

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO COMPLEXO BÓRICO SORBITOL
NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E
COMPOSIÇÃO DA LIGA Zn-Mn”**

WESLEY RUBIN *

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA (área de
concentração QUÍMICA ANALÍTICA)**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivani Aparecida Carlos

***Bolsista CNPq**

São Carlos

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R896ei

Rubin, Wesley.

Estudo da influência do complexo bórico-sorbitol no processo de eletrodeposição, morfologia e composição da liga Zn-Mn / Wesley Rubin. -- São Carlos : UFSCar, 2009. 82 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas de zinco-mangânes. 3. Aditivos. 4. Espectroscopia de raio X. 5. Raios-X - difração. 6. Microscopia eletrônica de varredura. I. Título.

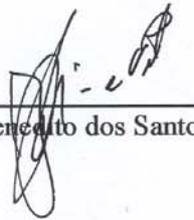
CDD: 543.0874 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Wesley Rubin**, realizada em 19 de fevereiro de 2009:*



Profª. Dra. Ivani Aparecida Carlos



Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto



Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo

Este trabalho é dedicado aos meus pais Edson e Scheila, pelo apoio, encorajamento, amor e pelos ensinamentos que formaram os alicerces de minha história.

À minha irmã Jéssica, por todo apoio, amor, compreensão e pela companhia ao longo da trajetória que me levou à concretização deste sonho. Enfim, à minha família, fonte de toda força e vontade que carrego comigo ao despertar de cada manhã.

AGRADECIMENTOS

- À Deus por sempre guiar meu caminho, por mais essa etapa vencida e pela perspectiva de superar os desafios futuros.
- À Prof^a. Dr^a Ivani Aparecida Carlos, pela total dedicação, incentivo, confiança e ensinamentos, tanto no âmbito profissional quanto pessoal, além da amizade, carinho e paciência que tem dedicado não só a mim, mas a todos os seus alunos.
- Aos companheiros dos grupos de eletrodeposição, baterias e também de eletroquímica e polímeros pelo agradável convívio, amizade e apoio neste trabalho.
- Aos amigos de longa data, espalhados por aí, que mesmo a distância estiveram sempre perto, pacientes, preocupados, incentivando e torcendo pelo meu sucesso profissional.
- Às novas sementes de amizade plantadas em São Carlos, que ao regar todos os dias, os tornaram mais felizes.
- Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, pelo profissionalismo na execução das medidas de MEV e EDX.
- Ao técnico Jovino (UFSCar), pela paciência e realização das medidas de absorção atômica.
- Aos Funcionários do Departamento de Química - UFSCar, sempre solícitos.
- À CNPq pelo suporte financeiro.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3. 1 - Etapas para o tratamento de superfícies utilizados para eletrodeposição da liga Zn-Mn	24
TABELA 4. 1 - Concentração dos reagentes dos diferentes banhos de deposição. 31	
TABELA 4. 2 - Concentração dos reagentes nos banhos para estudos voltamétricos da eletrodeposição de Zn ou Mn.....	32
TABELA 5. 1 - Efeito dos potenciais de corte (E_{λ}) na densidade de carga de deposição.....	39
TABELA 5. 2 - Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos de ZnMn obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V com $q_{dep} = 10,2 \text{ Ccm}^{-2}$ obtidos a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (Banho A) e com os aditivos: AB 0,08 M (Banho B); CBS 0,08 M (Banho C); AB 0,24 M (Banho D); CBS 0,24 M (Banho E); $A = 0,196\text{cm}^{-2}$	47
TABELA 5. 3 - Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,80 V com $q_{dep} = 10,2 \text{ Ccm}^{-2}$ e de -0,10 V para -1,60 V com $q_{dep} = 25,51 \text{ Ccm}^{-2}$ obtidos a partir do banho de deposição (E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + CBS 0,24 M; $A = 0,196\text{cm}^{-2}$	51
TABELA 5. 4 - Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósito obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,50 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (A) e com os aditivos AB 0,08 M (B), CBS 0,08 M (C), AB 0,24 M (D) e CBS 0,24 M (E) $A=0,196\text{cm}^{-2}$	53
TABELA 5. 5 – Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos obtidos voltametricamente a partir dos banhos de deposição (A) – (E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos: (a) AB 0,08 M ; (b) CBS 0,08 M; (c) CBS 0,24 M, com $E_{\lambda} = -1,60 \text{ V}$. $A = 0,196 \text{ cm}^{-2}$	55
TABELA 5. 6 - Porcentagem em massa dos elementos, em massa, nos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1 M com os aditivos: AB 0,08 M (Banho G); CBS 0,08 M (Banho H); CBS 0,24 M (Banho J); $A = 0,196\text{cm}^{-2}$	69
TABELA 5. 7 - Porcentagem em massa dos elementos, em massa, nos depósitos obtidos a partir dos banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,08 M na ausência (Banho B) e presença (Banho G) de Na_2SO_4 1,0 M, em $E_d = -1,60 \text{ V}$, $q_{dep} = 25,51 \text{ Ccm}^{-2}$	71
TABELA 5. 8 - Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V, a partir dos banhos de deposição com Na_2SO_4 1,0 M na presença de CBS 0,08 M (Banho H) ou CBS 0,24 M (Banho J) com $q_{dep} = 5,10\text{Ccm}^{-2}$ ou $2,55 \text{ Ccm}^{-2}$ (d).....	73

TABELA 5. 9 - Resultados de absorvância (Abs.) de diferentes soluções a partir da dissolução anódica dos eletrodepósitos da liga Zn-Mn.	74
--	----

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 4. 1 – Cella voltamétrica (a), tampa (b) e eletrodos de trabalho (c), auxiliar (d) e referência (e) utilizados 31
- FIGURA 5. 1 – Acidez das soluções contendo AB 0,08 M (■), AB 0,24 M (●), CBS 0,08 M (▲) e CBS 0,24 M (▼) versus número de ciclos voltamétricos..... 35
- FIGURA 5. 2 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir de soluções contendo MnSO_4 0,14 M com os aditivos AB (—) ou CBS (---), em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M. 36
- FIGURA 5. 3 - Curvas voltamétricas anódicas sobre substrato de Pt em soluções contendo MnSO_4 0,14 M com: AB 0,08 M (—), AB 0,24 M (---), CBS 0,08 M (--) e CBS 0,24 M (---)..... 37
- FIGURA 5. 4 - Curvas voltamétricas anódicas sobre substrato de Pt em soluções contendo AB 0,08 M(—); CBS 0,08 M(---); AB 0,24 M(---); CBS 0,24 M(---)..... 37
- FIGURA 5. 5. Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M com AB (—) ou CBS (--), em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M. 38
- FIGURA 5. 6 - Curvas voltamétricas do substrato de Pt em soluções contendo AB 0,24 M (—) ou ZnSO_4 0,10 M + AB 0,24 M: efeito do potencial limite: -1,0 V (--), -1,1 V (---) e -1,2 V (---). 39
- FIGURA 5. 7 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (—) ou com os aditivos AB (---) ou CBS (--) em duas diferentes concentrações: (a) AB 0,08 M (---) e CBS 0,08 M (--); (b) AB 0,24 M (---) e CBS 0,24 M. 41
- FIGURA 5. 8 - Curvas voltamétricas catódicas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e) em diferentes velocidades de varredura (mVs^{-1}): 1,0 (—); 2,0 (---); 5,0 (---); 10,0 (---); 50,0 (---) e 100 (---). 42
- FIGURA 5. 9 - Variação de j_p com $v^{1/2}$ em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M (■), + AB 0,08 M (O), CBS 0,08 M (Δ), AB 0,24 M (▼) e CBS 0,24 M (◀).. 43
- FIGURA 5. 10 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e) em diferentes velocidades de rotação (Hz): 1,0 (—); 2,0 (---); 3,0 (---); 5,0 (---) e 10,0 (---). 44
- FIGURA 5. 11 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e) $A=0,196 \text{ cm}^2$, aumento de 1000 vezes..... 45

- FIGURA 5. 12 - Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos de ZnMn obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V com $q_{\text{dep}} = 10,2 \text{ Ccm}^{-2}$ obtidos a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (Banho A) e com os aditivos: AB 0,08 M (Banho B); CBS 0,08 M (Banho C); AB 0,24 M (Banho D); CBS 0,24 M (Banho E); $A = 0,196\text{cm}^2$47
- FIGURA 5. 13 - Eficiência da corrente de deposição (EC) obtida potenciostaticamente ($E_{\text{dep}} = -1,6\text{V}$), a partir dos banhos de deposição (A)-(E), contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (Banho A) e com os aditivos: AB 0,08 M (Banho B); CBS 0,08 M (Banho C); AB 0,24 M (Banho D); CBS 0,24 M (Banho E); $A = 0,196\text{cm}^2$ e $v = 10\text{mVs}^{-1}$48
- FIGURA 5. 14 - Micrografia do eletrodepósito obtido cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V, $Q_d = 10,20 \text{ Ccm}^{-2}$ e $\omega = 10,0 \text{ Hz}$ a partir de solução contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + CBS 0,08 M. $A = 0,196\text{cm}^2$, aumento 1000 vezes.50
- FIGURA 5. 15 - Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn a partir de solução contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + CBS 0,24 M, obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,80 V e $q_d = 10,20 \text{ Ccm}^{-2}$ (a) e de -0,10 V para -1,60 V e $Q_d = 25,51 \text{ Ccm}^{-2}$ (b). $A = 0,196\text{cm}^2$, aumento 1000 vezes.51
- FIGURA 5. 16 - Micrografias dos eletrodepósitos de ZnMn obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,50 V com $q_{\text{dep}} = 10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos: AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e)...52
- FIGURA 5. 17 - Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidos voltametricamente de 0 V até -1,60 V a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos: AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e).54
- FIGURA 5. 18 – Eletrodeposição Voltamétrica com $E_\lambda = -1,60 \text{ V}$ a partir da solução (B): ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,08 M.55
- FIGURA 5. 19 - Modelos de difração de raios-X dos filmes de Zn-Mn obtidos a partir de ZnSO_4 0.10 M + MnSO_4 0.14 M sem (a) e com os aditivos (b) AB 0,08 M; (c) CBS 0,08 M; (d) AB 0,24 M e (e) CBS 0,24 M, em $E = 1,60 \text{ V}$ e $q_d = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$ 58
- FIGURA 5. 20 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M com os aditivos AB (—) ou CBS (---) em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M.....59
- FIGURA 5. 21 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo Na_2SO_4 1,0 M com os aditivos AB 0,24 M (—) ou CBS 0,24 M (---).60
- FIGURA 5. 22 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M com os aditivos AB (—) ou CBS (---) em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M.....61

FIGURA 5. 23 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M com os aditivos AB (—) ou CBS (---) em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M.....62

FIGURA 5. 24 - Curvas voltamétricas catódicas da Pt, em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1M sem (a) e com os aditivos AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e) em diferentes velocidades de varredura (mVs^{-1}): 1,0 (—); 2,0 (---); 5,0 (---); 10,0 (---); 50,0 (---) e 100 (---).....64

FIGURA 5. 25 - Variação de j_p em função de $v^{1/2}$ em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M (■), + AB 0,08 M (●), CBS 0,08 M (▲), AB 0,24 M (▼) e CBS 0,24 M (◀).....65

FIGURA 5. 26 - Curvas voltamétricas catódicas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1M sem (a) e com os aditivos AB 0,08 M (b), + CBS 0,08 M (c), + AB 0,24 M (d) e + CBS 0,24 M (e) em diferentes velocidades de rotação (Hz): 1,0 (—); 2,0 (---); 3,0 (---); 5,0 (---) e 10,0 (---).66

FIGURA 5. 27 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M com aditivos: (a) AB 0,08 M; (b) CBS 0,08 M; (c) CBS 0,24 M. $A=0,196 \text{ cm}^2$, aumento 1000 vezes.....68

FIGURA 5. 28 – Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1 M com os aditivos: AB 0,08 M (Banho G), CBS 0,08 M (Banho H); CBS 0,24 M (Banho J); $A = 0,196 \text{ cm}^2$69

FIGURA 5. 29 - Micrografias dos eletrodepósito obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V com $25,51 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,08 M na ausência (a) e presença (b) de Na_2SO_4 1,0 M. $A=0,196\text{cm}^2$, aumento 1000 vezes..71

FIGURA 5. 30 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V, a partir dos banhos de deposição com Na_2SO_4 1,0 M na presença de CBS 0,08 M (Banho H) com $q_{\text{dep}} = 5,10 \text{ Ccm}^{-2}$ (a) ou $2,55 \text{ Ccm}^{-2}$ (b), ou CBS 0,24M (Banho J) com $q_{\text{dep}} = 5,10\text{Ccm}^{-2}$ (c) ou $2,55 \text{ Ccm}^{-2}$ (d). $A=0,196\text{cm}^2$, aumento 1000 vezes.72

RESUMO

A eletrodeposição de Zn-Mn em platina a partir de banhos ácido contendo os aditivos ácido bórico (AB) ou o complexo bórico-sorbitol (CBS) foram estudados. A influência da concentração destes aditivos no processo de eletrodeposição foi investigada por técnicas potenciodinâmicas, como a voltametria cíclica, e os eletrodepósitos obtidos por análises de MEV, EDX e DRX. Os estudos voltamétricos indicaram que as características voltamétricas da deposição de Zn-Mn, na ausência ou presença de AB ou CBS, em ambas concentrações, são similares e que o aumento da concentração do CBS leva a uma diminuição na densidade de corrente, assim como para a deposição de Zn. A eficiência de processo de deposição foi menor que 100Porcentagem em todos os casos devido à reação de desprendimento de hidrogênio e a presença de compostos contendo oxigênio nos eletrodepósitos. As análises por MEV mostraram que os eletrodepósitos obtidos em -1,60 V, na ausência e presença de 0,08 M dos aditivos, ou em 0,24 M do CBS, não foram dendríticos. A análise por EDX indicou que a codeposição de Zn e Mn ocorre por volta de -1,50 V e também que os eletrodepósitos obtidos em -1,6 V, apresentam um decréscimo no conteúdo de Mn com o aumento da concentração dos aditivos, isso ocorrendo mais significativamente a partir do banho contendo CBS 0,24 M. A análise por DRX, mostrou que os eletrodepósitos foram, em geral, compostos por uma mistura de Zn, $ZnMn_2O_4$, $ZnMnO_3$ and $MnH_{0.8}$.

ABSTRACT

Zn-Mn electrodeposition on to platinum using an acid electrolyte based on boric acid (BA) or boric-sorbitol complex (BSC) has been studied. The influence of these additives concentrations on the electrodeposition process was investigated by potentiodynamic techniques, such as voltammetry, and the electrodeposits by SEM, EDS and XRD analyses. Voltammetric studies indicated that the feature characteristics Zn-Mn deposition voltammograms, without any additives or with BA or BSC both in different concentrations were similar, and that an increase in the BSC concentration led to decrease in the current density as for zinc deposition. The current efficiency of deposition process was lower 100 Percentagem in the absence or presence of additives due to hydrogen evolution reaction and presence of compounds containing oxygen in the deposits. SEM analysis showed that Zn-Mn electrodeposits obtained at -1.60 V in the absence of additives or in the presence of 0.08 mol L⁻¹ BA or 0.24 mol L⁻¹ BSC were not dendritic. EDS analysis indicated that the Zn and Mn codeposition occurred beyond -1.50 V and also showed that for electrodeposits obtained at -1.60 V the increase of the BA or BSC concentration in the deposition bath induced to a decrease of the Mn content in the electrodeposit and that for BSC this decrease was more significant. X-Ray Diffraction analysis of the electrodeposits obtained in the absence or presence additives indicated that they were formed, in general, of a mixture of Zn, ZnMn₂O₄, ZnMnO₃ and MnH_{0.8}.

SUMÁRIO

1 - APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn-Mn	4
2.1 - Revisão bibliográfica sobre a eletrodeposição de Zn-Mn	4
2.1.1 - Estudos sobre a deposição de Zn-Mn a partir de eletrólitos a base de sulfato-citrato	5
2.1.2 - Estudos sobre a deposição de Zn-Mn a partir de eletrólitos a base de outros aditivos	11
2.1.3 - Estudos sobre a deposição de metais e ligas a partir de eletrólitos contendo poliálcoois como aditivos	13
3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
3.1 - A eletrodeposição	15
3.1.1 - Mecanismos da deposição eletroquímica.....	16
3.2 - Eletrodeposição de ligas metálicas	17
3.2.1 - A utilização de aditivos na eletrodeposição	20
3.2.1.1 - O poliálcool sorbitol	21
3.2.1.2 - A formação do complexo bórico-sorbitol	23
3.3 - Tratamento de Superfícies	23
3.4 - Técnicas Utilizadas	24
3.4.1 - Técnicas eletroanalíticas	24
3.4.1.1 - Métodos potencioestáticos	24
3.4.1.2 - Métodos potenciodinâmicos	24
3.4.2 - Técnicas espectrométricas	25
3.4.2.1 - Espectrofotometrias de difração de raios-X	25
3.4.2.2 - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.4.2.3 - Microscopia eletrônica de dispersão de raios-X (EDX)	26
3.4.2.4 - Absorção Atômica com chama	26
4 - PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1 - Equipamentos	28
4.1.1 - Potencioestato/galvanostato	28
4.1.2 - Sistema de eletrodo rotatório	28
4.1.3 - Microscópio Óptico	28
4.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
4.1.5 - Difrátômetro de Raios-X	28
4.1.6 - Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	29
4.1.7 - pH-metro	29
4.1.8 - Espectrofotômetro de absorção atômica	29
4.2 - Células Eletroquímicas e Eletrodos	29
4.2.1 - Células Eletroquímicas	29
4.2.2 - Eletrodos de Trabalho	29
4.2.3 - Eletrodo Auxiliar	30
4.2.4 - Eletrodo de Referência	30
4.3 - Reagentes	30
4.3.1 - Água	30
4.3.2 - Reagentes e Soluções	31
4.4 - Metodologia	31
4.4.1 - Preparação das soluções	31

4.4.2 - Investigação de reações paralelas ao processo	32
4.4.3 - Otimização do eletrodo de trabalho	32
4.4.4 - Cálculo da eficiência de corrente de deposição	32
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Estudo da estabilidade dos banhos de deposição	34
5.2. Estudo eletroanalítico do processo de eletrodeposição de Zn-Mn	35
5.2.1 - Análise do processo de deposição à diferentes velocidades de varredura	41
5.2.2 - Análise do processo de deposição a diferentes velocidades de rotação do eletrodo	43
3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de dispersão de raios-X (EDX)	44
5.2.3.1 - Efeito da rotação do eletrodo de trabalho na morfologia e composição dos eletrodepósitos	49
5.2.3.2 - Efeito da variação do potencial e carga de deposição na morfologia e composição dos eletrodepósitos	50
5.2.3.3 - Morfologia e composição dos eletrodepósitos obtidos a partir da eletrodeposição voltamétrica	54
5.2.4 - Difração de raios-X para análise dos depósitos de Zn-Mn	56
5.3. Estudo eletroanalítico do processo de eletrodeposição de Zn-Mn na presença de Na ₂ SO ₄	58
5.3.1 - Análise do processo de deposição para diferentes velocidades de varredura	63
5.3.2 - Análise do processo de deposição para diferentes velocidades de rotação do eletrodo	65
5.3.3. - Microscopia Eletrônica de Varredura	67
5.3.3.1 - A Influência do Na ₂ SO ₄ como eletrólito suporte	67
5.3.3.2 - Influência da carga de deposição na morfologia e composição dos eletrodepósitos na presença de Na ₂ SO ₄	70
5.4 - Espectrofotometria de absorção atômica com chama	74
6 - CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

CAPÍTULO 1

APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo aprofundar o conhecimento sobre o processo de eletrodeposição de ligas metálicas, neste caso, Zn-Mn, a partir do desenvolvimento de banhos ácidos contendo os aditivos ácido bórico ou o complexo bórico-sorbitol, em duas diferentes concentrações, buscando compreender o mecanismo geral do processo de eletrodeposição bem como a caracterização potenciodinâmica destes banhos, além da caracterização morfológica, estrutural e química dos eletrodepósitos obtidos a partir destes. Também, verificar a possibilidade da codeposição de Zn e Mn, de modo a imprimir aos eletrodepósitos composição e morfologia adequadas para aplicação industrial.

Inicialmente realizou-se o estudo voltamétrico do eletrodo de Pt, nas condições do eletrólito base, ou seja, ácido bórico ou complexo bórico-sorbitol, ambos na concentrações de 0,08 M ou 0,24 M, na ausência dos íons metálicos e em pH ~ 3,6, para avaliar as reações paralelas ao processo de redução dos íons Zn^{2+} e Mn^{2+} .

Na segunda etapa foram realizados estudos de caracterização do banho de eletrodeposição utilizando-se a técnica potenciodinâmica a diferentes velocidades de varredura e de rotação do eletrodo (condições hidrodinâmicas definidas). Com isso, o tipo de controle cinético foi determinado e uma proposição do mecanismo de eletrodeposição da liga Zn-Mn foi estabelecido, com base na comparação dos resultados.

Na terceira etapa, realizou-se a análise morfológica (MEV), química (EDX) e estrutural (DRX) dos eletrodepósitos obtidos potenciostaticamente, de forma a avaliar a influência da presença dos aditivos ácido bórico e complexo bórico-sorbitol, bem como suas concentrações.

Em uma quarta etapa, realizou-se a análise morfológica (MEV), química (EDX) e estrutural (DRX) dos eletrodepósitos obtidos potenciostaticamente na presença de Na_2SO_4 como eletrólito suporte, de forma a avaliar a influência da presença dos aditivos e suas concentrações na presença deste eletrólito. Esses

estudos permitiram estabelecer as melhores condições experimentais para a obtenção de eletrodepósitos de Zn-Mn com boa qualidade. As análises feitas por MEV, DRX e EDS dos eletrodepósitos obtidos a partir das soluções sem e com eletrólito suporte, na presença e ausência dos aditivos, foram comparadas. Com base nestas caracterizações foi possível avaliar os eletrodepósitos de Zn-Mn com melhores condições de aplicabilidade (ou seja, proteção à corrosão, decoração, etc).

Em uma quinta etapa, de forma a avaliar a presença de Mn nos eletrodepósitos obtidos na ausência do eletrólito suporte, os mesmos foram comparados por duas diferentes técnicas: DRX e espectrometria de absorção atômica com chama.

Para maior clareza e compreensão do leitor, o presente trabalho obedece a seguinte apresentação:

- CAPÍTULO 2. Apresenta-se uma completa e atualizada revisão bibliográfica dos banhos para eletrodeposição de Zn-Mn, abordando aspectos gerais tais como: concentração, pH, condições de operação, composição da liga e possíveis aplicações.

- CAPÍTULO 3. Apresentam-se algumas das características e propriedades da liga Zn-Mn, que se tornaram alvo do estudo. São apresentados alguns aspectos teóricos relacionados às ligas e suas propriedades e o efeito de variáveis químicas e eletroquímicas do processo sobre a composição das ligas. Descreve-se também, as principais técnicas eletroanalíticas e físicas utilizadas para diferentes finalidades: análise dos banhos de deposição, investigação dos processos de deposição e dissolução dos eletrodepósitos e caracterização morfológica, química e estrutural dos mesmos.

- CAPÍTULO 4. Relata os equipamentos, reagentes, material, procedimentos experimentais e as soluções de deposição utilizadas para obtenção dos eletrodepósitos. Adicionalmente, aspectos gerais acerca das técnicas utilizadas neste trabalho são apresentados.

- CAPÍTULO 5. Neste capítulo, os resultados obtidos através dos estudos realizados com os banhos de eletrodeposição bem como os eletrodepósitos

são analisados e discutidos, isso permitiu comparar os resultados obtidos e avaliar os eletrodepósitos com possíveis melhores propriedades para aplicação.

- CAPÍTULO 6. Descrevem-se, sucintamente, as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

- Por fim, apresentam-se as Referências Bibliográficas consultadas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn-Mn

2.1 - Revisão bibliográfica sobre a eletrodeposição de Zn-Mn

Segundo a literatura, um grande número de banhos de deposição de ligas Mn tem sido investigados. Os banhos à base de sulfato para a deposição de ligas de Mn com metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co) foram insatisfatórios, devido ao pH do banho variar drasticamente e ao teor máximo de Mn obtido ser muito baixo, de apenas 5% [3]. Outros banhos para deposição de ligas de Mn foram estudados, sendo que estes continham não somente sulfato, mas também; acetato, borocitrato, fluoborato, sulfamato, pirofosfato, borato, fluoreto, gluconato, tiocianato, fluossilicato, alcano sulfonato e EDTA. Estes banhos também foram insatisfatórios, pois o processo apresentou baixa eficiência de corrente catódica, além disso, os filmes continham também baixo teor de Mn e foram pulverulentos.

A seguir, apresenta-se uma completa e atualizada revisão literária dos banhos para eletrodeposição de Zn-Mn, abordando aspectos gerais tais como: concentração, pH, condições de operação, composição da liga e possíveis aplicações. Para melhor compreensão, os trabalhos encontrados na literatura foram divididos de acordo com o eletrólito base, ou seja, banhos a base de citrato-sulfato, mais utilizado, ou na presença de outros aditivos. [1-3]

2.1.1 – Estudos sobre a deposição de Zn-Mn a partir de eletrólitos a base de sulfato-citrato

BRENNER [3] reporta apenas um banho para eletrodeposição de Zn-Mn. Os depósitos foram obtidos galvanostaticamente em densidade de corrente (j_d) = 110 mA cm⁻², em pH 5,3 a 30 °C. Nestas condições, depósitos de boa qualidade

contendo até 85%, em massa, de Mn foram obtidos. Os resultados também mostraram que com o aumento da densidade leva a um aumento do teor de Mn no depósito e também à diminuição da eficiência de corrente.

SAGIYAMA *et al.*[4] desenvolveram ligas de Zn-Mn para aplicações na indústria automobilística. Segundo os autores, ligas contendo de 30% a 50% de Mn mostram boa resistência à corrosão tanto como depósito quanto após pintura.

DANILOV *et al.*(1992) [5] estudaram a influência da concentração do citrato de sódio na eletrodeposição de Zn-Mn, em pH 5,3 a 20 ° C. Os autores verificaram que a elevação da concentração do citrato de sódio de 0,2 M para 1,2 M levou à queda da eficiência de corrente de 90% para 28%, porém o teor de Mn na liga aumentou. Além do mais, esses autores observaram que camadas de Zn-Mn contendo de 20% a 50% de Mn com espessuras de 10 μm apresentaram elevada resistência à corrosão quando submetidas a testes de corrosão.

SRINIVASAN *et al.* [6] estudaram a permeação de hidrogênio na liga Zn-Mn obtida galvanostaticamente em j_d de 1 a 8 mA cm^{-2} , em pH 5,5 e a temperatura ambiente. Os resultados permitiram concluir que a porosidade do depósito aumentou com o aumento do conteúdo de Mn na liga na seguinte ordem: Zn-Mn (14,3%), Zn-Mn (24%), Zn-Mn (24,8%) e Zn-Mn (37,5%), o que confirma os dados das análises de corrosão obtidos, os quais indicaram que depósitos de Zn-Mn com baixo teor de Mn mostraram melhor performance que depósitos de Zn puro.

BOZZINI *et al.*[7] estudaram a eletrodeposição de Zn-Mn sobre aço por meio das técnicas galvanostática e potenciodinâmica. Os resultados morfológicos mostraram que o eletrodepósito era formado por Mn-laminar e Mn-globular, sendo o primeiro em baixa quantidade com relação ao último e os cristalográficos mostraram a presença da monofase ϵ metaestável no intervalo de alto conteúdo de Mn e depósitos polifásicos quando o mesmo continha pouco Mn.

