



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RONNIE ALEXANDRE RAMOS SEMEDO

AVALIAÇÃO DA RESISTENCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Zn-Mn
ELETRODEPOSITADOS SOBRE AÇO CARBONO 1020
EM MEIO DE CLORETO DE COLINA E
URÉIA

FORTALEZA

2022

RONNIE ALEXANDRE RAMOS SEMEDO

AVALIAÇÃO DA RESISTENCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Zn-Mn
ELETRODEPOSITADOS SOBRE AÇO CARBONO 1020
EM MEIO DE CLORETO DE COLINA E
URÉIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S47a Semedo, Ronnie Alexandre Ramos.
Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de Zn-Mn eletrodepositados sobre aço carbono 1020 em meio de cloreto de colina e uréia / Ronnie Alexandre Ramos Semedo. – 2022.
48 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
1. eletrodeposição. 2. solventes eutéticos. 3. Zn-Mn. 4. corrosão. 5. meio neutro. I. Título.

CDD 540

RONNIE ALEXANDRE RAMOS SEMEDO

AVALIAÇÃO DA RESISTENCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Zn-Mn
ELETRODEPOSITADOS SOBRE AÇO CARBONO 1020
EM MEIO DE CLORETO DE COLINA E URÉIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Aprovado em: 26 / 08 /2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Juliermes Carvalho Pereira
Universidade Estadual do Maranhão

A Deus. Aos meus pais, familiares e
amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida e por ter me dado força para superar todos os desafios enfrentados.

A todos os familiares e amigos que incentivam o meu progresso.

À minha esposa, Catarina Ferreira Cipaúba de Lavor Semedo, por todo amor, carinho e companheirismo.

Ao Professor Dr. Pedro de Lima Neto, meu orientador, pelo incentivo, paciência e sabedoria repassada durante a minha vida acadêmica. Ao senhor minha total admiração e gratidão.

Ao meu grande amigo, Juliermes Carvalho Pereira, pela paciência em repassar os conhecimentos que contribuíram e muito para a realização deste trabalho.

Aos Professores Doutores Paulo Naftali da Silva Casciano e Adriana Nunes Correia pelos valiosos ensinamentos e sugestões.

A todos os meus amigos que presenciaram a minha trajetória, especialmente à Ana Aline Coelho Alcanfor, pela parceria e sugestões para este trabalho.

À Universidade Federal do Ceará, pela estrutura concedida.

Ao Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR).

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À Central Analítica, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de raios-X.

Ao Instituto Federal do Piauí, pela disponibilização do laboratório de Raios-X, no qual foi realizada as medidas de Difração de raios-X.

À coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida, pois o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

As ligas binárias de Zn-Mn são amplamente utilizadas na proteção à corrosão do aço carbono devido à sua capacidade de formar produtos de corrosão compactos, quando expostos a meios corrosivos. Este trabalho avaliou a morfologia, composição, eficiência e resistência à corrosão de revestimentos de Zn-Mn eletrodepositados a partir de solvente eutético, cloreto de colina e Ureia (1ChCl:2U), livre de aditivos, sobre aço carbono em diferentes velocidades de rotação: 100, 300 e 500 *rpm*. A análise química dos revestimentos, mostrou que o aumento da velocidade de rotação promoveu o aumento do teor de Zn na camada, enquanto a deposição de Mn é inibida. O eletrodepósito com maior teor de Mn na camada foi obtido a partir do banho II (1ChCl:2U + 0,4 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,4 mol L⁻¹ Mn²⁺), a 100 *rpm*, sob o potencial de -1,5 V, a 70°C. As micrografias demonstraram que a morfologia dos revestimentos é afetada pelo aumento da velocidade de rotação do eletrodo, tornando-os menos rugosos, mais homogêneos e menos densos, apresentando a forma de pequenos grãos nodulares na forma aglomerada. Os resultados de DRX revelaram estruturas cristalinas de Zn e Mn, com ausência de fases intermetálicas constituindo os revestimentos. Verificou-se que, apesar da eficiência de eletrodeposição do revestimento Zn₈₄Mn₁₆ (banho II) ter apresentado uma eficiência de corrente de deposição relativamente baixa, aproximadamente 40%, este apresentou nos ensaios de Polarização linear (PPL) uma resistência a polarização de 128,6 Ω cm², valor superior ao do Zn puro, 95,39 Ω cm². Além disso, em ensaios de imersão prolongados em meio de NaCl 3,5 %, o revestimento Zn₈₄Mn₁₆ mostrou ser 3 vezes mais resistente que o Zn puro, sugerindo que o aumento de Mn nas camadas otimiza o comportamento anticorrosivo dos revestimentos de Zn-Mn.

Palavras-chave: eletrodeposição; solventes eutéticos; Zn-Mn; corrosão; meio neutro.

ABSTRACT

Binary Zn-Mn alloys are widely used in corrosion protection of carbon steel due to their ability to form compact corrosion products when exposed to corrosive media. This work evaluated the morphology, composition, efficiency and corrosion resistance of Zn-Mn coatings electrodeposited from eutectic solvent, choline chloride and Urea (1ChCl:2U), free of additives, on carbon steel at different rotation speeds: 100, 300 and 500 *rpm*. The chemical analysis of the coatings showed that the increase in rotation speed promoted an increase in the Zn content in the layer, while the deposition of Mn is inhibited. The electrodeposit with the highest Mn content in the layer was obtained from bath II (1ChCl:2U + 0.4 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0.4 mol L⁻¹ Mn²⁺), at 100 *rpm*, under the potential of -1.5 V, at 70°C. The micrographs showed that the morphology of the coatings is affected by the increase in the electrode rotation speed, making them less rough, more homogeneous and less dense, presenting the form of small nodular grains in the agglomerated form, The XRD results revealed crystalline structures of Zn and Mn, with the absence of intermetallic phases constituting the coatings. Despite the electrodeposition efficiency of the Zn₈₄Mn₁₆ coating (bath II) having presented a relatively low deposition current efficiency, approximately 40%, it was found that in the linear polarization test (PPL), it showed a resistance to polarization of 128.6 Ω cm², a higher value compared to pure Zn, 95.39 Ω cm². Furthermore, in prolonged immersion tests in 3.5 % NaCl, the Zn₈₄Mn₁₆ coating proved to be 3 times more resistant than pure Zn, suggesting that the increase in Mn the layers optimizes the anticorrosion behavior of Zn-Mn coatings.

Keywords: electrodeposition; eutectic solvents; Zn-Mn; corrosion; neutral medium.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Voltamogramas cíclicos com taxa de varredura de 10 mVs^{-1} relativo ao :
a) substrato de aço 1020 em meio de 1 ChCl:2U a 70°C e b) substrato de
aço carbono 1020 em meio de $1 \text{ ChCl:2U} + \text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ (banho
I), na temperatura de 70°C e em diferentes velocidades de rotação..... 28
- Figura 2 – Voltamogramas cíclicos com taxa de varredura de 10 mVs^{-1} relativo ao
substrato de aço carbono 1020 em meio de $1 \text{ ChCl:2U} + \text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$
 $+ \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (banho II), na temperatura de 70°C e em
diferentes velocidades de rotação: a1) 100 rpm , a2) 300 rpm , a3) 500 rpm
e b) substrato de aço carbono 1020 em meio de $1 \text{ ChCl:2U} + \text{ZnCl}_2$ $0,4$
 $\text{mol L}^{-1} + \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (banho III), na temperatura de 70°C e
em diferentes velocidades de rotação..... 28
- Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos de Zn-Mn, sobre a
superfície de aço carbono. Os revestimentos foram eletrodepositados sob
um potencial $-1,5 \text{ V}$ a 70°C no modo estacionário (0 rpm). Banho II: (a1)
 0 rpm ; (a2) 0 rpm com ampliação (500x) e Banho III: (b1) 0 rpm ; (b2) 0
 rpm com ampliação (500x)..... 31
- Figura 4 – Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos de Zn-Mn, sobre a
superfície de aço carbono. Todos os revestimentos foram
eletrodepositados sob um potencial $-1,5 \text{ V}$ a 70°C . As camadas foram
obtidas nas seguintes rotações: Banho II: (a1) 100 rpm ; (a2) 300 rpm ; (a3)
 500 rpm e banho III: (b1) 100 rpm ; (b2) 300 rpm ; (b3) 500 rpm e mapas
de EDX correspondente às micrografias citadas, respectivamente..... 32
- Figura 5 – Gráfico de composição de Zn e Mn nos eletrodepósitos obtidos a partir
dos banhos : II (Zn ■, Mn ●) e III (Zn ▲ , Mn ◆), com o E_{dep} de $-1,5 \text{ V}$
a 70°C nas velocidades de rotação: 100 ; 300 e 500
 rpm 34
- Figura 6 – Difrátograma de raios-X típico obtido para o revestimento $\text{Zn}_{84}\text{Mn}_{16}$
obtido com o banho II, eletrodepositado na rotação de 100 rpm , a 70°C ... 35
- Figura 7 – Curvas de tempo potencial obtidas por decapagem anódica de
revestimentos Zn e Zn-Mn eletrodepositados do Banho I, II e III, todos a
 100 rpm , em $3,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ aplicando-se

	densidades de correntes de 1,176 mA cm ⁻²	37
Figura 8 –	Valores de eficiência de corrente catódica dos revestimentos de Zn e Zn-Mn eletrodepositados do banho I, II e III, todos a 100 rpm em 3,4 mol L ⁻¹ NaCl + 0,6 mol L ⁻¹ ZnSO ⁻⁴ aplicando-se densidades de correntes de 1,176 mA cm ⁻²	38
Figura 9 –	Monitoramento de OCP em NaCl 3.5% para os revestimentos de Zn obtidos em diferentes velocidades de rotação (a); revestimentos de Zn-Mn obtidos a 100 rpm (b).....	39
Figura 10 –	Curvas de Polarização em NaCl 3.5% para os revestimentos de Zn puro obtido em diferentes velocidades de rotação (a); revestimentos de Zn e Zn-Mn obtidos a 100 rpm (b).....	40
Figura 11–	Experimentos de Polarização Linear em NaCl 3,5 % para os revestimentos de Zn obtidos em diferentes velocidades de rotação (a); revestimentos de Zn ₉₁ Mn ₉ e Zn ₈₄ Mn ₁₆ obtidos a 100 rpm (b).....	41
Figura 12 –	Resistência a polarização em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5% para os revestimentos Zn ₁₀₀ , Zn ₉₁ -Mn ₉ e Zn ₈₄ -Mn ₁₆ , obtidos a 100 rpm (a) e o difratograma de raios-X para o revestimento Zn ₈₄ Mn ₁₆ caracterizado depois do ataque corrosivo em meio de NaCl 3.5%.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição dos compostos químicos utilizados neste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.....	23
Tabela 2 – Composição química dos banhos eletrolíticos usados nessa pesquisa.....	25
Tabela 3 – Valores da razão molar $[Zn^{2+}]/[Mn^{2+}]$ dos banhos II e III, e seus respectivos valores de Zn/Mn na camada, obtidos no modo estacionário (0 <i>rpm</i>) e nas velocidades de rotação de 100, 300 e 500 <i>rpm</i>	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Estado da arte da Eletrodeposição de Zn e Zn-Mn	15
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo geral	22
2.2	Objetivos específicos	22
3	MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1	Reagentes e soluções	23
3.2	Instrumentação	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1	Estudos Voltamétricos	27
4.2	Caracterização morfológica e química dos revestimentos de Zn-Mn	30
4.3	Difração de Raios-X da camada eletrodepositada de Zn-Mn	35
4.4	Ensaio de eletrodissolução anódica dos revestimentos	36
4.5	Testes de corrosão dos revestimentos	38
4.5.1	<i>Monitoramento de Potencial de Circuito aberto (OCP)</i>	39
4.5.2	<i>Ensaio de Polarização Potenciostática</i>	40
4.5.3	<i>Ensaio de imersão prolongada</i>	42
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

A corrosão está praticamente em tudo que nos rodeia, e pode causar caros e perigosos danos em diversos materiais, desde eletrodomésticos, automóveis, sistemas de dutos, pontes, a edifícios públicos. Comumente é definido como um fenômeno natural que leva a deterioração de um material (geralmente metal) ou de suas propriedades em consequência de reações com o ambiente em que o material está inserido. Anualmente, o custo mundial estimado com a corrosão está na ordem de 2,5 trilhões de dólares (SASTRI, 2015).

Uma das estratégias tecnológicas usadas nos diversos setores industriais para minimizar o efeito da corrosão metálica é a aplicação de revestimentos metálicos sobre a peça metálica que se quer proteger. Assim, os revestimentos têm como principal finalidade a prevenção da corrosão, protegendo o material galvanicamente, como se evidencia a deposição de películas menos nobre (menor potencial eletroquímico padrão de redução) que o substrato metálico, um exemplo disso é a deposição do zinco sobre ligas de ferro. Uma outra forma de proteção é a proteção por barreira, em que a revestimento é mais nobre que o substrato que se quer proteger. Neste caso, o revestimento bloqueia o contato entre o metal e o meio corrosivo. Entretanto, a desvantagem deste tipo de revestimento é que quando há um defeito na camada depositada que permite que o agente oxidante chega a superfície do substrato, o substrato é que sofrerá corrosão, pois no par galvânico substrato/revestimento, o substrato será o ânodo por ter menor potencial eletroquímico padrão de redução que o revestimento.

Usualmente, o revestimento de Zn é usado como anodo de sacrifício na proteção do aço carbono. No entanto em ambientes muito agressivos, como aqueles contendo íons cloreto ou dióxidos de enxofre, a resistência à corrosão deste revestimento é insatisfatória para proteger o aço carbono. Portanto, é preciso desenvolver revestimentos metálicos mais resistentes à corrosão, mas que permaneçam sejam ânodo no par galvânico aço carbono/revestimento.

Nos últimos anos, ligas binárias de Zn: Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Sn, Zn-Mn, Zn-In e Zn-Fe; foram sugeridas como revestimentos protetores do aço carbono, visto que apresentam propriedades anticorrosivas não encontrados nos revestimentos de Zn puro (DEO et al., 2021; LI et al., 2012; LIU et al., 2021; PANDIYARAJAN et al., 2021; PEREIRA et al., 2021; RASHMI et al., 2020). Ademais, As ligas binárias de zinco também possuem grande demanda em diversos setores industriais, principalmente nas indústrias automotiva, aeroespacial e eletrônica em detrimento de metais à base de cádmio, que são extremamente tóxicos (SASTRI, 2015).

