

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

**“ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO GLICEROL NO PROCESSO DE
DEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Mn E NOS DEPÓSITOS DE Zn-Mn”**

Eliene Leandro de Araújo*

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

Orientadora: Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos

*Bolsista FAPESP (2009/01665-0)

SÃO CARLOS-SP

2011

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

A663ei

Araújo, Eliene Leandro de.

Estudo da influência do glicerol no processo de deposição de ligas Zn-Mn e nos depósitos de Zn-Mn / Eliene Leandro de Araújo. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
116 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas de zinco-mangânes. 3. Voltametria cíclica. 4. Aditivos. 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 Acadêmico


*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata **Eliene Leandro de Araújo**, realizada em 18 de fevereiro de 2011:*



Prof. Dra. Ivani Aparecida Carlos



Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria



Prof. Dr. Wagner Luiz Polito

“Existe algo, que se chama sonho, e aí está apenas um processo incubatório. Destacar-se-á aquele que, partindo de um sonho, estabelece uma meta, vira noites sem dormir, trabalha aos fins de semana se preciso, vence os espinhos talvez não com total presunção, mas com superação e aprendizagem. E, ao desprender-se da presunção, compartilha seu conhecimento com o mundo, sem medo de que alguém possa tomar o seu lugar”.

Rafael Marin

Ao meu pai, José Evangelista (in memoriam):

Pelo amor incondicional...

Pelo carinho dedicado...

Pelo sacrifício em prol de minha educação...

Pelos conselhos...

Pelo alicerce, grande alavanca de minha vida...

Por acreditar em meus sonhos...

Por me incentivar a não desistir nunca...

Pelo caráter e honestidade repassados em toda minha formação de ser humano...

Todo amor que houver nesta e em outra vida.

AGRADECIMENTOS

- À profa. Dra. Ivani A. Carlos pela confiança, paciência, acessibilidade e apoio científico durante a execução deste trabalho.
- Aos colegas do grupo de Eletroquímica e Polímeros. Em especial ao Ed pela disposição e apoio durante a realização deste trabalho como também à Luciana, Elton e ao Marquinhos pelos agradáveis momentos proporcionados.
- Aos órgãos de fomento, em especial, à FAPESP pela bolsa concedida.
- Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa): Victor e Diego pelos serviços prestados nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise.
- Ao Técnico Augusto, pelos serviços prestados nas análises de Difração de Raios-X.
- Ao Ademir pelos serviços prestados na Oficina de Vidrarias.
- Ao Edilson, pelos serviços prestados na Oficina Mecânica.
- Ao Curso de Pós-Graduação em Química da UFSCar pelo dedicado trabalho docente e de Secretaria: Ariane, Luciana e Cristina, sempre cordiais e competentes na ajuda.
- Aos Profs. da Pós-Graduação : Joaquim, Fatibello e Edenir pelo repasse de conhecimento nas disciplinas ministradas e ao Prof. Pedro Fadini que num momento de enfermidade teve a gentileza em disponibilizar-se em me levar ao hospital como também pela grande educação e respeito demonstrado por mim.
- À banca pelas valiosas sugestões que aprimoraram ainda mais este trabalho.
- À Arlete, sempre muito amiga, que me deu muita força espiritual. Além

do repasse de conhecimento.

- Aos amigos: Ana Cristina (minha vizinha, conterrânea e segunda mãe), Marsele Isidoro, Quésia, Edjane Rocha, Regina, Messias, Karen, Odilon, Edvan, Francisco, Ulisses, Antonio (RN), Antonio (CE), Adriano, Lucia Elena, Gy, Sara, Dany, Nara e Jairo Borges, pelo apoio repassado tanto nas horas boas quanto nos momentos de adversidades como também pelo entretenimento proporcionado.
- Às meninas da USP de Piracicaba: Alessandra Félix (Alê), Tuanne e Andréia sempre muito amáveis comigo e sempre que estão em São Carlos me procuram para dar uma palavra amiga.
- Às amigas da Química da Universidade Federal: Tamara, Yara e Luziane que são pessoas maravilhosas que Deus tratou de colocá-las no meu caminho e que me cativam muito.
- Aos amigos do Piauí e Maranhão: Adriano, José Wilson, Orlando e Sabrina por terem me acolhido no início de minha jornada em São Carlos, pela paciência, humildade, incentivo e pela grande generosidade demonstrada.
- Aos amigos de minha cidadezinha do Maranhão: Sandra Gleice (Sandrinha), Zaine, Eulina, Orlando, Fabilma, Rosângela (Tintinha) e Rosileide (Titá).
- Aos meus ex-vizinhos de Teresina: Francelina e seu Zé que sempre foram como verdadeiros pais para mim e sempre depositaram muita confiança e à Ivonilde Silveira (Maluca Beleza), Ravênia Muara e Tetê pelo suporte num momento essencial de minha vida e por alguns “puxões de orelha” também.
- À D. Francisca que alugava sua casa para mim em Teresina-PI e que sempre foi uma pessoa muito boa para comigo.

- Ao Valter Belo pela proteção, carinho e apoio no meu período de graduação ao qual serei sempre grata.
- À Soraya e esposo, Jô e esposo e aos piauienses: Bartolomeu e D. Domingas, pessoas que encontrei aqui em São Carlos que foram bastante hospitaleiras e que, mesmo sem me conhecer direito, abriram as portas de sua casa para mim (gesto raro nos dias de hoje), confiaram na minha índole e me ajudam muito.
- Aos amigos da graduação: Stterlânia Vieira, Juliana (Jujuba), Ana Clara, Lidiane, Nayla, Fernanda, Adriana, Reginaldo, Gina, Najara, Karla, Jessé, Methuzael, Kléber, alguns não tão próximos, mas que demonstram muito carinho por mim. Às amigas do Curso de Veterinária: Jack e Fabiana cuja amizade é cultivada até hoje.
- Aos meus Profs. do Ensino Médio, em especial, D. Noronha, Valter, Denê e David sempre muito amigos e amáveis para comigo. Ao prof. Vagner que sempre me visita quando chego à minha cidade e confia muito no meu potencial. Ao Prof. Márcio Roney (Flêpa) por ter desempenhado um papel muito importante e maravilhoso em minha vida: Fez eu me apaixonar pela Química.
- Aos meus Profs. da graduação: Nougá Cardoso Batista, Cícero O. C. Neto, José Roberto de O. Torres, Tecla Dias Torres, Francílio, André Luís, Vicente Galber, Beneilde Cabral, Rita Rossi (atualmente UNICAMP), Rita de Cássia, Pedro Bispo, somado a tantos da UESPI, por terem me incentivado a vir fazer o mestrado e pela confiança na minha capacidade e serem um dos responsáveis por estar aqui realizando um grande sonho.
- Aos que me criticaram aos que me magoaram ou o fiz magoar, mas que de certa forma serviu como amadurecimento para minha evolução como pessoa e até mesmo como profissional. Afinal, aprendemos muito com os

erros e com o sofrimento também.

- Aos que direta ou indiretamente me encorajaram para que eu nunca desistisse de lutar.
- À minha família, em especial, ao meu pai que me deu uma força muito grande para vir a São Carlos. À minha mãe pelo amor dedicado, pela mulher decente, honesta e guerreira que mesmo sem ter tido acesso à educação, pela infância muito pobre que teve, educou e formou seus três filhos. Aos meus manos queridos, em especial, à Eliane, Adriano e Ilma como também ao meu cunhado Robson que ficaram sempre na torcida.
- A Deus que me proporcionou o fôlego da vida e me deu forças para superar as dificuldades. Pela grande benevolência comigo, por ter me dado o privilégio de ter me formado e de estar cursando uma Pós-Graduação, privilégio este ainda um pouco distante da realidade de muitos brasileiros... Pela sua misericórdia, onipotência e onipresença na minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xxiv
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Zn-Mn	4
1.1. Revisão Bibliográfica	4
1.2. Estabilidade dos banhos de deposição de Zn-Mn	17
CAPÍTULO 2: CONCEITOS FUNDAMENTAIS	20
2.1. Fundamentos da Eletrodeposição	20
2.2. Mecanismos da Deposição Eletroquímica	21
2.3. Mecanismos de Transporte de Massa	23
2.3.1. Difusão	23
2.3.2. Migração	24
2.3.3. Convecção	24
2.4. Eletrodeposição de Ligas Metálicas	25
2.5. Uso de Aditivos em Eletrodeposição	26
2.6. O Poliálcool Glicerol	26
2.7. Técnicas Utilizadas	28

2.7.1	Técnicas Eletroanalíticas	28
2.7.1.1.	Técnica Potenciodinâmica ou Voltamétrica	28
2.7.1.2.	Cronoamperometria	29
2.8.	Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Eletrodepósitos	30
2.8.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV	30
2.8.2.	Espectroscopia de Dispersão de Raios-X	32
2.8.3.	Espectroscopia de Difração de Raios-X	33
CAPÍTULO 3: MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS		35
3.1.	Reagentes, Equipamentos e Materiais	35
3.1.1.	Reagentes	35
3.1.2.	Equipamentos	35
3.1.3	Materias	36
3.1.3.1	Célula eletroquímica	36
3.2.	Procedimento Experimental	37
3.2.1	Preparo das soluções de deposição de Zn e Mn	37
3.2.2.	Otimização do Eletrodo de Trabalho	39
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO		41
4.1.	Eletrodeposição de zinco sobre Pt	41
4.2.	Eletrodeposição da Eletrodeposição de Mn sobre Pt	52

4.3. Análise voltamétrica do processo de eletrodeposição de ligas Zn-Mn	59
4.4. Determinação da Relação Carga Anódica/Catódica (Qa/Qc) do Processo de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Ligas Zn-Mn	82
4.5. Determinação da Eficiência de Corrente do Processo de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Ligas Zn-Mn	85
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e de Dispersão de Raios-X	86
4.7. Difração de Raios-X para Análise dos Eletrodepósitos de Zn-Mn	99
CONCLUSÃO	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
APÊNDICE	112
ANEXO	116

RESUMO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO GLICEROL NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Mn E NOS DEPÓSITOS DE Zn-Mn.

Estudou-se a influência do aditivo glicerol no processo de eletrodeposição de Zn-Mn sobre substrato de Pt a partir de banhos ácidos, por meio da voltametria cíclica e nas características dos eletrodepósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Dispersão de Raios-X e Espectroscopia de Difração de Raios-X. Os voltamogramas de deposição de Zn-Mn obtidos com 0-0,63M de glicerol e ácido bórico 0,080 M ou 0,24 M, de modo geral, foram similares (presença de onda catódica c_0 , dois picos catódicos c_1 e c_2 , um pico anódico a_1 e uma região a_2 formada por ondas anódicas). A eficiência do processo de eletrodeposição de Zn-Mn aumentou com a concentração do glicerol e foi menor que 100%. As análises dos eletrodepósitos por MEV mostraram que os obtidos no potencial de deposição de -1,19 V não foram uniformes, sendo formados por cristalitos de diferentes tamanhos. Exceto para o depósito obtido com GLI 0,32M o qual foi mais uniforme e recobriu totalmente o substrato de Pt. A análise dos eletrodepósitos por EDX obtidos neste E_{dep} não indicou codeposição de Mn com Zn para a maioria dos eletrodepósitos enquanto que para alguns não se pode afirmar a presença de Mn. Os obtidos em $E_{dep}=-1,53V$ a partir dos banhos contendo [0,080M - 0,48M] GLI foram dendríticos. Já os obtidos na presença de 0,63M GLI foram refinados mostrando que para esta concentração o glicerol agiu como abrillantador. As análises por DRX indicou que os eletrodepósitos foram formados de Zn, Mn, óxidos e diferentes composições de ligas. O menor tamanho da molécula de glicerol com relação ao complexo bórico-sorbitol não impediu a codeposição de Zn e Mn, não levou a um depósito mais compacto e não alterou significativamente a composição de fases.

ABSTRACT

STUDY OF INFLUENCE OF GLYCEROL IN THE DEPOSITION OF Zn-Mn ALLOYS AND Zn-Mn DEPOSITS.

The influence of glycerol additive on the electrodeposition process of Zn-Mn on Pt substrate from acid baths by means of cyclic voltammetry and the characteristics of the coatings by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) and of X-ray diffraction (XRD) have been studied. The voltammograms for deposition of Zn-Mn obtained with 0 to 0.63 M glycerol and boric acid 0.080 M or 0.24 M, were, in general similar (presence of the cathodic wave c_0 , two cathodic peaks c_1 and c_2 , an anodic peak a_1 and a_2 region formed by an anodic waves). The efficiency of the process of electrodeposition of Zn-Mn increased with the concentration of glycerol and was it lower than 100%. The analyses of the coatings by SEM showed that those obtained in the deposition potential of -1.19 V were not uniform, consisting of crystallites of different sizes. The only exception was for the deposit obtained with GLY 0.32 M which was more uniform and covered all the substrate of Pt. The electrodeposit analysis obtained by EDX did not indicate this E_{dep} codeposition of Mn with Zn for most of the coatings while for some we cannot assure the presence of Mn. Those obtained at $E_{dep} = -1.53$ V from baths containing 0.080 M - 0.48 M GLY were dendritic, while the ones obtained in the presence of 0.63 M GLY were refined showing that this concentration of glycerol acted as a brightener. The XRD analyses showed that the electrodeposits were formed from Zn, Mn, oxides and alloys of different compositions. The smaller size of the glycerol molecule related to boric-sorbitol complex did not prevent the codeposition of Zn and Mn did not lead to a more compact deposit and did not significantly alter the composition of phases.