BOZZINI *et al.* [8,9] também estudaram a influência de aditivos como o ácido selenoso (0,05-0,20 g/L) e selenato de amônio (0,5-2,0 g/L) no processo de deposição de Zn-Mn a partir de um banho de sulfato-citrato contendo ZnSO_4 0,18 M, MnSO_4 0,65 M e citrato trissódico 0,72 M, pH 5,3 à 30°C. Estes autores observaram que estes aditivos aumentaram a eficiência de corrente em j_d intermediárias e elevadas. Em baixas j_d as ligas foram ricas em Zn. Investigações sobre a composição das ligas foram conduzidas por espectroscopia de absorção atômica (EAA) e espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX). A morfologia dos depósitos

foi estudada por MEV e a estrutura cristalina das amostras foram investigadas por DRX. O efeito do tempo de deposição sobre a qualidade e composição da liga também foi estudado.

DANILOV *et al.* (2001) [10] em outro estudo, obtiveram filmes de Zn-Mn de alta qualidade contendo 50% Mn, em massa, a partir de um banho contendo ZnSO_4 0,25 M + MnSO_4 0,25 M + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,6 M, em pH=5,3, utilizando eletrólise pulsada com frequência de pulsos de 10^{-4} a 1 s. Devido à formação de um filme bloqueador na superfície do substrato, o qual era composto de citrato-hidróxido de zinco, os potenciais catódicos aumentaram com o tempo. Isto ajudou a alcançar o potencial de codeposição dos íons Mn. Os autores verificaram que a aplicação de corrente pulsada aumenta o conteúdo de Mn e a qualidade do filme não se altera.

KIMPTON *et al.* [11] mostraram que é possível obter ligas ternárias de Zn-Ni-Mn, galvanostaticamente, para proteção do aço em um banho contendo os ácidos ascórbico e bórico. Este estudo possibilitou obter uma liga com 6% de Mn de espessura de 9 μm e com eficiência de corrente de deposição de 32% para $j_d = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$.

BOZZINI *et al.* (2002) [12] analisaram também a influência da adição de 0,5-2,0 g L^{-1} de tiocarbamida no processo de eletrodeposição da liga Zn-Mn. EAA, EDX e espectroscopia do fotoelétron de raio-X (XPS) foram utilizadas para determinar a composição das ligas. Os autores verificaram que o uso da tiocarbamida leva a mais altos conteúdos de Mn nos depósitos (70-80%) em relação ao banho de deposição sem aditivo. A estrutura cristalina dos eletrodepósitos foi determinada por difração de raios-X para filmes finos (método do pó). Foi verificado que os eletrodepósitos com alto conteúdo de Mn eram compostos de fase ϵ -globular nanocristalina. A exposição dos eletrodepósitos ao ar levou a formação de óxidos de Zn e de Mn. Além do mais, não foi detectada a incorporação de S ou C nos depósitos maciços por XPS.

MÜLLER *et al.* (2002) [13] estudaram a eletrodeposição de ligas Zn-Mn em baixas densidades de corrente de modo a obter um modelo operacional adequado para a indústria automobilística. Experimentos com célula de Hull foram utilizados para selecionar o banho de deposição. Os melhores resultados foram obtidos quando os metais estavam no banho como complexos Zn(II)/ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA) e Mn(II)/citrato ou malato. Nestes eletrólitos a codeposição foi atingida a baixas densidades de corrente, mas com baixas

eficiências. A caracterização das ligas obtidas galvanostaticamente mostrou que muitos depósitos foram compactos e com diferentes morfologias, principalmente no que diz respeito às obtidas com os diferentes complexantes para o Mn. Por outro lado, várias fases de ligas Zn-Mn foram identificadas nos depósitos obtidos sob diferentes densidades de corrente.

MÜLLER *et al.* (2003) [14] estudaram a eletrodeposição de ligas de Zn-Mn sobre ferro por técnicas de pulso, pulso reverso e super-pulso a partir de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,3 M + citrato de sódio 0,6 M e complexo Zn(II)/EDTA 0,2 M. O pH foi ajustado em 5,8. As ligas obtidas sob cada condição foram caracterizadas pela sua composição, espessura, morfologia e estrutura. Os resultados indicaram que, no mesmo intervalo de densidades de correntes, todos os métodos levam a conteúdos de Mn similares ou mais altos em relação aos obtidos com corrente direta (DC), porém as eficiências de corrente foram mais baixas. Em geral, todos os métodos de pulso melhoraram a espessura e uniformizaram a composição das ligas, particularmente quando deposição com pulso reverso foi usada. Entretanto, a eficiência de corrente com este método foi muito baixa tornando o processo não econômico. Com técnicas de pulso e super-pulso foram obtidas ligas compactas e uniformes, sendo que neste último método, a eficiência de corrente foi ligeiramente maior que a primeira. Além do mais, a estrutura das ligas obtidas foram mais simples do que aquelas observadas com deposição por DC e ligas monofásicas puderam ser obtidas em um curto intervalo de condições. Em outro estudo, MÜLLER *et al.* (2003) [15] analisaram a eletrodeposição de ligas Zn-Mn a partir de um banho ácido contendo, além do citrato, o EDTA, usando também a deposição pulsada. A influência dos parâmetros de pulso (densidade de corrente e frequência de pulso) sobre as propriedades das ligas e eficiência de corrente foi analisada. Verificou-se que a seleção correta destes parâmetros melhora algumas propriedades do depósito, principalmente morfologia e estrutura. Os resultados indicaram que para altas densidades de corrente, sempre uma mistura de fases foi obtida, possibilitando a dissolução de manganês puro “off-time”, levando à obtenção de ligas monofásicas com alto conteúdo de Mn.

BOSHKOV [16] determinou a composição dos produtos de corrosão dos depósitos cromados e não cromados de Zn, Zn-Mn (6%, em massa) e Zn-Mn (11%) em solução des aerada e Na_2SO_4 1 N (pH= 6), utilizando DRX. EDX foi aplicada para determinar as quantidades de Zn, Mn e S depois do processo de

corrosão. Os produtos de corrosão do Zn e da liga Zn-Mn foram: $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$, onde n varia de 0 – 5, e $Zn_7(OH)_{12}SO_4 \cdot 4H_2O$, os quais são conhecidos como zinco-hidróxi-sulfatos hidratados (ZHS) e se distinguem por possuírem baixo produto de solubilidade. A quantidade relativa dos compostos variam e dependem da natureza dos depósitos galvânicos bem como das condições experimentais. Usando curvas de polarização potenciodinâmica e também medidas de resistência de polarização foi estabelecido que os ZHS protegem os depósitos galvânicos sobre aço contra a corrosão.

BOSHKOV [17] analisou também as condições de eletrodeposição das ligas Zn-Mn e as peculiaridades da composição de fases das ligas Zn-Mn com diferentes conteúdos (aproximadamente 6% e 11% de Mn, em massa). Sua capacidade protetora e comportamento corrosivo foram investigados em um meio livre de ar com 5% de NaCl em circuito aberto ou sob polarização anódica (curvas de polarização potenciodinâmica). Os resultados obtidos foram comparados aos filmes de zinco puro. DRX e espectroscopia fotoelétrica de raios-X foram utilizadas para determinação dos produtos de corrosão. Os estudos revelaram a formação de produtos como o $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ que aumentam a resistência a corrosão aumentando a capacidade de proteção devido ao seu baixo produto de solubilidade. Ligas de Zn-Mn contendo 25% ou 12% de Mn, em átomos, foram obtidas a partir dos banhos alcalino e ácido, respectivamente, ambas com baixas eficiências de corrente. A caracterização dos depósitos obtidos por polarização galvânica ou potencioestática foi realizada por MEV e DRX. A análise morfológica dos filmes de Zn-Mn obtidos à partir de banhos alcalinos mostraram que estes tinham uma estrutura do tipo couve-flor contendo aproximadamente 25%, em átomos.

Ainda, os depósitos, quando caracterizados por DRX, mostraram várias fases de Zn-Mn, dependendo da densidade de corrente, da composição do depósito e do banho eletrolítico. Aqueles obtidos à partir de banhos alcalinos apresentaram morfologia nodular. De acordo com as densidades de corrente de deposição ($mA\ cm^{-2}$): 40,0 ($E_d = -1,85\ V$), 70,0 ($E_d = -1,90\ V$) e 90,0 ($E_d = -1,95\ V$) as fases contidas no filme foram, respectivamente, $\epsilon + \zeta + \eta(Zn)$ contendo 4% de Mn, $\epsilon + \eta(Zn)$ contendo 15% de Mn e ϵ contendo 24% de Mn, em massa. A partir do banho ácido e em função das densidades de corrente ($mA\ cm^{-2}$) 57,0 ($E_d = -1,5\ V$), 65,0 ($E_d = -1,55\ V$) e entre 140,0 – 150,0 ($E_d = -1,65\ V$) as fases encontradas possuíram morfologia couve-flor contendo as fases $\epsilon + \zeta + \eta(Zn)$ com 2,5% de Mn, $\epsilon + \zeta$ 9% de Mn e ϵ com

12% de Mn em átomos, respectivamente. A adição de aditivos comerciais nos banhos alcalinos também inibiram a deposição de Mn por isso foram necessários potenciais mais negativos para a sua incorporação no filme. Chegou-se a 24% de Mn nos depósitos compostos pela fase ϵ e algumas vezes a γ . Em contraste, no banho ácido, o aditivo inibiu significativamente apenas a deposição do zinco e melhorou drasticamente a incorporação do Mn, até em 22%, em átomos, e sua morfologia foi alterada para a forma piramidal e monofásica.

BOSHKOV *et al.* (2005) [18] investigaram a resistência à corrosão de filmes de ligas Zn-Mn (6% de Mn, em massa) e Zn-Mn (11% de Mn, em massa) obtidos galvanostaticamente a partir de um banho à base de sulfato de amônio, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$. De acordo com os resultados, melhor capacidade protetiva foi encontrada para o sistema com maior % de Mn, devido ao composto intermetálico (MnZn_7) formado, sendo este o sistema mais estável comparado aos outros investigados. Esta estrutura e morfologia asseguram também uma distribuição uniforme dos produtos de corrosão. Os autores verificaram também que a cromatização do eletrodepósito aumentou a capacidade de proteção. Em outro estudo, BOSHKOV *et al.* (2005) [19] pesquisaram a composição dos produtos de corrosão de filmes galvânicos de Zn puro bem como algumas ligas de zinco (Zn-Mn e Zn-Co) após o tratamento em um modelo livre de ar (5% NaCl e Na_2SO_4 1N). DRX e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X foram utilizados na investigação. Concluíram que os produtos de corrosão (hidróxido de Zinco em 5% NaCl) e hidróxido-sulfatos de zinco hidratados em Na_2SO_4) têm uma grande influencia na melhora da capacidade protetiva das ligas de Zn sobre substrato de ferro, comparado com os filmes de Zn puro. Os produtos de corrosão, em mesmo meio, são os mesmos para as duas ligas, independente se foram eletricamente mais positivas ou negativas que o zinco.

GRISKONIS e SULCIUS [20] estudaram o efeito dos aditivos Na_2SeO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ sobre a deposição da liga Zn-Mn em aço. Os autores verificaram que estes aditivos presentes no banho aumentam a polarização catódica para pequenas e médias densidades de corrente (DC) e decresce ligeiramente o limite para descarga de íons Zn^{2+} . No entanto, o aumento da concentração de Na_2SeO_4 de 0,5 a 2,0 g L⁻¹ não exerceu influência sobre a polarização catódica. Com o Na_2SeO_4 como aditivo, a fração em massa de Ω -Mn no eletrodepósito diminuiu drasticamente. O aumento da concentração de Na_2SeO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ de 0,5 para 2,0 g L⁻¹ no

banho aumentou a fração em massa de Ω -Mn no eletrodepósito. Em tempos longos os filmes resultantes são espessos e com menor fração de selênio. A concentração de Selênio no filme da liga Zn-Mn (espessura: 1,8 μm) obtidos de um banho com 0,5 gL^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ (100,0 Acm^{-2}) em 1 minuto de eletrólise é por volta de 10,5%, enquanto que com 12 minutos (espessura = 21,4 μm) alcançou 1,1% apenas. Os eletrodepósitos obtidos a partir de um banho contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ formaram uma estrutura composta por aglomerados de cristalitas globulares cujas dimensões decrescem ligeiramente com o aumento na DC, enquanto aqueles banhos com Na_2SeO_4 mudam de cristalitos na forma de flocos e placas pouco compactas (DC: 50 mA cm^{-2}) para cristalitas globulares regulares mais compactas (DC: 100,0 mA cm^{-2} , $t = 12$ min. e 150 mA cm^{-2}). Esses autores verificaram o aparecimento de poros conforme o tempo de eletrodeposição foi se tornando longo devido ao aumento reação de desprendimento de hidrogênio.

PISTOFIDIS *et al.* [21] analisaram substratos de aço baixo carbono galvanizados em zinco fundido contendo 1% em massa de Mn. Os filmes de Zn assim obtidos foram examinados por MEV e EDX. Sobre esta investigação foi deduzido que algumas ilhas de cristalitos de Mn foram formadas nas laterais da superfície em galvanização a quente embora a concentração tenha sido baixa. Essas ilhas são benéficas e melhoram a resistência à corrosão, agindo como metal de sacrifício.

ANANTH e PARTHASARADHY [22] investigaram a magnetização de ligas Zn-Mn a partir de banhos ácidos e observaram que esta é altamente sensível a variações nos parâmetros de deposição. Observou-se que o aumento do conteúdo de zinco no banho diminui o magnetismo das ligas e que a adição de citrato de sódio como agente complexante diminui drasticamente o momento magnético das ligas. Além do mais, verificou-se que a adição de sais de ferro e níquel em banhos de deposição de Zn-Mn aumenta o caráter ferromagnético das ligas depositadas.

2.1.2 - Estudos sobre a deposição de Zn-Mn a partir de eletrólitos a base de outros aditivos

SUGIMOTO *et al.* [23] formularam um banho constituído de fluoborato de zinco, fluoborato de manganês e polietilenoglicol (PEG). O banho possibilitou a

aplicação de elevadas densidades de corrente, e proporcionou eficiência de corrente catódica de 80%, o que representa uma melhora significativa em relação ao sistema sulfato-citrato. A presença do PEG melhorou a qualidade dos eletrodepósitos inclusive alterando a coloração dos mesmos de cinza fosco (sem PEG) para cinza semi-brilhante (com PEG).

A resistência à corrosão das ligas Zn-Mn também foi investigada por GABE *et al.*[24], os quais verificaram que eletrodepósitos com teores entre 50-65% de Mn na liga oferecem elevada resistência à corrosão quando submetidos a testes de “névoa salina”. Segundo os autores, a elevada proteção à corrosão está associada à formação de fase γ -Mn₂O₃ na superfície da liga.

SYLLA *et al.* (2003) [25] estudaram a eletrodeposição potencioestática de ligas Zn-Mn sobre aço a partir de MnCl₂ 0,462 M e ZnCl₂ 0,707 M em uma matriz de KCl 2,31 M e H₃BO₃ 0,4 M, em pH= 4,9. Os experimentos foram feitos em uma célula clássica de três eletrodos. Os processos redox de interesse foram determinados utilizando voltametria cíclica. A morfologia e composição dos eletrodepósitos foram investigados por MEV, EDS e DRX. Os efeitos do potencial de deposição e agitação foram investigados. Em E= -1,65 V, sem agitação, foi possível obter depósitos constituídos por uma única fase da liga e aproximadamente 13% de Mn, em átomos. Em potenciais menos negativos ou com agitação da solução, houve uma redução significativa no conteúdo de Mn nos eletrodepósitos, ou seja, por volta de 10,3%, em átomos. Este, composto pelas fases HCP Zn-Mn e Zn-Mn monoclinico. No eletrodepósitos que conteve 3,4% de Mn, o filme foi constituído por três fases da liga, ou seja: Zn, além das duas fases anteriores. Todos os filmes apresentaram morfologia do tipo ‘couve-flor’, compactos e homogêneos, excetos quando os conteúdos de Mn excederam 11%, em átomos. Polietilenoglicol foi utilizado como aditivo, onde parece inibir a deposição de Mn.

SYLLA *et al.* (2003) [26] estudaram um banho ácido à base de cloreto e outro alcalino à base de pirofosfato para eletrodeposição de Zn-Mn. Os processos redox envolvendo Zn²⁺ e Mn²⁺ e os componentes dos banhos foram analisados por voltametria cíclica. O banho ácido (pH=4,9 com adição de KOH) continha ZnCl₂ 0,462 M, MnCl₂ 0,707 M, KCl 2,31 M, H₃BO₃ 0,4M. O banho alcalino, com pH ajustado em 9,5, era composto de ZnSO₄.7H₂O 0,05 M, MnSO₄.H₂O 0,05 M, K₄P₂O₇ 1,0 M e como aditivo foi utilizado o citrato. O pirofosfato foi necessário como agente complexante aproximando a precipitação dos hidróxidos de Mn e Zn enquanto a

hidroxi-amina (2 gL^{-1}) foi adicionada para prevenir a oxidação da espécie Mn^{2+} pelo oxigênio.

SAVALL *et al.* [27] estudaram a eletrodeposição da liga Zn-Mn em aço a partir de banho ácido à base de cloreto na presença de um aditivo comercial usado em chapeamento de zinco. Os efeitos dos parâmetros de deposição (agitação, densidade de corrente ou potencial e temperatura) na composição do filme, microestrutura e cristalografia foram investigados. Foi encontrado que este aditivo permitiu a obtenção de eletrodepósitos densos, compactos e finos. Sua morfologia é completamente particular, mostrando pirâmides hexagonais por todo o eletrodepósito. Essa morfologia é associada com a fase principal encontrada no filme, o HCP ϵ -Zn-Mn. O teor de manganês alcançou no máximo 20%, em massa, correspondendo à monofase σ no filme. A agitação da solução não influenciou a composição do mesmo, porém induziu ao aprimoramento da aparência da superfície, como o aumento do brilho e diminuição da rugosidade. A elevação da temperatura também leva a intensificação destas qualidades da superfície, mas induz a um decréscimo no conteúdo de manganês.

CHEN e HUSSEY [28] estudaram a eletrodeposição potencioestática de Zn-Mn, Zn e Mn a partir de uma solução iônica aquosa de tri-butilmetil-amônio bis([tri]fluormetano)sulfonimida à temperatura ambiente em Pt. As espécies Zn^{2+} e Mn^{2+} foram introduzidas no meio iônico aquoso por dissolução anódica de seus respectivos eletrodos metálicos. Os autores verificaram que os coeficientes de difusão das espécies dissolvidas não foram constantes, e diminuíram com o aumento da concentração destes íons. Estes resultados levaram a sugerir que espécies agregadas em altas concentrações foram formadas; a eficiência da eletrodeposição do Mn em seu líquido iônico aproximou-se de 100%, sendo maior que a obtida em solução aquosa (20-70%); também, que a relação Zn/Mn na liga depende da relação entre a concentração $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ no líquido iônico; os depósitos obtidos foram compactos, aderentes e exibiram estrutura amorfa, além de que sua morfologia também depende da relação $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$. Finalmente, verificaram que a resistência à corrosão da liga aumenta até quando a porcentagem de Mn na mesma é de 50% em massa. Para valores maiores, a resistência diminuiu.

Como pode ser verificado, os banhos para a eletrodeposição de ligas Zn-Mn são, na sua maioria, a base de sulfato-citrato. No entanto, o principal

problema na operação dos banhos para deposição de Zn-Mn neste sistema é a precipitação de complexos de citrato de manganês, que torna a solução instável e leva a baixa eficiência de corrente [1-3]. Os banhos contendo sais de amônio favorecem a deposição de Mn, no entanto, estes devem ser evitados, pois seus produtos amônia e nitrito podem ser extremamente tóxicos [3]. Com respeito aos banhos à base de fluorborato estes também não devem ser utilizados devido a sua elevada toxidez.

2.1.3 – Estudos sobre a deposição de metais e ligas a partir de eletrólitos contendo poliálcoois como aditivos

O uso de poliálcoois (sorbitol, manitol e glicerol) no processo de eletrodeposição de metais puros e ligas, tais como: Zn [29-31], Cu [32-35], Ni [36,37], Pb [38-40], Sn [41], Cu-Zn [42-44], Cu-Sn [45-48], Fe-Zn [49,50] e Zn-Ni [51,52], tem sido estudado. Observa-se que estes apresentam características abrilhantadoras, niveladoras e em geral, impedem o desenvolvimento de dendritos durante a deposição. Adicionalmente, análises de EDX têm mostrado que estes poliálcoois não se incorporam aos filmes, portanto, estes não os contaminam.

Com respeito aos estudos da influência do sorbitol, manitol e glicerol sobre o processo de eletrodeposição de níquel a partir de banho Watts [36-37], os resultados mostraram-se excelentes quando comparados àqueles obtidos na ausência dos mesmos. A eficiência eletroquímica ϕ_{el} do processo de deposição manteve-se alta, mesmo num intervalo de potencial muito negativo (entre -1,40 V e -1,60 V, por exemplo), para os banhos nos quais os poliálcoois estavam presentes. Assim para o potencial de -1,60 V foram obtidos: $\phi_{el} \cong 21\%$ no banho Watts, $\phi_{el} \cong 70\%$ no banho Watts + sorbitol, $\phi_{el} \cong 90\%$ no banho Watts + manitol e $\phi_{el} \cong 95\%$ no banho Watts + glicerol. No potencial de -1,60 V os eletrodepósitos de níquel, obtidos de banhos na presença dos aditivos, mostraram-se aderentes e não queimados. Ao contrário, os obtidos a partir do banho Watts sem os poliálcoois, mostraram-se extremamente tensionados, com muitas trincas o que levou a sua queima e a não aderência. Ainda, estudos do processo de deposição de Zn [29,31], a partir de banhos ácidos contendo sorbitol, mostraram que a ϕ_{el} foi alta ($\cong 87\%$) e também que

a morfologia dos eletrodepósitos de Zn apresentaram-se livres de dendritos, com bom nivelamento e aderentes.

O complexo bórico-sorbitol tem apresentado propriedades tamponantes quando presente no banho de deposição da liga Zn-Ni, ou seja, após utilização intensiva da solução o pH da mesma não sofre alteração, contrariamente na ausência de sorbitol, ou seja, na presença apenas de ácido bórico a acidez da solução de deposição de Zn-Ni não se mantém constante [51,52].

Deste modo, estes estudos indicam que a obtenção de eletrodepósitos de Zn-Mn a partir de banhos contendo o complexo bórico-sorbitol é promissora.

Assim, considerando o acima exposto e a importância da liga Zn-Mn, eletrólitos contendo o ácido bórico ou o complexo bórico-sorbitol, como aditivos, para deposição destas ligas foram desenvolvidos no âmbito deste projeto, buscando um novo caminho para a eletrodeposição das mesmas o qual leve a obtenção de depósitos livres de dendritos e trincas a partir de soluções estáveis.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, é apresentada a fundamentação teórica básica acerca da eletrodeposição de Zn-Mn.

3.1 - A eletrodeposição [53]

Devido à constante evolução tecnológica, surge a necessidade do desenvolvimento de novos materiais, que devem ser obtidos de forma social e ambientalmente responsável, ou seja, otimizando os processos de produção e minimizando o consumo de matérias-primas.

A deposição eletroquímica é certamente um componente importante da tecnologia nos diversos tipos de indústrias, que adotaram a eletrodeposição como método alternativo a outros existentes devido à sua maior viabilidade econômica e conveniência ambiental, ou seja, permitem que materiais menos nobres e, conseqüentemente mais baratos, sejam aplicados industrialmente de forma satisfatória. Essa técnica evoluiu muito nas últimas décadas e tem se mostrado promissora no desenvolvimento de novos materiais para diversas aplicações, comumente como revestimento, o qual confere ao substrato novas propriedades físico-químicas, mecânicas, elétricas e eletroquímicas, melhor aparência e em muitos dos casos, maior resistência a corrosão. A principal função refere-se às suas propriedades decorativas e protetoras, sendo muito utilizado pelas indústrias de galvanoplastia. .

Devido a alguns desafios como: o alto custo energético e a necessidade de proteger o meio-ambiente é de grande relevância o estudo eletroanalítico dos processos de eletrodeposição e o desenvolvimento de eletrólitos menos agressivos e tóxicos que os comumente utilizados nas indústrias. Sendo assim, é necessária a simplificação destes processos, utilizando um menor número de aditivos nos banhos eletrolíticos visando atender a demanda industrial de forma limpa e responsável.

3.1.1 - Mecanismos da deposição eletroquímica [53-55]

A deposição eletroquímica de metais e ligas envolve a redução de íons metálicos a partir de soluções aquosas. Ela pode ser realizada por dois processos diferentes: o “electroless”, um processo auto-catalítico onde o fornecedor de elétrons é um agente redutor ou pela eletrodeposição, no qual os elétrons são fornecidos por uma fonte externa. A redução dos íons metálicos (M^+) em solução aquosa é representada por:



Este processo ocorre na interface entre um eletrodo metálico e a solução permitindo o estudo de processos fundamentais como o processo de deposição, cinética e mecanismo do processo, nucleação e crescimento na superfície do eletrodo de uma nova fase e além da estrutura e propriedade dos eletrodepósitos. Em adição, com estudo eletroanalítico dos processos de eletrodeposição pode-se pré-projetar as propriedades do revestimento para uma aplicação específica.

Considerando-se a reação acima, sua velocidade geralmente é governada pelas velocidades dos processos de:

1. difusão dos íons da solução à superfície do eletrodo;
2. transferência de elétrons;
3. formação de ad-átomos, pela perda completa ou parcial da hidratação (ou de ligantes no caso de complexos);
4. difusão dos ad-átomos até a superfície metálica;
5. adsorção de certo número de ad-átomos em sítios favoráveis, até a formação de um núcleo crítico.
6. incorporação dos ad-átomos em sítios da estrutura cristalina
7. crescimento dos núcleos, os quais determinam as características cristalográficas e morfologia do depósito.

O mecanismo de deposição é determinado pela etapa limitante do processo, que geralmente é controlado por transporte de massa, quando a difusão das espécies eletroativas à superfície do eletrodo é lenta, ou por transporte de carga, quando a transferência de elétrons entre a espécie eletroativa e o eletrodo é lenta.

O mecanismo de transporte dos íons ou moléculas neutras em solução pode ocorrer por três modos:

Difusão: Movimento decorrente do gradiente de concentração estabelecido entre as espécies em solução e a superfície do eletrodo.

Convecção: Movimento de íons ou espécies neutras resultantes da agitação do eletrólito por meio de um gradiente de temperatura ou densidade, e também por agitação externa como no caso do eletrodo de disco rotatório.

Migração: Movimento dos íons devido a ação de um campo elétrico ou gradiente de potencial elétrico, os quais são responsáveis pela condução da corrente elétrica no eletrólito.

3.2 - Eletrodeposição de ligas metálicas [1-3]

Liga metálica é um composto constituído de dois ou mais elementos químicos dos quais pelo menos um deles é um metal. Essa definição inclui a combinação de um metal com um não-metal, fornecendo um composto com propriedades metálicas. Portanto, certas combinações de um metal com um não-metal tal como, C, O, S, Si ou P, devem ser consideradas ligas. Essas ligas podem ser classificadas de diversas maneiras:

- Pelo metal predominante, como as ligas de zinco, as ligas de alumínio, e assim por diante.
- Pelo número de elementos componentes, como as ligas binárias, formadas de dois elementos, as ternárias, de três elementos e assim por diante.
- Pela principal propriedade da liga, como as ligas leves, as ligas de baixo ponto de fusão, as ligas de alta resistência elétrica, as ligas magnéticas, etc.
- Pela estrutura, como as ligas constituídas de misturas homogêneas ou heterogêneas de compostos:

Homogêneas: Apresentam uma única fase, podendo ser constituídas tanto de uma solução sólida como de um composto intermetálico;

Heterogêneas: Apresentam uma mistura de fases.