Dentre os revestimentos de sacrifício, há um crescente interesse na liga Zn-Mn por apresentarem efeitos sinérgicos, resultando em maior desempenho anticorrosivo comparado aos metais individuais, Zn e Mn (FASHU et al., 2015). As ligas de Zn-Mn apresentam a maior resistência à corrosão conhecida entre as ligas de Zn em meios corrosivos e agressivos (BOSHKOV; PETROV; RAICHEVSKI, 2006; WILCOX; GABE, 1993). Os revestimentos de Zn-Mn, por serem termodinamicamente menos nobre que o Zn, ou seja, apresentam valores de potencial de corrosão (E_{corr}) inferiores ao do Zn puro, quando expostos a ambientes corrosivos, têm-se a formação de produtos de corrosão (óxidos de Zn e Mn) que se comportam como uma barreira passiva, concedendo a esses revestimentos efeitos sinérgicos (LOUKIL; FEKI, 2020).

Normalmente as ligas de Zn-Mn são obtidas pela eletrodeposição em soluções aquosas. Sendo o Mn o metal menos nobre com o menor potencial padrão de redução ($E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.18 \text{ V/ESH}$) e o Zinco ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V/ESH}$) ambos mais negativos comparando ao de redução de hidrogênio ($E^\circ(\text{H}^+/\text{H}^{2+}) = 0 \text{ V/ESH}$). Por conseguinte, durante a eletrodeposição de Zn-Mn em meio aquoso, fatores como a baixa estabilidade térmica, alta pressão de vapor e a reação de evolução de hidrogênio comprometem a qualidade dos eletrodepósitos e as suas respectivas propriedades anticorrosivas. Sendo o desprendimento de hidrogênio favorecida nesse meio, a adesão dos depósitos é bastante afetada e a eficiência de corrente diminui consideravelmente (LOUKIL; FEKI, 2020). Além disso, em banhos aquosos ($0 < \text{pH} < 14$), a instabilidade das espécies metálicas faz-se presente. Por exemplo, em meio alcalino ($\text{pH} > 7$), os íons Zn^{2+} sofrem hidrólise e formam $\text{Zn}(\text{OH})_2$, bloqueando a chegada das espécies Zn^{2+} à superfície do eletrodo (PEREIRA et al., 2021). Adicionalmente, em meio aquoso, ocorre a precipitação de Mn, principalmente, quando se requer alto teor de Mn na camada (BOZZINI et al., 1997). Nesse sentido, faz-se necessário o uso de aditivos, nomeadamente: ácido bórico, o íon cianeto, brometo de potássio, aldeídos heterocíclicos aromáticos, dentre outros, que atuam como complexantes, garantindo a estabilidade dos íons metálicos (BOZZINI et al., 1997). Embora aumentam a eficiência de codeposição de Zn-Mn, os agentes complexantes, principalmente citratos e íons amônio, devem ser evitados devido às novas normas e regulamentações ambientais. Portanto, atualmente, é necessário buscar alternativas que substituem a utilização desses aditivos nos banhos eletrolíticos, de modo reduzir o impacto ambiental.

Entretanto, nos últimos anos, banhos não aquosos passaram a ser utilizados na eletrodeposição de Zn e suas ligas, sobressaindo os Solventes Eutéticos Profundos (DES, do inglês, Deep Eutectic Solventes) (ABBOTT et al., 2004). Estes solventes consistem de uma mistura de sal quaternário de amônio, geralmente, cloreto de colina (ChCl), que se comporta

como acceptor de ligações de hidrogênio, com doadores de ligações de hidrogênio, como por exemplo, Uréia (U) e Etileno Glicol (EG) (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Os DES possuem características semelhantes aos Líquidos iônicos estáveis à temperatura ambiente, (RTILs, do inglês, Room Temperature Ionic Liquids): fácil preparação, amplo intervalo eletroquímico, boa condutividade e baixa pressão de vapor. Porém, os RTILs são higroscópicos, ou seja, são sensíveis à presença de água, além de não serem biodegradáveis (WAGLE; ZHAO; BAKER, 2014). Ademais, além das características já apresentadas, os DES podem ser aplicados em larga escala, visto que possuem baixo custo (ZHANG et al., 2012) .

1.1 Estado da arte da Eletrodeposição de Zn e Zn-Mn

A eletrodeposição conjunta de Zn com outros elementos (Fe, Co, Sn, Ni, Mn e Cr) é de grande importância quando se trata de obtenção de camadas metálicas com vista a aplicações na proteção contra a corrosão, em catalise e produção de materiais magnéticos (BOSHKOV; PETROV; RAICHEVSKI, 2006; STEPHEN; NAGARAJAN; ANANTH, 1998). Nas pesquisas acadêmicas existe um crescente interesse nos revestimentos de Zn-Mn quando se trata de eletrodeposição e aprimoramento de ligas de Zn para proteção à corrosão do aço carbono, visto que aqueles revestimentos conferem ao substrato melhores propriedades químicas, mecânicas, eletroquímicas e como maior resistência à corrosão (DEO et al., 2021; SYLLA et al., 2003, 2005). São vinculadas a estas propriedades algumas condições como: concentração de sais, temperatura do banho, densidade de corrente aplicada e a presença de aditivos.

Ismail (2020) investigou a influência do aditivo nicotinato de metila (MN) na eletrodeposição de Zinco sobre cobre em meio eutético, cloreto de colina e etileno glicol (1ChCl:2EG), a 70 °C. Aplicado os métodos eletroquímicos de voltametria cíclica, cronocoulometria e cronoamperometria, os pesquisadores descobriram que as correntes de reação redox diminuíram na presença do aditivo, seguindo o zinco um mecanismo de nucleação instantânea e na ausência do aditivo, o mecanismo aproximou-se da nucleação progressiva. Utilizando a microbalança eletroquímica de cristal quartzo (EQCM), os autores observaram que na ausência do aditivo a eficiência de corrente diminuía de 98,99 % para 82 %.

Bao *et al.* (2018) eletrodepositaram revestimentos de Zn a partir da mistura formada por cloreto de colina e ácido láctico. Os estudos voltamétricos indicaram que o início da redução de Zn^{2+} (vs. Ag/AgCl) ocorreu em -1,4 V, no qual a janela de estabilidade eletroquímica do ácido láctico apresentada era de aproximadamente 2,3 V com os limites em -1,2 e 1,1 V. Os autores mostraram que existia apenas Zn nos revestimentos examinados por EDX e XRD. As micrografias evidenciaram que o aumento na temperatura de deposição promovia o aumento do tamanho do grão, no qual pequenas quantidades apresentavam na forma de agulhas, fato explicado pelo aumento da condutividade do eletrólito em decorrência do aumento da temperatura. Por fim, durante os ensaios de polarização em NaCl 3,5 %, foi constatado que os depósitos de Zn obtidos a partir do LTTM, a 10 mAcm⁻² e 40 °C, apresentaram o potencial de corrosão (E_{corr}) mais negativo que os revestimentos obtidos a 60 °C, sendo ambos os E_{corr} mais negativos que o do substrato de ferro.

Li *et al.*(2016), a fim de aumentar a resistência à corrosão do aço eletro galvanizado, eletrodepositaram revestimentos de zinco nanocristalinos sobre aço em meio aquoso contendo sulfatos e poliacrilamida como refinador de grãos. Os revestimentos obtidos na presença de poliacrilamida apresentaram morfologia uniforme e nanocristalina com tamanho médio do grão de 40 nm, enquanto na ausência do aditivo, a morfologia de granulação mostrou-se grosseira com aproximadamente 5 μm de tamanho. Após ensaios corrosivos em meio de NaCl 3,5 %, foram calculados os coeficientes de atrito a partir de testes de desgaste e estes possibilitaram aos autores determinar a perda de massa. Os revestimentos de Zinco de granulação grosseria apresentaram perda substancial na ordem de $1,165 \times 10^7 \mu\text{m}$, enquanto nos revestimentos nanocristalinos, a perda foi de aproximadamente $2,979 \times 10^6 \mu\text{m}$. Nesse sentido, a diferença em volume de perda foi consideravelmente grande, constatando que a resistência à corrosão dos depósitos de Zn pode ser aumentada em 39 vezes à medida que tamanho do grão é reduzido a escalas nanométricas. Assim, foi evidenciado que a nanocristalização dos grãos atribui maior resistência mecânica e maior reatividade superficial, devido ao baixos valores de função trabalho de elétrons, electron work function (EWF), o que levou a formação de óxidos, melhorando a capacidade passivadora do revestimento (Li *et al.*, 2016).

Salles *et al.*(2011), utilizando um eletrodo rotatório, a 1000 *rpm*, estudaram a influência do pH (2, 3 e 4) na eletrodeposição de Zn (Sulfato de Zinco heptaidratado, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 mol L^{-1}) em meio de soluções ácidas contendo sulfatos sobre platina (área = 0,2 cm^2) e Zinco (área = 0,3 cm^2), a 25 °C. Usaram a polarização catódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para estudar a cinética da eletrodeposição do Zinco. As curvas de polarização apresentaram duas regiões distintas no ramo catódico: a primeira representando predominantemente a redução de H^+ na superfície de platina, e a segunda evidenciando a deposição do Zinco, como reação catódica principal. Com o aumento do pH da solução, a corrente máxima associada à primeira região diminui e é deslocada para potenciais mais negativos, enquanto a corrente mínima associada à região 2 é deslocada para potenciais mais positivos. Além disso, na segunda região, a elevação do pH levou a um aumento na corrente de redução de Zn^{2+} . Já na técnica de EIS, foi observado, na segunda região, a adsorção de três intermetálicos na superfície metálica do Zinco, sendo estas distintas das observadas na primeira região sobre platina. Nesse sentido, os autores sugeriram que a concentração e a taxa relativa da formação dos intermediários dependem do pH da solução, do potencial de eletrodo e da natureza da superfície.

Sides e Huang (2018) investigaram o efeito do aditivo orgânico glicina na eletrodeposição de Mn em meio de solvente eutético à base de cloreto de colina e Ureia, a 80

°C. Os revestimentos de Mn foram eletrodepositados sobre discos de platina para estudos eletroquímicos e de cobre para caracterização física, a 1000 rpm. Para os ensaios cronoamperométricos, os potenciais de deposição variaram de -1,2 a -1,6 V e a espessura dos depósitos foi determinada usando a técnica de fluorescência de raios X (XRF). No entanto, para as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os depósitos foram obtidos galvanostaticamente, variando a densidade de corrente entre 10,2 e 15,3 mA cm⁻². Para os estudos voltamétricos, as concentrações utilizadas foram 0, 25 e 0,75 mol L⁻¹ na velocidade de 5 mVs⁻¹ e 0,50 mol L⁻¹ nas velocidades de 3, 4 e 5 mVs⁻¹. Os voltamogramas mostraram uma região de passivação transitória do depósito crescente em torno de -1,2 V vs Ag, atribuído à redução de Mn²⁺ a Mn, no qual teve um respectivo aumento na corrente com o aumento de Mn no banho. Os resultados de voltametria cíclica (VC) também evidenciaram que a adição de glicina inibe o potencial de redução de Mn²⁺, suprimindo parcialmente a corrente de deposição de Mn, o que levou a uma redução considerável de eficiência de corrente. As análises de MEV dos depósitos obtidos sem glicina e depositados a 15 mAcm⁻² apresentaram grãos em forma de flocos, aumentando de tamanho na presença glicina. Além disso, foi possível obter depósitos aderentes aplicando densidades de correntes superiores a 20 mAcm² na presença de glicina, enquanto na sua ausência, os depósitos eram menores em tamanho de grão, rachados e menos aderentes.

Fashu *et al.* (2015) investigaram a eletrodeposição de Zn-Mn em meio de cloreto de colina e Ureia (1ChCl:2U), na presença de ácido bórico, sobre platina (1cm²) para estudos voltamétricos e sobre cobre (2 cm x 5 cm) para caracterização física, DRX e ensaios de polarização potenciodinâmicas, a 40 °C. Eles analisaram o efeito do potencial de deposição, usando os potenciais -1,6 V e -1,8 V, com diferentes concentrações de ions Mn²⁺ (0,7; 1,0 e 1,4 mol L⁻¹), mantendo a concentração de Zinco fixa (0,4 mol L⁻¹). Os estudos voltamétricos evidenciaram que o aumento da concentração de Mn²⁺ provocou o deslocamento dos potenciais de redução do Zn²⁺ para valores mais negativos e conseqüentemente a redução de Mn²⁺ foi deslocado para valores mais positivos, o que favoreceu a incorporação de Mn ao depósito. Contudo, não foi detectado a presença de picos de densidade em ambas a varreduras (direta e reversa). Estes autores determinaram que o início da redução de Mn²⁺ estaria em torno de -1,6 V, devido ao aumento considerável de corrente catódica nessa região. As imagens de MEV analisadas sobre a superfície de cobre apresentaram morfologias distintas em função da composição química dos banhos. Sendo que em baixas concentrações de Mn²⁺ e potencial menor, os eletrodepósitos obtidos foram homogêneos, compactas e lisas, cobrindo todo o substrato. Já o aumento do teor de Mn²⁺ no eletrólito e do potencial de eletrodeposição alterou

a morfologia dos grãos, variando de grosseiro a fino, indicando que a incorporação de pequenas quantidades de Mn em matrizes estruturais de revestimentos de Zn altera significativamente a morfologia deles, uma vez que o aumento do potencial de eletrodeposição e da composição de Mn^{2+} no banho aumenta o teor de Mn na camada. As análises por DRX mostraram fases estáveis de Zn e metaestáveis de $\epsilon(Zn-Mn)$ em baixos potenciais de eletrodeposição e baixo teor de Mn. No entanto, com o aumento do potencial de eletrodeposição e do teor de Mn^{2+} no banho, os revestimentos resultantes apresentaram estruturas cristalinas hexagonais de $\epsilon(Zn-Mn)$. Os ensaios de polarização potenciodinâmicas em meio de NaCl 3,5 % mostraram o deslocamento do potencial de E_{corr} dos revestimentos de Zn-Mn para valores mais negativos com o aumento do teor de Mn na camada, comprovando que a incorporação de Mn ao Zn atribui mais poder sacrificial na proteção do aço carbono. Além disso, as curvas de polarização potenciodinâmicas apresentaram 3 processos diferentes no ramo anódico: Dissolução ativa, passivação e transpassivação. Sendo a passivação, a formação de um filme na superfície do eletrodo que inibe o processo de dissolução, resultando numa diminuição de densidade de corrente. Dito isso, os autores concluíram que os revestimentos obtidos a partir do eletrólito 0,4 Zn-1,0 Mn a -1,8 V apresentou melhor resistência à corrosão devido à sua morfologia compacta e homogenia, e estrutura monofásica.