LISTA DE ABREVIATURAS

- j : Densidade de Corrente
- Q_{dep} : Carga de deposição
- E_{pc1} : Potencial do Pico Catódico 1
- E_{pc2} : Potencial do Pico Catódico 2
- E_{pa} : Potencial do Pico Anódico
- j_{pc} : Densidade de Corrente do Pico
- j_{a1} : Densidade de Corrente do Pico Anódico 1
- E_{pa} : Potencial de Pico Anódico
- q_{a} : Densidade de Carga Anódica
- Q_{a} : Carga anódica
- Q_{c} : Carga catódica
- RDH: Reação de Desprendimento de Hidrogênio
- EE: Eficiência Eletroquímica
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDX: Espectroscopia de Dispersão de Raios-X
- DRX: Espectroscopia de Difração de Raios-X

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Zn-H ₂ O, a 25°C.	18
FIGURA 1.2	Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Mn-H ₂ O, a 25°C.	19
FIGURA 2.1	Principais etapas envolvidas na formação de um ad-átomo.	23
FIGURA 2.2	Estrutura do glicerol.	27
FIGURA 2.3	Sinais de excitação em Voltametria Cíclica.	28
FIGURA 2.4	Representação esquemática dos componentes do MEV.	30
FIGURA 2.5	Detectores de elétrons emitidos pela amostra: a) (1) - Detector de elétrons secundários (SE); (2)- Abertura por onde sai o feixe de elétrons primários; (3) - Detector de elétrons retroespalhados (BSE), projetado na parte posterior do BSE, visualizado com mais detalhes na FIGURA 2.5(b).	32
FIGURA 2.6	Detector de raios-X do EDX.	33
FIGURA 3.1	Célula Tipo Methron com três eletrodos: 1) contra-eletrodo de Pt; 2) eletrodo de trabalho (Pt) e 3) eletrodo de referência (Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl/1,0M) utilizada nos experimentos de eletrodeposição e eletrodissolução.	37

FIGURA 4.1 Curvas voltamétricas do substrato de Pt a partir das soluções contendo ZnSO_4 0,14M com AB 0,080M (—); AB 0,080M + GLI 0,080M (—); AB 0,080M + GLI 0,16M (—); AB 0,080M + GLI 0,24M (—); AB 0,080M + GLI 0,32M (—); AB 0,080M + GLI 0,48M (—); AB 0,080M + GLI 0,63M (—).

FIGURA 4.2 Curvas voltamétricas do substrato de Pt a partir das soluções contendo ZnSO_4 0,14M com: (a) AB 0,0800M + GLI 0,48M (—); AB 0,24M + GLI 0,48M (- - - -), banhos E e G, respectivamente; (b) inserto catódico do banho E-G; (c) AB 0,0800M + GLI 0,63M (—); AB 0,0800M + GLI 0,63M (- - - -); AB 0,24M + GLI 0,63M (- - - -) banhos F e H, respectivamente; (d) inserto catódico do banho F-H.

FIGURA 4.3 Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt das soluções contendo: (a) AB 0,0800M (—); AB 0,080M + GLI 0,080M (—); AB 0,080M + GLI 0,16M (—); AB 0,080M + GLI 0,24M (—); AB 0,080M + GLI 0,32M (—); AB 0,080M + GLI 0,48M (—); AB 0,080M + GLI 0,63M (—). (b) insertos anódico; (c) inserto catódico; (d) AB 0,24M (—); AB 0,24M + GLI 0,48M (—); AB 0,24M + GLI 0,63M (—); (e) inserto anódico; (e) inserto catódico. $v=10\text{mVs}^{-1}$.

FIGURA 4.4 Curvas voltamétricas catódicas do substrato de Pt em soluções contendo AB 0,080M + GLI 0,63M (—) em sobreposição à curva referente à solução: AB 0,080M + ZnSO_4 0,10 M + GLI 0,63M (---). $v=10\text{mVs}^{-1}$.

FIGURA 4.5 Voltamogramas cíclicos da Pt, com potenciais limites em: (a) -0,5V (—); -0,6V (- - -); -0,7V (· · · · ·); -0,8V (- · - · -), -0,9V (- - - - -) e -1,0V (- - - - -) e (b) -1,18V (—); -1,19V (- - -) e -1,20V (· · · · ·) em soluções contendo AB 0,080M + GLI 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M. $v=10 \text{ mV s}^{-1}$. 49

FIGURA 4.6 Voltamogramas cíclicos da Pt, com potenciais limites em -1,18V (—); -1,19V (- - -) em solução contendo AB 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M. $v=10 \text{ mV s}^{-1}$. 50

FIGURA 4.7 Voltamogramas cíclicos da Pt, com potenciais limites em -1,18V (—) e -1,19V (- - -) em soluções contendo AB 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M + GLI 0,63M. $v=10 \text{ mV s}^{-1}$. 51

FIGURA 4.8 Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir de soluções contendo MnSO₄ 0,14M + AB 0,080M (—) e diferentes concentrações de glicerol: AB 0,080M + MnSO₄ 0,14M + 0,080M GLI (—); AB 0,080M + MnSO₄ 0,14M + 0,16M GLI (—); AB 0,080M + MnSO₄ 0,14M + 0,24M GLI (—); AB 0,080M + MnSO₄ 0,14M + 0,32M GLI (—); AB 0,080M + MnSO₄ 0,14M + 0,48M GLI (—); AB 0,080M + MnSO₄ 0,14M + 0,63M GLI (—) (banhos A – F). (b) inserto catódico (1); (c) inserto catódico (2) e (d) anódica. $v= 10 \text{ mV s}^{-1}$. 52

FIGURA 4.9 Curvas voltamétricas do substrato de Pt a partir de soluções contendo: MnSO₄ 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,48 M (**banho E**) em sobreposição ao (**banho G**) contendo: MnSO₄ 0,14M + AB 0,24 M + GLI 0,48M. (b) inserto catódico e (c) inserto anódico. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$. 54

FIGURA 4.10 Curvas voltamétricas do substrato de Pt a partir de soluções contendo: MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,63M (**banho F**) em sobreposição ao (**banho H**) contendo: MnSO_4 0,14M + AB 0,24 M + GLI 0,63M. Fig.4.10 (a) e (b) referentes às curvas completas e catódicas (inserto) e (c) anódica. $v = 10\text{mV/s}$. 54

FIGURA 4.11 Curvas voltamétricas sobre Pt das soluções contendo: AB 0,080M + GLI 0,080M (—); MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,080M (—); MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,32M (—) e MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,63M (—). 56

FIGURA 4.12 Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt em solução contendo sais de AB 0,080M + MnSO_4 0,14M + GLI 0,080M a diferentes potenciais de corte: (a) -0,5V (—); -0,6 (- - - -); -0,7V (.); -0,9V(- - - -); -1,0V (- - - -) e -1,1V(.). (b) processos variando na faixa de 0 a -1,3V(—); 0V a -1,5V(- - - -) e -1,8V (.) varrendo anodicamente até +1,5V. 57

FIGURA 4.13 (a) Curvas voltamétricas para Pt em ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,080M a diferentes composições do aditivo glicerol (GLI): (A) 0,080M (—); (B) 0,16M (—); (C) 0,24M (—); (D) 0,32M (—); (E) 0,48M (—); (F) 0,63M (—). (b) Mesmos voltamogramas na região catódica. $V=10\text{ mV/s}$. $A=0,196\text{ cm}^2$. 60

Curvas voltamétricas sobre Pt das soluções eletrolíticas ZnSO_4 0,10M + MnSO_4 0,14M a diferentes concentrações de aditivos: **(a)** *banho G* : AB 0,24M + GLI 0,48M (—) e *banho H*: AB 0,24M + GLI 0,63M (- - - -). **(b)** *banho E*: AB 0,080M + GLI 0,48M (—) e *banho G*: AB 0,24M + GLI 0,48M (- - - -). **(c)** *Banho F*: AB 0,080M + GLI 0,63M (—) e *banho H*: AB 0,24M + GLI 0,63M (- - - -). $v=10$ mV/s. $A=0,196$ cm².

Curvas voltamétricas de deposição e dissolução a partir da solução AB 0,080M + ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M (- - -) (Banhos A-F) e banhos (G-H) composto de AB 0,24M + ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M (---) obtidos na ausência de glicerol em sobreposição ao banhos A-H (—) contendo glicerol (Tabela 3.1). $v=10$ mV/s.

Voltamogramas de varredura reversa da Pt na solução ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,080 M + GLI 0,080M, realizados nos potenciais: **(a)** -0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V (— · —); -1,0V(— · · ·) e -1,10V (· · · · ·); **(b)** -1,18V(—) e -1,19V (- - -); **(c)** -1,33V(—); -1,53V(- - -) e -1,74V (· · ·) e **(d)** inserto da parte catódica da Fig.4.16c.

Curvas voltamétricas sobre Pt (sistema de convecção) do banho A contendo ZnSO_4 0,10M + MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,080M em frequência de rotação de 5Hz para potenciais de corte (E_c): -0,6V (—) e -1,0V (---).

Voltamogramas de varredura reversa da Pt na solução ZnSO₄ 0,10 M + MnSO₄ 0,14 M + AB 0,080 M + GLI 0,16 M, realizados nos potenciais: **(a)** -0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V (— · —); -1,0V(— · · —) e -1,10V (· · · · ·); **b)** -1,18V(—) e -1,19V (- - -); **(c)** -1,33V(—); -1,53V(- - -) e -1,74V (· · ·) e **d)** inserto da parte catódica da Fig.4.18c. 72

Voltamogramas de varredura reversa da Pt na solução ZnSO₄ 0,10 M + MnSO₄ 0,14 M + AB 0,080 M + GLI 0,24 M, realizados nos potenciais: **(a)** -0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V (— · —); -1,0V(— · · —) e -1,10V (· · · · ·); **b)** -1,18V(—) e -1,19V (- - -); **(c)** -1,33V(—); -1,53V(- - -) e -1,74V (· · ·) e **d)** inserto da parte catódica da Fig.4.19c. 73

Voltamogramas de varredura reversa da Pt na solução ZnSO₄ 0,10 M + MnSO₄ 0,14 M + AB 0,080 M + GLI 0,32 M, realizados nos potenciais: **(a)** -0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V (— · —); -1,0V(— · · —) e -1,10V(· · · · ·). **b)** -1,18V(—) e -1,19V (- - -); **(c)** -1,33V(—); -1,53V(- - -) e -1,74V (· · ·). **d)** inserto da parte catódica da Fig.4.20c. 75

FIGURA 4.21	<p>Voltamogramas de varredura reversa AB 008M + GLI 0,48M, realizados nos potenciais: (a) $-0,50\text{V}$(—); $-0,60\text{V}$(- - -); $-0,70\text{V}$(. . .); $-0,90\text{V}$(- · -); $-1,0\text{V}$(- · · -) e $-1,10\text{V}$(- · · · ·); (b) $-1,18\text{V}$(—) e $-1,19\text{V}$(- - -); (c) $-1,33\text{V}$(—); $-1,53\text{V}$(- - -) e $-1,74\text{V}$(. . .) e (d) inserto da parte catódica da Fig.4.21c.</p>	78
FIGURA 4.22	<p>Voltamogramas de varredura reversa AB 0,080M + GLI 0,63M, realizados nos potenciais: (a) $-0,50\text{V}$(—); $-0,60\text{V}$(- - -); $-0,70\text{V}$(. . .); $-0,90\text{V}$(- · -); $-1,0\text{V}$(- · · -) e $-1,10\text{V}$(- · · · ·); (b) $-1,18\text{V}$(—) e $-1,19\text{V}$(- - -); (c) $-1,33\text{V}$(—); $-1,53\text{V}$(- - -) e $-1,74\text{V}$(. . .) e (d) inserto da parte catódica da Fig.4.22.</p>	79
FIGURA 4.23	<p>Voltamogramas de varredura reversa AB 0,24M + GLI 0,48M, realizados nos potenciais: (a) $-0,50\text{V}$(—); $-0,60\text{V}$(- - -); $-0,70\text{V}$(. . .); $-0,90\text{V}$(- · -); $-1,0\text{V}$(- · · -) e $-1,10\text{V}$(- · · · ·); (b) $-1,18\text{V}$(—) e $-1,19\text{V}$(- - -); (c) $-1,33\text{V}$(—); $-1,53\text{V}$(- - -) e $-1,74\text{V}$(. . .) e (d) inserto da parte catódica da Fig.4.23c.</p>	80
FIGURA 4.24	<p>Voltamogramas de varredura reversa AB 0,24M + GLI 0,63M, realizados nos potenciais: (a) $-0,50\text{V}$(—); $-0,60\text{V}$(- - -); $-0,70\text{V}$(. . .); $-0,90\text{V}$(- · -); $-1,0\text{V}$(- · · -) e $-1,10\text{V}$(- · · · ·); (b) $-1,18\text{V}$(—) e $-1,19\text{V}$(- - -); (c) $-1,33\text{V}$(—); $-1,53\text{V}$(- - -) e $-1,74\text{V}$(. . .) e (d) inserto da parte catódica da Fig.4.24c.</p>	81
FIGURA 4.25	<p>Relação carga anódica/carga catódica (Q_a/Q_c) em função dos banhos (A-H) da Tabela 3.1.</p>	82