As ligas metálicas podem ser obtidas de várias maneiras diferentes, porém em escala industrial as mais comuns são:

Compressão: submeterem-se misturas em proporções adequadas dos componentes a altíssimas pressões. Esse processo é de importância na preparação de ligas de alto ponto de fusão e aquelas cujos componentes são imiscíveis no estado líquido.

Processo de metalurgia associada: Consiste na obtenção de uma liga constituída de dois ou mais metais, submetendo-se a fusão da mistura de seus minérios.

Processos de fusão: Fundem-se quantidades adequadas dos componentes da liga, a fim de que estes se misturem perfeitamente no estado líquido.

Processo eletrolítico: Consiste na eletrólise de uma mistura apropriada de sais, com o fim de se efetuar deposição simultânea de dois ou mais metais sobre o cátodo.

As ligas eletrodepositadas são similares em estrutura às ligas preparadas termicamente, por geralmente conter o mesmo número de fases, o que torna vantajoso o processo eletrolítico pela facilidade e custos de obtenção de uma liga. As ligas apresentam novas propriedades físico-químicas, mecânicas, elétricas e eletroquímicas, boa aparência e em muitas ocasiões, maior resistência à corrosão em relação aos metais puros dos quais derivam. As ligas eletrodepositadas possuem, em geral, melhores qualidades que os eletrodepósitos de metais puros tendo, portanto, maior aplicabilidade.

A eletrodeposição de ligas tem por finalidade obter filmes sem defeitos, coesos, densos, maciços e macroscopicamente em estado homogêneo, de acordo com as aplicações desejadas. Além do mais, as ligas eletrodepositadas são economicamente viáveis e, se tratadas corretamente, não põe em risco a segurança ambiental. A deposição simultânea de dois ou mais metais, sem considerar a forma física ou pureza do depósito, pode ser simplesmente resultado de uma simples

eletrólise de uma solução com uma mistura de sais em elevada densidade de corrente.

Atualmente, um dos sistemas de grande interesse são as ligas de zinco, que funcionam como revestimento de sacrifício (se corroem preferencialmente ao substrato ao serem expostas a atmosfera corrosiva), as quais têm sido utilizadas a fim de melhorar a durabilidade de substratos ferrosos.

Os metais mais comuns que são suficientemente ativos para proteger galvanicamente o aço são o Zn, o Cd e o Mn [1]. O Cd pode ser muito tóxico em algumas aplicações. Algumas das ligas de Zn (Zn-Fe, Zn-Ni) estão substituindo excelentemente o Cd.

O Mn, isoladamente, possui uma série de desvantagens como revestimento para proteção de determinado substrato, como sua coloração escura, falta de brilho, além do ser o metal menos nobre dentre os acima mencionados. Devido a sua alta reatividade, o revestimento pode não durar muito quando imerso em algum eletrólito ou exposto ao ar, mas esse efeito pode ser diminuído com a codeposição de um metal mais nobre que ele, neste caso o Zn. Observa-se um interesse crescente pela liga Zn-Mn que, de acordo com diversos autores, apresentam propriedades protetivas maiores que as demais ligas.

Para codepositar dois ou mais metais, os potenciais de deposição (E_{dep}) dos mesmos devem estar próximos. Caso isto não ocorra, o metal mais nobre se depositará preferencialmente, levando a não codeposição do(s) metal(ais) menos nobre(s). Em sistemas onde os E_{dep} não são próximos, a polarização do metal mais nobre deve ser aumentada em relação ao menos nobre, para que ocorra a codeposição.

Algumas variáveis que afetam o processo de eletrodeposição são: eletrodo (natureza do substrato, geometria e condição superficial), transporte de massa (difusão, migração e convecção, concentrações superficiais, agitação e adsorção), variáveis externas (temperatura, pressão e tempo), variáveis elétricas (potencial, corrente), variáveis da solução (concentração dos íons metálicos, acidez, aditivos, agentes complexantes).

A alteração de alguma variável pode requerer a compensação em outra variável ou a combinação de variáveis para manter uma desejada composição do depósito.

3.2.1 - A utilização de aditivos na eletrodeposição [2,3, 53, 55-57]

A literatura reporta que o uso de aditivos em banhos eletrolíticos favorece a obtenção de depósitos mais uniformes, brilhantes e/ou aderentes, e em suas propriedades tais como dureza, estrutura e ductibilidade. Também podem apresentar propriedades de nivelamento e abrilhantamento dos filmes. Em sua maioria, os aditivos são substâncias orgânicas, classificando-se em:

Abrilhantadores: São substâncias refinadoras de grãos, conduzindo a formação de depósitos de granulação fina, o qual será brilhante se não possuir irregularidades maiores que 0,15nm em sua superfície total. A morfologia dos depósitos brilhantes em geral apresenta-se como placas sobrepostas em degrau ou laminar.

Niveladores: Agem diminuindo a rugosidade do substrato, evitando assim a formação de eletrodepósitos dendríticos, conduzindo a uma melhora na qualidade do mesmo.

Tensoativos: São utilizados na obtenção de filmes mais uniformes, pois impedem que bolhas de gás hidrogênio se adsorvam sobre o eletrodepósito.

Inibidores: São aditivos que agem inibindo o processo de eletrodeposição, diminuindo a velocidade de deposição ou aumentando a polarização do processo. Isto ocorre pelo processo de adsorção, isto é, quando o aditivo se adsorve no substrato diminuindo a quantidade de sítios ativos ou também quando há um bloqueio do processo de crescimento da rede cristalina no núcleo, levando a um aumento da concentração de ad-íons. Assim, os inibidores favorecem a formação de novos núcleos e dificultam o crescimento daquelas já formados, resultando em eletrodepósitos com estrutura cristalina fina.

A adsorção de aditivos pode ocorrer por atração elétrica entre o catodo e a espécie iônica ou por ligação química específica.

A transferência de um íon metálico da solução para o retículo metálico pode ocorrer via dois mecanismos:

(1) O mecanismo direto, no qual a transferência se dá em um sítio ativo ou,

(2) para uma superfície plana (“terrace site”). Nesta posição o íon metálico é um ad-íon fracamente ligado com o retículo cristalino, onde ele se difunde para uma posição de menor energia potencial (“kink site”).

Os aditivos adsorvidos afetam ambos os mecanismos pela mudança da concentração dos sítios de crescimento e dos ad-íons na superfície, bem como o coeficiente de difusão e a energia de ativação dos ad-íons.

De modo geral, os aditivos são consumidos no processo de deposição, podem ser decompostos e o produto pode em parte ser incorporado ao depósito, ou liberados no eletrólito. Via de regra eles podem afetar a tensão interna nos filmes depositados positivamente ou negativamente.

3.2.1.1 - O poliálcool sorbitol [35, 36, 40, 58-59]

O sorbitol ocorre naturalmente em uma ampla variedade de frutas. Sua extração a partir destas fontes naturais não é economicamente viável, portanto é necessário produzi-lo industrialmente mediante hidrogenação catalítica da D-glicose, estando disponível em forma de pó cristalino com ótima característica de fluidez ou em solução aquosa. Tem gosto suave e tem sido usado satisfatoriamente em processos alimentícios e também em produtos farmacêuticos e cosméticos. Na indústria alimentícia é utilizado como:

- umectante, em produtos que necessitam de proteção contra a perda de umidade;
- adoçante, na confecção de condimentos, como os chicletes “sem açúcar”;
- edulcorante, emulsificante, sequestrante e espessante.

Na farmacologia pode ser usado como:

- laxante, quando ingerido em doses maiores que 50 a 80 gramas ao dia;
- diurético;
- solução irrigante para alguns procedimentos médicos;

- produtos para diabéticos.
- Base não cariogênica em xaropes.

Na indústria de cosméticos, pode ser utilizado como umectante e emoliente. Ainda pode ser utilizado em filmes poliméricos como agente plastificante, devido à sua relativamente pequena massa molar. Por possuir grupos hidroxilas este composto pode interagir intra e intermolecular (ligações de hidrogênio) nas cadeias poliméricas.

Este poliálcool possui fórmula molecular ($C_6H_{14}O_6$) e sua estrutura pode ser observada na figura abaixo.

Sorbitol	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	
Nome IUPAC	1,2,3,4,5,6- hexano-hexol
Fórmula química	$C_6H_{14}O_6$
Massa molar	182,17 g/mol
Ponto de fusão	95 °C
Ponto de ebulição	296 °C com 100 mmHg
Número CAS	50-70-4
Densidade	0,68 g/cm ³ (25°C)



(a)

(b)

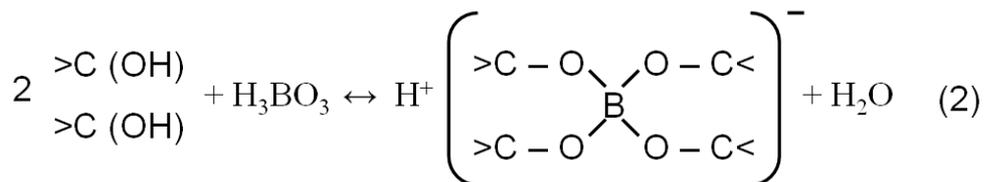
Figura 3.1 – Características físicas do sorbitol (a) e sua estrutura (b).

3.2.1.2 - A formação do complexo bórico-sorbitol [62]

De acordo com a literatura o poliálcool sorbitol reage com o ácido bórico, resultando em um complexo com duas moléculas do poliálcool para cada íon borato, que foi chamado de complexo bórico-sorbitol (CBS) (equações 1 e 2).



↓
AB



↓
CBS

$$K_a = 1,5 \times 10^{-4}$$

3.3 - Tratamento de Superfícies [61]

Outro fator importante para a eletrodeposição de ligas é o tratamento da superfície (Tabela 3.1).

Antes de recobrir uma superfície deve-se iniciar um processo a parte, ou seja, deve-se conhecer a natureza do substrato base e qual o seu comportamento. O conhecimento da natureza do substrato (Al, Cu, Zn, liga ou metal nobre) e do tratamento sofrido pela base é de fundamental importância para o sucesso do acabamento metálico. Neste presente trabalho, foi utilizado a Pt, pois é um metal inerte e de comportamento bem conhecido.

Na preparação do metal para deposição, uma consideração muito importante é a limpeza do substrato, pois substâncias contaminantes podem ser incorporadas no filme depositado e afetar a aderência, aparência, composição, e a resistência final dos mesmos. Dependendo da natureza da superfície metálica e do seu comportamento eletroquímico a limpeza pode ser realizada utilizando desengraxantes, lixas ou ácidos.

TABELA 3.1: Etapas para o tratamento de superfícies utilizados para eletrodeposição da liga Zn-Mn.

Tipo	Produtos
Pré-Tratamento	Polimentos (lixa 600, 800, 1200, alumina 0,3 μ) e Limpeza com solução de sulfonítrica.
Acabamento Principal	Aditivos

3.4 - Técnicas Utilizadas

3.4.1 - Técnicas eletroanalíticas [54-56, 60, 62]

Estes métodos são baseados na investigação de fenômenos que ocorrem tanto na interface eletrodo/solução quanto na solução como um todo. Os métodos de estudo da interface são divididos em estáticos, os quais envolvem medidas potenciométricas, e dinâmicos.

Os métodos dinâmicos podem ocorrer com controle de potencial (potenciódinâmico ou potencioestático), onde se verifica a variação da corrente em função do tempo, e também com corrente constante (galvanostáticos).

3.4.1.1 – Métodos potencioestáticos

O método potencioestático ou cronoamperométrico consiste na aplicação de uma rampa de potencial ao eletrodo de trabalho, partindo de um potencial inicial onde não ocorra nenhuma reação até um potencial final, de forma a abranger as reações redox de interesse. Na eletrodeposição de ligas, o potencial final está relacionado à formação de fases dos metais individuais ou da liga metálica sobre o substrato por meio de processos de nucleação e crescimento de núcleos. Essa técnica, portanto, permite reconhecer os processos de formação e crescimento das fases presentes na liga.

3.4.1.2 – Métodos potenciodinâmicos

Os métodos potenciodinâmicos baseiam-se na medida da corrente em função do potencial aplicado, como a voltametria cíclica, onde a variação do potencial é linear com o tempo.

A voltametria cíclica é uma técnica muito utilizada e útil na investigação de processos interfaciais de eletrodo, como as reações de oxirredução ou também adsorptivas, sendo possível determinar o potencial de oxidação ou redução das espécies eletroativas, avaliar a reversibilidade do processo e também parâmetros cinéticos, verificação dos fenômenos de nucleação, sendo que para esse propósito realizam-se varreduras com diferentes potenciais de corte (onde a varredura é invertida), a chamada varredura reversa.

3.4.2 - Técnicas espectrométricas [55, 56, 62-64]

O conjunto de técnicas que levam em consideração as interações entre radiação e matéria são denominadas de técnicas espectrométricas, onde o uso de diferentes tipos de radiação eletromagnética é utilizado de forma a se analisar a composição química de determinada matéria.

3.4.2.1 – Espectrofotometrias de difração de raios-X

A espectrometria de difração de raios-X baseia-se no fenômeno de difração, isto é, o espalhamento elástico de radiação por um arranjo periódico de átomos, como aqueles encontrados em amostras cristalinas, resultando na interferência construtiva que depende da direção de propagação da onda.

Esta técnica é de fundamental importância para os estudos de eletrodeposição, pois por meio desta é possível determinar a estrutura cristalina dos filmes eletrodepositados e verificar a ocorrência da formação de ligas e fases. Além disso pode indicar a presença de impurezas incorporadas ao depósito, que pode se tornar amorfo.

3.4.2.2 – Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada no estudo de superfícies e pode atingir resolução de 3nm com grande profundidade de foco, sendo mais vantajoso que o microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tridimensional.

Este método baseia-se na varredura de uma superfície sólida com um feixe de elétrons de alta energia, o qual produz vários tipos de sinais, incluindo elétrons espalhados, secundários, Auger, entre outros. No MEV a imagem é obtida por meio de elétrons secundários, que possuem baixa energia (menos que 50 eV) e

formados pela excitação de elétrons da banda de condução fracamente ligados ao núcleo. A produção de elétrons secundários somente ocorre em superfícies com espessura entre 50 – 500 Å.

É uma ferramenta muito útil no estudo dos eletrodepósitos metálicos, onde a morfologia dos mesmos pode ser analisada e com isso, ter idéia dos processos de nucleação e crescimento do depósito metálico, Além disso, pode-se averiguar o grau de recobrimento do substrato e se há formação de trincas ou defeitos.

3.4.2.3 – Microscopia eletrônica de dispersão de raios-X (EDX)

Semelhantemente ao MEV, a microscopia eletrônica de dispersão de raios-X (EDX) segue os mesmos princípios, porém, utiliza-se da radiação de raios-X para identificar os constituintes da amostra, possibilitando a análise da composição química da mesma.

O EDS é realizado pela medida da distribuição de energia e intensidade do sinal de raios-X gerado pelo feixe de elétrons incidentes. O elétron de uma camada interna de um átomo é arrancado pelo feixe de elétrons de alta energia (feixe primário). O átomo então volta ao seu estado fundamental pela movimentação de um elétron do nível mais externo para a camada interna. Nesse processo um fóton é emitido, gerando um espectro de raios-X, o qual é característico para cada elemento.

Por meio de EDS é possível indicar qualitativamente a formação de ligas, bem como a incorporação de impurezas do filme eletrodepositado.

3.4.2.4 – Absorção Atômica com chama

Cada elemento possui um número específico de elétrons associados com seu núcleo. A configuração mais estável de um átomo (estado fundamental) representa a forma como este é comumente encontrado no estado gasoso. Se uma determinada quantidade de energia é aplicada sobre o átomo e esta é absorvida, um dos elétrons mais externos será promovido a um nível energético superior, levando o átomo a uma configuração energética menos estável (estado excitado). Uma vez que esta configuração é instável, o átomo retorna imediatamente para o estado fundamental, liberando a energia absorvida sob a forma de luz. Esses dois

processos (absorção e emissão de luz) são explorados, com fins analíticos, através das técnicas de absorção atômica e emissão atômica, respectivamente.

Átomos no estado fundamental são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos, o que torna esta técnica de grande importância, aliado ao EDX e DRX, auxiliando na detecção de elementos metálicos, bem como impurezas, não quantificados pelas outras técnicas.

CAPÍTULO 4

EQUIPAMENTOS, MATERIAL E MÉTODOS

4 – Parte Experimental

Serão apresentados e discutidos os procedimentos experimentais utilizados, bem como a descrição dos equipamentos, células eletroquímicas, eletrodos, reagentes e materiais para a realização deste trabalho.

4.1- Equipamentos

4.1.1- Potenciostato/galvanostato

Utilizou-se neste trabalho um potenciostato/galvanostato GAMRY PCI-4 750 mA, e velocidade de varredura de 10mVs^{-1} .

4.1.2- Sistema de eletrodo rotatório

Ensaio com eletrodo rotatório foram realizados com um sistema rotatório EG&G modelo 636.

4.1.3- Microscópio Óptico

Utilizou-se um Microscópio Óptico Philips XL 30 para verificar as condições morfológicas do filme da liga Zn-Mn eletrodepositado.

4.1.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análises morfológicas dos eletrodepósitos de Zn-Mn utilizou-se um equipamento SEM-FEG, com potência de 20keV.

4.1.5- Difratorômetro de Raios-X

Para a determinação estrutural das possíveis ligas, óxidos ou metais produzidos nos eletrodepósitos utilizou-se um difratômetro de raios-X Rigaku

Rotaflex RU200B X-ray goniometer. Os difratogramas foram obtidos utilizando radiação Cu K α (1.5406 Å) com varredura 2°/min.

4.1.6- Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)

Para análise da composição química do filme da liga Fe-Zn utilizou-se um equipamento EDX Oxford modelo eLX, janela ultrafina de Si/Li, Be.

4.1.7 – pH-metro

Para auxiliar no estudo da química do banho utilizou-se um pH-metro micronal B 474

4.1.8 – Espectrofotômetro de absorção atômica

As análises das soluções obtidas por dissolução das ligas Zn-Mn foram realizadas por absorção atômica com chama e o aparelho utilizado foi um espectrofotômetro de absorção atômica Interlab – modelo A.A. 1275.

4.2- Células Eletroquímicas e Eletrodos

4.2.1.- Células Eletroquímicas

As medidas de eletrodeposição e eletrodissolução foram feitas utilizando uma célula eletroquímica de vidro tipo Methron (Fig. 4a) com tampa de Teflon[®] para três eletrodos (Fig. 4b).

4.2.2- Eletrodos de Trabalho

Para investigar o processo de eletrodeposição, foi utilizado um eletrodo de disco de platina embutido em teflon[®] com 0,196 cm² de área geométrica (Fig. 4c), adaptável ao sistema de rotação, para verificação da reação de desprendimento de hidrogênio e dos processos catódicos e anódicos envolvidos no processo de eletrodeposição.

4.2.3- Eletrodo Auxiliar

Como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi utilizado uma placa de platina (Fig. 4d). Este sempre foi posicionado pouco abaixo do eletrodo de trabalho e paralelo ao mesmo.

4.2.4- Eletrodo de Referência

Todos os potenciais mencionados neste trabalho são referidos contra o eletrodo de Hg/Hg₂Cl₂/KCl 0,10 M, E= ~0,33 V. Este eletrodo foi sempre utilizado dentro de uma camisa contendo 0,10 M de KCl, contendo em sua parte inferior um fio de Pt em vez da clássica placa de vidro sinterizada (Fig. 4e). Esta configuração de eletrodo evita a contaminação do eletrodo de referência pelas soluções de trabalho, bem como evitar a formação de um possível potencial de junção líquida.

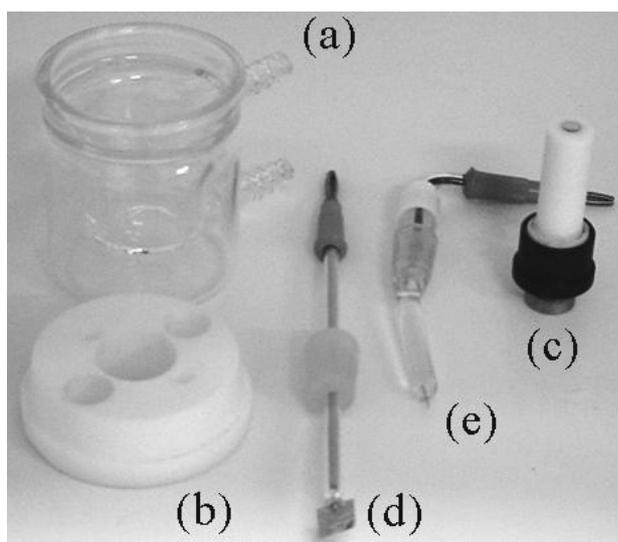


FIGURA 4. 1 – Cella voltamétrica (a), tampa (b) e eletrodos de trabalho (c), auxiliar (d) e referência (e) utilizados.

4.3- Reagentes

4.3.1- Água

Água deionizada e bidestilada foi utilizada na preparação das soluções bem como para lavagem dos materiais.

4.3.2- Reagentes e Soluções

No preparo das soluções foram utilizados os reagentes: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , H_3BO_3 e sorbitol, todos de padrão analítico das marcas Merck e Sigma.

4.4- Metodologia

4.4.1 - Preparação das soluções

Os eletrodepósitos foram obtidos a partir dos banhos descritos na Tabela 4.1. Os banhos de deposição eram compostos por MnSO_4 0,14 M + ZnSO_4 0,10 M, na ausência e presença de ácido bórico (AB) ou complexo bórico-sorbitol (CBS), ambos em 0,08 M ou 0,24 M, nomeados de (A) a (E) na Tabela 4.1.

TABELA 4. 1 – Concentração dos reagentes nos diferentes banhos de deposição.

Banho	ZnSO_4	MnSO_4	H_3BO_3 (M)	Sorbitol	Na_2SO_4
(A)			-	-	-
(B)			0,08	-	-
(C)			0,08	0,16	-
(D)			0,24	-	-
(E)	0,10	0,14	0,24	0,48	-
(F)			-	-	
(G)			0,08	-	
(H)			0,08	0,16	1,0
(I)			0,24	-	
(J)			0,24	0,48	

Para a formação do CBS, o AB foi adicionado ao sorbitol, no banho de deposição, na proporção de 1:2 (Tabela 4.1). A presença de Na_2SO_4 , como eletrólito de suporte, foi também investigada e sua concentração fixada em 1,0 M, sendo essas soluções nomeadas de (F) a (J), na tabela 4.1. Cada experimento eletroquímico foi realizado em banhos ácidos recém preparados, a temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$).

Para avaliar o efeito da presença dos aditivos sobre cada metal, banhos contendo os íons metálicos individualmente, ou seja, Zn^{2+} ou Mn^{2+} foram preparados (Tabela 4.2).

TABELA 4. 2 – Concentração dos reagentes nos banhos para estudos voltamétricos da eletrodeposição de Zn ou Mn.

Banho	ZnSO ₄	MnSO ₄	H ₃ BO ₃ (M)	Sorbitol	Na ₂ SO ₄
(1)			0,08	-	-
(2)			0,08	0,16	-
(3)			0,24	-	-
(4)	0,10	-	0,24	0,48	-
(5)			0,08	-	
(6)			0,08	0,16	1,0
(7)			0,24	-	
(8)			0,24	0,48	
(9)			0,08	-	-
(10)			0,08	0,16	-
(11)			0,24	-	-
(12)	-	0,14	0,24	0,48	-
(13)			0,08	-	
(14)			0,08	0,16	1,0
(15)			0,24	-	
(16)			0,24	0,48	

A acidez adequada da solução é muito importante para a estabilidade da mesma com respeito ao zinco e manganês, pois hidróxidos podem precipitar e se incorporar ao eletrodepósito formado, sobre o substrato de Pt, ou também podem formar filmes insolúveis os quais bloqueiam o fluxo de corrente. Também, de modo a possibilitar a comparação dos voltamogramas obtidos e avaliar a influência dos aditivos nas características voltamétricas, morfológicas, químicas e estruturais, a partir dos diversos banhos contendo Zn²⁺ e Mn²⁺, a acidez das soluções foram corrigidas, quando necessário, para ~ 3,6.

4.4.2 – Investigação de reações paralelas ao processo.

Para verificar a contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio, simultânea ao processo de eletrodeposição, estudos potenciodinâmicos do eletrodo de Pt, nas condições do eletrólito base, ou seja, ácido bórico ou complexo bórico-sorbitol, ambos em duas diferentes concentrações (0,08 M ou 0,24

M), na presença e ausência de Na_2SO_4 1,0 M, sem os íons metálicos em solução e $\text{pH} \sim 3,6$, foram realizados.

4.4.3- Otimização do eletrodo de trabalho

Periodicamente, o eletrodo de platina ($0,196 \text{ cm}^2$) embutido em teflon® foi polido em lixa 600. Antes de cada grupo de medidas eletroquímicas, o mesmo foi polido na politriz com um pano feltro umedecido com água destilada e alumina $0,3 \mu\text{m}$. Em seguida, colocado por poucos segundos em uma solução de sulfonítrica, de modo a remover as impurezas adsorvidas. Finalmente, o eletrodo foi lavado com água bi-distilada previamente às medidas eletroquímicas.

4.4.4 – Cálculo da eficiência de corrente de deposição [31, 38]

A eficiência de corrente de deposição foi calculada a partir da razão entre as cargas de eletrodissolução/eletrodeposição. Nestes experimentos, os depósitos de Zn-Mn obtidos sobre substrato de Pt com carga de $10,2 \text{ C cm}^{-2}$. Estudos prévios foram necessários para escolher a condição ideal para a dissolução dos eletrodepósitos. Foi utilizado HNO_3 0,1 M e velocidade de varredura de $10,0 \text{ mVs}^{-1}$ para dissolve-los, porém, houve formação de bolhas durante a dissolução do eletrodepósito, devido a dissolução químicas. Em HNO_3 0,03 M não foi observado a formação de bolhas, e conseqüentemente maiores EC. Então, a solução de HNO_3 0,03M foi escolhida para a dissolução eletroquímica dos eletrodepósitos obtidos. A EC foi calculada em triplicata e com erro experimental aproximado de 2%.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo da estabilidade dos banhos de deposição

A elaboração do banho de deposição é parte fundamental no processo eletrodeposição, ou seja, a solução que será utilizada no processo. Isto requer um conhecimento prévio da química dos elementos que constituirão o banho de deposição, bem como a solubilidade de seus sais e da química de seus complexos.

Analisando os diagramas de equilíbrio termodinâmico dos sistemas Zn Zn^{+2} - H_2O e Mn Mn^{+2} - H_2O , à 25°C, apenas em meio ácido os íons Zn^{+2} e Mn^{+2} prevalecerão. Admitindo a formação de hidróxidos muito facilmente, em relação ao banho contendo Zn^{2+} , deve-se trabalhar em meios ácidos a fim de evitar a precipitação do hidróxido de zinco, mantendo os íons Zn^{2+} em solução.

Analisando os diagramas de Pourbaix para o Mn em pH ácido prevalece a forma divalente do Mn, no qual está o interesse em reduzi-lo eletroquimicamente, codepositando-o junto ao Zn. Sendo assim, soluções ácidas de deposição, com valores de pH entre 3 - 4, foram selecionadas para os estudos do processo de eletrodeposição.

A presença do aditivo ácido bórico (AB) ou complexo bórico-sorbitol (CBS) nos banhos de deposição não afetou a estabilidade termodinâmica dos mesmos. Além do mais, verificou-se que o CBS presente em solução possuiu ação tamponante após os diversos ciclos voltamétricos (Fig. 5.1).