Bučko *et al.* (2017) utilizaram solventes eutéticos profundos a partir da mistura de cloreto de colina e Ureia (1ChCl:2U) para investigar a eletrodeposição de Zn-Mn sobre aço (área= 0,25 cm²), a 70 °C. Os autores usaram técnicas voltamétricas, EDX e MEV para caracterização de Zn-Mn obtidos no modo galvanostático, sob densidades de corrente de 2 a 8 mAcm⁻². Os resultados de VC, realizados na velocidade de 100 mVs⁻¹ entre -600 a -1900 mV em relação ao eletrodo saturado de calomelano, *Saturated Calomel Electrode* (SCE), não mostraram pico observável de redução de Mn^{2+} quando apenas constava a sua presença no eletrólito. Após a adição de Zn^{2+} , o pico de redução do Mn^{2+} , em torno de -1770 mV, é evidenciado, provavelmente devido à previa nucleação de Zn no substrato de aço. Os resultados de EDX mostraram que a corrente de 2 mAcm⁻² não foi suficiente para eletrodepositar Mn, sendo aumentado para 3 mAcm⁻², o qual proporcionou a obtenção de 25 % de Mn na camada e estabilizando entre 22-27 % de Mn, quando a densidade de corrente aplicada variou na faixa de 3-8 mAcm⁻². As imagens de MEV obtidas galvanostaticamente a 2, 3 e 4 mAcm⁻² apresentaram morfologias na forma de plaquetas compactadas e orientadas aleatoriamente que são típicas de revestimentos de Zn quando eletrodepositadas sob baixos valores de potenciais. No entanto, observou-se que o aumento da densidade de corrente para 5 mAcm⁻² resultava na formação de superfícies porosas composta por aglomerados cristalinos nodulares, e ao aplicar densidades de

corrente na ordem de 8 mAcm^{-2} , as morfologias obtidas eram dendríticas em forma de pirâmide e com evidência de desprendimento de gás. Portanto, os autores otimizaram a densidade de corrente em 3 mAcm^{-2} , obtendo revestimentos homogêneos e densos com 20% de Mn na camada, visto que o aumento o teor no depósito era insignificante com o aumento da densidade de corrente, além de proporcionar revestimentos inaptos para aplicações protetoras.

Ganesan, Prabhu e Popov (2014) estudaram a eletrodeposição das ligas de Zn-Mn em meio de soluções ácidas na presença de gluconato de sódio ($\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$) e investigaram a influência da composição do banho ($0,462 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,462\text{-}2,121 \text{ mol L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$) e dos parâmetros de deposição na composição dos filmes, da eficiência da corrente catódica e do comportamento anticorrosivo. Os autores descobriram que a eficiência da corrente catódica aumentou quando a concentração de Mn^{2+} foi aumentada de 0,462 a $1,414 \text{ mol L}^{-1}$ no banho eletrolítico. No entanto, o banho contendo $2,121 \text{ mol L}^{-1}$ de Mn^{2+} apresentou menor eficiência de corrente quando comparado ao banho contendo $1,414 \text{ mol L}^{-1}$ de Mn^{2+} . Os autores sugeriram que, durante a eletrodeposição, o filme de Zn-Mn desprendia do substrato de aço, na forma de pó, resultando numa redução da massa final. Nesse sentido, os revestimentos de Zn-Mn obtidos a partir do banho contendo $1,414 \text{ mol L}^{-1}$ de Mn^{2+} apresentou maior aderência ao substrato e conseqüentemente maior eficiência de corrente catódica. De acordo com as curvas de polarização, em solução de NaCl 3,5%, a maior resistência à corrosão foi exibida pelo revestimento Zn-Mn 17%, obtida no potencial de $-1,7 \text{ V}$ (E vs SCE). Nesse sentido, os autores submeteram esses revestimentos (Zn-Mn 17%) a ensaios de imersão em NaCl 3,5 %, e observaram que os revestimentos de Zn puro atingiram o potencial do aço carbono após 40 horas, enquanto o potencial de Zn-Mn 17% aumentou gradativamente e atingiu o potencial do aço carbono em 30 dias.

Deo *et al.* (2021) utilizaram as técnicas de corrente direta e corrente pulsada para a obtenção de revestimentos de Zn-Mn sobre aço carbono a partir de solventes aquosos contendo $2,3 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como provedor de aumento da condutividade e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_3 como agente tampão para inibir a variação do pH. Os resultados voltamétricos indicaram o início da redução de difusão limitada de Zn^{2+} em $-1,1 \text{ V}$ (E vs SCE), enquanto o início da redução de Mn^{2+} sucedia entre $-1,4$ a $-1,6 \text{ V}$ (E vs SCE). A difração de raios-X (DRX) mostrou uma mudança completa na composição monofásica de η -Zn-Mn em corrente direta para ϵ -Zn-Mn em corrente pulsada. Os revestimentos depositados em corrente pulsada apresentaram maiores teores de Mn e taxas de corrosão mais baixas, e utilizando altas frequências, a microestrutura mostrou-se fina e compacta, com maior teor de Mn na camada, aproximadamente 9,2 % (DEO *et al.*, 2021).

Bučko *et al.* (2019) analisaram o efeito do uso do aditivo 4-Hidroxi-Benzaldeído (HBA) com inibidor de evolução de hidrogênio na eletrodeposição de Zn e Zn-Mn em meio de etalina, mistura de cloreto de colina e etileno glicol na razão de 1:2 (1ChCl:2EG), sobre aço (20 mm x 20 mm x 0,25 mm), a 25 °C. Usaram VC para analisar Zn e Zn-Mn e leis de Faraday para calcular a eficiência de corrente (EC) na ausência e presença de HBA. As resistências à corrosão de revestimentos de Zn obtidas em diferentes densidades de corrente (1, 3, 5, 8 e 12 mAcm⁻²) foram analisadas pela técnica de polarização potenciodinâmica. Os voltamogramas cíclicos mostram que o início dos processos de redução em meio de etalina ocorre em torno de -0,950 V e alterado na presença de HBA e HBA + Zn²⁺ para -1,050 V e -1,28 V respectivamente, demonstrando que a evolução de hidrogênio é inibida na presença de HBA e significativamente retardada após a adição de Zn²⁺, comprovado pela redução significativa na inclinação [j(corrente) vs E(potencial)] em torno de -1,28 V. Nos banhos sem aditivos, a eficiência de corrente para a obtenção de revestimentos de Zn foram relativamente baixos (EC ≤ 50% para todos os depósitos). Porém, quando o HBA foi adicionado à etalina com inibidor de evolução de hidrogênio, obteve-se ganhos consideráveis na eficiência de corrente, atingindo 100 % em densidades de corrente entre 3-5 mAcm⁻². Já para os revestimentos de Zn-Mn, a eficiência continuou sendo baixa e uma nova metodologia foi empregada: inicialmente, depositaram uma fina camada de Zn ao substrato de aço, posteriormente, uma camada mais espessa de Zn-Mn foi eletrodepositada sobre a camada de Zn, alcançando assim uma alta eficiência de corrente. As curvas de polarização potenciodinâmicas mostraram que os revestimentos depositados a 5 mAcm⁻² apresentaram menor densidade de corrente de corrosão (26 μAcm⁻²) e E_{corr} em torno de 1,071 V_{SCE}, ou seja, maior estabilidade face à corrosão.

Fashu e Khan (2017) estudaram a eletrodeposição de Zn-Mn-Ni em meio de líquidos iônicos a base de cloreto de colina sobre cobre, a 60 °C, nos potenciais: -1,45, -1,55 e -1,65 V(vs Ag/AgCl). Os resultados voltamétricos mostraram comportamentos distintos entre a liga binária Zn-Mn e a liga ternária Zn-Mn-Ni. Segundo os autores, esse comportamento diferente presenciado na liga ternária Zn-Mn-Ni é devido à presença do Ni²⁺ no eletrólito, causando assim a redução de Mn²⁺ em valores mais positivos do que na liga binária Zn-Mn. A análise de composição química mostrou que o teor de Mn na liga ternária Zn-Mn-Ni é aumentado com o aumento do potencial de eletrodeposição enquanto a do Zn e Ni é suprimida. Os resultados de difração de raios-X mostraram que em potenciais mais baixos, a liga ternária de Zn-Mn-Ni compreendia em uma rede expandida de Zn (composta por Ni e Mn), enquanto em potenciais mais elevados, a liga apresentava uma fase MnZn₁₃ (com Ni imbutido). Os ensaios de corrosão indicaram que a adição de Ni à liga binária Zn-Mn atribuiu maior capacidade resistiva ao revestimento, além de aumentar o comportamento passivador.

Kazimierczak *et al.* (2016) estudaram a eletrodeposição da liga Zn-Mn-Mo em soluções aquosas contendo citratos. Os revestimentos de Zn e Zn-Mn-Mo foram eletrodepositados no modo rotatório, sobre disco de cobre para estudos eletroquímicos e caracterização física, e em disco de aço ($2,83 \text{ cm}^2$) para estudos de corrosão. A influência das condições hidrodinâmicas também foi analisada no processo de eletrodeposição, aplicando um potencial de $-1,6 \text{ V}$. As curvas de densidades de corrente em função da rotação mostram que a corrente parcial de manganês diminui à medida que a velocidade de rotação aumentava. A eficiência do processo de eletrodeposição de Zn-Mn-Mo manteve-se praticamente constante, aproximadamente 50%, não alterando em função do aumento da velocidade de rotação. A partir da técnica de Espectroscopia Raman, os autores revelaram a presença de Mn e Mo na fase hexagonal de Zn. Além disso produtos de corrosão ZnO , MoO_2 , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ foram observados na superfície dos depósitos. Por fim, monitorando os valores do potencial de circuito aberto (OCP), os pesquisadores mostraram que adição de 0,5 % de Mo em peso estendia o tempo de proteção em 23%, enquanto ao adicionar 0,5 % de Mo e 0,5 % de Mn em peso, o tempo de proteção era aumentado em cerca de 50%, comparado aos revestimentos de Zn puro, em pH 8.

Embora existam alguns trabalhos publicados sobre a eletrodeposição de revestimentos de Zn-Mn a partir de solventes eutéticos (ALDANA-GONZÁLEZ *et al.*, 2019; BUČKO *et al.*, 2017; FASHU *et al.*, 2015), todas as camadas foram obtidas em eletrodo estacionário. Assim, o objetivo deste trabalho é o de investigar o efeito das condições hidrodinâmicas do banho eletrolítico na eficiência do processo de eletrodeposição das camadas de Zn-Mn em aço carbono, obtidos a partir de uma mistura de cloreto de colina (ChCl) e Ureia (U), sem adição de aditivos. Adicionalmente, a influência do teor de Mn na resistência à corrosão da camada de Zn-Mn também foi investigada, no qual foi empregado diferentes velocidades de rotação do eletrodo na obtenção dos revestimentos, de modo a otimizar o processo de eletrodeposição.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo a obtenção de eletrodepósitos de Zn-Mn a partir de solventes eutéticos formado por uma mistura de razão molar 1:2 entre cloreto de colina (ChCl) e Ureia (U) sobre a superfície de aço carbono 1020, a 70°C, com vista a aplicação em corrosão.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar o processo de eletrodeposição das espécies eletroativas de Zn^{2+} e Mn^{2+} a partir da técnica eletroquímica de voltametria cíclica, avaliando diferentes velocidades de rotação do eletrodo (100, 300 e 500 *rpm*) na temperatura de trabalho de 70 °C;
- Analisar a influência da velocidade de rotação do eletrodo na morfologia e composição química dos eletrodepósitos por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX);
- Usar decapagem galvanostática eletroquímica para calcular o rendimento das eletrodeposições de Zn e Zn-Mn, no modo rotatório;
- Caracterizar a estrutura cristalina dos eletrodepósitos por meio da técnica de difração de raios-X (DRX), na presença e ausência de imersão em solução salina;
- Analisar a resistência à corrosão dos revestimentos de Zn-Mn em meio de NaCl 3,5 % por meio de curvas de polarização linear e monitorar a evolução da resistência à polarização com o tempo de imersão a partir dos valores de R_p obtidos das curvas R_p vs. *tempo*.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes químicos utilizados nos experimentos e suas respectivas procedências e purezas, são listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição dos compostos químicos utilizados neste trabalho e suas respectivas procedências e purezas

Reagente	Procedência	Pureza %
Cloreto de colina	Sigma-Aldrich [®]	≥ 99
Ureia	Sigma-Aldrich [®]	≥ 99
Cloreto de Zinco (II)	Sigma-Aldrich [®]	≥ 98
Cloreto de Manganês (II) tetrahidratado	Vetec [®]	99
Sulfato de Zinco hexahidratado	Vetec [®]	99,5
Cloreto de Sódio	Vetec [®]	99 - 100

Fonte: Elaborado pelo autor.

A preparação do solvente eutético (DES), consistiu na mistura do cloreto de colina (ChCl) e Ureia (U) na proporção molar de 1:2 (1ChCl:2U), seguido de aquecimento a 80 °C até a formação de um líquido incolor e homogêneo, de acordo com a metodologia descrita na literatura (ABBOTT *et al.*, 2004). Em seguida, foram adicionados os sais de ZnCl₂ e MnCl₂·4H₂O.

Seguindo a metodologia empregada por Lima-Neto e colaboradores (NETO *et al.*, 2007), foi preparada uma solução aquosa de NaCl 3,4 mol L⁻¹ e Zn₂SO₄ 0,6 mol L⁻¹ para a realização dos experimentos de eletrodissolução sob controle galvanostático.

3.2 Instrumentação

Para o desenvolvimento deste trabalho todas as pesagens de reagentes foram realizadas utilizando-se uma balança analítica modelo TB-215D (Denver Instrument) com precisão de ± 0,01 mg. Para o preparo da solução de DES e homogeneização das soluções eletrolíticas, utilizou-se uma chapa aquecedora modelo AM-10 (BIOMIXER[®]) e para o aquecimento das soluções eletrolíticas durante as medidas eletroquímicas, utilizou-se banho ultratermostático modelo CE-11016 (CIENLAB).

A água Milli-Q empregada na limpeza dos eletrodos e lavagem das vidrarias foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation, com resistividade 18,2 M $\bar{\Omega}$ cm).

A morfologia e composição química dos eletrodepósitos foram analisadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) empregando um microscópio eletrônico modelo (FEG-SEM, FEI-Quanta 450), com canhão de emissão de campo de alta resolução acoplado a espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX), (INCA X-MAX, Oxford Instruments).