FIGURA 4.26	Relação da carga anódica/carga catódica (Q_a/Q_c) obtida a partir dos banhos de deposição (A-H), Fig.4.13a, até o segundo pico de dissolução (a_2).	83
FIGURA 4.27	Eficiência eletroquímica (EE) do processo de eletrodeposição da liga Zn-Mn, obtidas potenciostaticamente em -1,53V, e dissolvidas em banho de dissolução, HNO_3 0,03M em função das concentrações de aditivos: ácido bórico e glicerol.	85
FIGURA 4.28	Micrografias de MEV dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt para $E = -1,19V$, $q_{dep} = 10,20 C cm^{-2}$ a partir dos banhos de deposição da TABELA 3.1. Aumento de 2.000x.	87
FIGURA 4.29	Micrografias de MEV dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt para $E = -1,19V$, $q_{dep} = 10,20 C cm^{-2}$ para as soluções: AB 0,080M + GLI 0,32M. Aumento de 10.000x.	89
FIGURA 4.30	Micrografias de MEV dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt para $E = -1,19V$, $q_{dep} = 10,20 C cm^{-2}$ para as soluções A-H, TABELA 3.1. Aumento de 50x.	91
FIGURA 4.31	Micrografias de MEV dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente a partir dos banhos de deposição para -1,53V, $q_{dep} = 10,20 C cm^{-2}$, a partir de diferentes banhos de deposição A-H (TABELA 3.1). Aumento de 2.000x.	93

FIGURA 4.32 Difractogramas de raios-X dos filmes de Zn-Mn provenientes dos banhos da TABELA 3.1, obtidos pelo método potencioestático ($E=-1,53V$ e $q_d=10,20C\text{ cm}^{-2}$) com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. 100

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1	Concentração (em mol L ⁻¹) dos reagentes nos diferentes banhos de deposição.	38
TABELA 3.2	Concentração (em mol L ⁻¹) dos reagentes utilizados para preparação dos banhos na ausência do aditivo glicerol e presença dos demais reagentes da TABELA 3.1 para os estudos voltamétricos.	38
TABELA 3.3	Concentração (em mol L ⁻¹) dos reagentes utilizados para preparação dos banhos na ausência dos metais Zn e Mn (“branco”) para os estudos voltamétricos em meio ácido na presença dos aditivos ácido bórico e glicerol.	39
TABELA 4.1	Valores dos parâmetros: potencial de picos catódicos e anódico e de densidade de corrente catódica e anódica obtidos da Fig. 4.1.	43
TABELA 4.2	Valores dos parâmetros: potencial de picos catódicos e anódico e de densidade de corrente catódica e anódica obtidos da Figura 4.2.	46
TABELA 4.3	Valores de potenciais de picos anódicos (E _{pa}), catódicos (E _{pc1}) e (E _{pc2}) e densidades de correntes de pico anódico (j _a) e catódico (j _{pc1}) e (j _{pc2}) observados na deposição voltamétrica obtidas a partir de soluções contendo ZnSO ₄ 0,10 M + MnSO ₄ 0,14 M em soluções a diferentes concentrações de glicerol (Tabela 3.1).	61

TABELA 4.4	Valores de potenciais de picos anódicos (E_{pa}), catódicos (E_{pc1}) e (E_{pc2}) e densidades de correntes de pico anódico (j_a) e catódico (j_{pc1}) e (j_{pc2}) observados na deposição voltamétrica obtidas a partir de soluções isentas do aditivo glicerol contendo $ZnSO_4$ 0,10 M + $MnSO_4$ 0,14 M + H_3BO_3 0,080M (Banhos A-D) e (banhos E-F) composto de $ZnSO_4$ 0,10 M + $MnSO_4$ 0,14 M + H_3BO_3 0,24M.	69
TABELA 4.5	Potenciais de cruzamentos (E_c) e potenciais de pico anódico (E_{pa}) para potenciais reversos em -1,18V e -1,19V para as diferentes concentrações de aditivos.	74
TABELA 4.6	Valores de potenciais de entrecruzamentos (E_c), picos anódicos (E_{pa}), catódicos (E_{pc1}) e (E_{pc2}) e densidades de correntes de pico anódico (j_a) e catódico (j_{pc1}) e (j_{pc2}) observados na deposição voltamétrica obtidas a partir de soluções contendo $ZnSO_4$ 0,10 M + $MnSO_4$ 0,14 M em diferentes banhos eletrolíticos (A-E, Tabela 3.1) nas varreduras reversas a potenciais negativos de -1,33V, -1,53V e -1,74V.	76
TABELA 4.7	Porcentagem em massa (%) dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronocamperometricamente sobre Pt ($A=0,196cm^{-2}$) a partir dos banhos de deposição (A-H, TABELA 3.1) para -1,19V, $q_{dep}=10,20 C cm^{-2}$.	91

TABELA 4.8 Porcentagem em massa (%) dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt ($A=0,196\text{cm}^{-2}$) a partir dos banhos de deposição (A-H, TABELA 3.1) para $-1,53\text{V}$, $q_{\text{dep}}=10,20\text{ C cm}^{-2}$. 96

INTRODUÇÃO

É notável a crescente sofisticação das indústrias de galvanização com relação à implementação de processos cada vez mais automatizados. Entretanto, estas ainda persistem em utilizar-se de banhos tóxicos que agredem o meio ambiente quando lançados de maneira inadequada. Portanto, banhos industriais que não sejam de origem tóxica estão cada vez mais sendo investigados por pesquisadores no mundo todo.

Em geral, existem aproximadamente cerca de oitenta metais puros¹ dos quais nós podemos obter cerca de 40.000 ligas metálicas com diferentes propriedades e custos. Uma das principais razões para se desenvolver banhos para deposição de ligas é que estas são capazes de produzir uma melhora no depósito muitas vezes inalcançável por alguns metais puros. Com relação às ligas de zinco, as ligas de Zn-Mn são as menos estudadas, pois a grande diferença de potenciais entre estes dois metais e algumas outras dificuldades encontradas na eletrodeposição deste tipo de liga torna este estudo ainda mais interessante e intrigante.

Segundo Brenner², existem inúmeras dificuldades que propiciem a deposição de muitas ligas, condições estas que envolvem desde o desenvolvimento apropriados de banhos, baixa eficiência de corrente catódica, instabilidade dentre outros, o que justifica o fato de somente uma pequena quantidade de ligas (~110) com parcela de importância comercial ter sido eletrodepositadas.

Recentemente, no laboratório de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Metais Puros e Ligas, estudou-se um banho para eletrodeposição de Zn-Mn, à base do aditivo complexo bórico-sorbitol (obtido da reação entre ácido bórico e sorbitol ($C_6H_{14}O_6$))³. Contudo, na presença deste aditivo, o conteúdo de Mn na liga foi menor que na ausência do complexo bórico-sorbitol. Sendo assim, neste trabalho desenvolveu-se outro banho à base de um poliálcool de cadeia menor,

ou seja, o glicerol ($C_3H_8O_3$), pois acredita-se que este possa influenciar de forma diferenciada a deposição de Zn-Mn em comparação com o complexo bórico-sorbitol uma vez que o glicerol apresenta um menor número de hidroxilas como também pelo possível fenômeno de expulsão do glicerol pela água por meio de fatores entrópicos.

Não obstante, com o surgimento da Química Verde, um dos grandes desafios no estudo analítico dos processos de eletrodeposição é a obtenção de eletrólitos não tóxicos. O que se quer é a obtenção de substitutos ao cianeto, ou outros aditivos tóxicos, por eletrólitos mais seguros como também a viabilidade de processos cada vez mais simples evitando, dessa forma, agressões ao meio ambiente. Portanto, torna-se viável o desenvolvimento e estudo de banhos estáveis e não tóxicos substitutivos aos acima mencionados.

Além do mais, a literatura a respeito de filmes eletrodepositados de Zn-Mn não é tão vasta o que torna este trabalho com relevada importância, pois ampliará os conhecimentos sobre as ligas de Zn, particularmente sobre as ligas de Zn-Mn ainda bem pouco estudadas. Também, não há registros de que este aditivo glicerol tenha sido utilizado na eletrodeposição de ligas Zn-Mn.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e estudar um banho estável de deposição à base de um aditivo não tóxico, o glicerol. Além do mais, procurar compreender os aspectos fundamentais do processo de deposição de ligas metálicas de Zn-Mn sobre substrato de Pt pela caracterização potenciodinâmica, morfológica, química e estrutural no intuito de fazer com que esta(s) liga(s) tenham importante aplicabilidade industrial quanto à proteção de superfícies metálicas contra a corrosão.

Esta dissertação foi dividida em quatro capítulos. O capítulo 1 apresenta uma revisão da Literatura dos banhos para eletrodeposição de Zn-Mn enfatizando as condições de operação dos banhos, as suas propriedades, a porcentagem em massa dos elementos presentes na liga bem como suas fases cristalográficas além de aplicações e outros aspectos teóricos.

O capítulo 2 abrange alguns fundamentos de eletrodeposição buscando compreender alguns conceitos de mecanismos de transporte de massa, de eletrodeposição de ligas bem como avaliar a importância dos benefícios proporcionados aos eletrodepósitos por meio do uso de aditivos. Além do mais, dá-se um enfoque especial ao glicerol no que se refere também à sua aplicação industrial. São citadas também, as técnicas eletroanalíticas empregadas neste trabalho assim como algumas técnicas utilizadas nas caracterizações morfológica, química e estrutural dos eletrodepósitos de Zn-Mn.

No capítulo 3 foram relatados os procedimentos envolvidos nesta pesquisa bem como a descrição de materiais, reagentes, tipo de cela e eletrodos utilizados além de reagentes e a descrição de todas as soluções de trabalho.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa tanto no estudo potenciodinâmico dos metais individuais e da liga como também realizou-se a caracterização destes eletrodepósitos por MEV, EDS E DRX. Vale mencionar que a logística do processo foi também avaliada pela determinação da eficiência eletroquímica dos processos.

Descreveu-se neste trabalho, as principais conclusões obtidas durante o decorrer deste trabalho e, por último, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas.

CAPÍTULO 1

ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Zn-Mn

1.1. Revisão Bibliográfica.

Depósitos de zinco são amplamente utilizados, pois este é o metal líder no mundo da galvanoplastia, quando o assunto é proteção de superfícies metálicas contra a corrosão. Todavia, em anos mais recentes, atenção vem sendo dada às ligas provenientes deste metal, especificamente Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Mn uma vez que estas ligas são termodinamicamente mais nobres e mais duráveis que os depósitos de Zn pura sendo esta última liga, mesmo com conteúdo de Mn entre 0,3%-2,5% massa (m), mais resistente a corrosão, melhor comportamento passivante em meio a cloretos e com ótima deformabilidade plástica⁴⁻⁸.

A dificuldade fundamental na deposição de ligas de Mn está no potencial de redução muito negativo deste metal em soluções aquosas, $-1,18$ V (vs. ENH), o qual é consideravelmente mais negativo que o do zinco, $-0,76$ V (vs. ENH) conforme explicitado abaixo⁹⁻¹⁰:

Potencial-padrão de redução:



A literatura¹⁰ relata que um dos pioneiros no estudo de banhos para a deposição de ligas de Zn-Mn foram Aglaze e Gdzlishvili. Estes relataram todas as condições de operação e a liga que eles obtiveram continha apenas cerca de 1% de Mn. Entretanto, os autores não discutiram acerca do processo de deposição.

Fausto e colaboradores *apud* Brenner¹⁰ estudaram a deposição de ligas Zn-Mn e obtiveram uma liga com até 85% de Mn, mas não consideraram o depósito plenamente satisfatório, pois em testes de exposição ao ar livre, os depósitos de Zn e Mn preparados por difusão térmica apresentaram melhores resultados. Ainda, são relatados que os depósitos de Zn-Mn têm a possibilidade de serem utilizados para proteção sacrificial do aço contra a corrosão, mesma função outrora encontrada para as ligas de Cu-Mn. Além disso, os autores comentam que um banho de deposição preparado apenas à base de sulfato para ligas de Mn com metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co) não foi totalmente satisfatório uma vez que este demonstrou-se instável quanto à acidez como também pelo fato de o conteúdo de Mn obtido no eletrodepósito ter sido baixo (~5% m).

Sagiyama *et al.*¹¹ descreveram que ligas de zinco proporcionam ao aço alta resistência à corrosão, soldagem, ótimas propriedades mecânicas e uma boa facilidade em se aderir à tinta (revertibilidade). Além do mais, destacaram que a liga Zn-Mn vêm se mostrando promissora com relação às propriedades desejadas por fabricantes de automóveis. Desenvolveram também ligas de Zn-Mn para aplicações na indústria automobilística com até 40% de Mn, a partir de banho sulfato-citrato e uma pequena quantidade de tiosulfato de sódio (0,15 g. L⁻¹), visando maximizar a eficiência do processo que chegou a 60%. Os depósitos foram produzidos por eletrogalvanização de linha horizontal e apresentaram a composição desejada e, como consequência boa resistência à corrosão tanto como depósito quanto após pintura. Sugimoto *et al.*¹² formularam um banho para deposição de Zn-Mn, constituído de fluorborato de zinco, fluorborato de manganês e polietilenoglicol (PEG). Este banho possibilitou a aplicação de elevadas j_d , e proporcionou EE de 80%, o que representou uma melhora significativa em relação ao banho sulfato-citrato. O aditivo melhorou a qualidade dos eletrodepósitos inclusive alterando a coloração dos mesmos de cinza-fosco (sem PEG) para cinza

semi-brilhante (com PEG).

