 (2002) 4101- 4112
46. TOMACHUK, M. Et al., *Características morfológicas, estruturais e de resistência à corrosão da liga Zn-Co obtida por corrente pulsada*, *Revista Matéria*, 01 (2005) 51-54.
47. PARK, O.H., *Alloy Phase Diagrams*, In: *Asm Metals Handbook*. 10th edition, vol.3. (1992).