A caracterização dos revestimentos por difração de raios-X (DRX) foi realizada em um difratômetro da marca Panalytical[®] modelo X'Pert PRO MPD, equipado com uma fonte de radiação de Co (CoK α ; $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$). A tensão e corrente aplicadas foram 40 kV e 40 mA, respectivamente. As análises foram conduzidas a temperatura ambiente, em um intervalo angular (2θ) de 10° a 100° com passo de 0,013° min⁻¹. As fases cristalinas dos eletrodepósitos foram identificadas e indexadas utilizando o software (PANalytical X'Pert HighScore Plus 3.0e) e as fichas cristalográficas foram obtidas usando o banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

3.3. Experimentos eletroquímicos

Para a execução de todas as medidas eletroquímicas utilizou-se célula eletroquímica encamisada em vidro, com capacidade de 30 mL, com tampa em Teflon[®]. Um banho termostático foi conectado à célula eletroquímica para o controle de temperatura durante a realização dos experimentos a 70 °C. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados com potenciostato/galvonostato modelos PGSTAT30, 101 e 128 N (Autolab, Metrohm-Eco Chemie) conectado a um computador, utilizando o software NOVA[®] versão 2.11 para aquisição dos dados.

As eletrodeposições das camadas de Zn e Zn-Mn foram feitas sobre superfícies de aço carbono 1020 de geometria cilíndrica e embutida em resina epóxi. Uma superfície de disco de área geométrica de 0,17 cm² foi exposta. Previamente ao processo de eletrodeposição, a superfície do aço carbono 1020 foi previamente lixada com lixas d'água de numeração 100 a 600, lavados com água Milli-Q e secos com fluxo de ar. Como eletrodo auxiliar, utilizou-se uma folha de platina (99,5% Heraeus Vectra do Brasil Ltda.) de área geométrica de 3,0 cm² e como eletrodo de referência foi utilizado um fio de Ag revestido com AgCl e imerso em solvente eutético (Ag/AgCl/DES).

As medidas de voltametria cíclica foram executadas para obter o perfil eletroquímico da eletrodeposição de Zn^{2+} e Mn^{2+} em meio de DES. Foi investigado o intervalo de potencial de $-0,3$ V a $-1,7$ V com velocidade de varredura 10mVs^{-1} , nas rotações de 100, 300 e 500 *rpm*, a 70 °C. A composição química dos banhos eletrolíticos e apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química dos banhos eletrolíticos usados nessa pesquisa

Banho	Composição química	
	$[Zn^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	$[Mn^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$
I	0,4	--
II	0,4	0,4
III	0,4	0,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os testes de corrosão dos revestimentos de Zn e Zn-Mn foram feitos em meio da NaCl 3,5%, à temperatura ambiente e usando a técnica de curva de polarização potenciodinâmicas a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Nestes experimentos, foram usado aço carbono revestido com Zn ou Zn-Mn como eletrodos de trabalho e o eletrodo $Ag(s) | AgCl(s) | Cl^- (aq., KCl \text{ saturado})$ e uma folha de platina (3 cm^2 de área geométrica) como eletrodo auxiliar.

Para a realização da decapagem galvanostática, os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente a partir dos banhos I, II e III aplicando o potencial de $-1,5$ V com densidade de carga $-1C$ a 70 °C. A eletrodeposição se deu em eletrodo rotatório a 100 rpm . Estes revestimentos foram submetidos à decapagem eletroquímica galvanostática (DGE) em meio de $NaCl 3,4 \text{ mol L}^{-1} + ZnSO_4 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando-se uma densidade de corrente de $1,176 \text{ mA Cm}^{-2}$. A eficiência faradáica (ϵ) foi calculada pela carga de dissolução anódica das camadas a partir das equações 1 e 2. Os cálculos efetuados a partir das curvas potencial vs. tempo verificados na eletrodissolução, permitiram estimar a eficiência do processo de eletrodeposição desses revestimentos.

$$Q_{ox} = I \times T \dots\dots\dots \text{Equação 1}$$

$$\epsilon = \frac{Q_{ox}}{Q_{red}} \times 100\% \dots\dots\dots \text{Equação 2}$$

Em que, Q_{ox} representa a carga de dissolução, Q_{red} é a carga de deposição, I é a corrente aplicada, T é o tempo necessário para o perfil característico do aço carbono 1020 ser registrado durante a DGE e o ε é a eficiência faradaica.

Nos ensaios de corrosão, as curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas seguindo o procedimento: inicialmente, os revestimentos foram imersos por 1 hora em NaCl 3,5 %, tempo suficiente para a estabilização do potencial de circuito aberto (E_{oc}). Em seguida, o potencial foi varrido a 1 mV s^{-1} no intervalo de potencial de -250 mV a 250 mV em relação ao valor de E_{oc} . A evolução da resistência de polarização das amostras de aço carbono revestidas com Zn e Zn_xMn_{1-x} com o tempo de imersão em NaCl 3,5%, na temperatura ambiente, foram monitoradas pela técnica de polarização linear com uma varredura de potencial a 1 mV s^{-1} no intervalo de -5 mV a 5 mV em torno do E_{oc} .

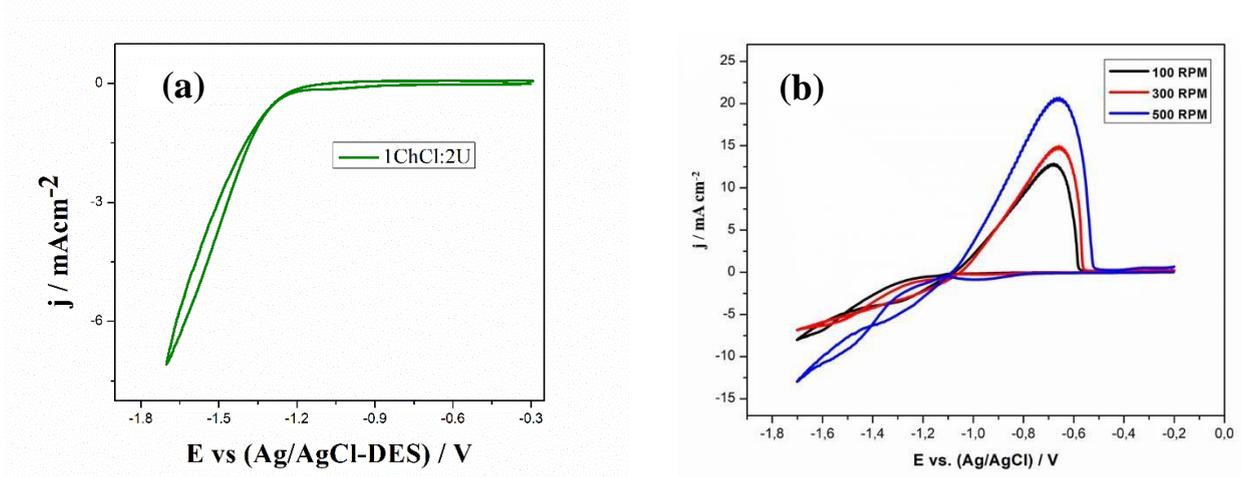
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estudos Voltamétricos

O perfil voltamétrico para o substrato de aço carbono 1020 em meio de 1ChCl:2U, a 70°C, no intervalo de potencial de -0,3 a -1,7 V e a 0 rpm, é mostrado na Figura 1a. De acordo com o voltamograma cíclico da Figura 1a, no intervalo relacionado, não se evidenciam processos de transferência de carga em relação à oxidação do aço carbono. Entretanto, na varredura direta, em potenciais mais negativos que -1,2 V, pode ser observado um deslocamento acentuado da corrente para valores mais negativos, indicando um processo de redução do solvente eutético, que, de acordo com Viera, Schennach e Gollas (2016), está relacionado às reduções eletroquímicas dos íons colina (Ch^+) e da água existente no solvente.

Os voltamogramas representados na Figura 1b foram obtidos para a solução de 1 ChCl: 2U contendo apenas íons Zn^{2+} (banho I) em diferentes velocidades de rotações (100, 300 e 500 rpm) e na temperatura de 70 °C. Durante a varredura direta, em potenciais mais negativos, a redução do Zn^{2+} começa em torno de -1,12 V em todas as rotações estudadas. Adicionalmente, a região de redução eletroquímica do Zn é caracterizada pela presença do ombro largo com um valor máximo de corrente em torno de -1,2 V. Estes resultados mostram que a redução eletroquímica do Zn^{2+} para Zn acontece simultaneamente à redução eletroquímica do solvente. Comportamento semelhante também foi relatado por Fashu *et al.* (2015), ao estudarem o comportamento voltamétrico de soluções de 0,4 mol L⁻¹ de Zn, em meio de 1ChCl:2U + ácido bórico (H_3BO_3), sobre platina, no modo estacionário. Na varredura reversa, é possível observar um único pico em todas as rotações, aproximadamente em -0,67 V, que é atribuído à eletrodissolução de Zn (GANESAN; PRABHU; POPOV, 2014), o que sugere que a estrutura do revestimento não é modificado pela velocidade de rotação. Nota-se também que a corrente de oxidação aumenta consideravelmente com o aumento da velocidade de rotação. Esses resultados sugerem que, durante a varredura catódica, a redução de Zn^{2+} é favorecida com o aumento da velocidade de rotação. Este fenômeno está relacionado ao fato de que aumento da velocidade de rotação produz um aumento do transporte de massa por convecção das espécies Zn^{2+} do seio da solução para a superfície do eletrodo. Além disso, o aumento da velocidade de rotação pode favorecer a remoção de bolhas do gás hidrogênio, formadas na superfície do aço carbono devido à redução eletroquímica de moléculas de água e, em consequência, leva a um aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície do aço carbono para a redução eletroquímica das espécies Zn^{2+} (SAVALL *et al.*, 2006).

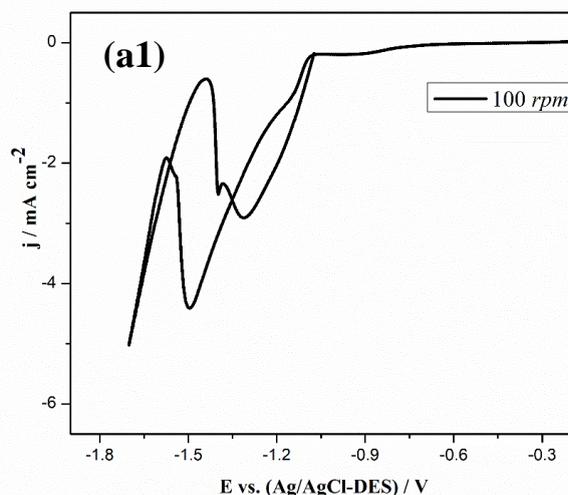
Figura 1- Voltamogramas cíclicos com taxa de varredura de 10 mVs^{-1} relativo ao : a) substrato de aço 1020 em meio de 1 ChCl:2U a 70°C e b) substrato de aço carbono 1020 em meio de 1 ChCl:2U + ZnCl_2 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (banho I), na temperatura de 70°C e em diferentes velocidades de rotação.

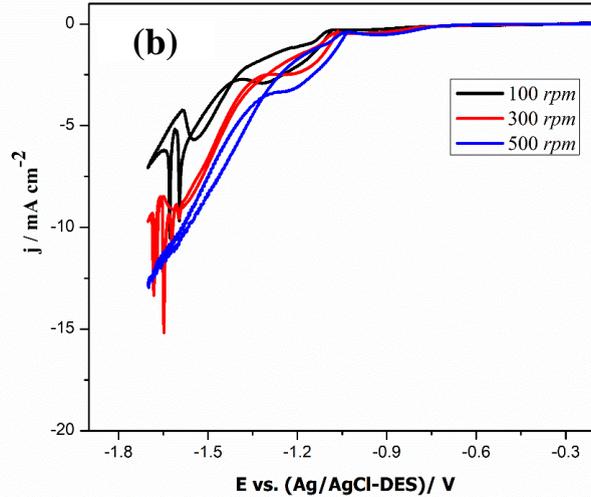
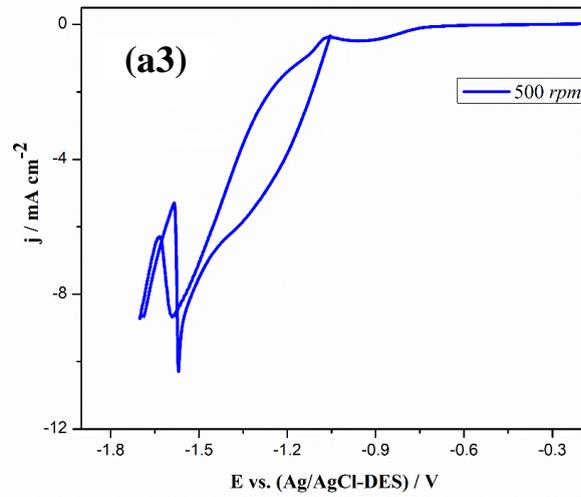
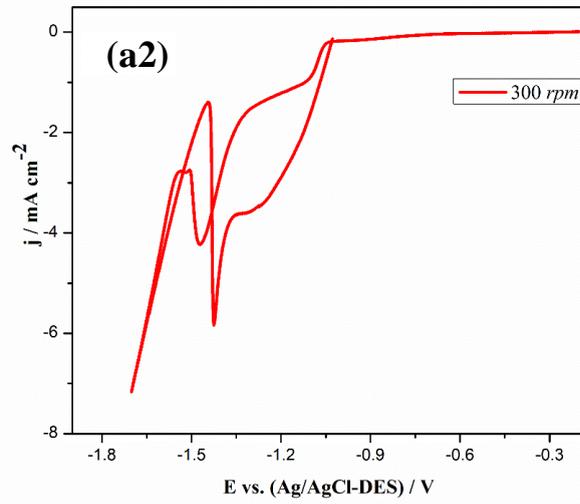


Fonte: Elaborado pelo autor

Nas Figuras 2-a1, 2-a2 e 2-a3 estão representados os voltamogramas cíclicos para o aço carbono imerso no banho II ($0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnCl}_2 + 0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ MnCl}_2$) em meio de 1ChCl:2U. Nestas Figuras, está mostrado o efeito da velocidade de rotação na eletrodeposição do revestimento Zn-Mn.

Figura 2- Voltamogramas cíclicos com taxa de varredura de 10 mVs^{-1} relativo ao substrato de aço carbono 1020 em meio de 1 ChCl:2U + ZnCl_2 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (banho II), na temperatura de 70°C e em diferentes velocidades de rotação: a1) 100 rpm , a2) 300 rpm , a3) 500 rpm e b) substrato de aço carbono 1020 em meio de 1 ChCl:2U + ZnCl_2 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (banho III), na temperatura de 70°C e em diferentes velocidades de rotação.