A influência do citrato de sódio em diferentes concentrações na eletrodeposição de Zn-Mn a partir de um banho de sulfato-citrato em pH 5,3 a 20^o C foi estudada por Danilov *et al.*¹³ onde foi verificado que a eficiência de corrente diminuiu de 90% para 28% com a elevação da concentração de citrato, e que o teor de Mn na liga aumentou de 10% para 28% com a elevação da concentração de citrato de sódio e do íon Mn²⁺. Observaram também que camadas de Zn-Mn contendo de 20% m. a 50% m. de Mn com espessuras de 10 µm apresentaram elevada resistência à corrosão quando submetidas a testes de corrosão, sendo que os primeiros traços de corrosão da base do metal vieram aparecer depois de 2402 e 2506 h, respectivamente enquanto que, para o Zn puro, a proteção foi de apenas 628h. A resistência à corrosão das ligas Zn-Mn também foi investigada por Jamani *et al. apud* Wilcox e Gabe¹⁴, onde foi verificado que filmes contendo cerca de 50-65% m. de Mn apresentaram elevada resistência à corrosão, quando submetidos a testes de névoa salina. Isto se deve à formação da fase γ -Mn₂O₃ na superfície da liga.

Em artigo mais recente sobre a caracterização das ligas Zn-Mn pode-se citar o de Arista *et al.*⁷ em que é retratado um banho ácido à base de cloretos contendo o aditivo tiocianato de amônio (NH₄SCN), operado em pH = 5, à 25°C, sobre aço AISI 1018. Foi observado que a presença de NH₄SCN na solução induziu a um aumento do teor de Mn na liga de 3% (ausência de aditivo) para 6,2% empregando o aditivo. Além disso, a presença de NH₄SCN propiciou a formação de revestimentos compostos por uma mistura de fases ϵ -Zn-Mn e α -fase Zn-Mn na liga. Estes revestimentos apresentaram-se compactos e lisos e exibiram menor taxa de corrosão em comparação com os revestimentos obtidos na ausência de NH₄SCN, os quais foram compostos de uma mistura de Zn e ligas Zn-Mn com fases ϵ e α .

Recentemente, Ortiz e colaboradores¹⁵ caracterizaram sobre o aço os produtos de corrosão de eletrodepósitos de Zn, Zn-Co e Zn-Mn obtidos a partir de banhos contendo sais de Zn e Mn, ácido bórico, cloreto de potássio, tiocianato de amônio e os aditivos polietilenoglicol e benzilideno acetona. Verificaram que o tempo necessário para os depósitos exibirem corrosão vermelha (associada com a oxidação do aço) diminuiu na seguinte ordem: Zn-Mn (432h) > Zn-Co (429h) > Zn alcalino (298h) > Zn ácido (216h). A análise dos produtos de corrosão revelaram que formou-se o composto $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Também a presença de óxidos de manganês (MnO , $Mn_{0,98}O_2$, Mn_5O_8) na liga Zn-Mn fez com que o depósito de Zn-Mn fosse mais compacto com camadas passivas mais estáveis e com menor taxa de dissolução.

Atualmente Rubin *et al.*³ investigaram eletrodeposição de Zn-Mn sobre platina a partir de banhos ácidos (pH=3,60) na ausência e presença de H_3BO_3 (AB) ou complexo bórico-sorbitol (CBS), ambos em concentração 0,080M ou 0,24M. Verificaram que as características voltamétricas da deposição de Zn-Mn foram similares tanto na ausência como na presença do complexo bórico-sorbitol (CBS). Verificaram que o aumento da concentração de CBS no banho levou a uma diminuição da densidade de corrente, assim como para deposição de zinco. Os eletrodepósitos obtidos não foram dendríticos na presença de sorbitol já na ausência, este foi composto de sanduíches de cristalitos dendríticos irregulares. A análise morfológica dos filmes provenientes de banhos contendo maior concentração do CBS 0,24M e menor concentração de ácido bórico (0,080M) mostrou que os compostos formados eram na forma de placas arredondadas coalescidas bem mais compactas e cristalitos irregulares, respectivamente. Além do mais, o EDX indicou que a codeposição de Zn e Mn ocorre em $\sim -1,50$ V e também que para os filmes obtidos em $\sim -1,60$ V, o conteúdo de Mn diminui à medida que a concentração do aditivo aumenta, sendo que para 0,24M de CBS não foi detectado

Mn.

Substratos de aço, com baixo teor de carbono, galvanizados em Zn fundido contendo 1% m. de Mn foram investigados por Pistofidis et al.¹⁶. A composição e morfologia dos filmes assim obtidos foram analisadas por EDX e MEV, respectivamente e verificaram que embora a concentração de Mn no revestimento tenha sido baixa (abaixo da sensibilidade do EDX), ilhas de cristalitos ricas em Mn foram depositadas na superfície lateral. Os autores afirmaram que essas ilhas de Mn foram benéficas no desempenho de resistência à corrosão, pois atuou como anodo de sacrifício protegendo o Zn.

Srinivasan *et al.*¹⁷ estudaram a permeação de hidrogênio na liga Zn-Mn obtida a partir de banho sulfato-citrato (pH 5,5) em j_d de 1 a 8 mA cm⁻² à temperatura ambiente. Foi concluído que a porosidade do depósito aumenta na seguinte ordem: Zn-Mn (14,3% m.), Zn-Mn (24% m.), Zn-Mn (24,8% m.) e Zn-Mn (37,5% m.), confirmando os resultados de corrosão que indicaram que depósitos de Zn-Mn com baixo teor de Mn mostraram melhor desempenho que depósitos de Zn. Os autores relatam também que filmes de Mn podem tornar-se manchados por uma película marrom imediatamente após a deposição, o que daria uma péssima aparência não podendo ser esta utilizada quando esta aparência for necessária. Contudo, estes podem ser melhorados se codepositados com outros metais como Fe, Ni, Cr, Zn, Cu, Co, etc.

Bozzini *et al.*¹⁸ estudaram a eletrodeposição de Zn-Mn sobre aço a partir de um banho de sulfato-citrato por meio das técnicas galvanostática e potenciodinâmica. Os resultados morfológicos e cristalográficos mostraram que o eletrodepósito foi formado de Mn-laminar e Mn-globular e também pela monofase ϵ (no intervalo de alto conteúdo de Mn) ou foram polifásicos (contendo pouco Mn), respectivamente. Em outro trabalho, Bozzini *et al.*^{19,20} estudaram a influência de aditivos como o ácido selenoso e selenato de amônio no processo de deposição de

Zn-Mn a partir de um banho de sulfato-citrato, pH 5,3 à 30°C e sem agitação. Estes aditivos aumentaram a EC para j_d intermediárias e elevadas, também possibilitaram a deposição de ligas ricas em Zn em baixas j_d . A caracterização das ligas mostrou que muitos depósitos foram compactos, com diferentes morfologias e, com várias fases dependendo da j_d .

Danilov *et al.*²¹ obtiveram filmes de Zn-Mn de alta qualidade contendo 50% m. de Mn a partir de uma solução de sulfato-citrato (pH 5,3) e utilizando eletrólise pulsada. Verificaram que o potencial de deposição (E_{dep}) deslocou-se para valores mais negativos com o tempo devido à formação de um filme bloqueador na superfície do substrato que foi composto de citrato-hidróxido de zinco. A formação deste filme foi benéfica, pois atingiu-se o potencial para codeposição de Zn e Mn. Os autores verificaram que a aplicação de corrente pulsada superimposta em corrente direta aumenta o conteúdo de Mn e a qualidade do filme não se altera.

Diaz-Ballote *et al.*²² produziram um revestimento de Zn-Mn 0,5% sob condições controladas com o intuito de investigar o nível de proteção contra a corrosão oferecido pela adição de Mn ao zinco. Medidas de polarização em solução de cloreto de sódio e difração de Raios-X foram empregadas para investigar o comportamento de corrosão da liga. Os autores observaram que os depósitos de Zn-Mn formavam uma camada de óxido de Mn que, provavelmente, afetava a atividade catalítica para a redução catódica do oxigênio.

Bozzini *et al.*²³ analisaram também a influência da adição de tiocarbamida sobre o processo de eletrodeposição da liga Zn-Mn a partir de um banho de sulfato-citrato. Verificaram que o uso da tiocarbamida mudou consideravelmente o processo de eletrodeposição proporcionando altos conteúdos de Mn nos depósitos (70%-80% m.) em relação ao banho sem aditivo e diminuiu ligeiramente a eficiência de corrente. A composição da liga foi determinada por Espectrometria de

Absorção Atômica (EAA), Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) e Espectroscopia do Fotoelétron de Raios-X (XPS) sendo que a estrutura cristalina dos filmes foi determinada por Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX) e foi verificado que os depósitos com alto conteúdo de Mn eram compostos de fase nanocristalina globular do tipo épsilon (ϵ) o qual melhora consideravelmente as propriedades mecânicas. Também verificaram que a exposição dos filmes ao ar leva a formação de óxidos de Zn e de Mn. Além do mais, não detectaram incorporação de S ou C nos depósitos por XPS nem presença de bolhas de hidrogênio e rachaduras.

Bozzini e colaboradores⁸ citaram em um de seus artigos que ligas de Zn-Mn com 20-30% m. de Mn mostraram uma acentuada resistência à corrosão, mas uma estrutura cristalográfica que está ligada a uma baixa plasticidade. Citaram ainda que banhos contendo citrato de sódio como agente complexante originaram problemas de precipitação de Mn(III)-citrato o que torna difícil a manutenção e eliminação destes precipitados nos processos industriais. Além do mais destaca que banhos a partir de sais simples aumentam a eficiência catódica. Conforme estes autores, as ligas de Zn-Mn com baixo conteúdo de Mn (0,3-2,5% m.) por si já apresentam boas propriedades mecânicas (especialmente plásticas) e bom comportamento contra a corrosão.

Segundo estes autores, a aplicação da liga Zn-Mn com conteúdo de Mn (0,3-2,5% m.) tem uma melhoria mais notória do que com 20-30% m. em processos de eletrodeposição para aplicações automotivas (revestimento de cabos de aço e chapas). Para eles, a aderência entre o cabo e a mistura polimérica, no sistema Zn-Mn é assegurada pelo conteúdo da superfície de Zn na superfície devido à:

- Sulfidação eficiente de Zn através da conversão de ZnO para ZnS;

- Não-sulfidação do Mn, devido à presença de Mn_2O_3 .

Os autores também destacam que ligas com 20-30% m. apresentam um fenômeno de dissolução seletiva de Zn no ambiente alcalino típico para a mistura de polímeros, deixando a superfície da liga enriquecida em Mn_2O_3 , que não está disponível para a formação da camada de adesão.

Muller *et al.*²⁴ estudaram a eletrodeposição de ligas Zn-Mn em baixas j_d de modo a obter um desenho de processo adequado para a indústria automobilística. Experimentos com cela de Hull foram usados para selecionar o banho de deposição contendo complexos Zn (II)/ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA) e Mn(II)/citrato ou malato. Verificaram que a codeposição de Zn e Mn foi atingida a baixas j_d com baixas eficiências. Os revestimentos obtidos foram compactos e as morfologias apresentadas por estes eram bastante diferenciadas para os diferentes agentes complexantes para o Mn (II) como também da composição das fases, onde foram identificadas diversas fases obtidas em diferentes condições experimentais (j_d).

Em outro trabalho²⁵, as técnicas de pulso, pulso reverso e pulso diferencial foram utilizadas para investigar o processo de eletrodeposição de Zn-Mn sobre substrato de Fe a partir de sulfato de manganês, complexo Zn (II) /EDTA e citrato de sódio em pH=5,8. No mesmo intervalo de j_d , os conteúdos de Mn foram similares ou mais altos independentes das técnicas utilizadas em relação aos obtidos por corrente direta (DC), entretanto, as eficiências de corrente (EC) foram muito mais baixas. Com relação à composição e espessura, todos os métodos de pulso uniformizaram a composição das ligas e melhoraram a espessura, sendo que a de pulso reverso foi a técnica que melhor otimizou esses parâmetros. Todavia, a EC foi muito baixa tornando o processo não econômico industrialmente. Ligas compactas e uniformes foram obtidas com as técnicas de pulso e super-pulso, sendo

que nesta última, a E_c foi ligeiramente superior à primeira com estruturas mais simples do que as observadas por DC e ligas monofásicas puderam ser obtidas em um curto intervalo de condições.

Muller e colaboradores²⁶ analisaram a influência dos parâmetros de pulso (densidade de corrente, ciclo e frequência de pulso) sobre as propriedades desta liga bem como EC. Verificaram que algumas propriedades dos filmes, em especial, sua morfologia e estrutura foram melhoradas quando se selecionou esses parâmetros corretamente. Além do mais, altas j_d , proporcionaram uma mistura de fases possibilitando ao Mn puro se dissolver permitindo com que ligas monofásicas com alto teor de manganês fossem obtidas. Sylla *et al.*²⁷ estudaram ligas de Zn-Mn sobre o aço por eletrodeposição potencioestática à partir de cloretos de Zn e Mn em uma matriz de KCl e ácido bórico (pH=4,9). Usou-se voltametria cíclica em uma célula de três eletrodos no intuito de se determinar os processos redox de interesse. Investigaram-se os filmes por MEV, EDS e DRX. Os seguintes parâmetros: potencial de deposição (E_d) e agitação foram utilizados. No $E_d = -1,65$ V (vs. ECS), sem agitação apenas uma única fase pôde ser vista nos depósitos que continham ~ 13 at.% de Mn. Para E_d menos negativos ou com agitação do eletrólito houve diminuição na porcentagem de Mn nos filmes. Quando a % de Mn em átomos era de 10,3 at. % o filme foi composto de fases Zn-Mn do tipo hexagonal compacta e monoclinico. No filme contendo 3,4 at. % de Mn o filme foi constituído por Zn e pelas fases citadas anteriormente. Todos os filmes apresentaram morfologia tipo couve-flor e foram compactos e homogêneos, exceto os com conteúdos de Mn > 11 at.% em que se firmaram depósitos do tipo colunar. Em outro estudo²⁸, eles realizaram a eletrodeposição desta liga sobre aço em banho ácido à base de cloreto e outro alcalino à base de pirofosfato (pH=9,5; tendo citrato como aditivo) onde eles verificaram que a redução do Mn era fortemente inibida pela RDH e que ligas Zn-Mn contendo 25at.% Mn foram obtidas a partir do banho alcalino, enquanto as

obtidas a partir de banhos ácidos ~12at.% Mn sendo obtidas sob baixas eficiências de corrente. Empregou-se aditivos comerciais no intuito de favorecer a incorporação do Mn, limitar a RDH e prevenir o crescimento de dendritos. Em cada caso, o aditivo melhorou a aparência visual do depósito e os tornou mais aderentes e compactos e modificou a morfologia que sem aditivo era do tipo couve-flor passando a ser piramidal na presença do aditivo.