Outras condições de pH foram testadas na presença e ausência de AB ou CBS, sendo que para valores acima de 5,5 as soluções tornaram-se turvas com a formação de hidróxidos, impossibilitando os estudos voltamétricos.

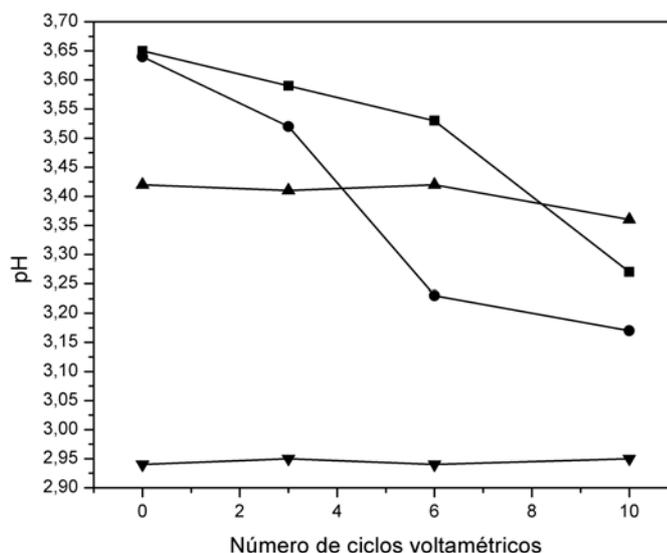


FIGURA 5.1 – Acidez das soluções contendo AB 0,08 M (■), AB 0,24 M (●), CBS 0,08 M (▲) e CBS 0,24 M (▼) em função do número de ciclos voltamétricos.

Deve-se enfatizar que todos os estudos foram realizados a partir de soluções, cuja acidez foi corrigida para ~ 3,6 com adição de NaOH.

5.2. Estudo eletroanalítico do processo de eletrodeposição de Zn-Mn.

Primeiramente, para investigar a eletrodeposição de Zn e Mn, voltamogramas foram obtidos com o substrato de Pt em um banho de deposição contendo MnSO_4 0,14 M (Fig. 5.2) ou ZnSO_4 0,14 M (Fig. 5.5), ambos contendo os aditivos AB ou o CBS, em duas diferentes concentrações.

Analisando o processo de redução do Mn a partir dos banhos contendo AB ou CBS (FIGURA 5. 2a), pode ser observado que a densidade de corrente catódica (j_c) aumenta lentamente a partir de aproximadamente 0 V e também que além de -1,0V há um pequeno pico catódico ($E_p = -1,55$ V). Isso sugere que a redução de Mn^{2+} na superfície do eletrodo ocorre paralelamente à reação de desprendimento de Hidrogênio (RDH). Além do mais, na presença do AB a j_c foi menor que na presença do CBS, uma vez que o pH desta solução foi de 3,1, enquanto aquela contendo AB foi 3,3. O voltamograma obtido quando as concentrações dos aditivos são triplicadas (Fig. 5.2b) apresenta características similares ao voltamograma da FIGURA 5. 2a.

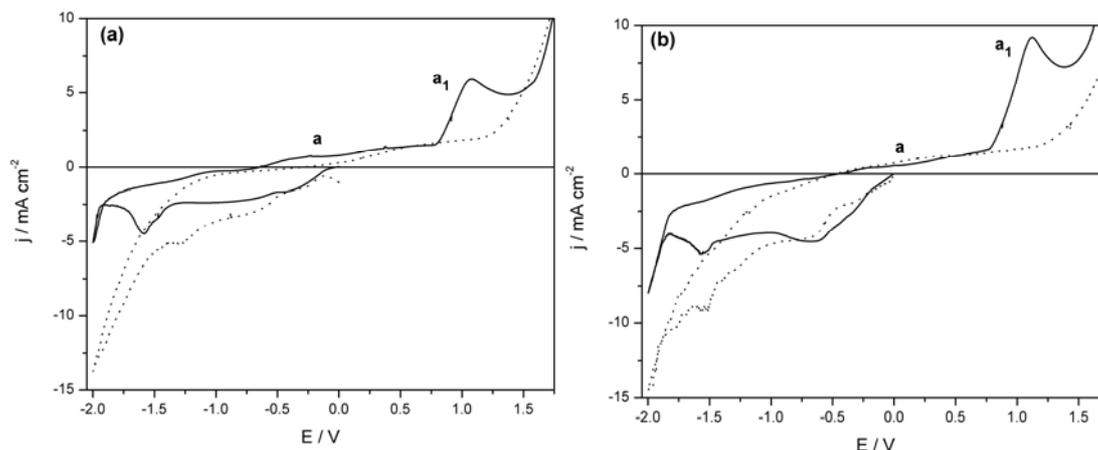


FIGURA 5. 2 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir de soluções contendo MnSO_4 0,14 M com os aditivos AB (—) ou CBS (⋯), em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M.

O aumento nos valores da j_c , nos momentos iniciais do processo de deposição, com o aumento da concentração dos aditivos (Fig. 5.2b) é devido à diferença de acidez destas soluções, ou seja, $\text{pH} = 3,2$ e $2,8$, na presença de AB 0,24 M e CBS 0,24 M, respectivamente.

Analisando as varreduras anódicas da Fig. 5.2a e Fig. 5.2b pode-se verificar a formação de uma onda em aproximadamente $E = -0,20$ V e um pico a_1 em aproximadamente $E = +1,1$ V. POURBAIX [1] mostra que neste valor de pH e em dados potenciais provavelmente existe a formação dos óxidos MnO_2 ou Mn_2O_3 . Então para melhor investigar a ocorrência destes processos, curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo MnSO_4 0,14 M e AB 0,08 M, AB 0,24 M, CBS 0,08 M e CBS 0,24 M foram realizadas (Fig. 5.3). Os voltamogramas mostraram claramente um processo na faixa entre $-0,6$ V e $+0,70$ V, além de um pico a_1 em aproximadamente $+1,1$ V, sendo que na presença do CBS, nas duas concentrações, este pico não pôde ser observado, como mostra a Figura 5.3. Estes resultados indicam que o CBS inibiu a formação de óxidos de manganês.

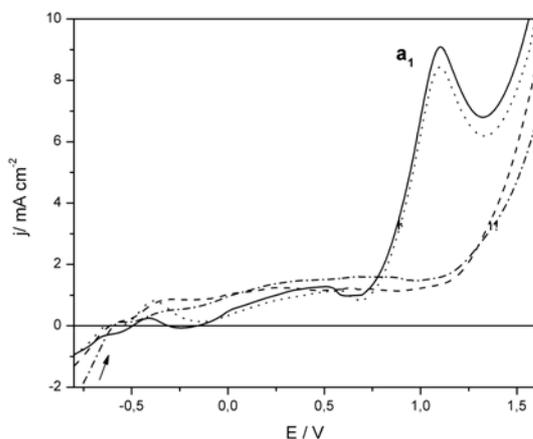


FIGURA 5.3 - Curvas voltamétricas anódicas sobre substrato de Pt em soluções contendo MnSO_4 0,14 M com: AB 0,08 M (—), AB 0,24 M (···), CBS 0,08 M (---) e CBS 0,24 M (- - -).

Também, para melhor investigar se estes processos se deviam a formação de óxidos de manganês, foram realizados estudos voltamétricos anódicos na ausência deste sal (brancos anódicos da Pt), verificando-se que realmente os processos citados eram devidos a formação de óxidos de manganês.

A Figura 5.4 mostra as curvas voltamétricas anódicas para soluções contendo somente AB 0,08 M; AB 0,24 M; CBS 0,08 M ou CBS 0,24 M. Pode ser observado, na presença de maior concentração do CBS, ou seja, 0,24 M, um processo anódico entre $E = -0,6$ e $E = +0,5$ V, aproximadamente, devido à oxidação do sorbitol. Este processo não é observado quando o banho eletrolítico contém menor concentração de sorbitol, ou seja, 0,08 M, ou AB em ambas concentrações.

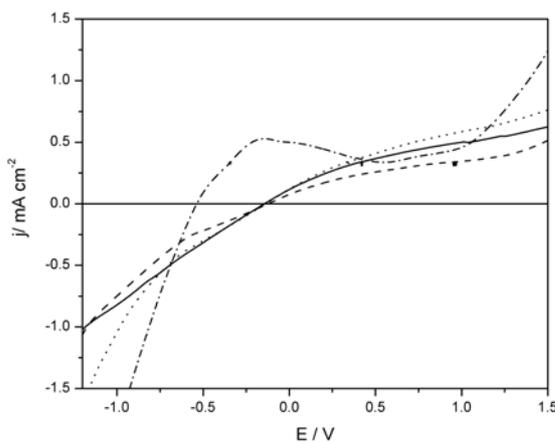


FIGURA 5.4 - Curvas voltamétricas anódicas sobre substrato de Pt em soluções contendo AB 0,08 M (—); CBS 0,08 M (---); AB 0,24 M (···); CBS 0,24 M (- - -).

Então, a partir destes resultados, pode-se inferir que a dissolução do depósito de manganês, formado na região do pico catódico, $\sim -1,55$ V, (Fig. 5.2a e 5.2b), ocorre simultaneamente à formação de óxidos de manganês, como mostrado na Figura 5.3 (região da onda *a* e do pico a_1).

Para analisar o processo de deposição do Zn, voltamogramas da Pt nos banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M e os aditivos AB ou CBS, ambos em diferentes concentrações foram realizados. Pôde-se verificar que o processo de deposição de Zn (Figs. 5.5a e 5.5b) foi caracterizado por uma onda catódica entre 0 V e -1,1 V e um pico c_1 . A Figura 5.5b mostra que com o aumento da concentração de AB ou CBS o potencial foi deslocado para valores mais negativos, ou seja, de -1,22 V para -1,25 V e de -1,28 V para -1,32 V, respectivamente. Também, o aumento na concentração do CBS levou a um decréscimo da j_c . Notou-se ainda, um pico anódico a' em aproximadamente -0,50 V tanto na presença quanto ausência de AB ou CBS.

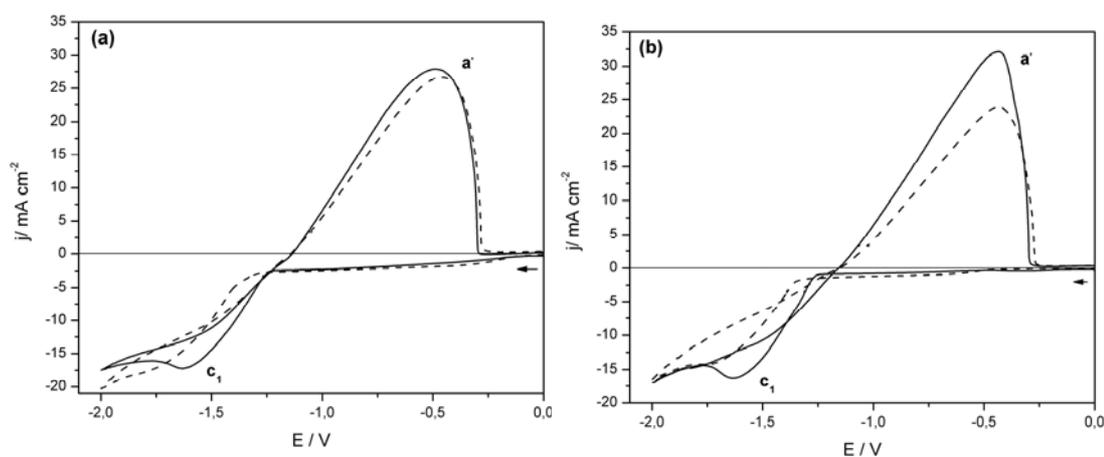


FIGURA 5. 5. Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M com AB (—) ou CBS (---), em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M.

Para analisar a deposição de Zn, nos momentos iniciais, foi utilizada a técnica de varredura reversa, em que a varredura catódica foi invertida em vários potenciais de corte ($E_\lambda = -1,0$ V, $-1,1$ V, $-1,2$ V), na presença de AB 0,24 M. A Figura 5.6 mostra, na varredura catódica, duas ondas: c' ($\sim 62 \mu\text{C cm}^{-2}$) e c'' ($\sim 225 \mu\text{C cm}^{-2}$), devido à adsorção de espécies presentes no banho de deposição e a RDH paralela à redução de Zn, respectivamente.

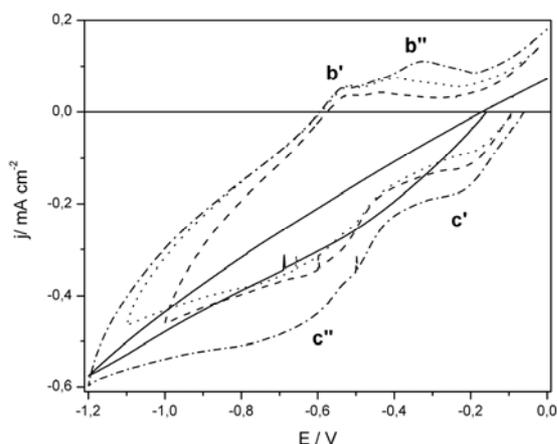


FIGURA 5.6 - Curvas voltamétricas do substrato de Pt em soluções contendo AB 0,24 M (—) ou ZnSO₄ 0,10 M + AB 0,24 M: efeito do potencial limite: -1,0 V (---), -1,1 V (···) e -1,2 V (-·-).

Analisando o processo de dissolução podem ser observados dois picos anódicos b' e b'' , sendo que o pico b'' aumenta significativamente conforme a quantidade de metal depositado aumenta (Tabela 5.1), uma vez que a varredura catódica foi invertida em potenciais cada vez mais negativos. Também, durante a varredura catódica bolhas devido a RDH foram observadas a olho nu, conseqüentemente, a alcalinização da interface metal/solução ocorreu. Então, nos momentos iniciais da dissolução de Zn ($\sim -0,57$ V) ocorreu a precipitação de hidróxido de zinco, levando à formação do pico b' (Fig. 5.5) e logo após, a dissolução do filme levou a outra elevação e queda na j , devido ao desaparecimento do filme formado.

TABELA 5. 1 - Efeito dos potenciais de corte (E_λ) na densidade de carga de deposição.

E_λ (V)	b'			b''		
	E_p (V)	j (mA cm ⁻²)	Q_a (μ C)	E_p (V)	j (mA cm ⁻²)	Q_a (μ C)
-1,0	-0,52	0,03	2,00	-0,43	0,04	9,00
-1,1	-0,52	0,05	3,42	-0,39	0,07	16,10
-1,2	-0,52	0,05	3,61	-0,32	0,11	27,84

Para melhor analisar o processo anódico da Fig. 5.6, voltametria cíclica da Pt em solução sem os íons metálicos e contendo AB 0,24 M foi realizada (Fig. 5.6). Pode-se verificar que a j aumenta e que nenhum processo anódico na região

dos picos b' e b'' ocorreu. Resultados similares foram obtidos na presença do CBS 0,24 M no banho de deposição.

Pôde-se então concluir destes resultados que desde os momentos iniciais do processo de redução ocorreu a formação de um filme de zinco, pico c'' (Fig. 5.6), previamente a deposição maciça do mesmo, pico c_1 (Fig. 5.5).

Comparando-se as Figuras 5.2 e 5.5, observou-se que a j de deposição do Zn foi maior que a do Mn. Esses resultados levaram a sugerir que os depósitos de Zn-Mn, mais ricos em Zn, podem ser obtidos na presença de AB ou CBS. Os depósitos de Zn-Mn foram analisados posteriormente por EDS e DRX (seções 5.2.3 e 5.2.4).

Uma vez realizados estudos do processo de deposição de Zn ou Mn passou-se aos estudos do processo de deposição de Zn-Mn. As Figuras 5.7a e 5.7b mostraram que as características das curvas voltamétricas de Zn-Mn na ausência de aditivos e com os aditivos AB ou CBS, ambos em diferentes concentrações foram similares. O aumento da concentração do CBS (Fig. 5.7b), levou a diminuição da j_c , como também ocorreu na deposição de Zn (Fig. 5.5b). Provavelmente o aditivo CBS, durante o processo de deposição, agiu adsorvendo-se na superfície do eletrodo deslocando o potencial de deposição para valores mais negativos e reduzindo a velocidade da reação no eletrodo.

Além do mais, pode ser verificado nas Figs. 5.2 e 5.5, que a deposição do Mn ($\sim -1,55$ V) e do Zn maciço ($\sim -1,40$ V) foram próximas, indicando que a codeposição de ambos seria possível a partir destes banhos, como pôde ser comprovado por EDX (5.2.3).

Analisando-se as curvas voltamétricas anódicas (Fig. 5.7a e 5.7b) observou-se apenas um pico anódico na ausência de aditivos (—). Entretanto, na presença de AB ou CBS um ombro e um pico anódico puderam ser observados. Esses resultados indicam que os aditivos levaram à passivação (ombro) e depois, a dissolução do filme de Zn-Mn leva a uma elevação e queda da j , devido à dissolução do filme. Finalmente, estes resultados levaram a sugerir que o Zn e o Mn no eletrodepósito dissolveram-se simultaneamente, pois o intervalo de potenciais de dissolução deste está compreendido entre os do Mn (Fig. 5.2) e Zn (Fig. 5.5).

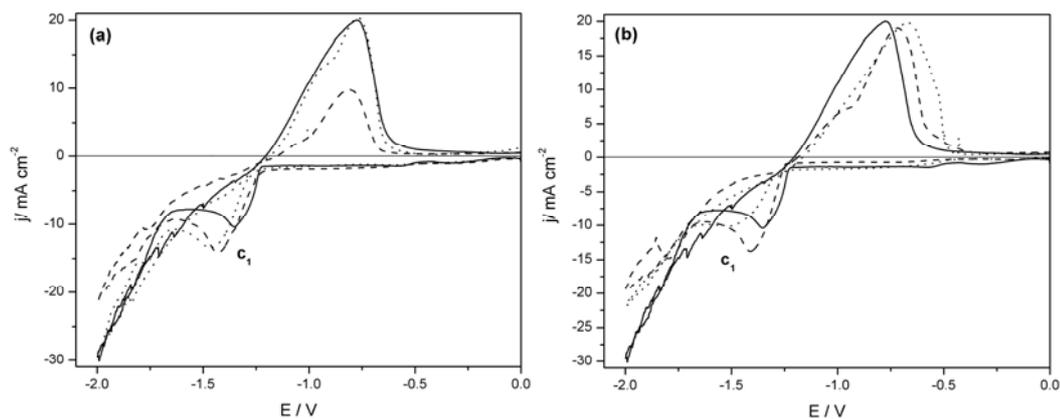


FIGURA 5.7 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (—) ou com os aditivos AB (···) ou CBS (--) em duas diferentes concentrações: (a) AB 0,08 M (···) e CBS 0,08 M (--); (b) AB 0,24 M (···) e CBS 0,24 M.

5.2.1 – Análise do processo de deposição à diferentes velocidades de varredura.

Com o objetivo de verificar se a cinética da deposição de Zn-Mn era controlada por transporte de massa, voltamogramas da Pt a partir das soluções de deposição (Tabela 4.1) a diferentes velocidades de varredura (v), foram realizadas (Fig. 5.8a-5.8e). Observou-se que para todos os banhos, a densidade de corrente de pico catódico (j_p) aumentou com o aumento da v . A j_p para redução das espécies de Zn^{2+} e Mn^{2+} pode ser representada pela equação 3 a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [17,18]:

$$J_p = 367 n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

n = número de elétrons envolvidos

D = Coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

A = área do eletrodo (cm^2)

v = velocidade de varredura (mV s^{-1})

C_0 = Concentração na superfície do eletrodo (Mol cm^{-3})

A Figura 5.9 mostra que, em todos os banhos, a densidade de corrente de pico (j_p) aumentou com $v^{1/2}$, mas não linearmente, sugerindo que o processo de

deposição foi controlado por transferência de carga e transporte de massa na região do pico voltamétrico. Além do mais, para $v = 10,0 \text{ mVs}^{-1}$, o sistema atingiu um valor limite de densidade de corrente de $\sim 10,80 \text{ mAcm}^{-2}$, exceto na presença de CBS $0,24 \text{ M}$, a qual foi de $\sim 8,80 \text{ mAcm}^{-2}$. Portanto, pôde-se concluir que na presença do CBS a difusão dos íons Zn^{2+} e Mn^{2+} foi dificultada.

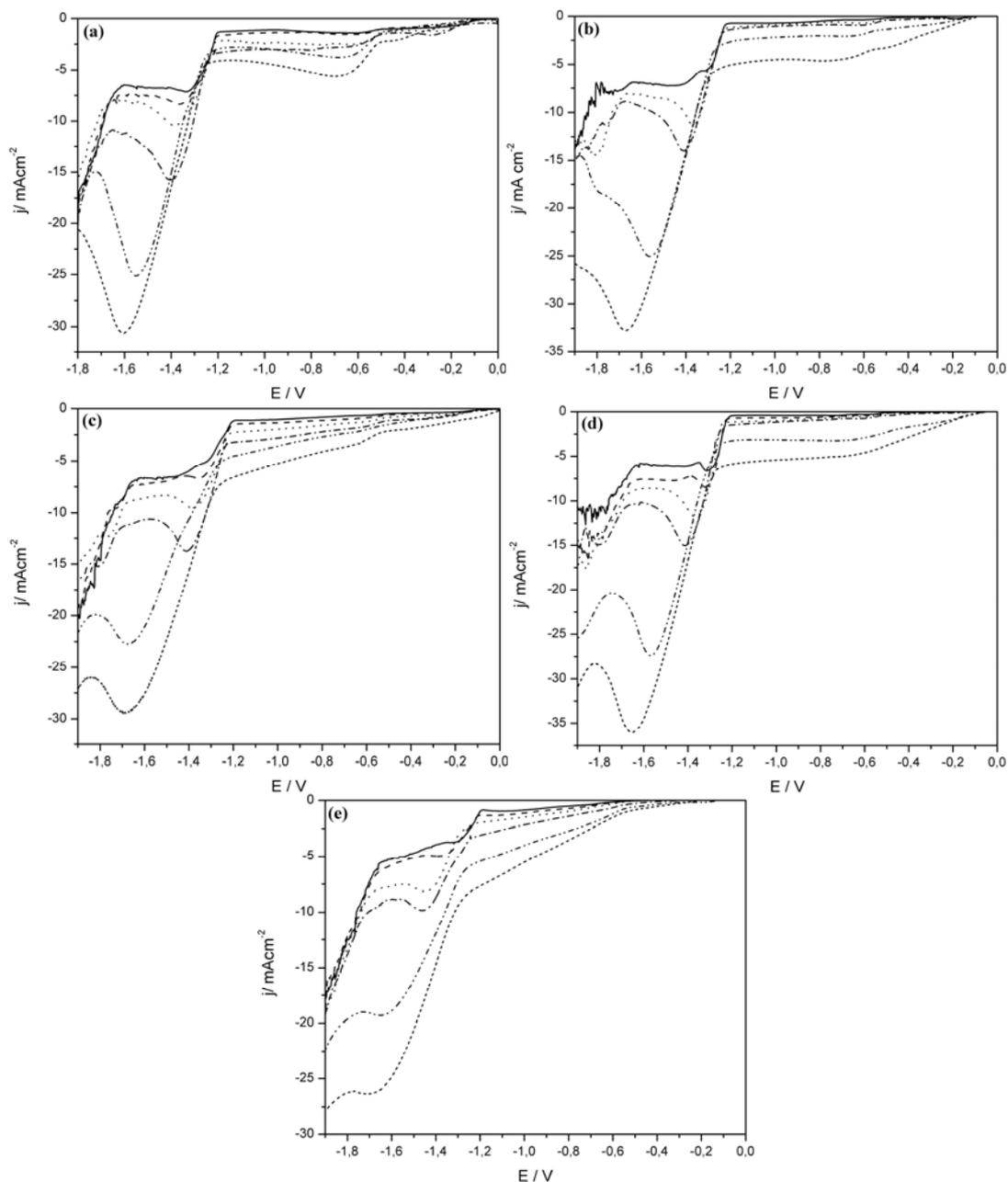


FIGURA 5.8 - Curvas voltamétricas catódicas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 $0,10 \text{ M}$ + MnSO_4 $0,14 \text{ M}$ sem (a) e com os aditivos AB $0,08 \text{ M}$ (b), CBS $0,08 \text{ M}$ (c), AB $0,24 \text{ M}$ (d) e CBS $0,24 \text{ M}$ (e) em diferentes velocidades de varredura (mVs^{-1}): 1,0 (—); 2,0 (---); 5,0 (···); 10,0 (-·-); 50,0 (- - -) e 100 (---).

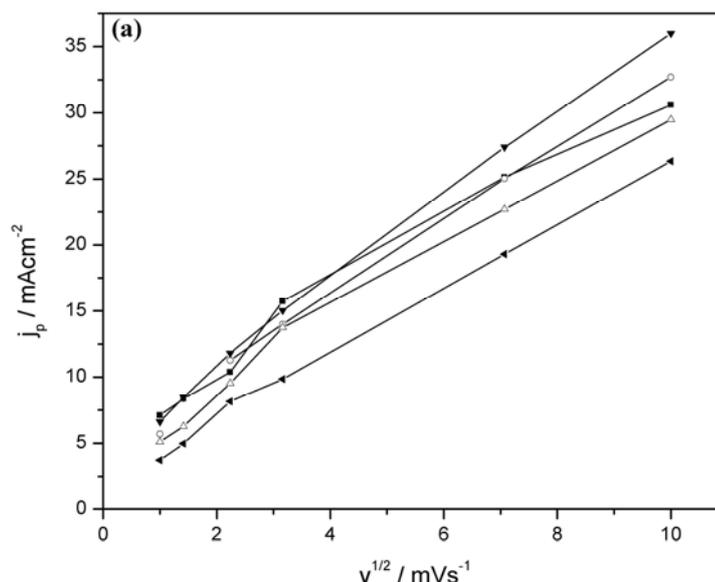


FIGURA 5. 9 - j_p em função de $v^{1/2}$ em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M (■), + AB 0,08 M (○), CBS 0,08 M (△), AB 0,24 M (▼) e CBS 0,24 M (◄).

No que diz respeito ao processo de deposição controlado por transporte de massa, como sugeriram os resultados obtidos com o eletrodo estacionário, estudos com eletrodo de disco rotatório (EDR) foram também realizados nos banhos deposição da liga Zn-Mn na ausência e presença dos aditivos AB ou CBS.

5.2.2 – Análise do processo de deposição em diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

Curvas voltamétricas da Pt a partir das soluções de deposição (A)-(E) (Tabela 4.1) a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (ω), foram realizadas (Figs. 5.10a - 5.10e). Pôde-se verificar que as j aumentaram significativamente com o aumento da ω , e que o valor de $\sim 8,80 \text{ mAcm}^{-2}$ obtido em 10 mV s^{-1} com eletrodo estacionário (Figs. 5.8a - 5.8e) não foi observado nos voltamogramas obtidos com o EDR, levando a concluir que o processo de deposição foi controlado por transporte de massa, na região do pico voltamétrico.