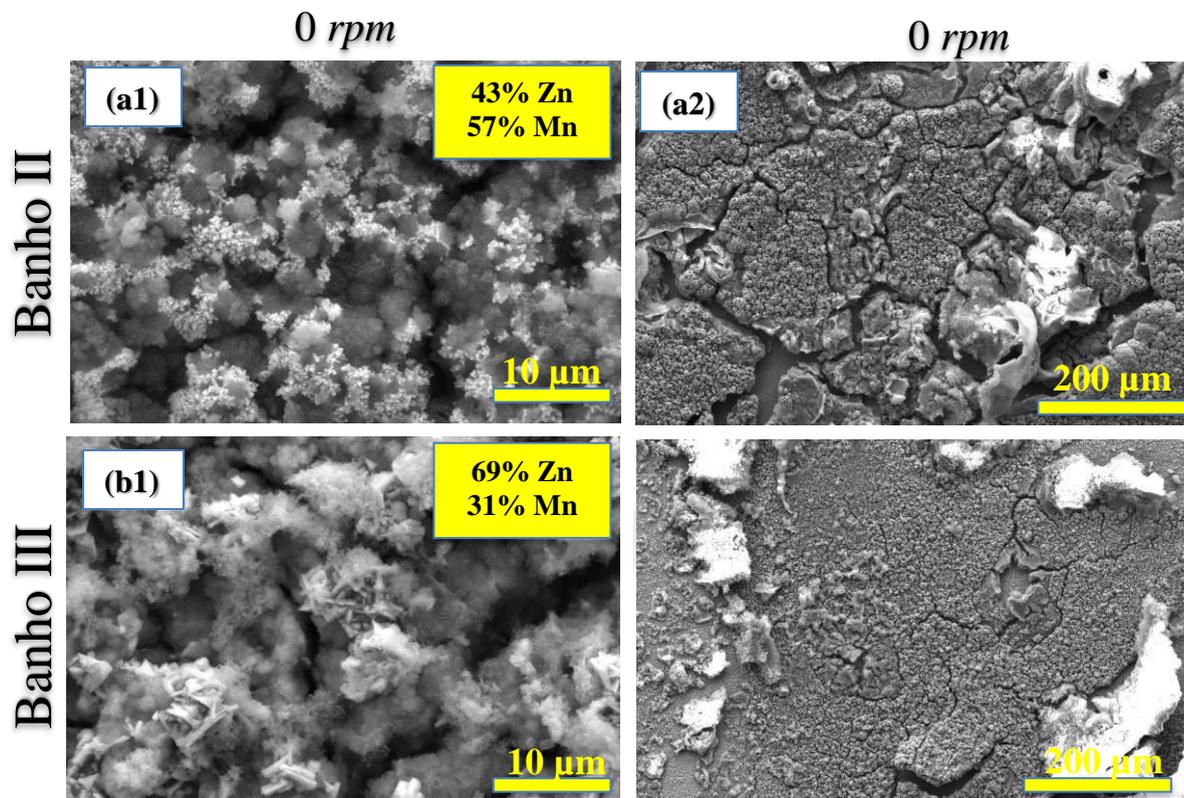


Durante a varredura em potenciais mais negativos, é possível verificar que, nas figuras 2-a1, 2-a2 e 2-a3, a redução de Zn^{2+} ocorre em torno de -1,15 V para todas as velocidades de rotação (100, 300 e 500 *rpm*) sem evidenciar pico algum. Enquanto a redução de Mn^{2+} ocorre em potenciais entre -1,4 e -1,6 V, fato observado pelo aumento considerável de densidade de corrente catódica nessas regiões (GANESAN; PRABHU; POPOV, 2014). Ganesan, Prabhu e Popov (2014) estudaram revestimentos de Zn-Mn em banhos alcalinos e observaram que a densidade de corrente catódica aumentava consideravelmente em torno de -1,55 V, o que foi atribuído à evolução de hidrogênio e redução de Mn^{2+} . Esses resultados concordam com os obtidos por Sylla *et al.*(2003), segundo os quais, o pico de redução de Mn^{2+} não é detectado por voltametria cíclica em substrato de aço. Além dos mais, é possível observar que os potenciais de redução das espécies químicas, Zn^{2+} e Mn^{2+} , não apresentaram variação significativa em função da rotação. A Figura 2b mostra os voltamogramas cíclicos para o aço carbono imerso no banho III (1ChCl:2U + $ZnCl_2$ 0,4 mol L⁻¹ + $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,2 mol L⁻¹). O comportamento eletroquímico foi semelhante ao do banho II, e como relatado na discussão das figuras 2-a1, 2-a2 e 2-a3, os processos de redução das espécies eletroativas começam a partir de -1,15 V, porém, é difícil separar a corrente de redução de Mn^{2+} , ocorrendo em torno de -1,55 V, visto que esse processo é mascarado pela descarga de solvente. Além disso, a deposição metálica é favorecida com o aumento da velocidade de rotação, constatada pela intensidade da corrente catódica.

4.2 Caracterização morfológica e química dos revestimentos de Zn-Mn.

As Figuras 3 e 4 apresentam as micrografias típicas dos revestimentos de Zn-Mn obtidas com o eletrodo estacionário (0 *rpm*) e com o eletrodo rotacionando nas velocidades de 100; 300 e 500 *rpm*, respectivamente. As análises de EDX das amostras mostradas nas Figura 3, revelaram que os revestimentos obtidos a partir do banho II apresentaram 43 % de Zn e 57 % de Mn na camada, ou seja, maior teor de Mn. Enquanto as camadas provenientes do banho III evidenciaram maior percentual de Zn, 69 %, e apenas 31 % de Mn. Assim, a análise química destas camadas indicam que para eletrodo estacionário, o aumento do teor de Mn no banho leva a um aumento do percentual de Mn na camada (ORTIZ *et al.*, 2009).

Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos de Zn-Mn, sobre a superfície de aço carbono. Os revestimentos foram eletrodepositados sob um potencial $-1,5\text{ V}$ a 70 °C no modo estacionário (0 rpm). Banho II: (a1) 0 rpm ; (a2) 0 rpm com ampliação ($500\times$) e Banho III: (b1) 0 rpm ; (b2) 0 rpm com ampliação ($500\times$).

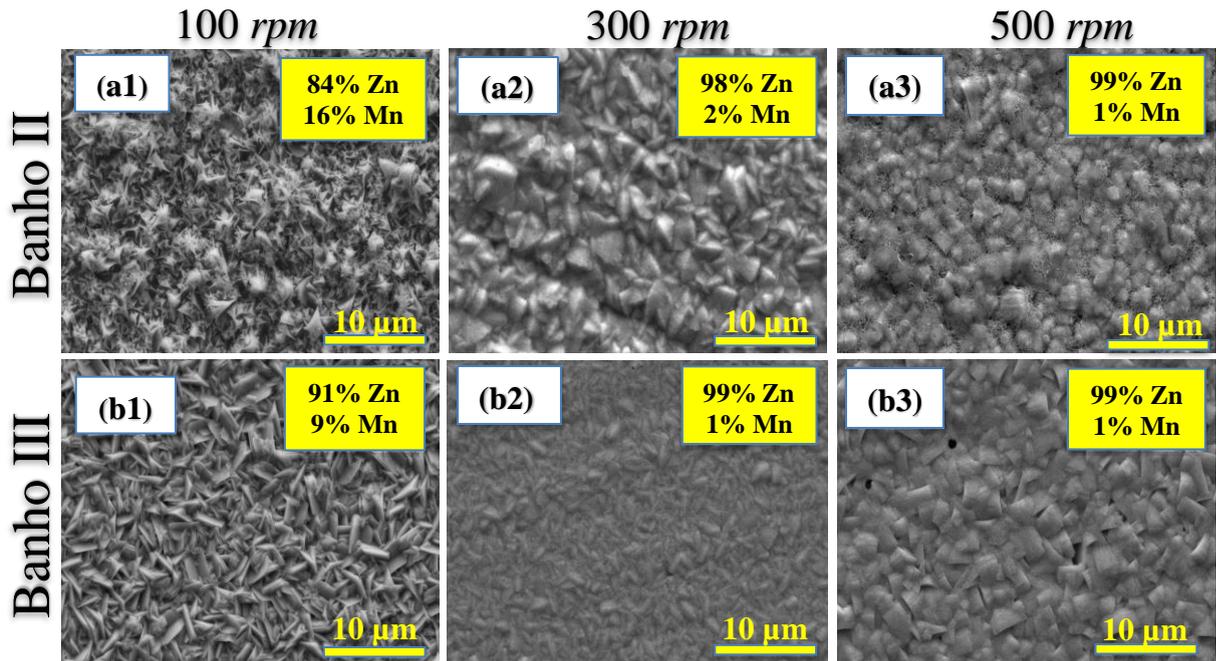


Fonte: Elaborado pelo autor

Como pode-se observar na Figura 3-a1 e 3-a2, as micrografias obtidas com eletrodo estacionário (0 rpm) apresentaram vacâncias, porosidade, ranhuras e morfologias não uniformes. A presença desses efeitos pode ser explicada pela formação de bolhas na superfície do eletrodo, em que, o potencial aplicado ($-1,5\text{ V}$) para a obtenção dos depósitos, favorece a redução eletroquímica do solvente. Além disso, resquícios de água também contribuem para a evolução de hidrogênio, na ausência de aditivos, limitando a área ativa do eletrodo de modo a favorecer a não compactação e uniformidades das camadas, resultando em fissuras e rachaduras. Bučko *et al.* (2017) obtiveram micrografias semelhantes ao eletrodepositarem Zn-Mn sobre aço carbono (área= $0,25\text{ cm}^2$) em meio 1ChCl:2U, contendo $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de ZnCl_2 + $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de MnCl_2 , a 70 °C e aplicando densidades de correntes de 2, 3, 4, 5 e 8 mA cm^{-2} . Os autores mostraram que o aumento da densidade de corrente (superiores a 5 mA cm^{-2}), resultou na formação de superfícies porosas, composta por aglomerados cristalinos e nodulares, no qual, revestimentos obtidos a 8 mA cm^{-2} apresentaram superfícies dendríticas em forma de pirâmide e com evidência de evolução de gás. Por fim, as imagens mostradas na Figura 3 revelam que as

camadas de Zn-Mn obtidas em eletrodo estacionário não são viáveis para aplicações de proteção do aço carbono contra a corrosão.

Figura 4 – Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos de Zn-Mn, sobre a superfície de aço carbono. Todos os revestimentos foram eletrodepositados sob um potencial -1,5 V a 70 °C. As camadas foram obtidas nas seguintes rotações: Banho II: (a1) 100 rpm; (a2) 300 rpm; (a3) 500 rpm e banho III: (b1) 100 rpm; (b2) 300 rpm; (b3) 500 rpm e mapas de EDX correspondente às micrografias citadas, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 4 mostra as imagens obtidas por MEV dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Mn que foram obtidas utilizando eletrodo rotatório nas velocidades de rotação de 100, 300 e 500 rpm, enquanto que a Figura 5 mostra o efeito da velocidade de rotação do eletrodo na composição química da camada de Zn-Mn. Como pode ser observado, as morfologias superficiais apresentadas na Figura 4 mostram que os poros e as trincas foram eliminados, e, assim, com a rotação do eletrodo foi possível a obtenção de camadas compactas e uniformes que possuem características superficiais necessárias para serem testadas como revestimentos protetores do aço carbono 1020 contra a corrosão. Adicionalmente, a análise das micrografias apresentadas nas Figuras 4-a2, 4-a3, 4-b2 e 4-b3, revela que com o aumento da rotação têm-se eletrodepósitos mais homogêneos, menos rugosos, menos densos. Por fim, a Figura 5 mostra que o aumento da velocidade de rotação leva a uma diminuição do teor de Mn no eletrodepósito de Zn-Mn.

Pode-se observar na Figura 5, que os revestimentos eletrodepositados a 100 rpm foram os que apresentaram maior teor de Mn na camada [Zn₈₄Mn₁₆ (banho II) e Zn₉₁Mn₉ (banho

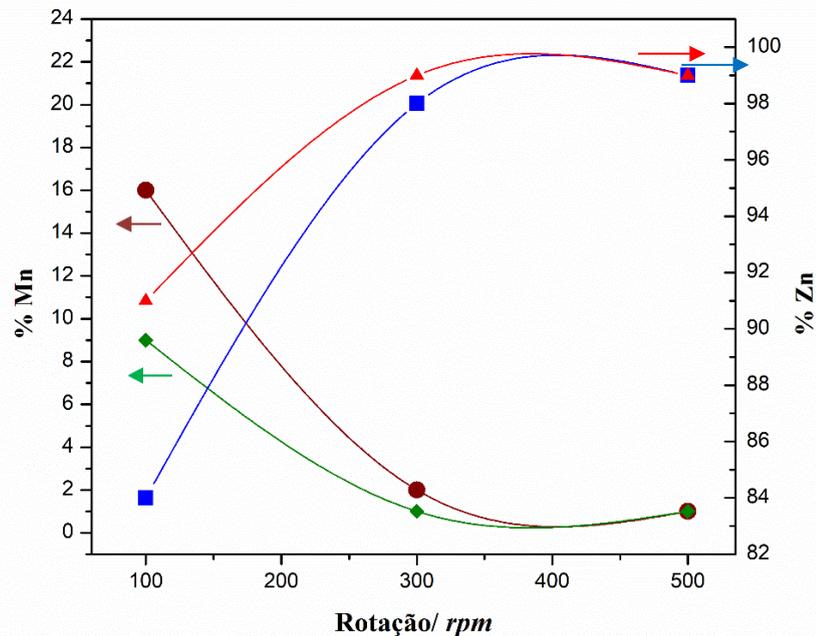
III)] e que o aumento da rotação desfavorece a redução eletroquímica do íon Mn^{2+} (LOUKIL; FEKI, 2020). Ademais, nas rotações de 300 e 500 *rpm*, em ambos os banhos (II e III), como mostrado nas Figuras 4-a3 e 4-b3, os revestimentos obtidos são constituídos praticamente na sua totalidade de Zn, apresentando micrografias de pequenos grãos nodulares na forma aglomerada. Resultados semelhantes foram reportados por Müller, Sarret, e Andreu (2002) que eletrodepositaram camadas de Zn e Mn a partir de banhos aquosos, sobre o ferro, utilizando os aditivos complexantes ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e citrato de sódio respectivamente, em um eletrodo rotatório na faixa de velocidade de rotação entre 200 e 1000 *rpm*.

Segundo Sylla *et al.* (2005), camadas de Zn-Mn obtidos a partir de banhos aquosos (pH entre 4,9 e 9,5) de composição química $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ livre de aditivos, sobre aço (35 NDC 16), no modo estacionário, são esponjosos, porosos e dendríticos, de superfície áspera e morfologias com aparência de couve-flor. Porém, esta pesquisa constatou que, ao se utilizar o eletrodo no modo rotatório, as morfologias são diretamente impactadas em virtude da diminuição de Mn na camada, o que possibilitou a obtenção de revestimentos compactos e sem cavidades. Além do mais, a eficiência de corrente é aumentada em consequência da eliminação das bolhas que se formam na superfície do eletrodo, quando a rotação do eletrodo se faz presente. Portanto, a rotação do eletrodo rotatório potencializou a obtenção de depósitos com morfologias que podem ter aplicabilidades anticorrosivas.