Boshkov²⁹ determinou por DRX a composição dos produtos de corrosão de depósitos cromados e não cromados de Zn, Zn-Mn (6% m.) e Zn-Mn (11% m.) em solução 1N de Na₂SO₄ (pH=6) na ausência de O₂. Estes depósitos foram obtidos a partir do banho à base de (NH₄)₂SO₄ tendo suas superfícies analisadas morfológicamente por MEV. Os compostos registrados tanto para o Zn quanto para as ligas de Zn-Mn foram: Zn₄(OH)₆SO₄.nH₂O, onde n varia de 0-5 e Zn₇(OH)₁₂SO₄.4H₂O, conhecidos como zinco-hidróxi-sulfatos (ZHS) hidratados com baixo produto de solubilidade. Usando curvas de polarização potenciodinâmica e também medidas de resistência de polarização e estabeleceu-se que os ZHS protegem os depósitos galvânicos sobre aço contra a corrosão. Também, determinou a composição dos produtos de corrosão destas ligas em solução desaerada de NaCl (5%) que foram comparados com os resultados obtidos para o zinco puro³⁰. Os estudos revelaram a formação de produtos como o Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O (ZHC) que aumentam a resistência à corrosão devido ao seu baixo produto de solubilidade. Os autores propõem que a alta resistência à corrosão dessa liga seja provavelmente devido à dupla ação de proteção do Mn e por um lado, ele se dissolve primeiramente como elemento mais negativo, o que faz com que o zinco seja protegido e por outro lado, assegura a formação de produtos de corrosão com baixo produto de solubilidade tal como ZHC no depósito galvânico.

Em outro trabalho ³¹, analisou-se a resistência a corrosão e a capacidade de proteção dos eletrodepósitos de sistemas galvânicos cromados e não-cromados de

Zn, Mn e ligas Zn-Mn com Mn (6% m. e 11% m.) em banho à base de sulfato de amônio e sulfatos de zinco e manganês em um meio aerado em solução 1N de Na_2SO_4 (pH=6). Verificou-se que o produto de corrosão ZHS também aparece após o tratamento aumentando a capacidade de proteção do sistema formando uma barreira impermeável. Além disso, a liga Zn-Mn com 11% m foi a que apresentou melhor capacidade de proteção em virtude do composto intermetálico MnZn_7 estar presente na liga. Este composto torna o sistema mais estável comparado aos outros investigados. Esta estrutura e a morfologia do depósito garantem uma distribuição uniforme dos produtos de corrosão. Os autores verificaram também que a cromatização do filme levou a uma melhor proteção à corrosão.

Continuando suas pesquisas³² determinaram 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 soluções desaeradas contendo cloreto de sódio e sulfato de sódio. Concluíram que os produtos de corrosão ZHC (em NaCl) e ZHS (em Na_2SO_4) aumentaram a proteção à corrosão do substrato de Fe, quando comparado com os filmes de Zn puro.

Griskonis e Sulcius³³ estudaram a influência dos aditivos selenato de sódio (Na_2SeO_4) e selenato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ sobre a deposição da liga Zn-Mn sobre aço onde foi verificado que a adição destes aumenta a polarização catódica para pequenas e médias j_d e também diminui a corrente difusional limite para descarga de íons Zn^{2+} . Também verificaram que o aumento da concentração de 0,5 a $2,0 \text{ g.dm}^{-3}$ deste primeiro aditivo não exerce nenhuma influência sobre a polarização catódica. Todavia, para o segundo aditivo $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$, a fração em massa de ômega-Mn diminui no eletrodepósito drasticamente e que para eletrólise a longos tempos os filmes resultantes são espessos e com menor fração em massa de Se. Filmes obtidos a partir de soluções contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ apresentaram cristalitos globulares formados com aglomerados do tipo couve-flor sendo que as

dimensões diminuía com o aumento da j_d . Enquanto que os obtidos a partir de Na_2SeO_4 mudam de cristalitos passando de placas menos compactas e em forma de flocos ($j_d = 50 \text{Acm}^{-2}$) para mais compactas e com cristalitos globulares regulares ($j_d = 100 \text{Acm}^{-2}$), dependendo da j_d e tempo de deposição (t_d). Poros devido à REH foram observados com o t_d . Em outro artigo³⁴, estes autores investigaram o efeito do acréscimo de sulfato de alumínio a um banho sulfato-citrato na eletrodeposição, na polarização do catodo, na composição, morfologia, estrutura e eficiência de corrente dos revestimentos da liga Zn-Mn. Revestimentos de boa qualidade foram obtidos.

A influência da tiouréia e mistura dos aditivos selenato de amônio e tiouréia na eletrodeposição de ligas Zn-Mn a partir de banho à base de sulfato-citrato sob substrato de aço foi estudada por Sulcius e colaboradores³⁵. Investigações das composições de Zn e Mn na liga Zn-Mn foram feitas por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICPOES). A morfologia e estrutura cristalina dos revestimentos foram estudadas por MEV e DRX. Duas fases metaestáveis (épsilon e beta) foram detectadas nos revestimentos eletrodepositados. Além disso, a mistura destes aditivos promoveu uma diminuição no teor de Mn na liga e no que se refere às propriedades mecânicas também estudadas neste trabalho, uma menor tensão de tração foi proporcionada aos revestimentos.

A eletrodeposição da liga Zn-Mn sobre aço a partir de banho ácido à base de cloreto contendo um aditivo comercial muito utilizado na deposição industrial do zinco também foi estudada por Savall *et al.*³⁶. Os efeitos de parâmetros de deposição tais como: agitação, densidade de corrente, potencial e temperatura na composição, microestrutura e cristalografia dos filmes foram avaliados. Observaram que este aditivo permite obter filme denso, compacto e fino com morfologia composta de pirâmides hexagonais associadas com a fase principal do

filme foi ϵ -Zn-Mn do tipo hexagonal compacta. O teor de Mn alcançou um valor máximo de 20% m. correspondendo a monofase σ no filme. A agitação da solução não exerceu nenhuma influência na composição do filme, entretanto, melhorou o brilho e diminuiu a rugosidade do mesmo. O aumento da temperatura também levou a um aprimoramento da aparência superficial, mas induziu a um decréscimo no conteúdo de Mn, o qual foi bem baixo.

Ananth e Parthasaradhy³⁷ investigaram o comportamento magnetizante de ligas Zn-Mn a partir de banhos ácidos. Estas propriedades paramagnéticas, segundo eles, são úteis para avaliar as propriedades eletroquímicas e, portanto, de fundamental importância. Foi constatado que o aumento do conteúdo de Zn no banho diminui o magnetismo das ligas; a adição de citrato de sódio como agente complexante diminui drasticamente o momento magnético das ligas e que a adição de sais de Fe e Ni aos banhos de Zn-Mn aumentou o caráter ferromagnético das ligas depositadas. Segundo os autores, o sistema Zn-Mn é tão flexível que o teor de Mn pode variar de 0-100%.

Chen e Hussey³⁸ estudaram a eletrodeposição sob potencial controlado de Zn, Mn e Zn-Mn sobre substrato de Pt, a partir de um líquido iônico de tributilmetil-amôniobis([tri]fluormetano)sulfonilimida, à temperatura ambiente. As espécies Zn^{2+} e Mn^{2+} foram introduzidas no líquido por dissolução anódica dos seus eletrodos metálicos. Os mesmos verificaram que os coeficientes de difusão das espécies dissolvidas não foram constantes, e diminuíram com o aumento da concentração destes íons o que levou a sugerir que espécies agregadas em altas concentrações foram formadas com uma eficiência para o Mn de ~99,6% na presença de líquido iônico sendo esta superior àquela obtida em solução aquosa (20-70%). No que se refere à estrutura, os filmes obtidos foram compactos, aderentes e exibiram estrutura amorfa. Por fim, constataram que há um aumento da

resistência à corrosão da liga quando a porcentagem de Mn na mesma é de 50% m. Todavia, para valores maiores, a resistência diminuiu.

Tsuchiya *et al.*³⁹ analisaram a estrutura de revestimentos de ligas de Zn-Mn as quais, segundo eles, são um dos revestimentos de ligas de zinco mais resistentes à corrosão sendo, portanto, adequado para serem utilizados em painéis de carroceria automotiva. Encontraram revestimentos compostos de grãos finos ou granulados os quais continham finíssimas partículas dependendo do teor de manganês. Os revestimentos apresentaram distribuição uniforme de Mn e Zn ao longo de sua espessura. Difração de raios X revelou que os revestimentos foram compostos das fases: eta (η), épsilon (ϵ), Gamma (Γ), alfa (α), gama(γ) e beta (β) dependendo do conteúdo de Mn. Sendo que as fases γ e ϵ existem quando o teor de Mn está acima de 20% m.

1.2. Estabilidade dos banhos de deposição de Zn-Mn [40-41]

Informações sobre a natureza termodinâmica sobre as prováveis reações entre os metais e a água, à 25°C e 1atm em diferentes condições de acidez, podem ser obtidas nos diagramas de Pourbaix mostrando o comportamento dos metais com relação ao meio. Através da análise do diagrama de Pourbaix, pode-se selecionar as melhores condições de acidez para estabilização dos íons de interesse em solução aquosa e prever algumas condições desses metais tais como corrosão, imunidade e passivação.

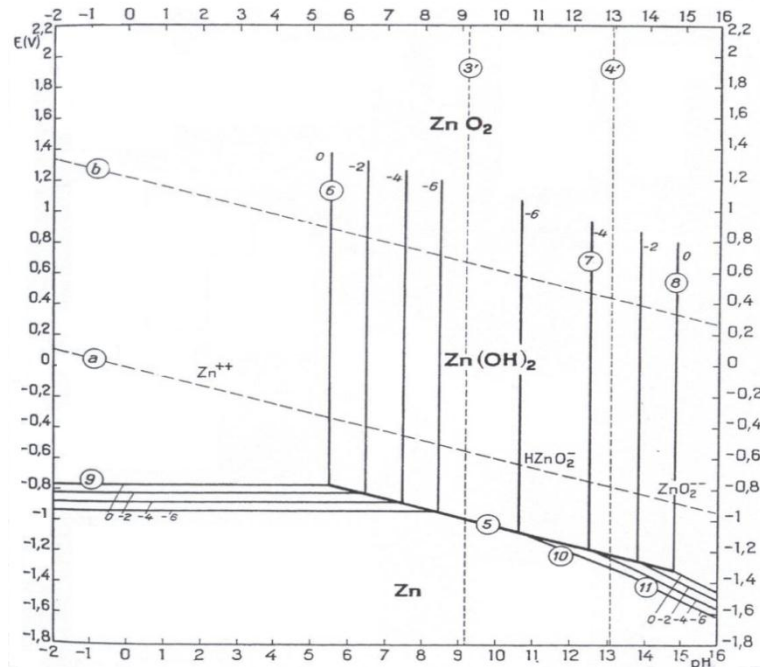


FIGURA 1.1. Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Zn-H₂O, a 25°C [40]

Os diagramas potencial-pH de equilíbrio a 25°C dos sistemas Zn²⁺- H₂O (Figura 1.1) e do Mn²⁺- H₂O (Figura 1.2) mostram que somente a partir de pH ~ 5,5 e pH ~7,5, os íons zinco e manganês (em conc. ~1M) precipitam como Zn(OH)₂ e Mn(OH)₂, respectivamente.

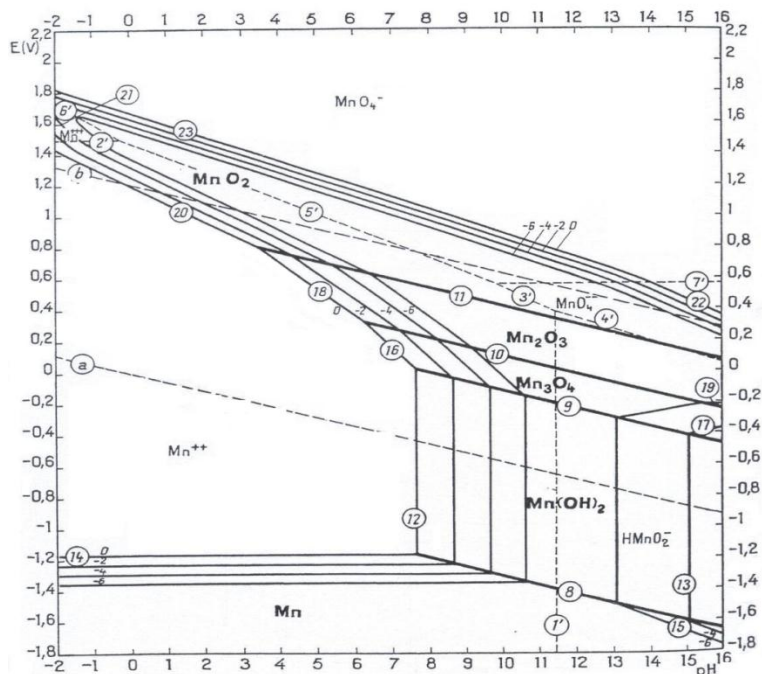


FIGURA 1.2. Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Mn-H₂O, a 25°C [40].