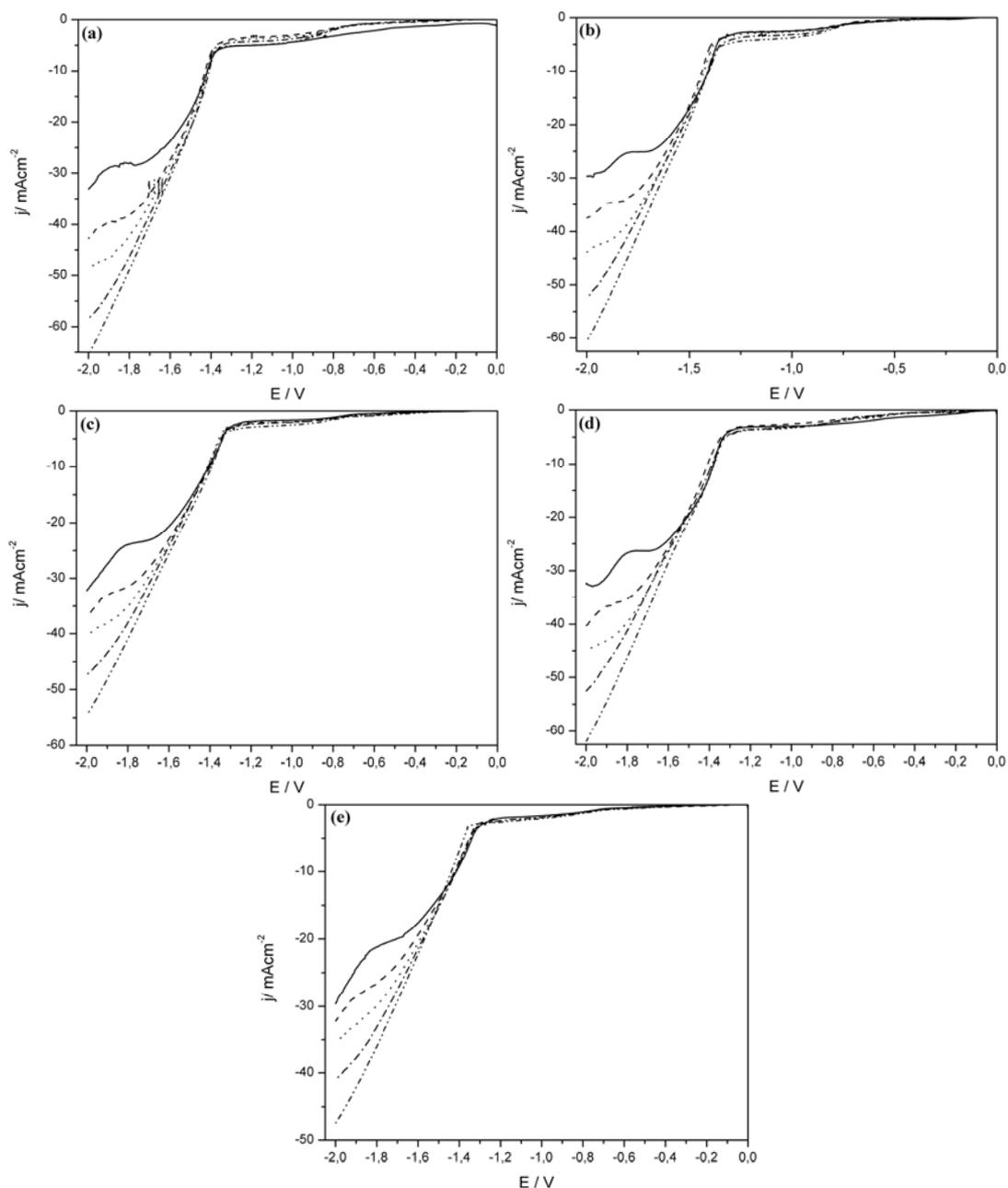


FIGURA 5.10 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e) em diferentes velocidades de rotação (Hz): 1,0 (—); 2,0 (---); 3,0 (···); 5,0 (---) e 10,0 (---).

3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de dispersão de raios-X (EDX)

Para se estudar a influência dos diferentes aditivos na morfologia dos

eletrodepósitos de Zn-Mn (Figs. 5.11a - 5.11e), utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os eletrodepósitos foram obtidos a partir dos banhos A-E (Tabela 4.1) sendo que o potencial de deposição (E_{dep}) foi de $-1,60$ V e a carga de deposição (q_{dep}) de $10,20$ C cm^{-2} .

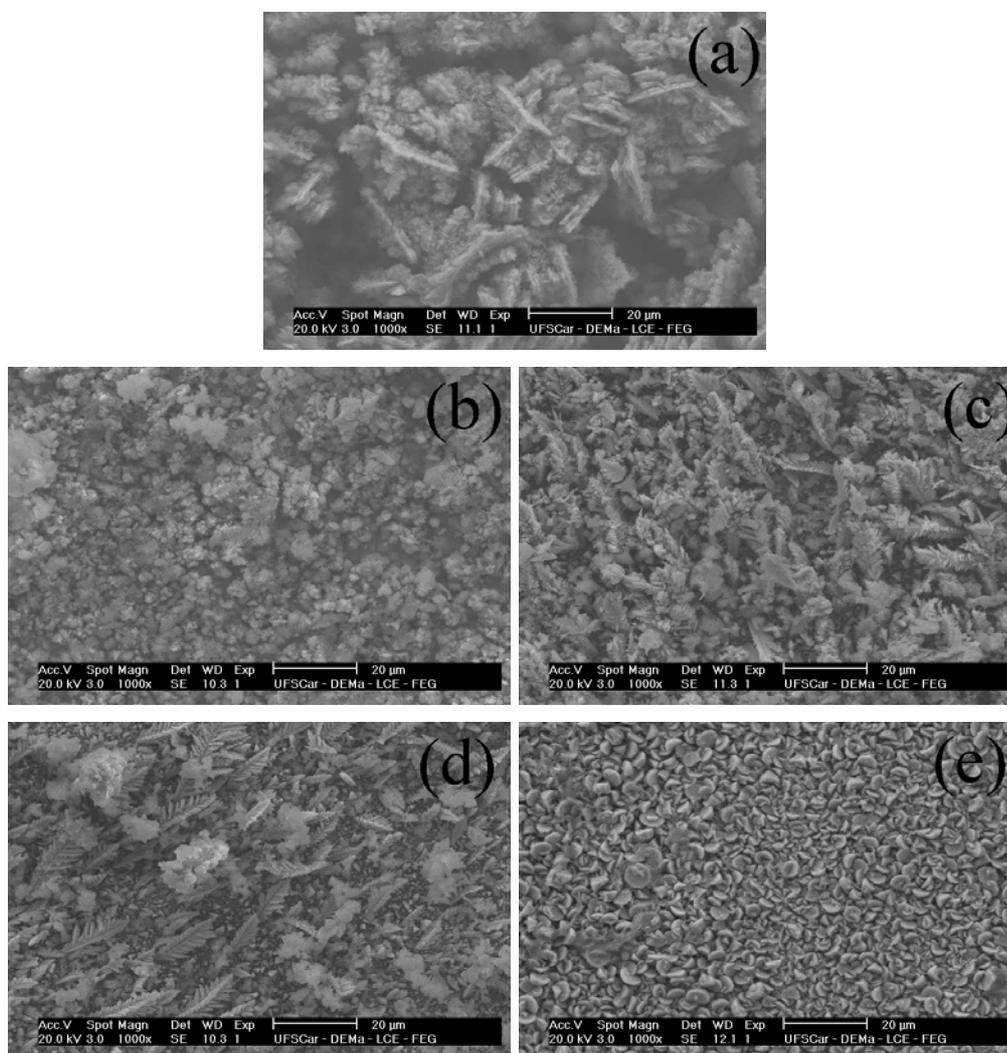


FIGURA 5.11 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de $-0,10$ V para $-1,60$ V com $10,2$ C cm^{-2} a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 $0,10$ M + MnSO_4 $0,14$ M sem (a) e com os aditivos AB $0,08$ M (b), CBS $0,08$ M (c), AB $0,24$ M (d) e CBS $0,24$ M (e) $A=0,196\text{cm}^2$, aumento de 1000 vezes.

A Figura 5.11a mostra que o depósito obtido na ausência dos aditivos foi composto de sanduíches de cristaltos na forma de placas, distribuídos irregularmente na superfície da Pt. No entanto, os depósitos de Zn-Mn obtidos na

presença do CBS 0,08 M (Fig. 5.11c) ou AB 0,24 M (Fig. 5.11d) foram dendríticos, enquanto os obtidos na presença de AB 0,08 M (Fig. 5.11b) ou CBS 0,24 M (Fig. 5.11e) foram formados por cristalitos irregulares e placas arredondadas coalescidas, respectivamente, sendo que este último foi mais compacto que os demais. Destes resultados, pôde-se inferir que a morfologia dos eletrodepósitos dependeu da composição dos banhos no que diz respeito à presença dos aditivos AB ou CBS bem como de suas concentrações.

A caracterização dos eletrodepósitos obtidos na ausência e presença dos aditivos foi feita por EDS de modo a se verificar a influência dos aditivos na composição química dos depósitos (Fig. 5.12 e Tabela 5.2). A análise de EDS dos eletrodepósitos obtidos na ausência de aditivos (banho A) mostrou que o conteúdo de Mn foi de 13,67% em massa. Para os depósitos obtidos na presença de AB 0,08 M ou 0,24 M o conteúdo de Mn diminuiu drasticamente de 15,85% para 3,07% em massa, respectivamente. Na presença do CBS 0,08 M o conteúdo de Mn foi de 1,43% em massa, enquanto que para a maior concentração do CBS (0,24 M), apenas o Zn foi depositado. Além do mais, na presença do CBS 0,24 M, o conteúdo de oxigênio nos depósitos foi menor (7,24% em massa) comparado com os demais (Tabela 5.2).

SYLLA *et al* [25] mostraram que o aditivo PEG presente no banho diminui o conteúdo de Mn nos eletrodepósitos. Também, quando o PEG está presente no banho eletrolítico o conteúdo de oxigênio é entre 10-15%, enquanto em sua ausência está entre 1-2%, em massa.

Os resultados obtidos neste trabalho (Tabela 5.2, Fig. 5.12) indicam que o aditivo CBS dificultou a codeposição de Zn e Mn e dependendo de sua concentração a mesma foi é inibida. Ainda, o conteúdo de oxigênio destes eletrodepósitos foi menor que na ausência dos aditivos.

Finalmente, a partir destes resultados, inferiu-se que os eletrodepósitos de Zn-Mn obtidos na ausência ou presença do CBS com concentração menor que 0,24 M foram do tipo normal [3], corroborando os valores de densidade de corrente de deposição para o Zn, os quais foram maiores que para o Mn.

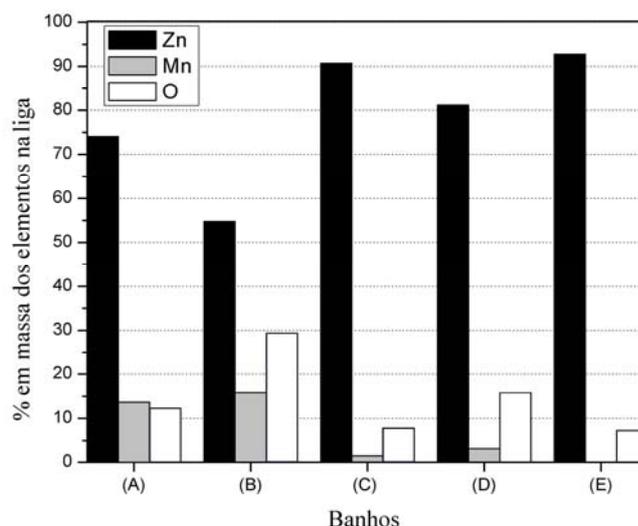


FIGURA 5.12 - % em massa dos elementos nos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidos cronopotencialmente de -0,10 V para -1,60 V com $q_{\text{dep}} = 10,2 \text{ Ccm}^{-2}$ obtidos a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (Banho A) e com os aditivos: AB 0,08 M (Banho B); CBS 0,08 M (Banho C); AB 0,24 M (Banho D); CBS 0,24 M (Banho E); A = 0,196cm².

Tabela 5.2 - Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidos cronopotencialmente de -0,10 V para -1,60 V com $q_{\text{dep}} = 10,2 \text{ Ccm}^{-2}$ obtidos a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (Banho A) e com os aditivos: AB 0,08 M (Banho B); CBS 0,08 M (Banho C); AB 0,24 M (Banho D); CBS 0,24 M (Banho E); A = 0,196cm².

Banho	Elemento em massa (%)		
	Zn	Mn	O
A	74,03	13,67	12,30
B	54,74	15,85	29,41
C	90,73	1,43	7,84
D	81,15	3,07	15,78
E	92,76	0	7,24

A eficiência de corrente de deposição (EC) foi calculada a partir da razão entre as cargas de deposição e de dissolução. Os eletrodepósitos de Zn-Mn foram obtidos em triplicata a partir dos banhos de deposição (Tabela 4.1) e em -1,60 V e com 10,20 C cm⁻² e depois dissolvidos voltametricamente em HNO_3 0,03 M. Os

valores de EC são menores que 100% indicando que ocorreu descarga de hidrogênio simultaneamente ao processo de deposição (Fig. 5.13).

Para avaliar a contribuição da RDH sobre o processo de deposição, estudos com soluções na ausência dos íons metálicos foram realizadas (Fig. 5.4). Observou-se que o desprendimento de H_2 sobre o substrato de Pt, tornou-se mais efetivo após $\sim -0,5$ V (bolhas de H_2) e mais intenso na presença do CBS. Assim, inferiu-se que a RDH afetou a deposição dos íons desde os momentos iniciais, uma vez que o potencial da RDH é anterior ao da deposição do Mn ($\sim 1,55$ V) e do Zn ($\sim 1,40$ V), concluindo-se então que a RDH contribuiu para a densidade de corrente de deposição de Zn-Mn durante todo o processo, embora essa contribuição tenha sido bem pequena (Fig. 5.4(—)).

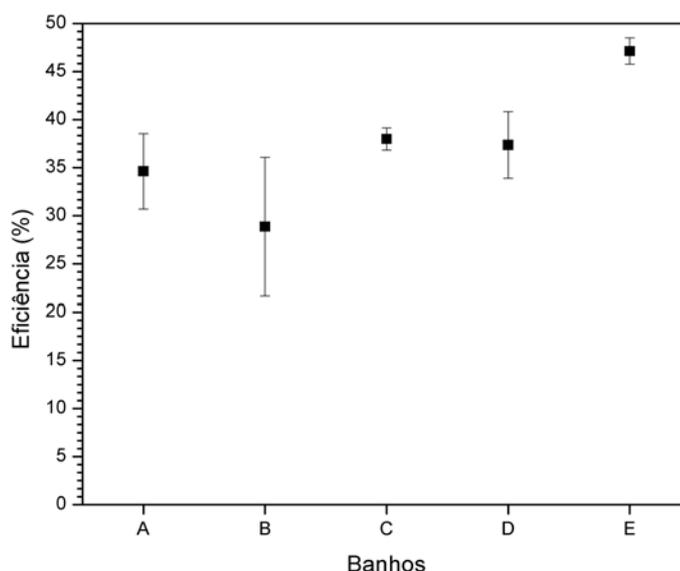


FIGURA 5.13 - Eficiência da corrente de deposição (EC) obtida potencioestaticamente ($E_{dep} = -1,6V$), a partir dos banhos de deposição (A)-(E), contendo $ZnSO_4$ 0,10 M + $MnSO_4$ 0,14 M sem (Banho A) e com os aditivos: AB 0,08 M (Banho B); CBS 0,08 M (Banho C); AB 0,24 M (Banho D); CBS 0,24 M (Banho E); $A = 0,196$ cm^2 e $v_{dissolução} = 10$ mVs^{-1} .

Em adição, compostos contendo oxigênio (ver seção 5.2.4) contribuíram para a diminuição da EC. O valor de EC obtido a partir do banho E (na presença do CBS 0,24 M) foi de aproximadamente 50%. Neste caso, o depósito continha grande quantidade de Zn (92% em massa) e pouco de Oxigênio (7,24% em massa) comparado com os outros depósitos (Tabela 5.2). Ao contrário, o menor valor de EC (28%) foi obtido a partir do banho B (presença de 0,08M de AB), onde

os conteúdos de zinco e oxigênio foram o menor e o maior respectivamente, contribuindo para o menor valor de EC. Pode-se inferir então, a partir destes resultados, que a presença do CBS no banho inibiu a RDH e contribuiu mais significativamente que o AB para os valores de EC.

Estes resultados levam a concluir que o CBS provavelmente bloqueia mais efetivamente os sítios ativos da Pt que o AB e portanto competiu mais efetivamente com os íons H^+ pelos sítios ativos da Pt e assim a RDH ocorreu em uma menor extensão na presença do CBS, levando a maiores valores de EC (Fig. 5.12). Também, deve-se mencionar que para a concentração de 0,24 M de CBS, este efeito foi mais significativo como pode ser observado na Fig. 5.6b (...).

5.2.3.1 - Efeito da rotação do eletrodo de trabalho na morfologia e composição dos eletrodepósitos

A influência da rotação do eletrodo de trabalho na morfologia e composição do eletrodepósito produzido a partir do banho contendo o aditivo CBS 0,08 M (Banho (C)) foi investigada. O depósito produzido, com $\omega = 10$ Hz, teve aspecto brilhante e a partir da análise de MEV, pôde-se observar uma superfície lisa, homogênea, composta por sanduíches de placas laminadas coalescidos (Fig. 5.14).

SYLLA *et al* 2003 investigaram banhos ácidos para eletrodeposição de Zn-Mn, na presença do PEG como aditivo e observaram que a rotação diminuiu consideravelmente a deposição de Mn, mas em contrapartida auxiliou a deposição de Zn.

A análise do eletrodepósito por EDX mostrou que o conteúdo em massa de Mn foi de ~0,01% e que a rotação do eletrodo influenciou negativamente a deposição do Zn (84,97% em massa), e aumentou o conteúdo de oxigênio no eletrodepósito (15,02%, em massa), quando comparado ao do eletrodepósito obtido sem rotação do eletrodo (Tabela 5.2).

Pôde-se concluir destes resultados, que a rotação do eletrodo não afetou significativamente a morfologia do eletrodepósito (Fig. 5.14) quando comparada com a obtida a partir do eletrodo estacionário (Fig. 5.11e). Também, não contribuiu para o aumento do conteúdo de Mn, corroborando os resultados obtidos por SYLLA [25] para a deposição de Mn.

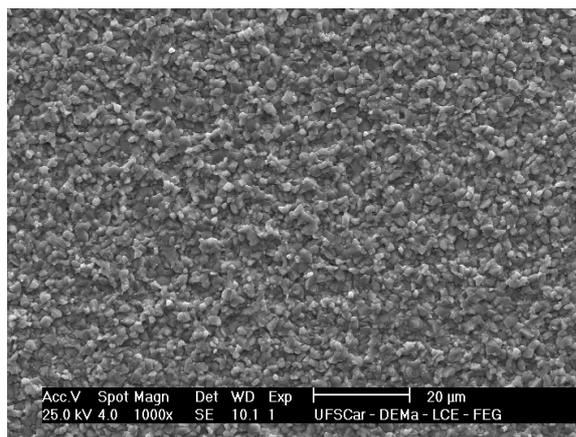


FIGURA 5.14 - Micrografia do eletrodepósito obtido cronopotencialmente de -0,10 V para -1,60 V, $Q_d = 10,20 \text{ Ccm}^{-2}$ e $\omega = 10,0 \text{ Hz}$ a partir de solução contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + CBS 0,08 M. $A = 0,196 \text{ cm}^2$, aumento de 1000 vezes.

5.2.3.2 - Efeito da variação do potencial e carga de deposição na morfologia e composição dos eletrodepósitos

A variação do potencial de deposição (E_{dep}) para valores mais negativos, ou seja, -1,8 V e mantendo a $q_{\text{dep}} = 10,20 \text{ Ccm}^{-2}$, (Fig. 5.15a) foi investigada, assim como mantendo-se o potencial em -1,6 V e aumentando a carga para $q_{\text{dep}} = 25,5 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 5.15b), para se verificar a influência dos mesmos na morfologia e composição dos eletrodepósitos.

Os eletrodepósitos foram obtidos a partir da solução contendo CBS 0,24 M, visto que quando este foi obtido a partir desta solução em -1,6 V e com $q_{\text{dep}} = 10,20 \text{ Ccm}^{-2}$, não apresentou Mn detectado por EDX.

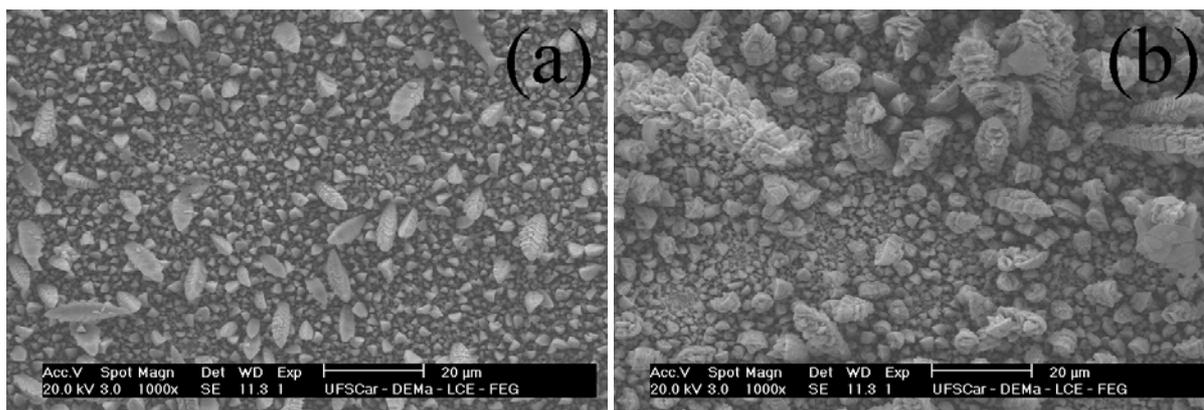


FIGURA 5.15 - Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn a partir de solução contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + CBS 0,24 M, obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,80 V e $q_d = 10,20 \text{ Ccm}^{-2}$ (a) e de -0,10 V para -1,60 V e $q_d = 25,51 \text{ Ccm}^{-2}$ (b). $A = 0,196 \text{ cm}^2$, aumento 1000 vezes.

TABELA 5.3 - Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,80 V com $q_{\text{dep}} = 10,2 \text{ Ccm}^{-2}$ e de -0,10 V para -1,60 V com $q_{\text{dep}} = 25,51 \text{ Ccm}^{-2}$ obtidos a partir do banho de deposição (E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + CBS 0,24 M; $A = 0,196 \text{ cm}^2$.

Banho	q_d	E_d	Elemento em massa (%)		
			Zn	Mn	O
(E)	25,51	-1,6	97,68	-	2,32
(E)	10,20	-1,8	99,04	-	0,96

Tanto o aumento da q_{dep} ($25,51 \text{ C cm}^{-2}$) quanto a obtenção do eletrodepósito em E_{dep} mais negativo (-1,8 V) levaram a depósitos dendríticos, perdendo sua homogeneidade e uniformidade.

O efeito da variação do E_{dep} para um valor menos negativos, ou seja, -1,5 V, na morfologia e composição dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos de deposição (A)-(E) (Tabela 4.1), é mostrado nas Figs. 5.16a - 5.16e e também na Tabela 5.1, respectivamente.

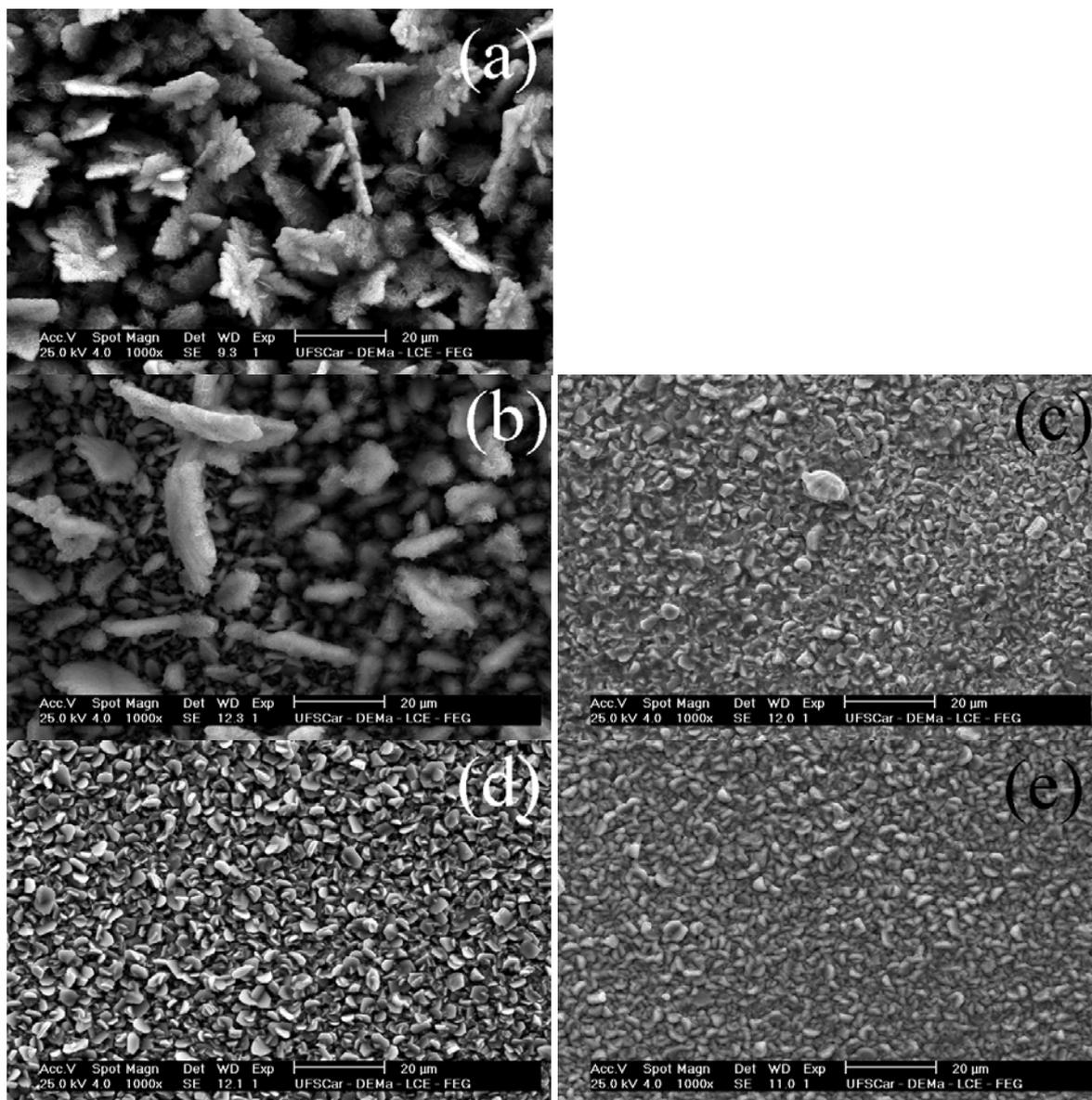


FIGURA 5.16 - Micrografias dos eletrodepósitos de ZnMn obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,50 V com $q_{\text{dep}} = 10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos: AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e).

A Figura 5.16a mostra que o depósito obtido na ausência dos aditivos foi composto por placas triangulares dendríticas distribuídas irregularmente na superfície da Pt. O depósito de Zn-Mn obtido na presença do AB 0,08 M (Fig. 5.16b) foi similar, apenas que, de modo geral, composto por cristalitos menores, enquanto o obtido na presença do AB 0,24 M (Fig. 5.16d) por cristalitos tipo placas hexagonais distribuídas homoganeamente na superfície da Pt. Já os depósitos obtidos na presença do CBS 0,08M ou 0,24M (Fig. 5.16c ou 5.16e), foram compostos também por placas hexagonais porem neste caso, coalescidas. Puderam-se inferir destes

resultados que o AB na concentração de 0,24 M e o que o CBS em ambas as concentrações agiram como refinadores de grãos e mesmo o AB na concentração de 0,08 M.

A análise dos eletrodepósitos por EDS mostrou que os conteúdos de Mn atingiram um valor máximo de 1,72% em massa (Tabela 5.4), quando obtido a partir do banho (A), ou seja, na ausência de aditivos.