A inibição da eletrodeposição do Mn com o aumento da velocidade de rotação também foi observada por Kazimierczak *et al.* (2016) que analisaram os mecanismos de redução conjunta de Zn^{2+} , Mn^{2+} e Mo^{6+} em banhos aquosos contendo citrato e sobre o cobre, em vários potenciais, a 20°C, variando a velocidade de rotação de 16 a 68 rad/s. Estes autores propuseram que a diminuição parcial da corrente catódica de Mn poderia estar associada ao aumento simultâneo de densidades parciais de corrente de Zn e H_2 . Além disso, com a evolução de H_2 em virtude do aumento da velocidade de rotação, poderia ocorrer uma crescente alcalinização próximo à superfície do cátodo e este aumento de pH levaria a formação de produtos de hidrólise, bloqueando a superfície do eletrodo e obstruindo processos de redução. Comportamento semelhante foi relatado por Kazimierczak *et al.* (2014), ao estudarem a eletrodeposição de camadas de Sn-Mn a partir de eletrólitos aquosos contendo citratos. Assim, baseado nestas pesquisas citadas acima, é possível propor que a inibição de redução eletroquímica do íon Mn^{2+} com o aumento da velocidade de rotação está associado ao aumento da redução eletroquímica do solvente, que ocorre simultaneamente à redução eletroquímica a

do íon Mn^{2+} , e, em consequência, leva a uma diminuição da eficiência de eletrodeposição do Mn.

Figura 5 – Gráfico de composição de Zn e Mn nos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos : II (Zn ■, Mn ●) e III (Zn ▲, Mn ◆), com o E_{dep} de -1,5 V a 70 °C nas velocidades de rotação: 100; 300 e 500 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor

Por fim, comparando a razão Zn^{2+}/Mn^{2+} dos banhos II e III com a razão Zn/Mn das camadas eletrodepositadas, é possível ponderar se a eletrodeposição conjunta de Zn e Mn é normal ou anômalo. De acordo com a tabela 3, verifica-se que a razão Zn/Mn do revestimento depositado a partir do banho II, no modo estacionário (0 rpm), é menor que a razão Zn^{2+}/Mn^{2+} no referido banho, o que caracteriza a eletrodeposição de Zn e Mn nessa composição química ($0,4 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,4 \text{ mol L}^{-1} Mn^{2+} + 1ChCl:2U$) como anômalo, visto que metal menos nobre, o Mn, é depositado preferencialmente que o Zn, metal mais nobre. No entanto, quando a rotação do eletrodo é aplicada para o mesmo banho (II), a codeposição de Zn e Mn altera de anômalo para normal, ou seja, o metal mais nobre (Zn) é eletrodepositado preferencialmente em relação ao Mn. No banho III, todas as condições evidenciaram uma codeposição normal. De acordo com estudos anteriores (BOZZINI et al., 1997; SAGIYAMA; URAKAWA, 1987; WILCOX; PETERSEN, 1996), a eletrodeposição de Zn-Mn em vários eletrólitos segue uma codeposição normal.

Tabela 3 – Valores da razão molar $[Zn^{2+}]/[Mn^{2+}]$ dos banhos II e III, e seus respectivos valores de Zn/Mn na camada, obtidos no modo estacionário (0 rpm) e nas velocidades de rotação de 100, 300 e 500 rpm.

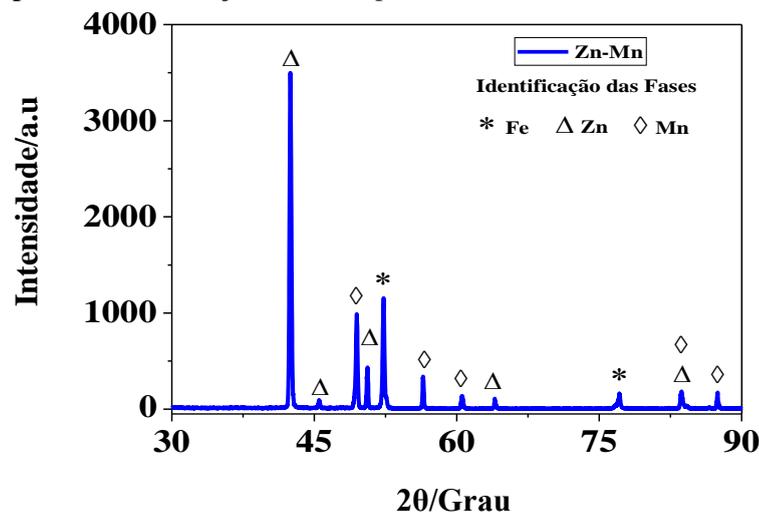
Banho	$[Zn^{2+}]/[Mn^{2+}]$	Rotação/ rpm	Zn%	Mn%	Zn/Mn
II	1	0	43	57	0,8
		100	84	16	5,3
		300	98	2	49
		500	99	1	99
III	2	0	69	31	2,2
		100	91	9	10,1
		300	99	1	99
		500	99	1	99

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3 Difração de Raios-X da camada eletrodepositada de Zn-Mn.

Análises de difração de raios-X foram realizadas com o objetivo de determinar as fases cristalográficas dos eletrodepósitos obtidos a partir do banho II, a 100 rpm, visto que possuíam maior teor de Mn na camada. Ademais, análises de DRX não foram realizadas para filmes obtidos a 300 e 500 rpm, dado a ausência de Mn nos respectivos revestimentos. A Figura 6 exibe estes resultados. Os picos localizados em $2\theta = 52,4$ [011] e $77,2^\circ$ [002] referentes ao aço carbono (substrato) que correspondem à fase ferrítica apresentado estrutura de corpo centrado do Fe (grupo espacial Fm-3m com ICSD 102894), sendo também idêntico ao conjunto de picos reportados por Marulanda Cardona *et al.* (2017).

Figura 6 – Difratoograma de raios-X típico obtido para o revestimento $Zn_{84}Mn_{16}$ obtido com o banho II, eletrodepositado na rotação de 100 rpm, a $70^\circ C$.



Fonte: Elaborado pelo autor

No mesmo difratograma, os picos localizados em $2\theta = 42,6^\circ$ [002], $45,6^\circ$ [010], $50,8^\circ$ [011], $64,2^\circ$ [012] e $84,1^\circ$ [013] correspondem à estrutura cristalina hexagonal de Zn (grupo espacial P63/mmc e ICSD 647139), enquanto que os picos localizados em $2\theta = 49,5^\circ$ [101], $56,4^\circ$ [110], $60,5^\circ$ [002], $84,1^\circ$ [200] e $87,5^\circ$ [112] correspondem à estrutura tetragonal do Mn (grupo espacial I4/mmm e ICSD 00-017-0910). Adicionalmente, pode-se observar que a intensidade de pico [002], referente ao zinco, é alta quando comparada ao pico [101], referente ao Mn. Este resultado concorda com o resultado observado a partir de EDX, o qual evidenciou maior teor de Zn na camada em relação ao Mn.

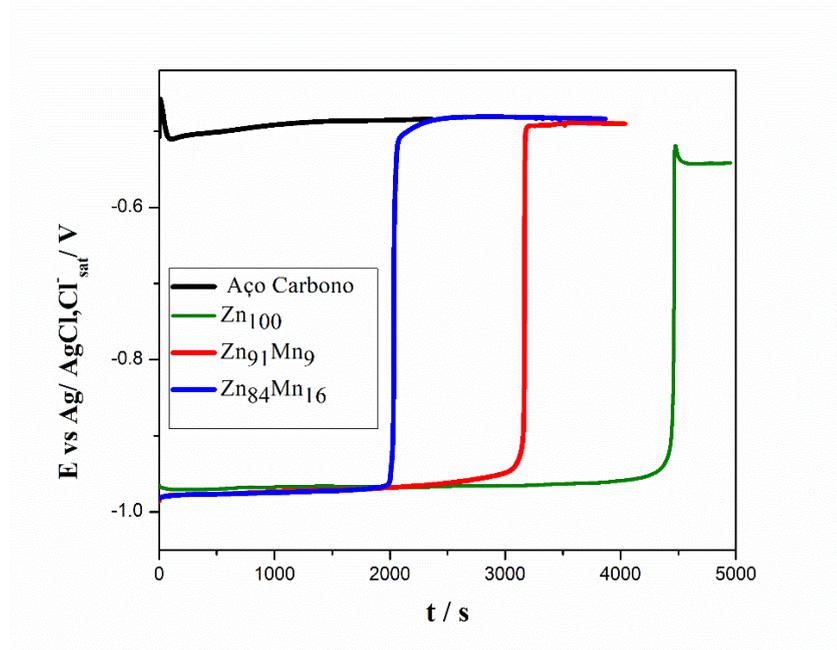
Bozzini *et al.* (2002) relataram que a eletrodeposição de Zn-Mn sobre o aço carbono ($20 \times 20 \text{ mm}^2$), a partir de banhos ácidos contendo sulfatos e citratos na presença de tiocarbamida, no modo estacionário. Estes autores notaram que os eletrodepositos de Zn-Mn, com alto teor de Mn (77%), apresentavam em sua estrutura misturas de fases estáveis de Zn e fases metaestáveis de $\epsilon(\text{Zn-Mn})$, nanocristalinas. Algumas pesquisas (FASHU *et al.*, 2015) e (GANESAN; PRABHU; POPOV, 2014) também relatem essa tendência (formação de fases estáveis de Zn e metaestáveis de $\epsilon(\text{Zn-Mn})$). No entanto, as camadas obtidas nesta pesquisa não levou a formação de fases intermetálicas, uma vez que a presença desta fase $\epsilon(\text{Zn-Mn})$ depende do substrato, teor de Mn na liga, bem como dos parâmetros de eletrodeposição (BOZZINI *et al.*, 2002).

4.4 Ensaios de eletrodissolução anódica dos revestimentos

As curvas de eletrodissolução (potencial vs tempo) obtidas para o aço carbono não revestido e para o aço carbono revestido com os eletrodepósitos de Zn e Zn-Mn estão mostradas na Figura 7. Nesta figura, pode-se observar que o potencial de equilíbrio característico do substrato (aço carbono) está situado em torno de -0.50 V , referente à dissolução do Fe. As curvas de eletrodissolução de revestimentos de Zn puro e Zn-Mn, obtidos a partir dos banhos I, II e III, apresentam um platô característico em torno de -0.97 V , que é devido à dissolução da camada de Zn, o qual está em concordância com valores relatados na literatura (PEREIRA *et al.*, 2021). Nas condições experimentais utilizadas nesta pesquisa, o potencial de equilíbrio do manganês não foi identificado, sugerindo uma eletrodissolução simultânea de Zn e Mn. Além disso, na Figura 7, nenhum outro platô foi observado, indicando que nas condições estudadas, não ocorreu a formação de intermetálicos de Zn-Mn, o que corrobora com os padrões de raios-X mostrado na Figura 6. Observa-se ainda que a presença de Mn^{2+} no banho afeta diretamente a eletrodeposição de Zinco no substrato de aço, sendo observado pela maior largura do platô do

Zn puro, no qual o tempo necessário para a sua eletrodissolução total é aproximadamente o dobro da eletrodissolução de $Zn_{84}Mn_{16}$ e 1,5 vezes maior que o do $Zn_{91}Mn_9$.

Figura 7 – Curvas de tempo potencial obtidas por decapagem anódica de revestimentos Zn e Zn-Mn eletrodepositados do Banho I, II e III, todos a 100 rpm, em $3,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ aplicando-se densidades de correntes de $1,176 \text{ mA cm}^{-2}$.



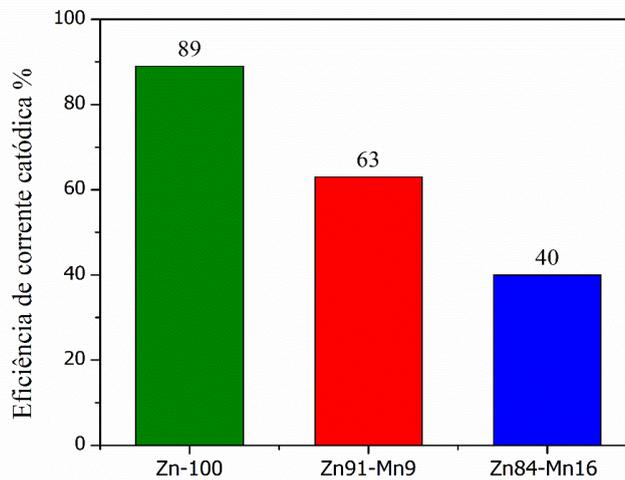
Fonte: Elaborado pelo autor

A eficiência de eletrodeposição foi calculada usando as equações (1 e 2), a partir das curvas de eletrodissolução apresentadas na Figura 7 e os respectivos valores estão apresentados na Figura 8. A Figura 8 mostra que as eficiências faradaicas do banho I ($0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}$) e banho III ($0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn} + 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Mn}$) foram de 89 % e 63 % respectivamente, enquanto que o banho II ($0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn} + 0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ Mn}$) apresentou um eficiência relativamente baixa, aproximadamente 40 %, obtendo na camada 16 % de Mn. Ainda assim, este valor de eficiência de corrente faradaica foi bastante superior aos trabalhos conduzidos por J. Crouzier, F. Soto (1999). Estes pesquisadores eletrodepositaram revestimentos de Zn-Mn em banhos aquosos contendo citratos, obtiveram camadas de Zn-Mn com 12 % de Mn e obtiveram eficiências de eletrodeposição inferiores a 20 %. Dito isso, é estabelecido na literatura, que a redução de Mn requer valores de potenciais bastante negativos, com isso, surgem reações paralelas como a descarga do solvente, redução de hidrogênio, diminuindo consideravelmente a eficiência da corrente faradáica.

Outrossim, Bučko *et al.* (2019) encontraram valores de eficiência de corrente inferiores a 50 % ao realizarem a eletrodeposição de revestimentos de Zn a partir de soluções

eletrolíticas à base de cloreto de colina e etileno glicol, sobre aço carbono (20 mm x 20 mm x 0,25 mm), no modo estacionário. Os autores também atribuíram essa baixa eficiência de corrente à evolução de hidrogênio e à redução de espécies orgânicas proveniente da solução eletrolítica (Cloreto de colina + etilenoglicol).

Figura 8 – Valores de eficiência de corrente catódica dos revestimentos de Zn e Zn-Mn eletrodepositados do banho I, II e III, todos a 100 rpm em 3,4 mol L⁻¹ NaCl + 0,6 mol L⁻¹ ZnSO⁻⁴ aplicando-se densidades de correntes de 1,176 mA cm⁻².