Na presença de oxigênio, os íons Mn^{2+} podem se oxidar formando óxidos: Mn_3O_4 (preto), Mn_2O_3 (preto ou marrom escuro) ou diferentes variedades de MnO_2 hidratados e não-hidratados. Os óxidos apresentam diferentes colorações: MnO (verde); MnO(OH) (marrom-escuro), (Mn_3O_4) (preto), Mn_2O_3 (preto) ou MnO_2 (preto ou marrom escuro).

Portanto, neste trabalho, utilizou-se o meio ácido (pH $\sim 3,20$) em todos os banhos de deposição de Zn-Mn ou dos metais individuais em virtude dos íons Mn^{2+} e os íons Zn^{2+} se mantêm estáveis em solução, ou seja, a formação de Mn(OH)_2 ou de Zn(OH)_2 não é favorável.

CAPÍTULO 2

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1. Fundamentos da Eletrodeposição

Os metais são usados para muitas finalidades, mas geralmente são muito susceptíveis a corrosão. Portanto, a proteção de superfícies metálicas contra o desgaste encontra-se cada vez mais viável no âmbito econômico. Sendo assim, cada vez mais estudos são feitos em diversos laboratórios visando obter uma proteção eficiente pela investigação de mecanismos de eletrodeposição⁴².

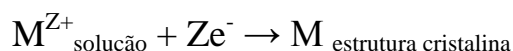
As camadas metálicas de proteção (deposição de metais) podem ser feitas por imersão à quente em metal fundido (*hot dipping*), cementação, condensação de vapor metálico, vaporização metálica (*metal spraying*) e eletrodeposição^{1;43}. Destes recobrimentos metálicos, os obtidos por eletrodeposição, são particularmente interessantes, não somente porque esta prática tornou-se mais usual com o desenvolvimento de geradores de corrente contínua como, também, pelo fato das coberturas obtidas por este processo possuírem espessuras mais uniformes e mais puras e que podem ser controladas.

A eletrodeposição consiste na aplicação de uma camada de um outro metal mais inerte (mais caro) sobre um substrato, por exemplo, sobre o ferro ou sobre os aços conferindo ao substrato novas propriedades físico-químicas, mecânicas, elétricas e eletroquímicas, melhor aparência e em muitos dos casos, melhor resistência a corrosão^{1;43}.

2.2. Mecanismos da Deposição Eletroquímica [42-50]

O processo de redução de um cátion metálico na superfície de um eletrodo denomina-se de eletrodeposição.

A redução dos íons metálicos (M^+), presentes em solução aquosa, pode ser representada por:



Onde: M= símbolo do átomo do elemento químico preponderante na composição química do metal exposto ao meio; M^{Z+} = símbolo do cátion do metal M e Z= número de elétrons envolvidos na reação de óxi-redução. Isto pode ser explicado por meio de dois diferentes processos:

- 1) Um processo não-espontâneo em que os elétrons (Ze^-) são fornecidos por meio de uma fonte externa (eletrodeposição);
- 2) Um processo de deposição sem corrente ou *electroless* (deposição química) autocatalítica (espontânea) em que um agente redutor na solução é a fonte de elétrons (fonte não externa envolvida). Estes dois processos, eletrodeposição e deposição sem corrente constituem a deposição eletroquímica.

O mecanismo de deposição ou eletrocristalização ocorre na interface metal-solução e envolve a redução de íons metálicos de eletrólitos aquosos (sais simples), orgânicos (complexantes) e de sal fundido na superfície do substrato com o auxílio de potencial ou corrente aplicado. Os caminhos seguidos pelos íons metálicos incorporam-se no substrato por processo de adsorção, depois de terem atingido a dupla camada elétrica, envolve um número sucessivo de etapas. É óbvio que

energia requerida em cada etapa é bem menor do que a energia necessária para todo o processo. Esta reação é acompanhada de transferência de carga e abrange inúmeras etapas que ocorrem da seguinte forma: Os íons metálicos hidratados em solução irão migrar por meio de difusão e/ou convecção em direção à superfície catódica do eletrodo e sob influência do potencial aplicado sofrerão descarga (transferência de elétrons) e provavelmente serão adsorvidos na superfície. No momento da adsorção, haverá a perda parcial ou total da camada de hidratação (ou de ligantes no caso de complexos) auxiliando na formação de ad-átomos (ou mesmo ad-íons) que irão se difundir até a superfície de deposição. Mais detalhadamente, o primeiro íon metálico que interage com essa superfície plana do ponto de crescimento do cristal irá se adsorver e formar uma entidade caracterizada pelo estado intermediário entre o estado iônico na solução e metálico no depósito (ad-átomo). Tal ad-átomo vai se deslocar pela superfície do substrato até encontrar uma região de menor energia, ou seja, sítios favoráveis (*clustering*) no intuito de conseguir formar vários núcleos incorporados em sítios da estrutura cristalina que poderão crescer na superfície recobrendo-a (Figura 2.1). Quando todo o substrato estiver recoberto com pelo menos uma monocamada, a deposição ocorre sobre o mesmo metal e não sobre um metal substrato diferente. Esta região de menor energia pode ser uma falha na estrutura do substrato (defeitos pontuais ou estendidos), alguma impureza ou até mesmo a parede de um núcleo de crescimento. E como seria de esperar, a formação das primeiras camadas é que irá determinar as características cristalográficas de estrutura e adesão do eletrodepósito. Na fase de crescimento, o núcleo pode crescer paralelo e/ou perpendicularmente à superfície.

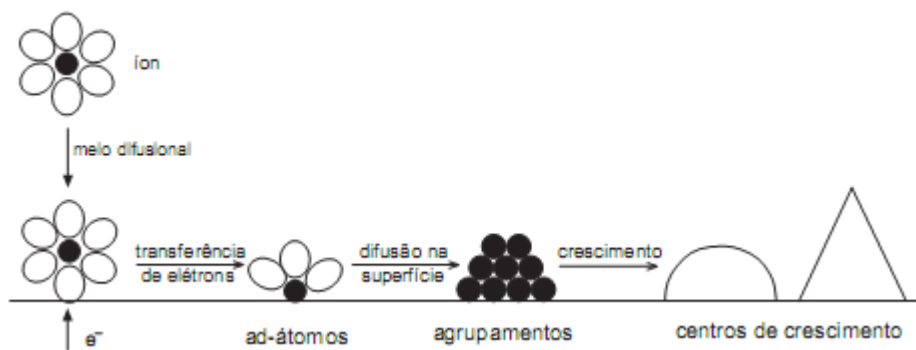


FIGURA 2.1. Principais etapas envolvidas na formação de um ad-átomo [50].

Cabe ressaltar que em acordo com a cinética da reação, o mecanismo do processo de eletrodeposição é determinado pela etapa limitante do processo (lenta), que em geral, é controlado por transporte de massa ou transporte de carga ou ambos.

2.3. Mecanismos de Transporte de Massa [2, 44-45, 47-49]

Em sistemas eletroquímicos deve-se considerar três mecanismos de transporte de massa dos íons ou moléculas neutras em solução em direção ao eletrodo, denominados:

2.3.1. Difusão

Existe um movimento natural que ocorre em solução e é devido ao movimento térmico de espécies neutras e carregadas sem efeito de campo elétrico que ocorre quando existe um gradiente de concentração estabelecido entre duas regiões e isso é referente ao transporte de massa. Este gradiente nada mais é do que uma diferença entre a concentração da espécie eletroativa existente no seio da solução e a concentração da espécie eletroativa presente na superfície do eletrodo. Isso ocorre da seguinte forma: à medida que os íons seguem em direção ao catodo,

uma região de menor concentração vai sendo criada ali e como a tendência é de se estabelecer um equilíbrio, os íons eletroativos presentes no seio da solução irão se difundir para a superfície do eletrodo.

2.3.2. Migração

O movimento de migração dos íons irá ocorrer quando houver a aplicação de um campo elétrico ou gradiente de potencial elétrico ao eletrodo de trabalho. O objetivo, neste caso, é conduzir corrente elétrica no eletrólito. No caso de polarização negativa do substrato, cátions irão se mover em direção ao catodo e ânions em direção ao anodo gerando movimentação de cargas que se encontram, portanto, polarizadas.

A corrente elétrica fluindo através de um circuito externo deve ser equilibrada pela passagem de íons através da solução entre os eletrodos. Quanto maior for esta polarização mais espécies carregadas migrarão em direção ao cátodo e em consequência disso, a corrente também aumentará. Portanto, essa migração é função apenas do potencial aplicado.

2.3.3 Convecção

O processo de convecção é devido ao movimento de íons ou espécies neutras como resultado da agitação do eletrólito (banho) por meio de um gradiente de temperatura também chamada de convecção térmica o que leva a diferentes valores de densidade. Ela também pode ocorrer de forma natural no momento em que houver uma diferença de densidade entre a solução próxima ao cátodo e àquela próxima ao anodo, e por último, a mais comum, que é a convecção induzida por transporte hidrodinâmico que é um tipo de agitação externa (força mecânica) que tende forçosamente a perturbar o sistema.

2.4. Eletrodeposição de Ligas Metálicas [44, 51-53]

O processo de deposição de ligas metálicas é tão antigo quanto a deposição de um metal puro feita de forma isolada. Liga nada mais é do que uma substância homogênea obtida pela fusão ou codeposição conjunta de dois ou mais elementos. As que são obtidas através de elementos metálicos e possuem propriedades metálicas são denominadas ligas metálicas. Obviamente, a estrutura de uma liga é mais complexa do que a de um metal puro a qual irá depender do caráter que se verifica na relação entre os seus elementos constituintes. A literatura [2] mostra vários exemplos de que as propriedades de algumas ligas são bem superiores (mais densas, mais resistentes ao desgaste, mais forte, etc.) a de um único metal eletrodepositado.

No estado sólido, pode não haver reações químicas entre as substâncias simples que irão compor a liga. Neste caso, diz-se que não houve formação de uma liga e, sim, de uma mistura de diferentes partículas e grãos dos componentes.

As substâncias constituintes de uma liga podem entrar nas reações químicas dando combinações químicas, isto é, compostos, ou, ainda, dissolver-se uma na outra dando origem a soluções podendo haver também, a formação de outras fases, ditas intermediárias, impossíveis de serem atribuídas exclusivamente a um ou outro tipo de combinação.

A redução simultânea de dois íons metálicos só é possível em condições adequadas que é quando os seus potenciais catódicos de deposição são iguais ou bem próximos. Quando se tratar da codeposição de metais, cujos potenciais padrão são equidistantes, o sobrepotencial de um deles deve ser grande o suficiente para compensar esta diferença.

As curvas de polarização individual para os metais são muitas vezes modificados como resultado das interações resultantes da codeposição. Se a deposição de liga ocorre em baixa polarização o metal mais nobre será depositado

preferencialmente.

2.5. Uso de Aditivos em Eletrodeposição [44; 50;54-56]

Apenas uma molécula de um determinado aditivo pode afetar milhões de íons metálicos que irão se reduzir proporcionando depósitos com inúmeros benefícios, tais como: nivelamento, uniformidade, inibição e/ou redução de trincas e dendritos, diminuição da velocidade de deposição, maior aderência, maior brilho, aumento no intervalo de densidade de corrente, menor susceptibilidade à corrosão, dentre outras. As propriedades mecânicas e físicas também são modificadas dentre as quais podemos citar: resistência à tração e à ruptura, elasticidade e alongamento. Vale mencionar que os mecanismos de ação e funções dos aditivos ainda não foram totalmente elucidados e são, portanto, tratados de forma empírica.

Os aditivos adicionados aos banhos de deposição podem ser produtos orgânicos com alto peso molecular, íons metálicos, óxidos, etc. Podem ser classificados em quatro categorias principais: 1) refinadores de grão/abrilhantadores; 2) inibidores de dendritos e de rugosidade; 3) agentes de nivelamento e 4) umectantes ou surfactantes, que são adsorvidos na superfície catódica incorporando-se ou não no depósito. A literatura reporta que, na classe dos tensoativos, os filmes são mais uniformes e as bolhas de H₂ não são adsorvidas no eletrodepósito. No início da etapa de nucleação, acredita-se que o aditivo provavelmente modifica a estrutura do depósito.

2.6. O Poliálcool Glicerol [57-63]

O glicerol ou propano-1,2,3-triol (Figura 2.2) é um poliálcool que possui três hidroxilas e à temperatura ambiente (25°C), é um líquido oleoso, incolor, atóxico, viscoso, higroscópico, solúvel em água e em álcool, insolúvel em hidrocarbonetos e de sabor adocicado encontrado naturalmente na forma combinada como glicerídeos

em animais, gorduras vegetais e óleos além de ser um importante intermediário no metabolismo dos organismos vivos.