Comparando-se a Tabela 5.4 (-1,5 V) com a Tabela 5.2 (-1,6 V), observa-se que para os eletrodepósitos obtidos na ausência de aditivos (Banho (A)) e também na presença de AB 0,08 M (banho B) e 0,24 M (banho D)) e em E de -1,5 V a codeposição do Mn junto ao Zn foi desfavorecida, sendo que o Zn se depositou preferencialmente neste potencial. Também, a incorporação de O diminuiu significativamente quando na presença do AB, em ambas as concentrações. Entretanto, nos banhos contendo CBS (banho (C)) e (banho (E)), o conteúdo de Zn nos eletrodepósitos diminuiu, enquanto o de O foi aproximadamente triplicado em ambos os casos.

Com relação aos conteúdos de Mn nestes eletrodepósitos (Fig. 5.16), eles apresentaram 0% e menos de 0,5%, em massa, respectivamente. Vale ressaltar que o conteúdo de Mn no eletrodepósito obtido na presença de CBS 0,08 M (Fig. 5.16c) pode estar abaixo do limite de detecção da técnica, como foi o caso para o eletrodepósito obtido na presença de CBS 0,24 M em E=-1,6 V, cuja análise por EDX ou por EAA, mostrou conteúdos de Mn de 0% ou 20% Mn em massa, respectivamente.

TABELA 5.4 - % em massa dos elementos nos eletrodepósito obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,50 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (A) e com os aditivos AB 0,08 M (B), CBS 0,08 M (C), AB 0,24 M (D) e CBS 0,24 M (E) $A=0,196\text{cm}^{-2}$.

Banho	Elemento em massa (%)		
	Zn	Mn	O
(A)	83,02	1,72	15,26
(B)	85,46	0,77	13,77
(C)	77,21	-	22,78
(D)	85,30	1,33	13,37
(E)	75,82	0,42	23,76

5.2.3.3 - Morfologia e composição dos eletrodepósitos obtidos a partir da eletrodeposição voltamétrica

De modo a se confirmar a proposição feita a partir da deposição e dissolução voltamétrica (Sessão 5.2) quanto à codeposição de Zn e Mn, análise por EDX dos eletrodepósitos obtidos voltametricamente a partir dos banhos de deposição (A) – (E) foram realizadas (Fig. 5.17a - 5.17b).

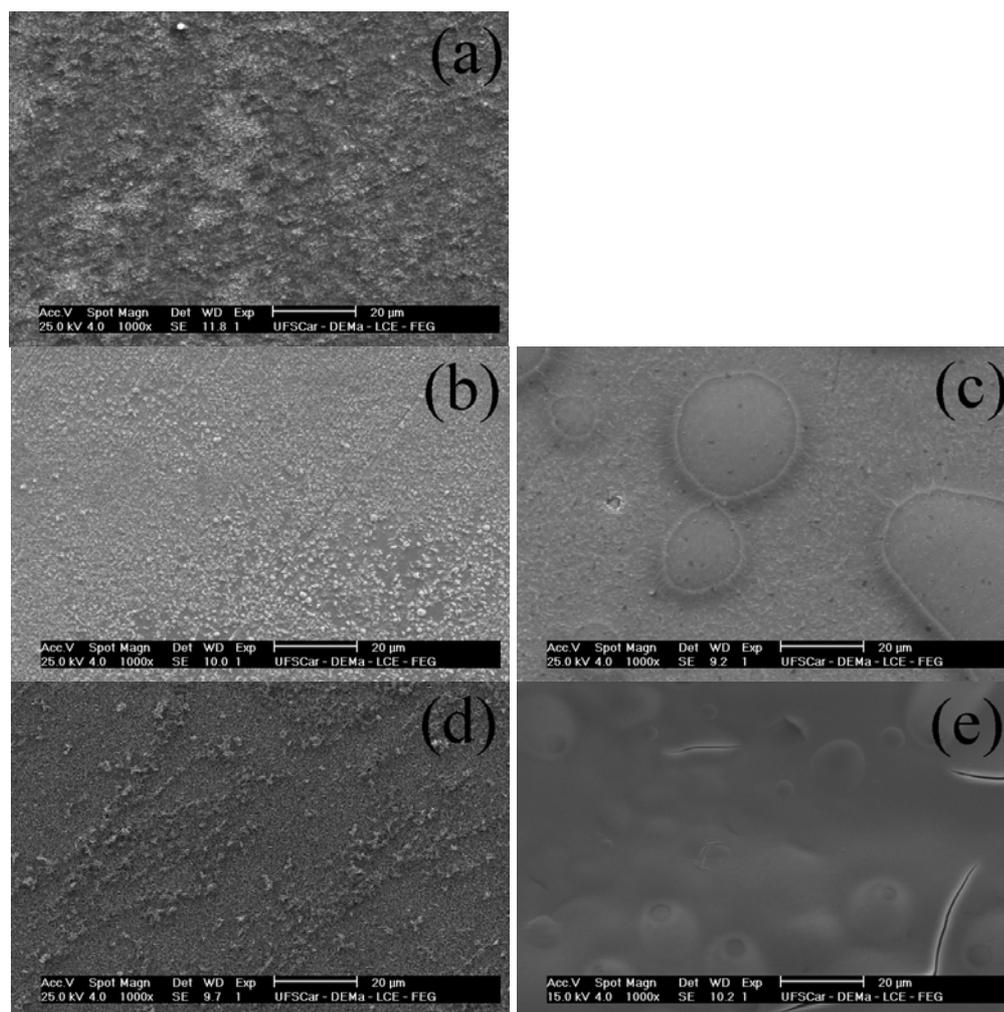


FIGURA 5.17 - Micrografias dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidos voltametricamente de 0 V até -1,60 V a partir dos banhos de deposição (A)-(E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos: AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e).

É importante ressaltar que na eletrodeposição potencioestática (EP), um potencial fixo de deposição e uma determinada carga (q_{dep}) foram escolhidos. Na

eletrodeposição voltamétrica (EV), o potencial de inversão (E_λ) foi escolhido ($E_\lambda = -1,6$ V, o mesmo potencial da EP) e o eletrodepósito foi obtido antes que a varredura atingisse qualquer densidade de corrente anódica. Isto implicou na obtenção de eletrodepósitos com diferentes cargas de deposição que variaram em geral entre 5 a 16 vezes menor que as da deposição potencioestática ($10,20 \text{ Ccm}^{-2}$).

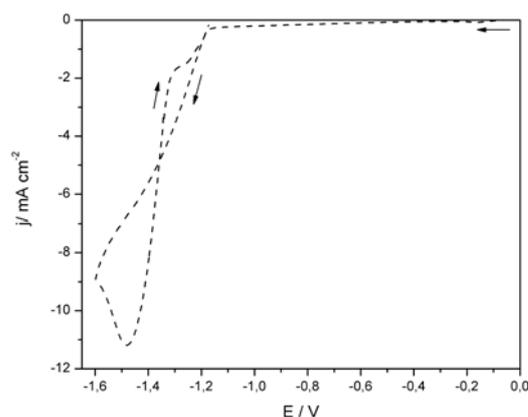


FIGURA 5. 18 – Eletrodeposição Voltamétrica com $E_\lambda = -1,60$ V a partir da solução (B): ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,08 M.

TABELA 5.5 – Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos obtidos voltametricamente a partir dos banhos de deposição (A) – (E) contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M sem (a) e com os aditivos: (a) AB 0,08 M ; (b) CBS 0,08 M; (c) CBS 0,24 M, com $E_\lambda = -1,60$ V. $A = 0,196 \text{ cm}^{-2}$.

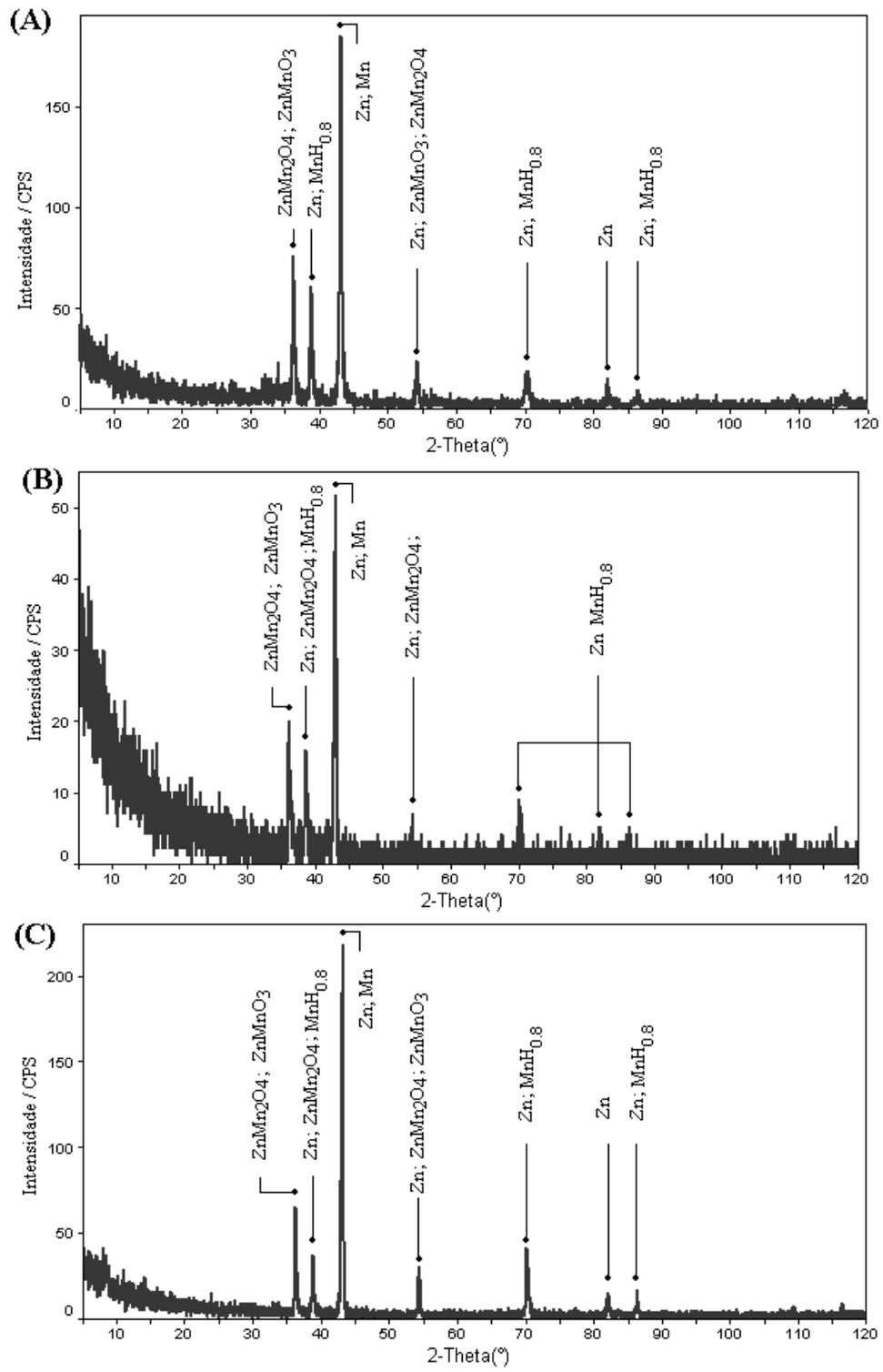
Banho	Q_{dep} (Ccm^{-2})	Elemento em massa (%)		
		Zn	Mn	O
(A)	0,86	43,74	3,10	53,16
(B)	0,63	100	-	-
(C)	1,74	39,61	1,91	58,48
(D)	1,18	47,32	1,10	51,58
(E)	1,58	16,61	4,43	78,96

A Tabela 5.5 mostra que todos os eletrodepósitos apresentaram Mn , exceto o obtido a partir do banho contendo AB 0,08 M com $q_{\text{dep}} = 630 \text{ mC cm}^{-2}$, caso este que devido a baixa carga de deposição o conteúdo de Mn provavelmente esteve abaixo do limite de detecção da técnica. Estes resultados confirmaram a proposta de codeposição voltamétrica de Zn e Mn.

Com relação às morfologias verificou-se que estas foram totalmente diferentes entre si e que os eletrodepósitos foram muito finos tanto que Pt foi detectada.

5.2.4 Difração de raios-X para análise dos depósitos de Zinco-Manganês.

A análise dos eletrodepósitos de Zn-Mn obtidos em -1,60 V com 10,2 C cm⁻², a partir dos diferentes banhos de deposição foi realizada por espectroscopia de difração de raios-X (EDX) para verificar a influência dos aditivos na composição das fases dos eletrodepósitos. Os padrões de difração dos depósitos foram comparados com os valores esperados do JCPDS [65] Apenas valores esperados obtidos no JCPDS acima de 10% foram selecionados. As Figuras 5.19a-5.19e mostram os difratogramas típicos para os depósitos de Zn-Mn obtidos a partir dos banhos de deposição (A)-(E) (tabela 4.1), os quais indicam que os eletrodepósitos obtidos a partir do banhos (A)-(D) foram compostos principalmente de Zn, Mn, ZnMn₂O₄, ZnMnO₃ e MnH_{0,8} e que o eletrodepósito obtido a partir do banho (E), continha Zn, Mn, ZnMn₂O₄, MnH_{0,8} e MnO(OH).



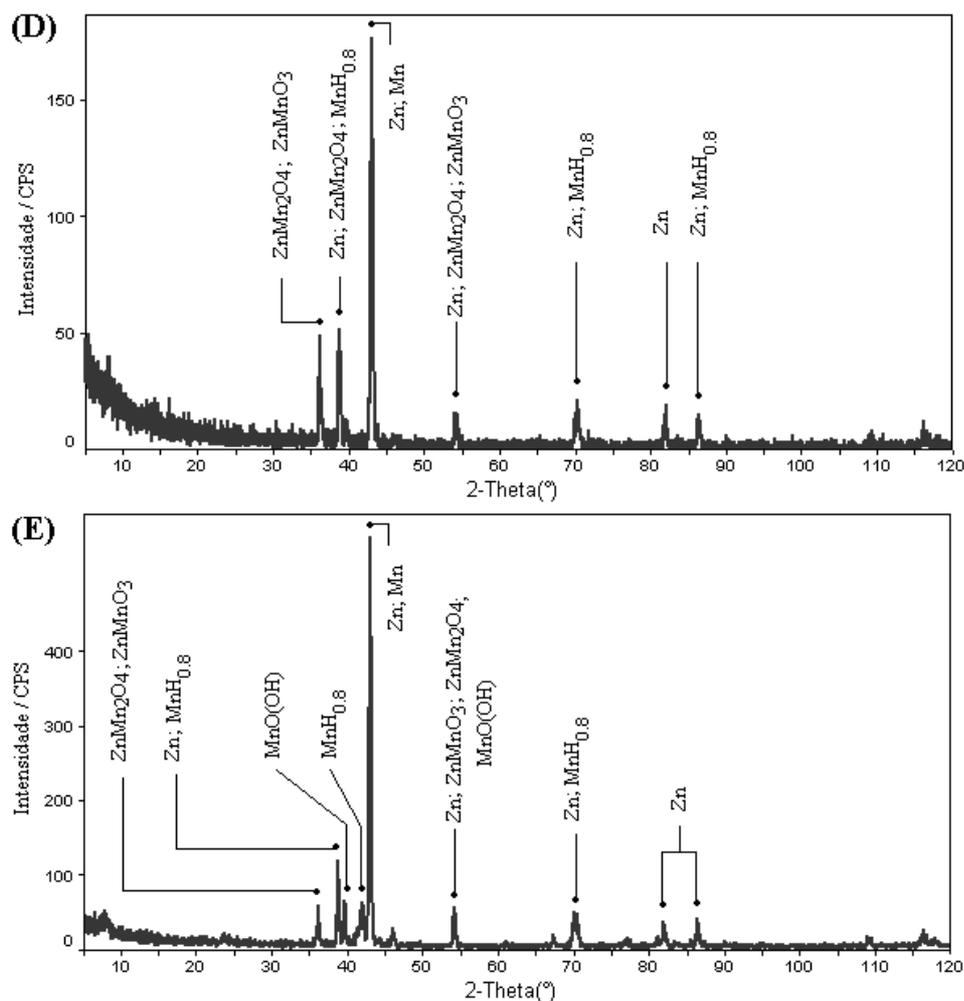


FIGURA 5. 19 – Difratoogramas de raios-X dos filmes de Zn-Mn obtidos a partir de ZnSO_4 0.10 M + MnSO_4 0.14 M sem (a) e com os aditivos (b) AB 0,08 M; (c) CBS 0,08 M; (d) AB 0,24 M e (e) CBS 0,24 M, em $E = -1,60$ V e $q_d = 10,20$ C cm^{-2} .

Pôde-se concluir dos resultados obtidos por EDX que não houve variação na composição das fases dos eletrodepósitos obtidos tanto na ausência quanto presença dos aditivos, exceto para CBS 0,24M, onde a fase $\text{MnO}(\text{OH})$ estava presente. No entanto, a fase ZnMnO_3 provavelmente não estava presente no eletrodepósito.

5.3. Estudo eletroanalítico do processo de eletrodeposição de Zn-Mn na presença de Na_2SO_4 .

Para investigar a influência do Na_2SO_4 como eletrólito de suporte na eletrodeposição de Zn e Mn, voltamogramas foram obtidos com o substrato de Pt

em um banho de MnSO_4 0,14 M (Fig. 5.20) ou ZnSO_4 0,14 M (Fig. 5.22), contendo os aditivos AB (—) ou o CBS (---), ambos em duas diferentes concentrações, todos na presença de Na_2SO_4 1,0 M.

Analisando o processo voltamétrico de redução do Mn a partir dos banhos contendo o eletrólito suporte e AB ou CBS (Fig. 5.20a), pôde-se observar que a j_c aumentou lentamente a partir de 0 V devido a RDH que ocorreu desde os instantes iniciais do processo de redução (bolhas foram observadas durante a eletrólise). No entanto, a partir de $\sim -1,4$ V a j_c aumentou abruptamente devido a significativa RDH paralela ao processo de redução de Mn. Deve-se lembrar que ao final da varredura catódica, um filme fino de coloração cinza foi obtido, o que não ocorreu na ausência do eletrólito de suporte. Isso leva a sugerir que a redução de Mn^{2+} foi catalisada pela presença do Na_2SO_4 . O voltamograma obtido quando as concentrações dos aditivos são triplicadas, Figura 5.20b, apresentou características similares ao voltamograma da Figura 5.20a.

Comparando-se estas voltametrias (Figs. 5.20a e 5.20b) com as obtidas na ausência do eletrólito suporte (Figs. 5.2a e 5.2b) pode-se verificar que no ultimo caso as j_c são muito menores. Estes resultados indicam que o Na_2SO_4 auxiliou o processo de redução do Mn, isto devido à maior condutividade do meio, como pode ser observado pelas curvas voltamétricas mais íngremes na presença do eletrólito suporte que em sua ausência.

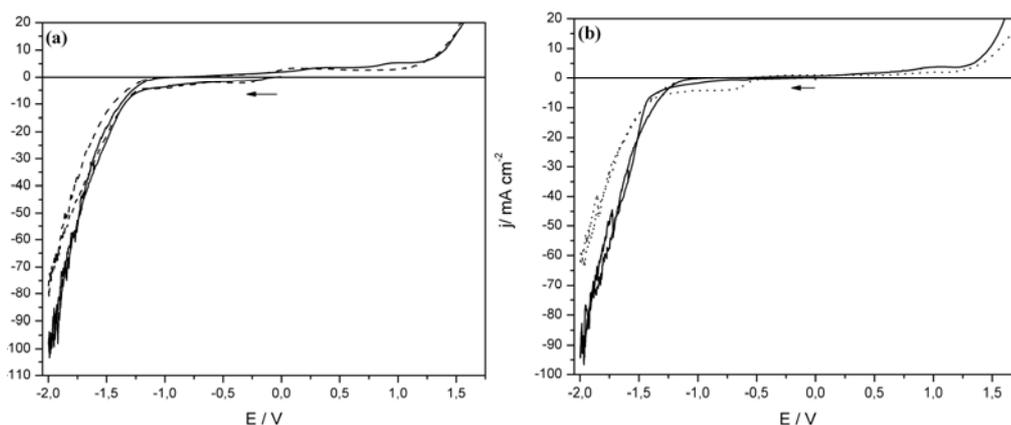


FIGURA 5. 20 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M com os aditivos AB (—) ou CBS (---) em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M.

As curvas voltamétricas anódicas na Fig. 5.20a e 5.20b, mostram uma onda e um pico ($E = +1,1$ V), sendo que na presença do CBS, em ambas concentrações (---), o pico foi inibido. Estes resultados quando comparados com os obtidos na ausência de Na_2SO_4 levaram a concluir que o ânion SO_4^{2-} inibiu o processo de dissolução/passivação.

As curvas voltamétricas da Pt nas soluções sem os íons metálicos, contendo AB 0,24 M (—) ou CBS 0,24 M (---), todas na presença de Na_2SO_4 1,0 M, são apresentadas na Figura 5.21. Pode-se verificar que, na presença do eletrólito suporte, apenas o processo devido a RDH pode ser observado. Resultados similares foram obtidos com os aditivos na concentração de 0,08 M.

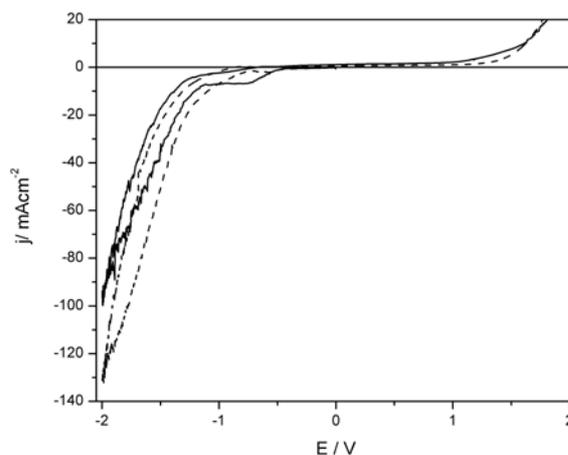


FIGURA 5. 21 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo Na_2SO_4 1,0 M com os aditivos AB 0,24 M (—) ou CBS 0,24 M (---).

A Fig. 5.22 mostra os voltamogramas para deposição de zinco a partir dos banhos de deposição (Tabela 4.1) contendo AB (—) ou CBS (---), ambos em diferentes concentrações, na presença de Na_2SO_4 1,0 M. O voltamograma é caracterizado por uma onda catódica entre 0 V e -1,1 V e um pico catódico em $\sim -1,3$ V, na presença de AB ou CBS 0,08 M. Quando as concentrações dos aditivos são triplicadas, nota-se um deslocamento do pico de redução para valores mais negativos, $\sim -1,4$ V.

Comparando estes resultados com os obtidos na ausência de Na_2SO_4 nos banhos (Figs. 5.5a e 5.5b), pode-se verificar que houve um deslocamento dos picos para valores menos negativos, isto provavelmente devido a maior condutividade da solução. Também, pode-se notar que após o pico catódico a j_c

aumentou significativamente, por exemplo: para $E = \sim -2,0$ V a j_c triplicou com respeito à ausência de Na_2SO_4 (Figs. 5.5a e 5.5b), indicando que o processo de redução de Zn paralelo a RDH foi catalisado pela presença do eletrólito suporte.

No que diz respeito ao processo de dissolução, os picos anódicos foram deslocados para valores mais negativos, $E_p = \sim -1,0$ V, em relação ao mesmo banho na ausência do eletrólito suporte, $E_p = \sim -0,5$ V, demonstrando que os ânions SO_4^{2-} facilitaram o processo de dissolução dos eletrodepósitos de Zn.

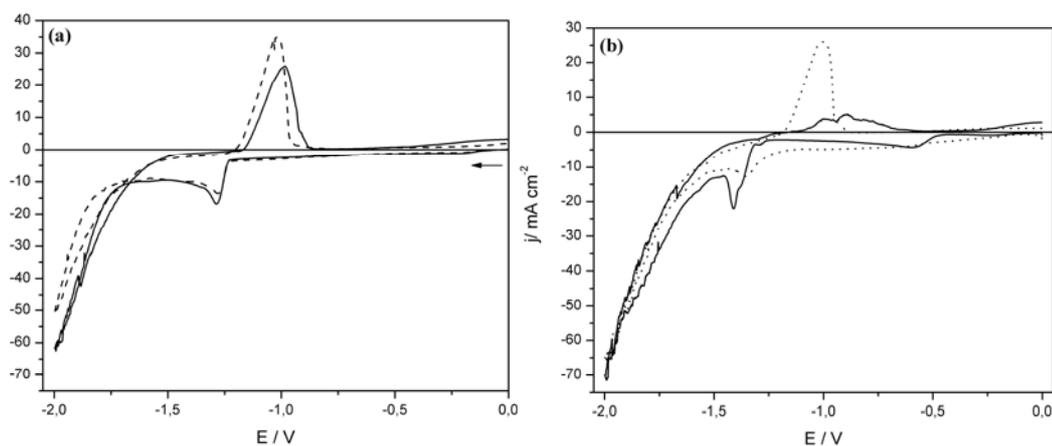


FIGURA 5. 22 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M com os aditivos AB (—) ou CBS (---) em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M.

A figura 5.23a e 5.23b mostra que as características das curvas voltamétricas de Zn-Mn na presença dos aditivos, com AB (—) ou CBS (---) são caracterizadas na varredura catódica pelo aumento na j_c a partir de $\sim -1,25$ V e formação de onda catódica ($j = \sim -10$ mAcm^{-2}) na varredura anódica pode-se verificar um pico $\sim +1,0$ V com $j_p = 1,0$ mAcm^{-2} e $3,3$ mAcm^{-2} para os banhos na presença de AB 0,08 M ($q_a = 0,49$ mCcm^{-2}) e CBS 0,08 M ($q_a = 0,18$ mCcm^{-2}).

O aumento da concentração dos aditivos modificou significativamente os perfis voltamétricos. Na presença do AB 0,24 M houve a formação de um ombro catódico (entre -0,20 V e 1,25 V) e um pico catódico em $\sim 1,31$ V e $j_c = 12,88$ mAcm^{-2} . Já na presença do CBS 0,24 M (Fig. 5.23b, (---)), observa-se um pico catódico também em $-1,31$ V, porém este aditivo nesta concentração levou a uma j_c

= $5,5 \text{ mAcm}^{-2}$. Isso pode ter ocorrido devido à modificação da área ativa do eletrodeposição sobre o substrato de Pt.

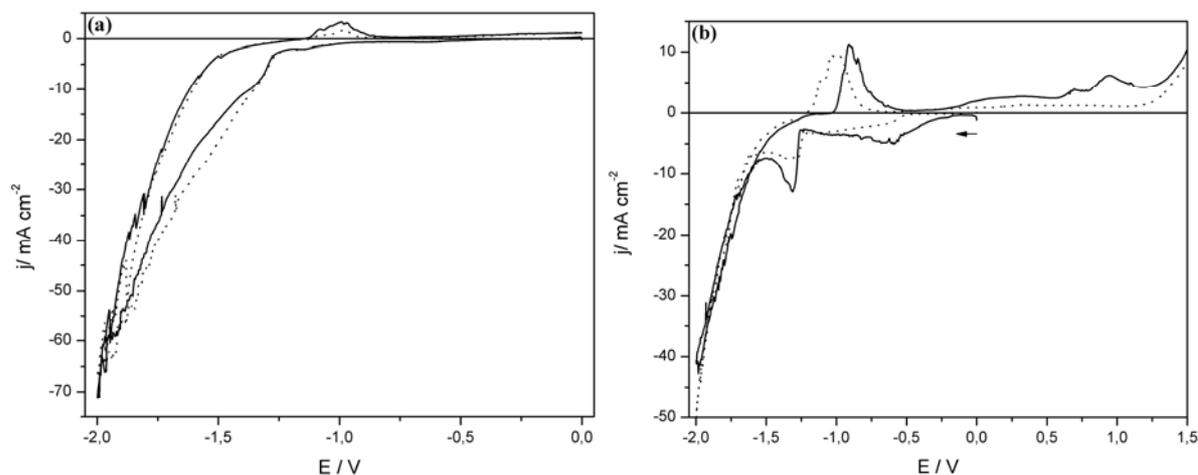


FIGURA 5. 23 - Curvas voltamétricas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M com os aditivos AB (—) ou CBS (···) em duas diferentes concentrações: (a) 0,08 M e (b) 0,24 M.