Fonte: Elaborado pelo autor

Portanto, para obtenção de revestimentos de Zn-Mn, é válido destacar que a eficiência de corrente obtida neste trabalho, quando se utiliza o eletrodo no modo rotatório, é bem maior em comparação aos valores encontrados na literatura, quando se faz uso de eletrólitos aquosos contendo aditivos, e no modo estacionário. E como dito anteriormente, esse ganho na eficiência está diretamente ligado à formação e bolhas, eliminadas com a rotação do eletrodo.

4.5 Testes de corrosão dos revestimentos.

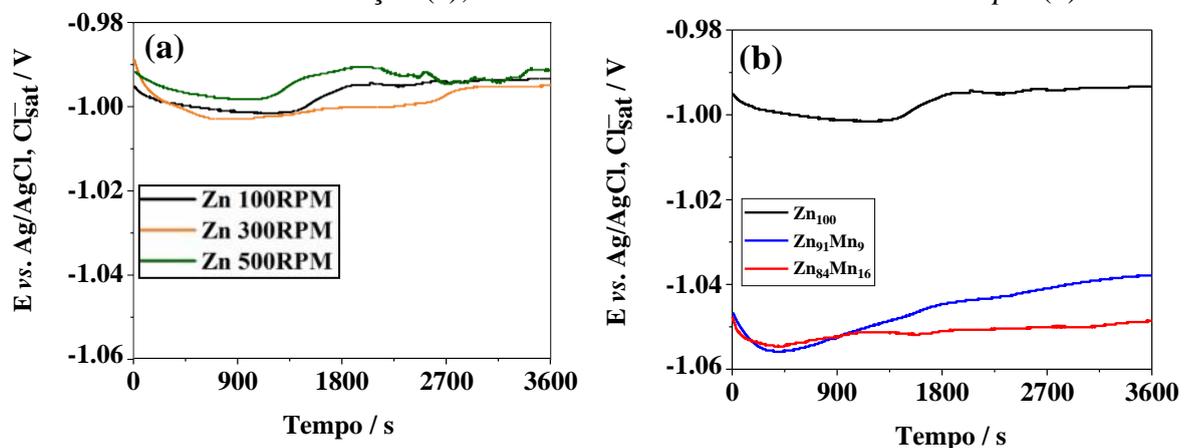
Os testes de corrosão foram conduzidos em solução de NaCl 3.5% e foram realizados para todos os revestimentos de Zn obtidas em diferentes rotações de eletrodeposição (100, 200 e 500 rpm). No entanto, para os revestimentos binários, somente as amostras Zn₈₄Mn₁₆ e Zn₉₁Mn₉ eletrodepositadas na rotação de 100 rpm foram submetidos aos ensaios de corrosão, uma vez que estes revestimentos se mostraram com maior teor de Mn na camada (Fig. 4), diferente dos revestimentos eletrodepositados na rotação de 300 e 500 rpm, onde o percentual de Mn na camada foi mínimo.

4.5.1 Monitoramento do Potencial de Circuito aberto (OCP).

A Fig. 9 mostra como os valores do potencial de corrosão (E_{oc}) variam em função do tempo de imersão em NaCl 3.5% para os revestimentos de Zn e Zn-Mn. Em todos os experimentos, é observado no início das medidas, um pequeno deslocamento dos valores de E_{oc} para potenciais mais negativos, o que é atribuído à dissolução inicial da camada (Li et al., 2007). No entanto, após aproximadamente 45 min em imersão, os valores de E_{oc} atingem um patamar de estabilidade até o final do experimento, que é bem típico de formação de produtos de corrosão na superfície que atuam como uma barreira contra a corrosão (BUČKO et al., 2011).

Comportamento semelhante foi relatado por Bučko *et al.* (2015) ao monitorarem os valores de OCP durante 4 horas em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (pH=12,9) para revestimentos de Zn-Mn obtidos sobre aço carbono a partir de banhos aquosos contendo ácido bórico. Esses autores apontaram que, para revestimentos com 16 % de Mn na camada, o E_{oc} mudou de imediato para valores catódicos e após exibir um mínimo, aumentou gradualmente atingindo o estado estacionário em -1050 mV. Perfil também semelhante foi descrito para revestimentos de Mn em meio altamente alcalino por outros autores, e tal variação foi explicada por uma certa passivação da camada em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Figura 9 – Monitoramento de OCP em NaCl 3.5% para os revestimentos de Zn obtidos em diferentes velocidades de rotação (a); revestimentos de Zn-Mn obtidos a 100 rpm (b).



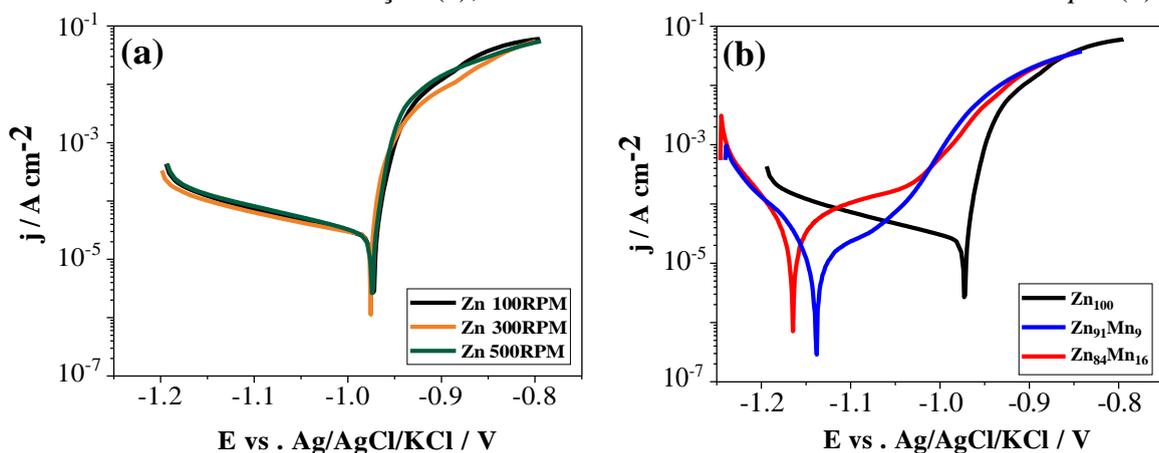
Fonte: Elaborado pelo autor

Ainda na Figura 9, é possível perceber que todos os revestimentos de Zn-Mn apresentam valores de E_{oc} em torno de 40 a 50 mV OCP mais negativos que o Zn puro, mostrando assim, que a camada de Zn-Mn é ligeiramente menos nobre que a camada de Zn.

4.5.2 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica.

A Fig. 10a-b mostra as curvas de polarização para os revestimentos de Zn puro obtidas após estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) em solução de NaCl 3.5%. Como os experimentos foram conduzidos em meio neutro, todas as curvas apresentam no ramo catódico uma corrente difusional devido à reação de redução do oxigênio dissolvido no meio, enquanto que o ramo anódico mostram uma corrente crescente com o aumento do potencial, o que leva a dissolução ativa das camadas (FLITT; SCHWEINSBERG, 2010).

Figura 10 – Curvas de Polarização em NaCl 3.5% para os revestimentos de Zn puro obtido em diferentes velocidades de rotação (a); revestimentos de Zn e Zn-Mn obtidos a 100 rpm (b).



Fonte: Elaborado pelo autor

Em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}), os resultados mostram que para os revestimentos de Zn (Fig. 10a), a velocidade de rotação não alterou significativamente os valores de E_{corr} , fixando em torno de -0,97 V. Valores semelhantes (-1,05; -1,08 e -1,10 V) foram encontrados por Bučko *et al.* (2019) ao estudarem as curvas de polarização de revestimentos de Zn em NaCl 3,5 %, estes obtidos a partir de solvente eutético (cloreto de colina + etilenolcol) e 4- hidroxibenzaldeído (HBA). Por outro lado, a Figura 10b mostra que o aumento do conteúdo de Mn nas camadas de Zn-Mn desloca as curvas de polarização para potenciais mais negativos, aumentando assim a capacidade sacrificial destes revestimentos (FASHU *et al.*, 2015). Ainda de acordo com Figura 10b, o ramo anódico das curvas de polarização (a partir de 50mV do E_{corr}) mostra uma menor taxa de crescimento da corrente anódica para o revestimento Zn₈₄Mn₁₆ no intervalo de (-1115 mV a -1065 mV) se comparado ao revestimento Zn₉₁Mn₉ no intervalo de (-1087 mV a -1037 mV). Esse comportamento também foi observado por Ganesan, Prabhu e Popov (2014) em revestimentos de Zn-Mn obtidos a partir de banhos aquosos (pH=4) com adição de gluconato de sódio (NaC₆H₁₁O₇),

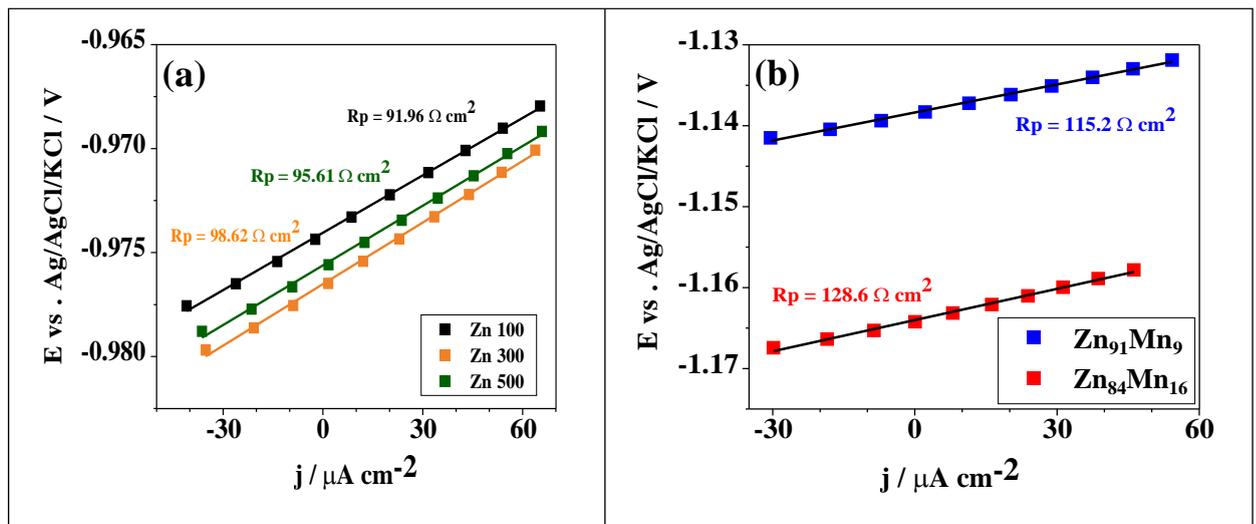
cloreto de potássio (KCl) e ácido bórico (H₃BO₃), sobre aço carbono, em eletrodos no modo estacionário. Os autores atribuíram a formação de compostos insolúveis de Mn na superfície do eletrodo como causa desse efeito de pré-passivação.

Para todas as camadas avaliadas, o comportamento corrosivo foi quantificado a partir do valor da resistência à Polarização (R_p) obtido pela técnica de polarização linear. Assim, os valores de R_p foram determinados pela relação de Stern-Geary (GERCHAKOV; UDEY; MANSFELD, 1981) a partir do ajuste linear dos gráficos E vs. Δi obtidas no potencial de circuito aberto.

$$R_p = \left\{ \frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right\}_{\Delta i = 0} \dots\dots\dots \text{Equação 3}$$

Os experimentos de polarização linear dos revestimentos de Zn estão ilustrados na Figura 11(a). Os dados mostram que a velocidade de rotação durante a eletrodeposição, não alterou significativamente os valores de R_p, apresentando assim uma média de 95,39 Ω cm². No entanto, os experimentos de Polarização linear dos revestimentos Zn-Mn (Fig. 11b) mostram que o aumento do conteúdo de Mn nas camadas, produz revestimentos mais resistentes à corrosão, se destacando o revestimento Zn₈₄Mn₁₆ que apresentou uma resistência a polarização de 128.6 Ω cm².

Figura 11 – Experimentos de Polarização Linear em NaCl 3,5 % para os revestimentos de Zn obtidos em diferentes velocidades de rotação (a); revestimentos de Zn₉₁Mn₉ e Zn₈₄Mn₁₆ obtidos a 100 rpm (b).



Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo a literatura (BOSHKOV et al., 2005; BOZZINI et al., 2002), a superior resistência à corrosão dos revestimentos de Zn-Mn, se deve ao seu maior poder sacrificial (menor potencial de corrosão) e a formação compostos insolúveis de Mn na superfície do eletrodo que altera a atividade catalítica das reações de redução do oxigênio dissolvido, favorecendo assim o aumento da resistência a corrosão em meio de NaCl.

4.5.3 *Ensaio de imersão prolongados.*

Os valores de R_p máximo das camadas foram analisadas por meio do monitoramento das medidas da resistência à polarização em função do tempo de imersão. Além do mais, a formação dos produtos de corrosão foi caracterizada através da difração de raios-X. Este ensaio foi realizado para os revestimentos retirados da imersão no instante em que o valor de R_p era máximo para cada camada, sugerindo maior tempo de vida útil.