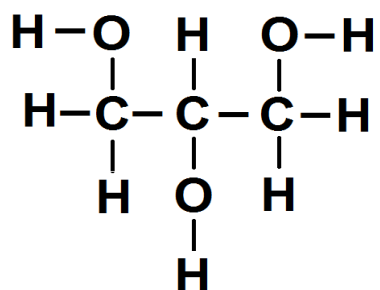


FIGURA 2.2. Estrutura do glicerol.

O glicerol possui ampla aplicação industrial como aditivo alimentar com propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, lubrificantes, emulsificantes, amaciantes, umectantes e de agentes suavizantes em doces, sorvetes e bolos e devido à sua viscosidade pode ser empregado na produção de remédios e cosméticos como pomadas, anestésicos, elixires, cremes dentais, xampus, xaropes, etc. Além do mais, ele pode ser utilizado em misturas anticongelantes e na preservação de bactérias a baixas temperaturas. Todavia, sua utilização também pode ser atribuída às indústrias têxteis, de processamento de tabaco e de saponificação.

No laboratório de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Metais puros e Ligas, têm-se desenvolvido banhos utilizando o glicerol como aditivo em banhos ácidos ou alcalinos para a eletrodeposição de metais puros e ligas e pode-se concluir que a adição de glicerol a estes banhos tem um efeito benéfico sobre as características dos eletrodepósitos, pois estes foram brilhantes e não queimados bem como se inibe o crescimento de dendritos.

2.7. Técnicas Utilizadas

2.7.1. Técnicas Eletroanalíticas

2.7.1.1. Técnica Potenciodinâmica ou Voltamétrica [64-71]

A Figura 2.3 mostra o gráfico de variação do potencial aplicado em função do tempo na técnica de Voltametria Cíclica.

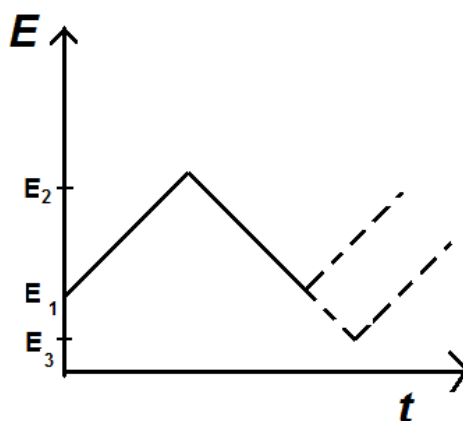


FIGURA 2.3. Sinais de excitação em Voltametria Cíclica [70].

Observa-se nesta figura que para a voltametria mais simples, ou seja, a voltametria de varredura linear, a varredura do potencial do eletrodo é realizada apenas em uma única direção, isto é, saindo de um potencial E_1 e parando num valor limite escolhido E_2 a uma dada velocidade de varredura.

Na voltametria cíclica, o gráfico da variação do potencial em função do tempo segue o mesmo perfil da varredura linear, mas a direção da varredura é invertida no potencial E_2 (potencial de reversão) visando atingir, por exemplo, o potencial inicial E_1 , completando desta forma, um ciclo voltamétrico, formando,

assim, uma onda de potencial triangular. Quando na varredura, o potencial E_1 é novamente alcançado, a varredura pode ser interrompida; revertida novamente ou continuada até um potencial E_3 . A voltametria cíclica é caracterizada por vários parâmetros importantes:

- Picos de potenciais catódicos (E_{pc}) e anódicos (E_{pa});
- Picos de corrente catódicos (I_{pc}) e anódicos (I_{pa});
- Potencial de meio-pico catódico ($E_{p/2}$);
- Potencial de meia-onda catódico ($E_{1/2}$).

Com a técnica de voltametria cíclica (VC) também é possível a verificação dos fenômenos de nucleação, sendo que para esse propósito é necessário realizar varreduras com diferentes potenciais finais de corte E_f (onde a varredura é invertida), a chamada varredura reversa. Esta técnica pode dar indícios de se o processo de deposição ocorre por nucleação como também pode permitir avaliar qual (is) processo(s) anódico(s) está (ão) relacionado(s) com os diferentes E_f durante o processo de deposição.

2.7.1.2. Cronoamperometria [3; 64]

A cronoamperometria ou técnica potenciostática consiste na aplicação de um degrau de potencial a um eletrodo, ou seja, aplica-se inicialmente um potencial em que a princípio não acontece nenhuma reação no eletrodo e depois salta-se para um potencial final de interesse e mede-se a corrente em função do tempo. Esta técnica permite presumir o tipo de nucleação instantânea ou progressiva que ocorre nos momentos iniciais do processo de deposição de metais e ligas metálicas.

2.8. Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Eletrodepósitos [71-73]

2.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV

Esta técnica consiste na aplicação de um feixe fino de elétrons de alta energia focalizado num ponto da amostra, onde da interação deste feixe incidente com a amostra podem ser gerados elétrons retroespalhados, secundários e raios-X, etc.

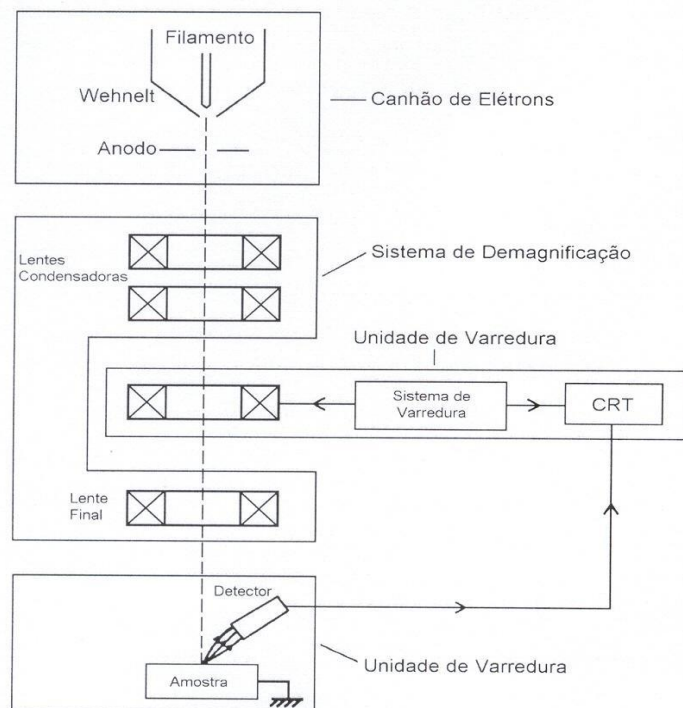


FIGURA 2.4. Representação esquemática dos componentes do MEV [73].

Conforme pode ser visto na Figura 2.4, o microscópio eletrônico de varredura consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

Os elétrons secundários (ES) ou, no caso de metais, elétrons da banda de

condução, possuem baixa energia cinética (menor que 50 eV) e são formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido à interação com elétrons primários (do feixe incidente) ou elétrons espalhados de qualquer tipo, de alta energia, passando próximo a superfície. São os mais utilizados para formação da imagem do MEV.

Os elétrons retroespalhados são produzidos quando o elétron do feixe incidente colide com o átomo podendo mudar sua direção, mas mantendo sua energia (espalhamento elástico) ou então após sofrerem várias interações de espalhamento saem da amostra mudando ambas direção e energia (espalhamento inelástico).

Já a emissão de raios -X ocorre do seguinte modo: quando o feixe de alta energia (feixe primário) arranca um elétron de uma camada interior de um átomo uma vacância será gerada. Sendo assim, um elétron de um nível superior decairá preenchendo esta vacância e como consequência ocorrerá liberação de energia a qual é acompanhada pela emissão de fóton de raio-X, o qual é característico do elemento analisado.

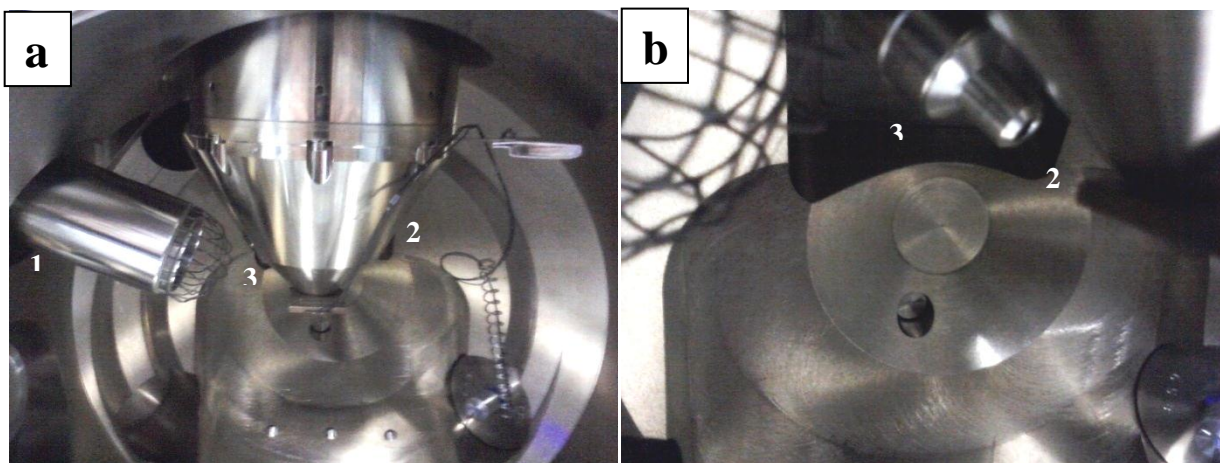


FIGURA 2.5. Detectores de elétrons emitidos pela amostra: a) (1) - Detector de elétrons secundários (SE); (2)- Abertura por onde sai o feixe de elétrons primários; (3) - Detector de elétrons retroespalhados (BSE), projetado na parte posterior do BSE, visualizado com mais detalhes na FIGURA 2.5(b).

Parte dos elétrons emitidos vão para os detectores específicos (FIGURA 2.5) onde a intensidade do feixe de elétrons é modulada a fim de que seja visualizada a imagem.

2.8.2. Espectroscopia de Dispersão de Raios-X [71-73]

A técnica de energia dispersiva (EDX) é uma técnica não-destrutiva de microanálise que está intrinsecamente relacionada com a microscopia eletrônica de varredura. Através da emissão de raios-X que são gerados durante as análises de MEV estes são coletados de modo que se possa determinar os elementos presentes, realizando, dessa forma, a caracterização química.



FIGURA 2.6. Detector de raios-X do EDX.

Os fótons de raios-X são direcionados para o detector de raios-X (Figura 2.6).

2.8.3. Espectroscopia de Difração de Raios-X [74-78]

Quando se requer estudar estruturas cristalinas de filmes eletrodepositados e constatar se houve ou não a formação de ligas e fases cristalográficas, o uso da difração de Raios-X é de fundamental importância. Esta técnica consiste em incidir um feixe de Raios-X sobre a amostra a ser analisada que interage com os elétrons dos átomos do conjunto de planos cristalinos.

A Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX) serve pra investigar o espaçamento entre os átomos de um cristal e identificar a sua estrutura cristalina. Neste caso, índices de Miller (h,k,l) que é uma representação vetorial simbólica da orientação dos planos cristalográficos e estão relacionados com a separação destes planos no material servindo para especificar as dimensões.

A Difração de raios-X é constituída pelo processo de interferência construtiva dos feixes refletidos pelos planos cristalinos subseqüentes, causado pela incidência do feixe de Raios-X em direção ao material com estrutura atômica periodicamente arranjada. A interferência construtiva ocorre apenas nas direções de espalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Onde:

n= ordem de reflexão;

λ =comprimento de onda do feixe de raios-X;

$d_{h,k,l}$ =distância interplanar entre os átomos na amostra;

θ =ângulo de incidência ou posição angular do feixe difratado.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

Neste capítulo, serão relatados os procedimentos experimentais envolvidos nesta pesquisa bem como a descrição de materiais, reagentes, equipamentos, tipo de cela eletroquímica, soluções de trabalho e eletrodos empregados para execução deste trabalho.

3.1. Reagentes, Equipamentos e Materiais

3.1.1. Reagentes:

Água deionizada foi empregada no preparo das soluções e todos os reagentes utilizados no preparo dos banhos foram de grau analítico (P. A).

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt);
- $\text{MnSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Synth);
- H_3BO_3 (Merck);
- Glicerol (Merck).

3.1.2. Equipamentos:

Nesta pesquisa, empregou-se o potenciostato/galvanostato GAMRY PCI- 4 750 mA operado com velocidade de varredura de 10mVs^{-1} .

Também, foi empregado neste trabalho, um sistema de eletrodo rotatório EG&G modelo 636 para análise potenciodinâmica sob sistema de convecção.

A caracterização morfológica e análise química dos depósitos foram realizadas em Microscópio Eletrônica de Varredura (SEM) Philips, modelo XL 30 FEG acoplado ao equipamento de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) da marca Oxford Instruments LINK ISIS e um difratômetro XRD – RIGAKU Rotaflex modelo RU200B-X-ray goniometer, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) tendo em vista que as medidas foram conduzidas em um intervalo de 2θ com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

O pH de todas as soluções analisadas foi aferido com um pH-metro da marca Micronal modelo B 474. O polimento do eletrodo de trabalho de Pt foi realizado em politriz da marca Arotec.