Analisando-se as curvas voltamétricas anódicas para os eletrodepósitos de Zn-Mn (Fig. 5.23a e 5.23b) pode-se observar apenas um pico anódico tanto na presença de AB (—) quanto CBS (···), em ambas concentrações. Na presença de AB 0,24 M (—) observa-se um pico anódico com $E_p = \sim -0,91 \text{ V}$, com $j_p = 11,1 \text{ mAcm}^{-2}$ ($q_a = 1,98 \text{ mC}$) enquanto na presença de CBS 0,24 M (···) o potencial do pico anódico deslocou-se para valores mais negativos e $j_p = \sim 10 \text{ mAcm}^{-2}$ ($q_a = 2,11 \text{ mC}$). Estes resultados levaram a inferir que a morfologia do filme e a composição química destes eletrodepósitos são diferentes, como poderá ser averiguado pelas análises de MEV e EDX (sessão 5.3.3), levando à dissolução em diferentes potenciais.

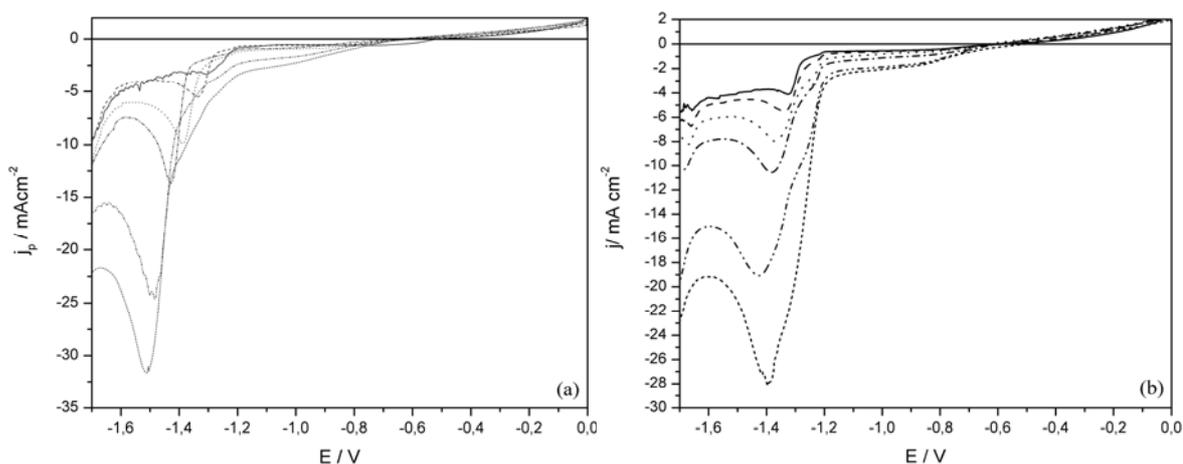
Finalmente, estes resultados levaram a sugerir que o depósito formado na presença do eletrólito de suporte foi mais espesso que em sua ausência. Isto porque as j_c para a deposição de Mn e do Zn maciço foram maiores, indicando que a codeposição de ambos foi catalisada, a partir destes banhos na presença do Na_2SO_4 , como pode ser observado por EDX (Sessão 5.3.3). Além do mais, as cargas de dissolução dos depósitos foram bem maiores. Ainda, pôde-se inferir que o Zn e o Mn no eletrodeposição dissolveram-se simultaneamente, pois o intervalo de

potenciais de dissolução destes eletrodépósitos estão compreendidos entre os do Mn (Fig. 5.20) e Zn (Fig. 5.22).

5.3.1 – Análise do processo de deposição para diferentes velocidades de varredura

Com o objetivo de verificar a influência da velocidade de varredura no processo de deposição de Zn-Mn na presença do eletrólito suporte, voltamogramas da Pt a partir das soluções de deposição (F)-(J) (Tabela 4.1) a diferentes v , foram obtidos (Fig. 5.24a – 5.24e) e são mostrados na Figura 5.24. Observou-se que para todos os banhos, a densidade de corrente de pico catódico (j_p) aumentou com o aumento da v . A j_p para redução das espécies de Zn^{2+} e Mn^{2+} pode ser representada pela equação 1 (seção 5.2.1). Além do mais, para a $v = 2 \text{ mVs}^{-1}$, o sistema atinge valores limite de densidade de corrente de $\sim 4,75 \text{ mAcm}^{-2}$. Portanto, pôde-se concluir que a presença do Na_2SO_4 dificultou a difusão dos íons Zn^{2+} e Mn^{2+} , em comparação aos sistemas na ausência deste sal, $j_L = 4,0 \text{ mAcm}^{-2}$.

A Figura 5.25 mostra que, em todos os banhos, a densidade de corrente de pico (j_p) aumentou com $v^{1/2}$, mas não linearmente, sugerindo que o processo de deposição foi controlado por transferência de carga e transporte de massa na região do pico voltamétrico.



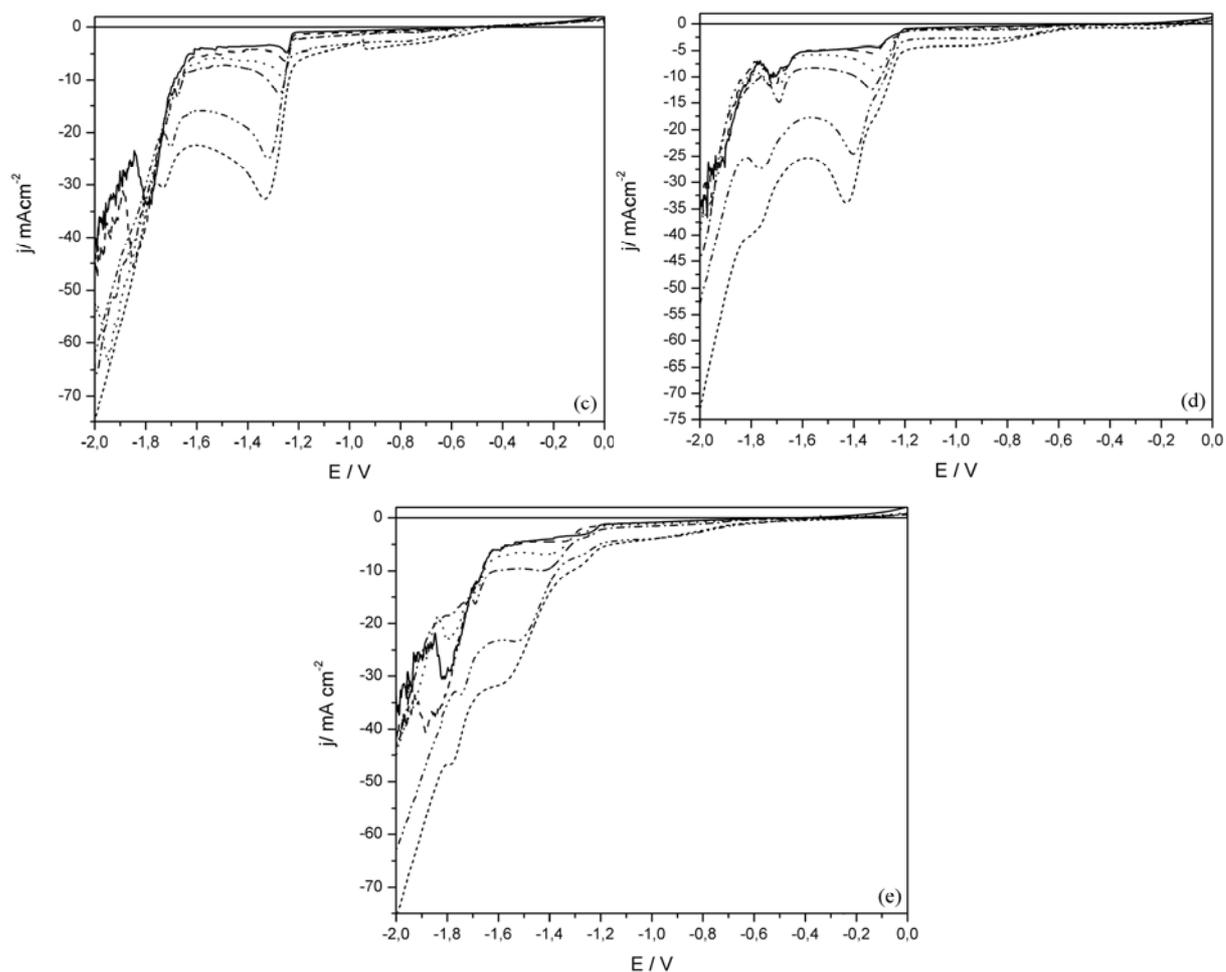


FIGURA 5.24 - Curvas voltamétricas catódicas da Pt, em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1M sem (a) e com os aditivos AB 0,08 M (b), CBS 0,08 M (c), AB 0,24 M (d) e CBS 0,24 M (e) em diferentes velocidades de varredura (mVs^{-1}): 1,0 (—); 2,0 (---); 5,0 (···); 10,0 (-·-); 50,0 (- - -) e 100 (---).

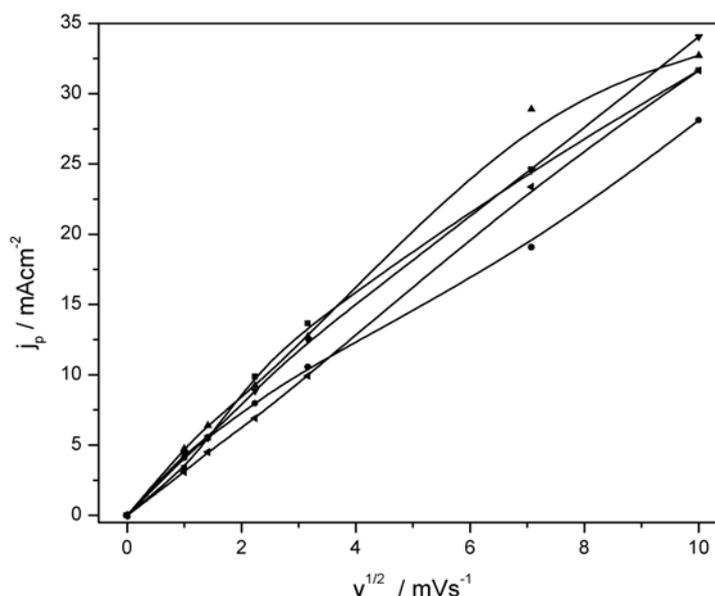


FIGURA 5.25 - Variação de j_p em função de $v^{1/2}$ em soluções contendo $ZnSO_4$ 0,10 M + $MnSO_4$ 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M (■), + AB 0,08 M (●), CBS 0,08 M (▲), AB 0,24 M (▼) e CBS 0,24 M (◄).

No que diz respeito ao processo de deposição controlado por transporte de massa, como sugerem os resultados obtidos com o eletrodo estacionário, estudos com eletrodo de disco rotatório (EDR) foram também realizados nos banhos deposição da liga Zn-Mn com o eletrólito suporte, na ausência e presença dos aditivos AB ou CBS.

5.3.2 – Análise do processo de deposição para diferentes velocidades de rotação do eletrodo

Para confirmar os resultados obtidos com o eletrodo estacionário relativo ao controle do processo de deposição por transporte de massa nos banhos com a adição de Na_2SO_4 , estudos com um eletrodo de disco rotatório (EDR) foram realizados (Fig. 5.26a-e). Voltamogramas da Pt a partir das soluções de deposição (F)-(J) (Tabela 4.1) a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (ω), podem ser vistos na Fig. 5.26a -5.26e. Pode-se verificar que as j aumentaram significativamente com o aumento da ω e que o valor de $4,75 \text{ mAcm}^{-2}$, obtida em 10 mVs^{-1} , não pode ser observada nos voltamogramas obtidos com o EDR, levando a concluir que o

processo de deposição é controlado por transporte de massa na região do pico voltamétrico.

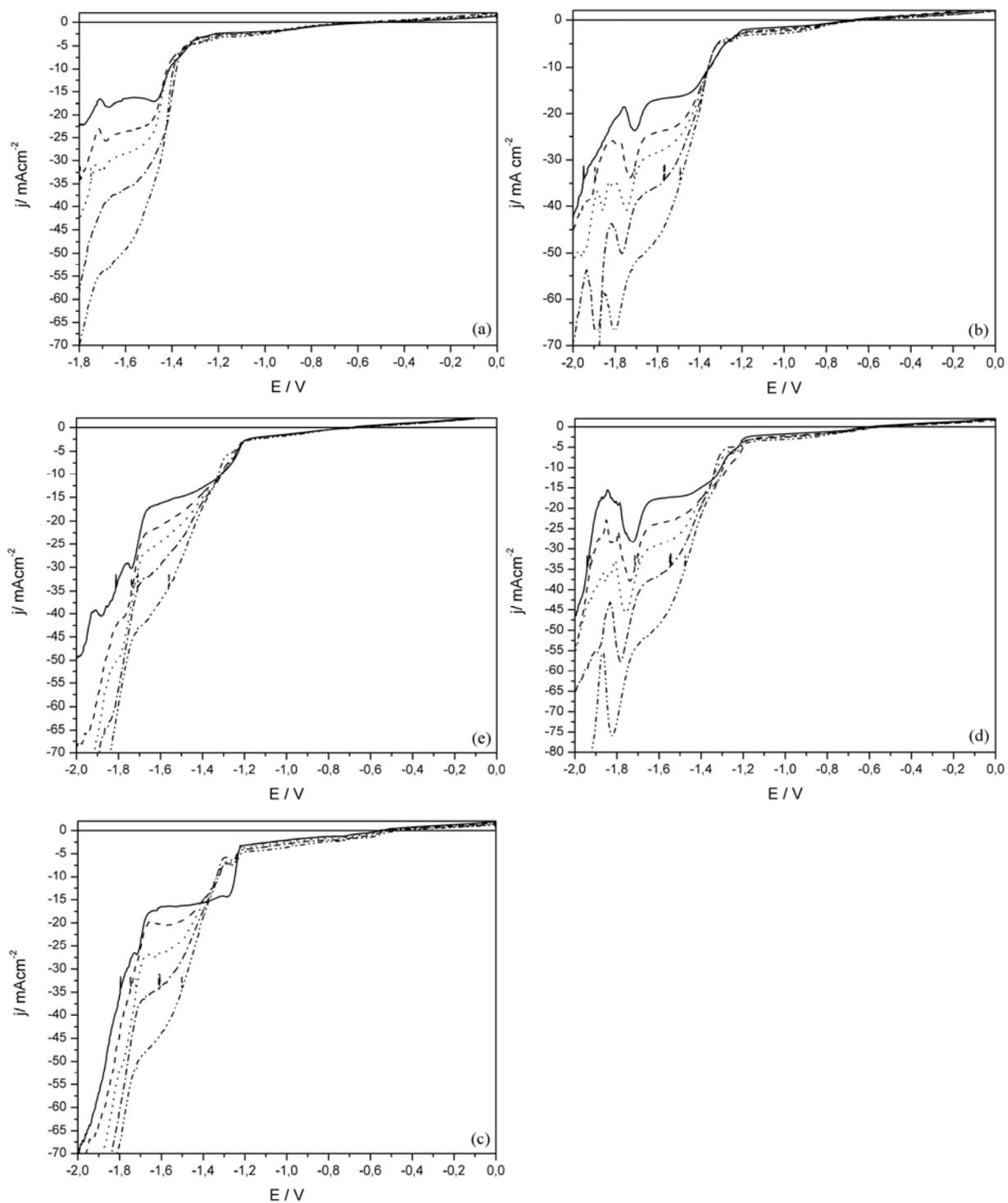


FIGURA 5. 26 - Curvas voltamétricas catódicas da Pt em soluções contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1M sem (a) e com os aditivos AB 0,08 M (b), + CBS 0,08 M (c), + AB 0,24 M (d) e + CBS 0,24 M (e) em diferentes velocidades de rotação (Hz): 1,0 (—); 2,0 (---); 3,0 (···); 5,0 (-·-·) e 10,0 (- - -).

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.

5.3.3.1. A Influência do Na_2SO_4 como eletrólito suporte

Para se estudar a influência do Na_2SO_4 junto aos diferentes aditivos sobre a morfologia dos eletrodepósitos de Zn-Mn (Figs. 5.27a-5.27e), utilizou-se MEV. Os eletrodepósitos foram obtidos a partir dos banhos (F)-(J) (Tabela 4.1) sendo que o potencial de deposição (E_{dep}) foi de $-1,60$ V e a q_{dep} de $10,20$ C cm^{-2} .

As Figuras 5.27a – 5.27c mostram os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos de deposição (G), (H) e (J), ou seja, na presença de AB 0,08M, CBS 0,08M e CBS 0,24 M, respectivamente. O eletrodepósito obtido a partir do banho (G) (Fig. 5.27a) era composto por aglomerados de cristalitos compactados. Já os obtidos a partir dos banhos (H) e (J) (Figs. 5.27b e 5.27c) foram compostos por aglomerados de cristalitos ou por ilhas de cristalitos arredondados sobre um depósito compacto e homogêneo. Deve-se enfatizar que estes eletrodepósitos (Figs. 5.27b e 5.27c) apresentaram trincas.

Puderam-se inferir destes resultados que o sulfato de sódio no banho influenciou a morfologia dos eletrodepósitos (Figs. 5.27a-c), pois as mesmas foram alteradas comparadas às morfologias dos depósitos obtidos a partir de banhos sem o eletrólito suporte (Figs. 5.11b, 5.11c e 5.11e). Além do mais, os eletrodepósitos apresentaram-se com trincas quando o CBS estava presente em solução (Figs. 5.27b e 5.27c).

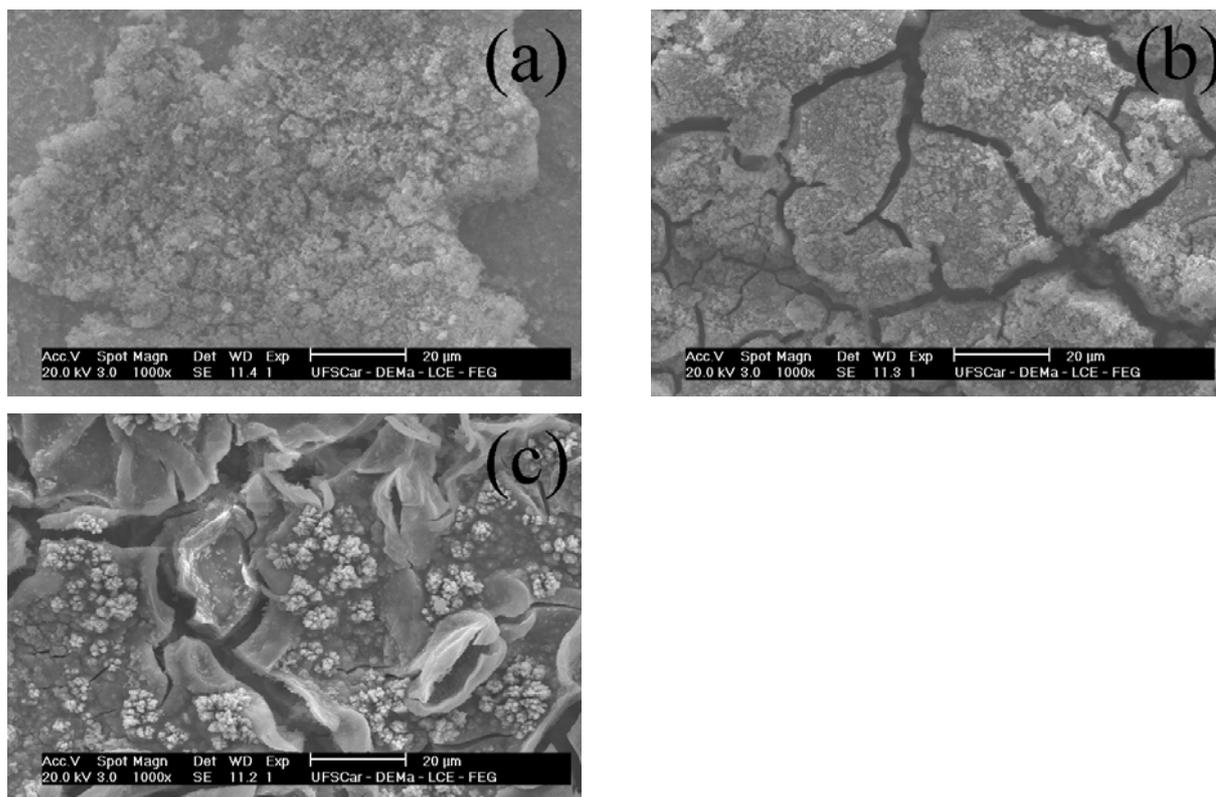


FIGURA 5. 27 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1,0 M com aditivos: (a) AB 0,08 M; (b) CBS 0,08 M; (c) CBS 0,24 M. $A=0,196 \text{ cm}^{-2}$, aumento de 1000 vezes.

A caracterização destes eletrodepósitos, obtidos na presença do eletrólito suporte foi realizada por EDX, de modo a se verificar a influência do Na_2SO_4 na composição química dos mesmos (Fig. 27 e Tabela 5.6).

A análise dos eletrodepósitos obtidos por EDX na presença do aditivo AB 0,08 M (banho G) (Tabela 4.1), mostrou que o conteúdo de Mn foi de 39,80% em massa (Tabela 5.6, Fig. 5.27a). Para os depósitos obtidos na presença de CBS 0,08 M ou 0,24 M (Fig. 5.27b e 5.27c) o conteúdo de Mn diminuiu para 23,83% ou 20,13%, em massa, respectivamente. Entretanto, na presença do CBS 0,24 M (Fig. 5.27c), o conteúdo de oxigênio no depósito foi menor (28,08%, em massa) comparado com os demais obtidos na presença do Na_2SO_4 (Fig. 5.28 e Tabela 5.6).

Quando estes resultados são comparados com os obtidos na ausência do eletrólito suporte (Tabela 5.2), nota-se que a porcentagem em massa de Mn nos eletrodepósitos foi significativamente maior. Nota-se isso claramente quando o aditivo AB 0,08 M esteve presente no banho de deposição, pois os eletrodepósitos

apresentam os maiores conteúdos de Mn, em massa, ou seja, 39,80% enquanto que sem o Na_2SO_4 no banho de deposição a % de Mn no eletrodepósito atingiu um valor de máximo de 29,41% (Tabela 5.2).

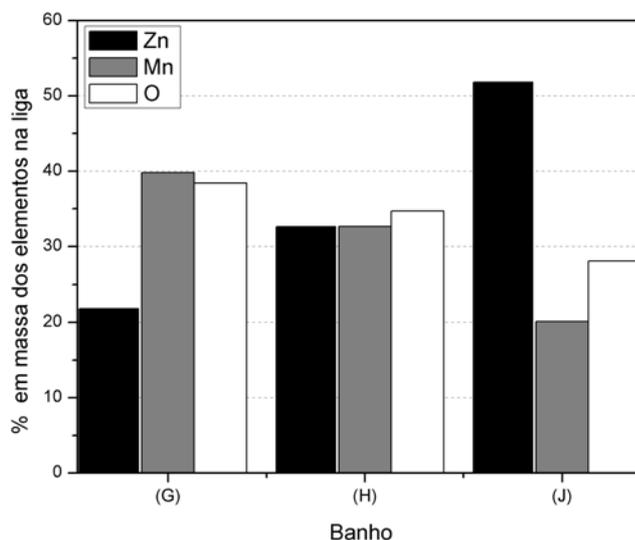


FIGURA 5.28 – Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronopotencialmente de -0,10 V para -1,60 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1 M com os aditivos: AB 0,08 M (Banho G), CBS 0,08 M (Banho H); CBS 0,24 M (Banho J); $A = 0,196 \text{ cm}^{-2}$.

TABELA 5.6 – Porcentagem em massa dos elementos, em massa, nos eletrodepósitos obtidos cronopotencialmente de -0,10 V para -1,60 V com $10,2 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos de deposição contendo ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + Na_2SO_4 1 M com os aditivos: AB 0,08 M (Banho G); CBS 0,08 M (Banho H); CBS 0,24 M (Banho J); $A = 0,196 \text{ cm}^2$.

Banho	Elemento em massa (%)		
	Zn	Mn	O
G	21,81	39,80	38,39
H	32,80	23,83	34,87
J	51,79	20,13	28,08

Nota-se que os eletrodepósitos com maior conteúdo de Mn foram os que apresentaram trincas, então com o objetivo de verificar se o responsável pelas trincas era o alto conteúdo de Mn efetuou-se a variação da carga de deposição.

5.3.3.2 - Influência da carga de deposição na morfologia e composição dos eletrodepósitos na presença de Na_2SO_4

Para avaliar a Influência da carga de deposição (q_{dep}) na morfologia e composição dos eletrodepósitos de Zn-Mn, os mesmos foram obtidos a partir das soluções de deposição que apresentaram maior conteúdo de Mn, ou seja, contendo CBS na presença de Na_2SO_4 1,0 M (Tabela 5.6; Figs. 5.27b – 5.27c). Embora o eletrodepósito obtido a partir da solução (G) não tenha apresentado trincas (Fig; 5.27a), foram também obtidos eletrodepósitos a partir das soluções contendo AB 0,08 M na ausência (Banho B) e presença de Na_2SO_4 1,0 M (Banho G) com maior q_{dep} . Os eletrodepósitos foram analisados por MEV e EDX.

A Fig. 5.29a mostra a análise morfológica (MEV) do eletrodepósito obtido a partir da solução (B) com carga de $25,51 \text{ Ccm}^{-2}$, onde observa-se que o mesmo era formado por aglomerados de cristalitos irregulares. Quando o Na_2SO_4 esteve presente no banho de deposição (Banho (G)), o depósito apresentou-se mais compacto e formado por cristalitos menores, entretanto algumas trincas foram formadas. A tabela 5.7 mostra que os conteúdos de Mn nos eletrodepósitos obtidos sem (Fig. 5.29a) e com Na_2SO_4 (Fig. 5.29b) com $q_{\text{dep}} = 25,51 \text{ Ccm}^{-2}$ foram de ~ 17% e ~ 42% em massa, respectivamente, ou seja, para maior q_{dep} o conteúdo de Mn aumentou tanto na ausência quanto presença do eletrólito suporte.

Sintetizando os resultados obtidos, pôde-se constatar que os eletrodepósitos obtidos com $q_{\text{dep}} = 10,20 \text{ Ccm}^{-2}$ a partir das soluções contendo Na_2SO_4 1,0 M tinham alto conteúdo de Mn, porém de modo geral, mostraram-se trincados (Figs 5.30a-c).