A Figura 12a mostra a evolução dos valores da resistência à polarização para diferentes tempos em imersão em solução de NaCl 3.5%. Os dados mostram que todas as camadas avaliadas apresentam um aumento progressivo nos valores de R_p desde o momento inicial da imersão (após 1 h de OCP) até alcançar um valor máximo de 9h, 24h e 27h para as amostras Zn, Zn₈₄Mn₁₆ e Zn₉₁Mn₉ respectivamente. O aumento nos valores de R_p com o tempo de imersão é justificado pela presença de produtos de corrosão depositados nas superfícies das camadas, atuando como uma barreira contra o processo de corrosão (LI et al., 2007; MENG et al., 2019). A presença destes produtos de corrosão foi investigada através da análise do difratograma das amostras após o teste de imersão. Assim, o difratograma da Figura 12b mostra que além das fases identificadas anteriormente (Fe, Zn e Mn), também foi possível identificar picos relativos à estrutura cristalográfica hexagonal do ZnO (grupo espacial P63-mmc e COD: 01-079-0205) e picos relativos estrutura cristalina hexagonal do da fase MnO₂ (grupo espacial P63-mmc e COD: 00-030-0820). De acordo com a literatura (MENG et al., 2019), a formação destes dois produtos de corrosão, obedecem as seguintes reações químicas:

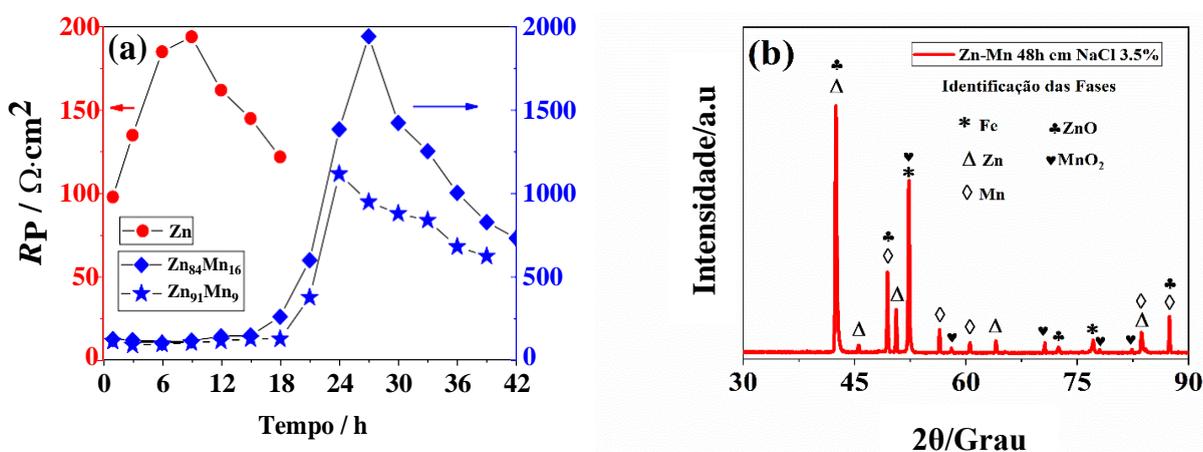


O processo corrosivo das camadas de Zn-Mn se inicia pela dissolução do elemento menos nobre (Mn), protegendo assim o Zn e causando um ligeiro aumento de pH devido à redução do oxigênio. Posteriormente o processo de dissolução se dá com Zn, em virtude do

aumento de pH, os íons Zn^{2+} reagem imediatamente com o meio (íons cloreto), onde, geralmente, se dá a formação do produto de corrosão $Zn_5(OH)_8C_{12}.H_2O$ (ZHC), que é uma fase sólida e de baixa solubilidade ($S=10^{-14}$ mol/L), que tem a capacidade de proteger o revestimento galvanicamente (BOSHKOV et al., 2005; BOSHKOV; VITKOVA; PETROV, 2001). Porém, nesta pesquisa, a formação de ZHC não foi detectada pelos ensaios de DRX.

Ainda de acordo com a Figura 12a, é possível notar para todas as amostras, uma redução acentuada nos valores da resistência à polarização até o final do ensaio, (momento em que foi possível observar a corrosão vermelha) sugerindo o ataque das camadas pela exposição do substrato de Fe aos íons cloreto (MENG et al., 2019). No entanto, quando se compara o tempo ao qual o revestimento de Zn puro apresenta R_p máximo com o revestimento de $Zn_{84}Mn_{16}$, este apresenta um tempo superior, o que sugere que a adição de (Mn) nas camadas, levou a formação adicional de produtos de corrosão (MnO_2) que prolongou em três vezes o tempo de vida útil das camadas durante o tempo de imersão.

Figura 12 – Resistência a polarização em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5% para os revestimentos Zn100, $Zn_{91}Mn_9$ e $Zn_{84}Mn_{16}$, obtidos a 100 rpm (a) e o difratograma de raios-X para o revestimento $Zn_{84}Mn_{16}$ caracterizado depois do ataque corrosivo em meio de NaCl 3.5%.



Fonte: Elaborado pelo autor

Münz *et al.* (2004) obtiveram revestimentos de Zn e Zn-Mn multicamadas em superfícies de aço carbono de baixa liga usando a técnica de deposição assistida por feixe de íons (IBAD). O comportamento destas amostras em névoa salina foi conduzido até o início da corrosão vermelha e os resultados mostraram que a liga de Zn-Mn (amostra S9) apresentou um tempo de vida de até quatro vezes superior se comparado a amostra de Zn. O comportamento anticorrosivo aprimorado dos revestimentos de $Zn_{84}Mn_{16}$ está diretamente relacionado com à

composição de fases, morfologia das camadas e a ação passivadora formada pelo óxido de Mn na superfície do eletrodo, pois a presença deste produto de corrosão suprime a redução de oxigênio no cátodo, reduzindo assim o processo corrosivo (GANESAN; PRABHU; POPOV, 2014).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Revestimentos de Zn-Mn podem ser eletrodepositados sobre aço carbono 1020, em meio de 1ChCl:2U, no modo rotatório. Os resultados apresentados de EDX mostraram que o teor de Mn na camada diminui com aumento da velocidade de rotação, sendo o revestimento obtido a partir do banho II (1ChCl:2U+ 0,4 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,4 mol L⁻¹ Mn²⁺), a 100 *rpm*, aquele que apresentou maior teor de Mn na camada, aproximadamente 16%. Em contrapartida, a deposição do Zn é favorecida com a rotação. O revestimento Zn₈₄Mn₁₆ obtido a partir do banho II apresentou uma eficiência de 40 %, valor relativamente superior aos obtidos em banhos aquosos contendo aditivos. Os padrões de raios-X mostraram estruturas cristalinas distintas de Zn e Mn, com ausência de fases intermetálicas constituindo os revestimentos, fato confirmado pelos ensaios de decapagem galvanostática. A morfologia obtida no modo estacionário apresentou camada irregular, com vacâncias, porosidade e ranhuras, tornando os revestimentos menos uniformes. Porém, no modo rotatório, os poros e as trincas foram eliminados, sendo possível a obtenção de camadas compactas e uniformes. Adicionalmente, com o aumento da velocidade de rotação, os eletrodépósitos são menos rugosos, mais homogêneos e menos densos. As curvas de polarização mostraram que o aumento do teor de Mn nas camadas produziu revestimentos mais resistentes à corrosão, no qual a resistência à polarização do revestimento Zn₈₄Mn₁₆ foi de 128,6 Ω cm², enquanto que valores de R_p do revestimento puro não sofreram variações significativas em função da velocidade de rotação, apresentando assim uma média de 95,39 Ω cm². Por fim, os valores de R_p extraídos em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 % corroboraram com os resultados de polarização linear, mostrando que o revestimento Zn₈₄Mn₁₆ foi mais resistente à corrosão ao longo do tempo comparado ao Zn puro, constatado pelo tempo do R_p máximo, 27 horas, três vezes superior ao R_p máximo do Zn puro. Dito isso, é sugerido que a adição de Mn nas camadas levou a formação adicional de produtos de corrosão (MnO₂) que atuaram como uma barreira protetora do substrato, prolongando o tempo de vida útil das camadas durante o tempo de imersão.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. *et al.* Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids : Versatile Alternatives to Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.
- ALDANA-GONZÁLEZ, J. *et al.* Electrochemical Nucleation and Growth of Mn and Mn-Zn Alloy from Leached Liquors of Spent Alkaline Batteries Using a Deep Eutectic Solvent. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 166, n. 6, p. D199–D204, 2019.
- BAO, Q. *et al.* Electrodeposition of zinc from low transition temperature mixture formed by choline chloride + lactic acid. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 14, p. 249–253, 1 mar. 2018.
- 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**, [s. l.], v. 194, n. 2–3, p. 276–282, maio 2005.
- 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**, [s. l.], v. 200, n. 20–21, p. 5995–6001, 2006.
- BOSHKOV, N.; VITKOVA, S.; PETROV, K. Corrosion products of zinc-manganese coatings: Part I - Investigations using microprobe analysis and X-ray diffraction. **Metal Finishing**, [s. l.], v. 99, n. 9, p. 56–60, 2001.
- BOZZINI, B. *et al.* Zn-mn alloy electrodeposition on steel. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, [s. l.], v. 75, n. 5, p. 175–179, 1997.
- BOZZINI, B. *et al.* Electrodeposition of Zn–Mn alloys in the presence of thiocarbamide. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 154, n. 2–3, p. 294–303, maio 2002.
- BUČKO, M. *et al.* Initial corrosion protection of Zn–Mn alloys electrodeposited from alkaline solution. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 9, p. 2861–2871, set. 2011.
- BUČKO, M. *et al.* The protective properties of epoxy coating electrodeposited on Zn–Mn alloy substrate. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 79, n. C, p. 8–16, 2015.
- BUČKO, M. *et al.* The electrochemical deposition of Zn–Mn coating from choline chloride– urea deep eutectic solvent. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 60–64, 2017.
- BUČKO, M. *et al.* The importance of using hydrogen evolution inhibitor during the Zn and Zn–Mn electrodeposition from ethaline. **Journal of the Serbian Chemical Society**, [s. l.], v. 84, n.11, p. 1221–1234, 2019.
- DEO, Y. *et al.* Direct and pulsed current electrodeposition of Zn-Mn coatings from additive-free chloride electrolytes for improved corrosion resistance. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 399, p.139379, 2021.
- FASHU, S. *et al.* Electrodeposition, Morphology, Composition, and Corrosion Performance of Zn-Mn Coatings from a Deep Eutectic Solvent. **Journal of Materials**

Engineering and Performance, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 434–444, 2015.

FASHU, S.; KHAN, R. Studies on electrochemical deposition of novel Zn–Mn–Ni ternary alloys from an ionic liquid based on choline chloride. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 118–126, 2017.

FLITT, H. J.; SCHWEINSBERG, D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 52, n. 6, p. 1905–1914, jun. 2010.

GANESAN, Selvarani; PRABHU, Ganesan; POPOV, Branko.N. Electrodeposition and characterization of Zn-Mn coatings for corrosion protection. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 238, n. C, p. 143–151, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.062>

GERCHAKOV, S. M.; UDEY, L. R.; MANSFELD, F. An Improved Method for Analysis of Polarization Resistance Data. **CORROSION**, [s. l.], v. 37, n. 12, p. 696–700, dez. 1981.

ISMAIL, H. K. Electrodeposition of a mirror zinc coating from a choline chloride-ethylene glycol-based deep eutectic solvent modified with methyl nicotinate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 876, 1 nov. 2020.

J. CROUSIER, F. SOTO, M. E. Zn-Mn alloys to protect steel plates from corrosion. **Mater. Tech**, [s. l.], v. 87, 1999.

KAZIMIERCZAK, H. *et al.* Electrodeposition of Sn-Mn Layers from Aqueous Citrate Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 161, n. 6, p. D309–D320, 2014.

KAZIMIERCZAK, H. *et al.* Electrodeposition of Zn-Mn-Mo layers from citrate-based aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 202, p. 110–121, 2016.

LI, M. C. *et al.* Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 1319–1325, jun. 2007.

LI, Q. *et al.* Electrodeposition of nanocrystalline zinc on steel for enhanced resistance to corrosive wear. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 304, p. 567–573, 2016.

LI, X. *et al.* Composite of indium and polysorbate 20 as inhibitor for zinc corrosion in alkaline solution. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 1566–1570, 2012.

LIU, Z. *et al.* Influence of zinc sulfate concentration in baths on the structure, morphology and tribocorrosion properties of Fe-Zn alloy coating. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 422, n. 388, p. 127561, 2021.

LOUKIL, N.; FEKI, M. Review—Zn–Mn Electrodeposition: A Literature Review. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 167, n. 2, p. 022503, 2020.

MARULANDA CARDONA, D. M. *et al.* Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 355–360, out. 2017.

MENG, Y. *et al.* Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution. **Bioactive Materials**, [s. l.], v. 4, n. 1, 2019.

- MÜLLER, C.; SARRET, M.; ANDREU, T. Electrodeposition of Zn-Mn Alloys at Low Current Densities. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 149, n. 11, p. C600, 2002.
- MÜNZ, R. *et al.* Zinc/manganese multilayer coatings for corrosion protection. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 459, n. 1–2, p. 297–302, jul. 2004.
- NETO, P. D. L. *et al.* Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloridemedium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1164–1175, 2007.
- ORTIZ, Z. I. *et al.* Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Coand Zn–Mn alloys coatings. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 51, n. 11, p. 2703–2715, 2009.
- PANDIYARAJAN, S. *et al.* Ultrasonic-assisted supercritical-CO₂ electrodeposition of Zn-Co film for high-performance corrosion inhibition: A greener approach. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 72, n. August 2020, p. 105463, 2021.
- PEREIRA, J. C. *et al.* Effects of electrodeposition parameters on corrosion resistance of ZnSn coatings on carbon steel obtained from eutectic mixture based on choline chloride and ethylene glycol. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 886, p. 161159, 2021.
- RASHMI, D. *et al.* Electrodeposition of Zn–Ni Monolithic Coatings, Characterization, and Corrosion Analysis. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 513–522, 2020.
- SAGIYAMA, Masaru *et al.* Electrodeposition of zinc-manganese on steel strip. **Plating and Surface Finishing**, [s. l.], v. 74, p. 77–82, 1987.
- SALLES, R. C. M. *et al.* Electrodeposition of Zn in acid sulphate solutions: PH effects. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 23, p. 7931–7939, 2011.
- SASTRI, Vedula S. Challenges in Corrosion: Costs, Causes, Consequences, and Control. In: , 2015. Anais [...]. [S. l.: s. n.], 2015.
- SAVALL, C. *et al.* Morphological and structural characterisation of electrodeposited Zn-Mn alloys from acidic chloride bath. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 430, n. 1–2, p. 165–171, 2006.
- SIDES, W. D.; HUANG, Q. Electrodeposition of manganese thin films on a rotating disk electrode from choline chloride/urea based ionic liquids. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 266, p. 185–192, 2018.
- SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 2014.
- STEPHEN, A.; NAGARAJAN, T.; ANANTH, M. V. Magnetization behaviour of electrodeposited Ni-Mn alloys. **Materials Science and Engineering B**, [s. l.], v. 55 B55, n. 3, p. 184–186, 1998.
- SYLLA, D. *et al.* Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride solutions. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 424, n. 2, p. 171–178, 2003.
- SYLLA, D. *et al.* Electrodeposition of Zn-Mn alloys in acidic and alkaline baths. Influence of additives on the morphological and structural properties. **Journal of**

Applied Electrochemistry, [*s. l.*], v. 35, n. 11, p. 1133–1139, 2005.

VIEIRA, L.; SCHENNACH, R.; GOLLAS, B. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, [*s. l.*], v. 197, p. 344–352, 2016.

WAGLE, D. V.; ZHAO, H.; BAKER, G. A. Deep eutectic solvents: Sustainable media for nanoscale and functional materials. *Accounts of Chemical Research*, [*s. l.*], v. 47, n. 8, p. 2299–2308, 2014.

WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited zinc alloy coatings. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v.35, n. 5–8, p. 1251–1258, 1993.

WILCOX, G. D.; PETERSEN, B. Zinc manganese alloy electrodeposition. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, [*s. l.*], v. 74, n. 4, p. 115–118, 1996.

ZHANG, Q. *et al.* Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, [*s. l.*], v. 41, n. 21, p. 7108–7146, 2012.