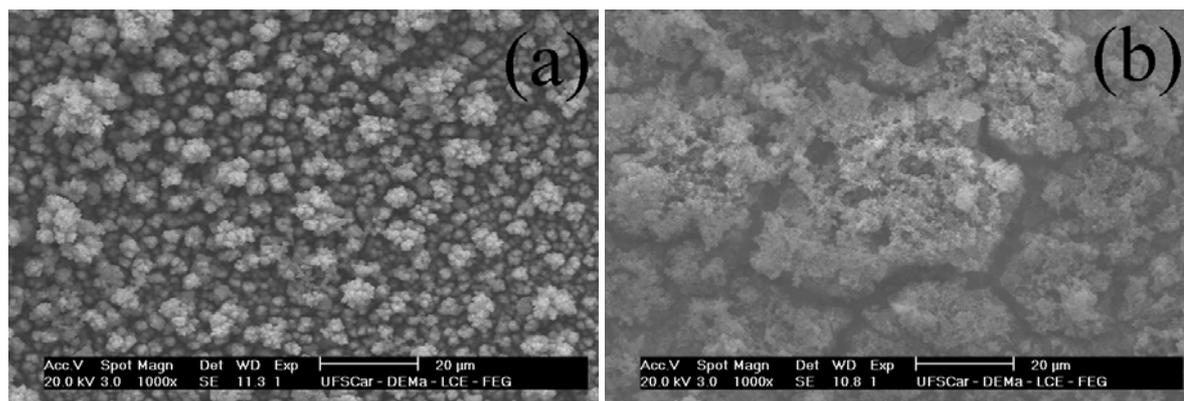


FIGURA 5. 29 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de $-0,10$ V para $-1,60$ V com $25,51$ C cm^{-2} a partir dos banhos de deposição contendo ZnSO_4 $0,10$ M + MnSO_4 $0,14$ M + AB $0,08$ M na ausência (a) e presença (b) de Na_2SO_4 $1,0$ M. $A=0,196\text{cm}^2$, aumento 1000 vezes.

TABELA 5. 7 – Porcentagem em massa dos elementos, em massa, nos depósitos obtidos a partir dos banhos de deposição contendo ZnSO_4 $0,10$ M + MnSO_4 $0,14$ M + AB $0,08$ M na ausência (Banho B) e presença (Banho G) de Na_2SO_4 $1,0$ M, em $E_d = -1,60$ V, $q_{\text{dep}} = 25,51$ C cm^{-2} .

Banho	Elemento em massa (%)		
	Zn	Mn	O
(B)*	59,17	16,78	29,45
(G)	24,42	42,67	32,91

*sem Na_2SO_4

Por meio da análise de EDX, verificou-se também que dos depósitos obtidos com $q_{\text{dep}} = 10,20$ C cm^{-2} na presença do CBS e ausência do eletrólito suporte foram os que apresentaram menor conteúdo de Mn. Pôde-se verificar que quando o Na_2SO_4 foi adicionado a estes banhos de deposição, o conteúdo de Mn aumentou significativamente, por exemplo, na presença de CBS $0,08$ M de $1,48$ % (Banho (C); Tabela 5.2) para $39,80$ % (Banho (H); Tabela 5.6) e com CBS $0,24$ M, de 0 % (Banho (E); Tabela 5.2) para $20,83$ % (Banho (J); Tabela 5.2). Entretanto estes eletrodepósitos apresentaram-se trincados.

Comparando-se as tabelas 5.6 e 5.7, observa-se que o aumento da q_{dep} de $10,20$ C cm^{-2} para $25,51$ C cm^{-2} , aumentou a % em massa de Mn nos eletrodepósitos obtidos a partir das soluções contendo AB $0,08$ M sem Na_2SO_4 e não houve o aparecimento de trincas. No entanto, para o eletrodepósito obtido a partir da

solução contendo Na_2SO_4 , o aumento da q_{dep} também levou ao aumento do conteúdo de Mn, porém verificou-se o aparecimento de trincas.

Nota-se que a presença do CBS e do Na_2SO_4 no banho de deposição, está relacionada ao aparecimento de trincas nos eletrodepósitos, os quais continham alto conteúdo de Mn. Então, para investigar se a % em massa de Mn foi responsável pelo aparecimento das trincas, eletrodepósitos a partir dos banhos (H) e (J) foram obtidos com a diminuição da q_{dep} para $5,10 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 5.30a e 5.30c) e também $2,55 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 5.30b e 5.30d).

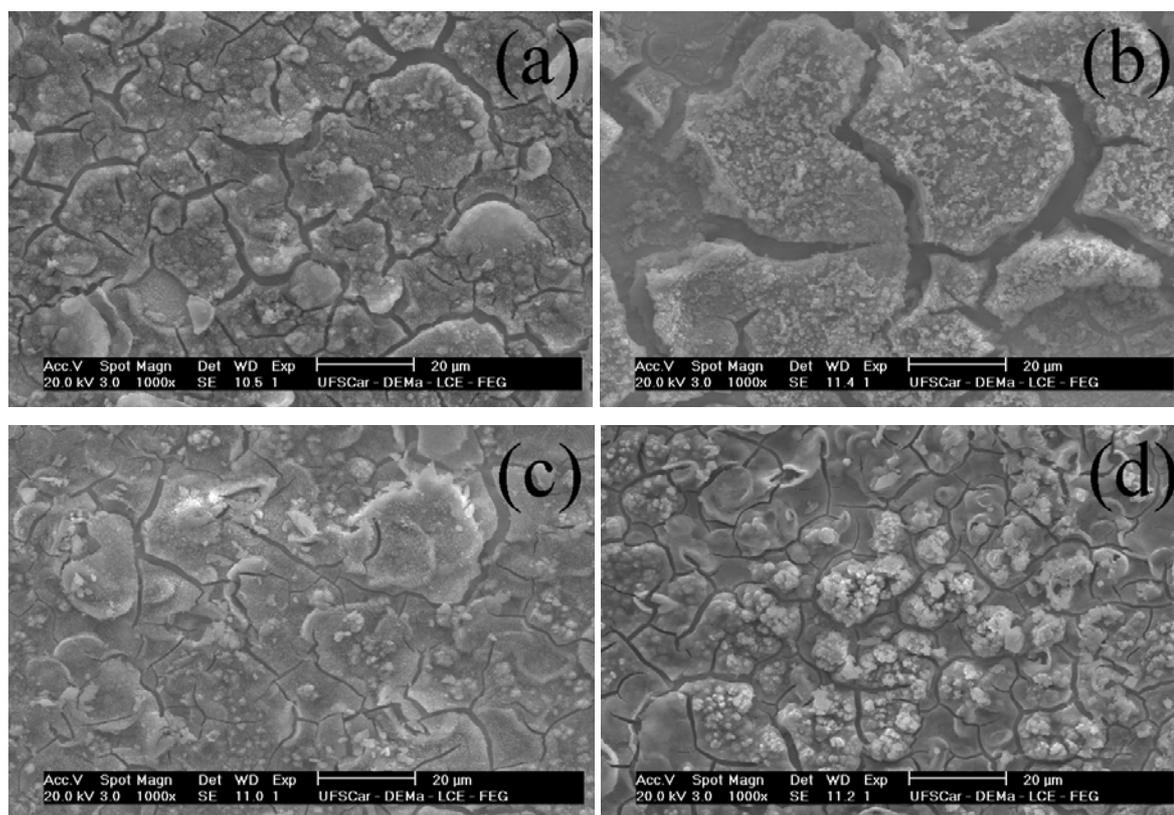


FIGURA 5. 30 - Micrografias dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de $-0,10 \text{ V}$ para $-1,60 \text{ V}$, a partir dos banhos de deposição com Na_2SO_4 $1,0 \text{ M}$ na presença de CBS $0,08 \text{ M}$ (Banho H) com $q_{\text{dep}} = 5,10 \text{ Ccm}^{-2}$ (a) ou $2,55 \text{ Ccm}^{-2}$ (b), ou CBS $0,24 \text{ M}$ (Banho J) com $q_{\text{dep}} = 5,10 \text{ Ccm}^{-2}$ (c) ou $2,55 \text{ Ccm}^{-2}$ (d). $A=0,196 \text{ cm}^2$, aumento de 1000 vezes.

TABELA 5.8 – Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente de -0,10 V para -1,60 V, a partir dos banhos de deposição com Na₂SO₄ 1,0 M na presença de CBS 0,08 M (Banho H) ou CBS 0,24 M (Banho J) com $q_{\text{dep}} = 5,10 \text{ Ccm}^{-2}$ ou $2,55 \text{ Ccm}^{-2}$ (d).

Banho	q_d	E_d	Elemento em massa (%)		
			Zn	Mn	O
(H)	5,10	-1,6	36,60	28,94	35,44
(H)	2,55	-1,6	47,10	18,13	34,77
(J)	5,10	-1,6	43,31	15,83	39,86
(J)	2,55	-1,6	40,30	19,31	40,39

A Figura 5.30 mostra um conjunto de micrografias para os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos (H) e (J), ou seja, na presença de CBS 0,08 M e 0,24 M, respectivamente (Tabela 4.1), com diminuição da q_{dep} para $5,10 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 5.28a e 5.28c) e $2,55 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 5.30b e 5.30d). Verificou-se que todos os depósitos apresentaram-se trincados.

A análise destes por EDX mostrou que, de modo geral, o conteúdo de Mn nos mesmos diminuiu quando comparados com aqueles obtidos em maior q_{dep} , ou seja, $10,20 \text{ Ccm}^{-2}$. No entanto, mantiveram-se maiores que 15% em massa. Vale lembrar que estes conteúdos de Mn são mais elevados que os obtidos na ausência do eletrólito suporte.

Também, da análise da influência do aumento da carga de deposição ($25,51 \text{ Ccm}^{-2}$) para os eletrodepósitos obtidos na presença de AB e Na₂SO₄, pôde-se verificar que essa condição levou ao aumento do conteúdo de Mn e também a trincas nos mesmos.

Portanto, pode-se verificar que os eletrodepósitos obtidos com Na₂SO₄ 1,0 M na presença do aditivo CBS, foram trincados independentemente da q_{dep} , enquanto que na presença de AB foi dependente da mesma como visto pelas micrografias. Então, pode-se concluir que o Mn foi o responsável pelo aparecimento de trincas nos eletrodepósitos cujo conteúdo é maior que 15% em massa.

5.4 – Espectrofotometria de absorção atômica com chama

A análise da composição química dos eletrodepósitos de Zn-Mn foi realizada aliando-se um método eletroquímico ao químico, ou seja, a dissolução voltamétrica com espectrofotometria de absorção atômica com chama (EAAC). A dissolução anódica total dos eletrodepósitos obtidos, a partir das soluções de trabalho (Tabela 4.1), foi realizada em uma solução de HNO₃ 0,03 M, como descrito no Capítulo 4, seguida da análise da solução EAAC. Nesse sentido, pôde-se determinar a composição dos eletrodepósitos, no que diz respeito ao conteúdo de Zn e Mn. Os resultados obtidos estão listados na tabela 5.9.

TABELA 5. 9 - Resultados de absorbância (Abs.) de diferentes soluções a partir da dissolução anódica dos eletrodepósitos da liga Zn-Mn.

Banho	Abs. Zn	Conc/ppm	% Zn	Abs. Mn	Conc/ppm	% Mn
(A)	2,200	7,90	72,38	0,252	3,014	27,62
(B)	2,400	8,845	85,48	0,127	1,502	14,52
(C)	2,530	9,535	89,20	0,097	1,154	10,80
(D)	2,506	9,383	84,20	0,150	1,762	15,80
(E)	2,380	79,48	21,55	0,192	2,267	20,52
(G)	0,571	2,219	47,14	0,210	2,488	58,86
(H)	0,343	1,367	42,09	0,160	1,881	57,91
(J)	0,257	5,220	63,72	0,251	2,972	36,28

Pode-se verificar, com base nos resultados obtidos (tabela 5.9), que todos os eletrodepósitos apresentaram Mn em sua composição. No entanto, estes valores são aproximados, pois como mostrado na análise dos eletrodepósitos por EDX e DRX estes contém oxigênio em sua composição, o qual não é detectado por EAAC.

A importância destes estudos está no fato de que sua realização confirmou assim como a técnica de DRX a presença de Mn nos filmes, fato que com a técnica de EDX, devido ao seu limite de detecção muitas vezes não se pode observar a presença de dado elemento.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. Conclusões

Os estudos do processo de eletrodeposição de Zn-Mn sobre Pt, a partir dos diversos banhos de deposição (Tabela 4.1), mostram que:

1. Os eletrodepósitos de Zn-Mn foram obtidos com sucesso a partir dos banhos de deposição sem ou com AB 0,08 M ou 0,24 M ou CBS 0,08 M, em -1,6 V e carga de deposição (q_{dep}) de 10,20 $mCcm^{-2}$
2. Os estudos voltamétricos indicam que as características principais dos voltamogramas de deposição de Zn-Mn sem aditivos e com AB ou CBS, ambos em diferentes concentrações, são similares, e o aumento da concentração do CBS leva a uma diminuição da densidade de corrente como na deposição de Zn.
3. As eficiências de corrente são menores que 100% devido à RDH em paralelo com o processo de deposição e a presença de compostos contendo oxigênio nos depósitos.
4. A análise por EDX indicou que a presença do aditivo CBS no banho de deposição diminuiu significativamente o conteúdo de Mn nos depósitos e quando sua concentração foi de 0,24 M sua codeposição junto ao Zn foi inibida; O conteúdo de Mn nos depósitos diminuiu de 15,85% para 3,07%, em massa, quando a concentração do AB aumenta de 0,08 M para 0,24 M; O aditivo CBS inibe mais significativamente a formação de compostos oxigenados que o AB. Para o banho de deposição contendo CBS 0,24 M o conteúdo de oxigênio foi menor que dos outros depósitos (7,24%).

5. As análises por MEV mostraram que as morfologias dos depósitos dependem da composição dos banhos de deposição. Os depósitos de Zn-Mn não foram dendríticos quando obtidos na ausência de aditivos ou na presença de AB 0,08 M ou CBS 0,24 M.

6. As análises de difração de Raios-X dos eletrodepósitos obtidos na ausência ou presença dos aditivos indicaram que estes são formados, em geral, por uma mistura de Zn, $ZnMn_2O_4$, $ZnMnO_3$ e $MnH_{0,8}$; As análises por EDX dos eletrodepósitos obtidos voltametricamente confirmaram a proposta de codeposição do Zn e Mn.

7. A rotação do eletrodo de trabalho não influenciou significativamente a morfologia do eletrodepósito e também não favoreceu a codeposição de Mn junto ao Zn, levando a um eletrodepósito rico em Zn apenas.

8. A variação do potencial de deposição para valores mais negativos, ou seja, -1,8V, ou o aumento da carga de deposição de 10,20 para 25,51 Ccm^{-2} levaram a depósitos dendríticos e a não codeposição do Mn junto ao Zn.

9. A variação do potencial de deposição para valores menos negativos, ou seja, -1,5 V, levou a um conteúdo máximo de 1,72% de Mn, em massa, ou seja, a codeposição deste junto ao Zn foi desfavorecida.

10. A presença do eletrólito suporte influenciou a morfologia e composição dos eletrodepósitos, pois aumentou significativamente o conteúdo de Mn nos mesmos.

11. Os eletrodepósitos obtidos na presença do eletrólito suporte junto ao aditivo CBS, foram trincados independente da carga de deposição, enquanto na presença do aditivo AB foi dependente da mesma. Concluindo-se que conteúdos de Mn maiores que 15%, levam ao aparecimento de trincas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd Edn, National Assoc. Corros. Engineers, Texas, 1974.
2. LOWENHEIM, F. *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons, 3^a ed. New York, 1974
3. BRENNER, A.; *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*, vol. 1, Academic Press, New York, 1963.
4. SAGIYAMA, M.; URAKAWA, T.; ADANIYA, T.; HARA, T.; FUKUDA, Y, "zinc-manganese alloy electroplating on steel strip" *Plat. Surfs Finish.* **74**: 40, 1987
5. DANILOV, F.I.; SUKHOMLIN, D.A.; GERASIMOV, V.V.; POPOVICH V.A. "Electrodeposition of zinc-manganese alloys", *soviet electrochem.* **28** (2): 171-174, 1992
6. SRINIVASAN K. N.; SELVAM M.; K. I. S, VENKATA. "Hydrogen permeation during zinc-manganese alloy plating", *J. Appl. Electrochem.* **23**(4): 358-363, 1993
7. BOZZINI B.; PAVAN F.; BOLLINI G.; CAVALLOTTI P.L. "Zn-Mn alloy electrodeposition on steel" *Trans Inst Met Finish*, **75**:175-180 Part 5, 1997.
8. Bozzini, B. "Morphological artefacts in EDX analyses of electrodeposited Zn-Mn films", *Trans. Inst. Met. Finish.* **78**:93, 2000.
9. BOZZINI, B.; GISKONIS, E.; SULCIUS, A.; CAVALLOTTI, P.L. "Influence of selenium-containing additives on the electrodeposition of zinc-manganese alloys", *Plat. Surf. Finish.* **88**:64, 2001.
10. DANILOV, F.I.; GERASIMOV, V.V.; SUKHOMLIN, D.A. "Pulsed electrodeposition of Zinc-Manganese alloys", *Russ. J. Electrochem.* **37**(3): 308-310, 2001.
11. KIMPTON, H.J.; SMITH, C.J.E.; WILCOX, G.D. "Composition and morphologies of electrodeposited Zinc-Nickel-Manganese coatings", *Trans. inst. met. finish.* **80**:116-119 Part 4, 2002.
12. BOZZINI, B.; GRISKONIS, E.; FANIGLIULO, A.; SULCIUS, A.; "Electrodeposition of Zn-Mn alloys in the presence of thiocarbamide" *Surf. Coat. Technol.* **154**(2-3): 294-303, 2002.
13. MÜLLER, C.; SARRET, M.; ANDREU, T. "Electrodeposition of Zn-Mn alloys at low current densities", *J. Electrochem. Soc.* **149**(11): C600-C606, 2002.

14. MULLER, C.; SARRET, M.; ANDREU, T. "ZnMn alloys obtained using pulse, reverse and superimposed current modulations", *Electrochim. Acta* **48**(17): 2397-2404, 2003.
15. MULLER, C.; SARRET, M.; ANDREU, T. "Electrodeposition of ZnMn alloys using pulse plating", *J. Electrochem. Soc.* **150**(11): C772-C776, 2003.
16. BOSHKOV, N.; PETROV, K.; VITKOVA, S.; RAICHEVSKY, G. "Galvanic alloys Zn-Mn - composition of the corrosion products and their protective ability in sulfate containing medium" *Surf. Coat. Technol.* **194** (2-3): 276-282, 2005.
17. BOSHKOV, N. "Galvanic Zn-Mn alloys - electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability", *Surf. Coat. Technol.* **172**(2-3): 217-226, 2003.
18. 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", *Surf. Coat. Tech.* **200**:5995-6001, 2006.
19. BOSHKOV, N.; PETROV, K.; KOVACHEVA, D.; VITKOVA, S.; NEMSKA, S. "Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings", *Electrochim. Acta* **51**(1): 77-84, 2005.
20. GRISKONIS, E.; SULCIUS, A. "Influence of selenates on the electrodeposition of zinc-manganese alloy", *Bull. Electrochem.* **21**(12): 561-570, 2005.
21. PISTOFIDIS, N.; VOURLIAS, G.; KONIDARIS, S.; PAVLIDOU, E.; STERGIOU, A.; STERGIOUDIS, G. . "Microstructure of Zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection", *Mat. Letters* **60**:786-789, 2006.
22. ANANTH, M.V.; PARTHASARADHY, N.V. "Magnetization behaviour of electrodeposited Zn-Mn alloys ", *Mat. Scienc. Eng.* **B40**: 19-23, 1996.
23. SUGIMOTO, Y.; URAKAWA, T.; SAGIYAMA, M. Extended Abstracts of 179th Meeting of the Electrotechnical Society, Washington DC, Abstract No. 550, 5-10 May, 1991, p. 821
24. GABE, D.R.; WILCOX, G.D.; JAMANI, A.; PEARSON, B.R "Zinc-manganese alloy electrodeposition", *Met. Finish.* **91**(8): 34-36, 1993.
25. SYLLA, D.; CREUS, J.; SAVALL, C.; ROGGY, O.; GADOULEAU, M.; REFAIT, P. "Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride solutions", *Thin Solid Films* **424**(2): 171-178, 2003.

26. SYLLA, D.; SAVALL, C.; GADOULEAU, M.; REBERE, C.; CREUS, J.; REFAIT, P. "Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel using an alkaline pyrophosphate-based electrolytic bath", *J. Appl. Electrochem.* **35**: 1133-1139, 2005.
27. SAVALL, C.; REBERE, C.; SYLLA, D.; GADOULEAU, M.; REFAIT, P.H.; CREUS, J. "Morphological and structural characterization of electrodeposited Zn-Mn alloys from acidic chloride bath", *Mat. Scienc. Eng.* **A430**: 165-171, 2006.
28. CHEN, P.Y.; HUSSEY, C.L. "The electrodeposition of Mn and Zn-Mn alloys from the room-temperature tri-1-butylmethylammonium bis((trifluoromethane)sulfonyl)imide ionic liquid", *Electrochim. Acta* **52**: 1857-1864, 2007.
29. GALVANI, F.; CARLOS, I. A. "The effect of the additive glycerol on zinc electrodeposition in Steel", *Met. Finish.* **95**(2): 70-72, 1997.
30. CARLOS, I. A. ; CALDAS, C. A. S.; BARBOSA, L. L.; PEREIRA, M. S. "Study of the influence of sorbitol on zinc film deposition and dissolution process and morphological characterization of the deposit obtained from alkaline bath", *J. Appl. Electrochem.* **36**: 727-732, 2006.
31. OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A., "Voltammetric and morphological characterization of zinc electrodeposition from acid electrolytes containing boric-polyalcohol complexes", *J. Appl. Electrochem.* **38**: 1203-1210 (2008).
32. CARLOS, I. A.; ALMEIDA, M. R. H.; R. M. Carlos; NETO, B. S. L.; BARBOSA, L. L.; CALDAS, C. A. S.; PALLONE, E. M. J. A. "Voltammetric and morphological characterisation of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte", *J. Appl. Electrochem.* **32**: 763-773, 2002.
33. CARLOS, I. A.; BARBOSA, L. L.; YONASHIRO, M.; R. M. Carlos; OLIVEIRA, G. M.; ALMEIDA, M. R. H. "Study and development of an alkaline bath for Copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film", *Surf. Coat. Tech.* **192**: 145-153, 2005.
34. ALMEIDA, M. R. H. "Caracterização De Um Banho Não Cianetado Para Deposição De Cobre" - Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Dissertação de Mestrado.
35. BARBOSA, L. L. "Estudo De Um Banho Alcalino Para Deposição De Cobre Tendo Sorbitol Como Agente Complexante". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado.

36. OLIVEIRA, E. M. "Caracterização Eletroanalítica Do Efeito Do Sorbitol No Banho De Watts Para Deposição De Níquel E Caracterização Morfológica Do Filme De Níquel", São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado.
37. CARLOS, I. A.; OLIVEIRA, E. M.; FINAZZI, G. "Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology", *Surf. Coat. Tech.* **200**: 5978-5985, 2006.
38. CARLOS, I. A.; SIQUEIRA, J. L. P.; FINAZZI, G. A.; ALMEIDA, M. R. H. "Voltammetric study of Lead electrodeposition in the presence of sorbitol and morphological characterization", *J. Power Sources* **117**: 1791, 2003.
39. CARLOS, I. A.; MALAQUIAS, M. A.; OIZUMI, M. M.; MATSUO, T. T. "Study of the influence of glycerol on the cathodic process of Lead electrodeposition and on its morphology", *J. Power Sources* **92**: 56-64, 2001.
40. SIQUEIRA, J. L. P. "Estudo Da Influência Do Sorbitol No Processo De Deposição Do Pb: Caracterização Eletroanalítica E Espectrofotométrica Do Banho De Deposição E Morfológica Dos Filmes De Pb", São Carlos/SP, Programa de Pós-Graduação em Química -UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado.
41. CARLOS, I. A.; PALLONE, E. M. J. A.; OLIVEIRA, G. M.; BROGGI, R. L. "Study of an alkaline bath for tin deposition in the presence of sorbitol and physical and morphological characterization of Tin film", *J. Appl. Electrochem.* **36**: 403-409, 2006.
42. CARLOS, I.A. "Eletroanalítica de Superfícies Sólidas: O Caso Dos Eletrodepósitos Da Liga De Cu/Zn". São Carlos - USP, 2001. Tese de Doutorado.
43. ALMEIDA, M. R. H. "Estudo da Eletrodeposição De Cu-Zn A Partir De Um Banho Não Cianetado: Caracterização Eletroanalítica, Espectrofotométrica, Física E Morfológica". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Tese de doutorado.
44. CARLOS, I. A.; ALMEIDA, M. R. H. "Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of Copper-Zinc films from a non-cyanide bath", *J. Electroan. Chem* **562**: 153-159, 2004.
45. CARLOS, I. A.; WATANABE, R.; CALDAS, C. A. S.; PALLONE, E. M. J. A. "Estudo da estabilidade de um banho alcalino para deposição da liga de Cu/Sn", In: EBRATS/2000, São Paulo/SP. X Encontro e Exposição Brasileira De Tratamento De Superfícies. São Paulo : Microservice, 2000.

46. CARLOS, I. A. "Effect of tartrate on the morphological characteristics of the Copper-Tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath. *J. Appl. Electrochem.* **30**: 987-994, 2000.
47. CARLOS, I. A.; CALDAS, C. A. S.; PALLONE, E. M. A. L.; BIDOIA, E. D. "Effect of content of tartrate on aging and deposition condition of the Copper-Tin electrodeposits from a non cyanide acid bath. *Surf. Coat. Tech.* **157**: 14-18, 2002.
48. CARLOS, I. A.; FINAZZI, G. "Development of a sorbitol alkaline Cu-Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu-Sn films", *Surf. Coat. Tech.* **187**: 377-387, 2004.
49. CARLOS, I. A.; BRITO, G. A. O.; BARBOSA, L. L.; LOPES, M. C. "Fe/Zn Film Stripping Voltammetry: Theoretical and Experimental Study". *Electrochem. Acta*, **50**(24): 4710-4714, 2005.
50. BARBOSA, L. L.; CARLOS, I. A. "Development of a novel alkaline zinc-iron plating bath containing sorbitol and the chemical, physical and morphological characterization of the Zn-Fe films", *Surf. Coat. Tech.* **201**: 1695-1703, 2006.
51. OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A.; "Study of effect of mannitol on the ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition and structural of the deposit." *J. Appl. Electrochem.* (aceito para publicação), 2008.
52. OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A.; "Development and study of ZnNi of acid plating baths content sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits." *J. Appl. Electrochem.* (aceito para publicação), 2008.
53. PLETCHER, D. *Industrial Electroplating*. New York, Chapman & Hall, 1982.
54. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods – Fundamentals and applications*. New York, John Wiley & Sons, 1980.
55. ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 5ª Ed., Oxford University Press, 1994.
56. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7ª ed., Orlando, Saunders College Publishing, 1996.
57. DINI, J. W. *Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates*. Noyes Publications, New Jersey, USA, 1992.
58. <http://pt.wikipedia.org/wiki/sorbitol>, acessado em 01/09/2008.
59. http://www.atanor.com.ar/por/negocios_domesticos/quimicos/productos/sorbitol.php, acessado em 01/09/2008.
60. Vogel, A.I.; "Vogel's textbook of quantitative chemical analysis, 5th edn, New York, John Wiley & Sons, 1989.

61. PARTHASARADHY, N.V. *Practical Electroplating*. New Jersey, Prentice Hall, 1989.
62. VOGEL, A. I.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª ed. Rio de Janeiro, Guanabara dois, 1981.
63. KESTENBACH, H.J. & BOTTA FILHO, W. J.; *Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura*, 1ª Ed., São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1989.
64. GOLDSTEIN, H. J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMING Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C. & LIFSHIN, E.; *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2nd Edn., New York, Plenum Press, 1992.
65. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS (2000) International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File-PDF-2. Database Sets 1–49. Pennsylvania, ICDD (CD-ROM).