3.1.3. Materiais:

3.1.3.1. Célula eletroquímica

Nas medidas de eletrodeposição e eletrodissolução utilizou-se uma cela eletroquímica de vidro do tipo Methron (Figura 3.1) com tampa de Teflon para três eletrodos: 1) um eletrodo de disco de Pt embutido em Teflon ($A=0,196 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho. Entretanto, para obtenção dos depósitos a serem analisados por MEV e EDX fez-se uso de eletrodos de mesma área, porém, desmontáveis por rosqueamento; 2) placa de platina como eletrodo auxiliar e 3) eletrodo de calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl } 1,0\text{M}$) como eletrodo de referência.

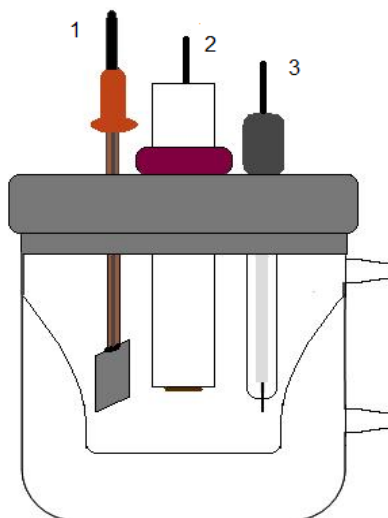


FIGURA 3.1. Célula Tipo Methron com três eletrodos: 1) contra-eletródo de Pt; 2) eletrodo de trabalho (Pt) e 3) eletrodo de referência (Hg/Hg₂Cl₂, KCl/1,0M) utilizada nos experimentos de eletrodeposição e eletrodissolução.

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Preparo das soluções de deposição de Zn e Mn.

Os banhos de deposição foram compostos por ácido bórico (H₃BO₃), sulfatos de zinco e manganês, na presença do aditivo glicerol, nomeados de banhos (A) a (H), cujas concentrações são descritas na Tabela 3.1. Foram preparadas também, soluções isentas do aditivo glicerol, na presença dos demais reagentes (Tabela 3.2).

A Tabela 3.1 mostra a composição dos banhos de eletrodeposição. O glicerol foi adicionado aos banhos (A) a (H), sendo que os banhos A-D foram preparados nas proporções de 1:1, 1:2; 1:3 e 1:4, respectivamente, sendo que o banho E a concentração de glicerol (GLI) foi triplicada em relação ao banho (B) para comparar-se com estudos já realizados anteriormente com sorbitol¹² a estas concentrações [0,16M e 0,48M]. Entretanto, com relação aos banhos G e H, as

concentrações de ácido bórico (AB) foram triplicadas em relação aos banhos E e F, respectivamente. Nos banhos F e H, com as maiores concentrações de aditivo glicerol não foram mantidos padrões proporcionais. Visando possibilitar melhores efeitos comparativos entre os voltamogramas corrigiu-se a acidez das soluções para um pH=3,20 com adição de ácido sulfúrico. Além do mais, neste pH, evitou-se a formação de fungos e manteve-se o banho estável e límpido.

TABELA 3.1. Concentração (em mol L⁻¹) dos reagentes nos diferentes banhos de deposição.

Banhos	ZnSO₄	MnSO₄	H₃BO₃	Glicerol
(A)	0,10	0,14	0,080	0,080
(B)	0,10	0,14	0,080	0,16
(C)	0,10	0,14	0,080	0,24
(D)	0,10	0,14	0,080	0,32
(E)	0,10	0,14	0,080	0,48
(F)	0,10	0,14	0,080	0,63
(G)	0,10	0,14	0,24	0,48
(H)	0,10	0,14	0,24	0,63

TABELA 3.2. Concentração (em mol L⁻¹) dos reagentes utilizados para preparação dos banhos na ausência do aditivo glicerol e presença dos demais reagentes da Tabela 3.1 para os estudos voltamétricos.

Banhos	ZnSO₄	MnSO₄	H₃BO₃
(A-F)	0,10	0,14	0,080
(G-H)	0,10	0,14	0,24

Foram preparados também banhos de deposição para os metais individuais: Zinco: Compostos por ácido bórico (H_3BO_3) e sulfato de zinco (ZnSO_4); Manganês: Ácido bórico e Sulfato de manganês (MnSO_4), ambos na ausência e presença do aditivo glicerol. Soluções isentas destes metais, denominados de “brancos”, as quais continham apenas ácido bórico em ambas as concentrações (0,080M e 0,24M) bem como soluções contendo ácido bórico e glicerol também foram feitos nas mesmas concentrações utilizadas anteriormente (TABELA 3.3).

TABELA 3.3. Concentração (em mol L^{-1}) dos reagentes utilizados para preparação dos banhos na ausência dos metais Zn e Mn (“branco”) para os estudos voltamétricos em meio ácido na presença dos aditivos ácido bórico e glicerol.

Banho	H_3BO_3	Glicerol
(A)	0,080	0,080
(B)	0,080	0,16
(C)	0,080	0,24
(D)	0,080	0,32
(E)	0,080	0,48
(F)	0,080	0,63
(G)	0,24	0,48
(H)	0,24	0,63

3.2.2. Otimização do Eletrodo de Trabalho.

O eletrodo de trabalho (Pt, $A=0,196 \text{ cm}^2$) foi polido primeiramente em lixa 600 e posteriormente em lixa 1200, tendo seu processo de polimento finalizado em uma politriz por intermédio de um pano de feltro umedecido com água, onde utilizou-se primeiramente a alumina grão $1,0 \mu\text{m}$ e posteriormente $0,3 \mu\text{m}$ até a

obtenção de um aspecto espelhado. Finalmente, o eletrodo foi mergulhado em solução sulfonítrica e lavado posteriormente com água deionizada previamente às medidas eletroquímicas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Eletrodeposição de zinco sobre Pt

A Figura 4.1 apresenta voltamogramas do substrato de Pt em soluções contendo 0,10 M ZnSO_4 + 0,0800 M H_3BO_3 (AB) sem e com várias concentrações de glicerol. Na varredura negativa (Fig. 4.1 (a)), pode ser observada uma onda catódica c_0 e pico catódico c_1 , os quais podem ser melhores visualizados nos insertos (b) e (c) da Fig. 4.1, respectivamente. A onda catódica c_0 (região de potencial 0,0 V – ~ -1,15 V) está associada com a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) sobre Pt (como poderá ser visto melhor abaixo). O pico catódico c_1 refere-se à deposição maciça de zinco.

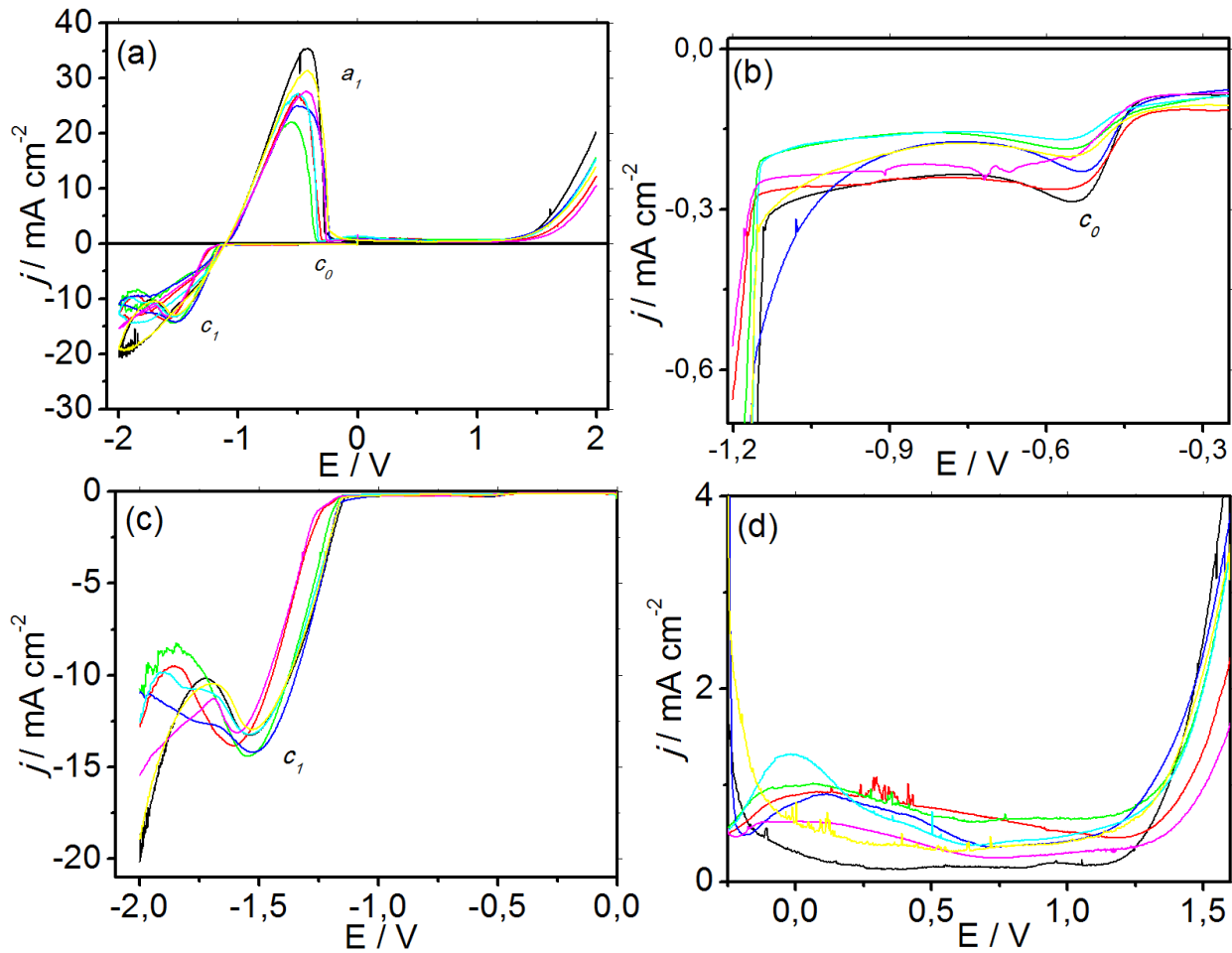


FIGURA 4.1. Curvas voltamétricas do substrato de Pt a partir das soluções contendo ZnSO_4 0,14M com AB 0,080M (—); AB 0,080M + GLI 0,080M (—); AB 0,080M + GLI 0,16M (—); AB 0,080M + GLI 0,24M (—); AB 0,080M + GLI 0,32M (—); AB 0,080M + GLI 0,48M (—); AB 0,080M + GLI 0,63M (—).

Na varredura anódica (Fig. 4.1 (a)), um pico de dissolução do zinco (a_1) pode ser visto, tanto na ausência como na presença de glicerol. Após o pico a_1 , pode-se verificar a ocorrência de processos anódicos os quais podem ser melhor vistos na Fig. 4.1(d), os quais correspondem a oxidação do glicerol (ver Fig. 4.3). Também, algum processo anódico relacionado ao hidróxido de zinco formado na varredura negativa ($\sim -2,0\text{V}$) pode estar possivelmente ocorrendo nesta região.

TABELA 4.1. Valores dos parâmetros: potencial de picos catódicos e anódico e de densidade de corrente catódica e anódica obtidos da Fig. 4.1.

[GLI]	E_{pc1} (V)	j_{pc1} (mA cm ⁻²)	E_{pa} (V)	j_{pa} (mA cm ⁻²)
0M	-1,53	13,25	-0,43	35,36
0,080M	-1,60	13,81	-0,49	26,93
0,16M	-1,54	14,39	-0,55	22,03
0,24M	-1,52	14,22	-0,46	24,81
0,32M	-1,53	13,22	-0,50	27,04
0,48M	-1,58	13,14	-0,43	27,56
0,63M	-1,52	12,93	-0,42	31,31

Pode se visto na Figura 4.1 que a densidade de corrente (j) do pico c_1 não variou significativamente com a concentração de glicerol (Tabela 4.1). Na região da onda c_0 , j diminuiu devido ao glicerol, por exemplo, para $-0,55$ V, os valores de j foram $0,28$ mA cm⁻² (sem glicerol) e $0,20$ mA cm⁻² (glicerol $0,63$ M). Assim, o glicerol, na solução de deposição, afeta os processos que ocorrem na região da onda c_0 . O potencial do pico c_1 (E_{pc1}) foi, de modo geral, $\sim -1,53$ V, com exceção para as concentrações de glicerol de $0,080$ M e $0,48$ M, cujos valores de E_{pc1} deslocaram-se para valores mais negativos que $-1,53$ V, fato este que não se consegue até então explicar.

A variação pouco significante na j_{pc1} (Fig. 4.1 e Tabela 4.1) sugere que a área de eletrodepósito de zinco obtido na região do pico c_1 , na ausência ou presença de glicerol, não variou significativamente.

Além do potencial de pico c_1 ($\sim -1,53$ V) j caiu, indicando que a deposição é controlada por difusão. Imediatamente após essa região, j aumentou novamente,

devido à RDH a qual ocorre em paralelo com a redução de íons de zinco.

Figura 4.2 mostra que, para mesma concentração de glicerol, variando apenas a concentração de ácido bórico de 0,0800M para 0,24M, as curvas foram muito similares para os banhos (E) e (G). Para os banhos F e H não ocorreram mudanças significativas no perfil voltamétrico na varredura em direção a potenciais negativos. No entanto, quando a varredura foi invertida para valores mais positivos a j aumentou e “*loop*” de nucleação pode ser observado. Na Tabela 4.2 pode-se verificar que quando a concentração de ácido bórico aumentou o E_{pc1} foi deslocado para valores mais positivos de potenciais. Portanto, o processo de redução foi despolarizado devido à maior concentração de ácido bórico.

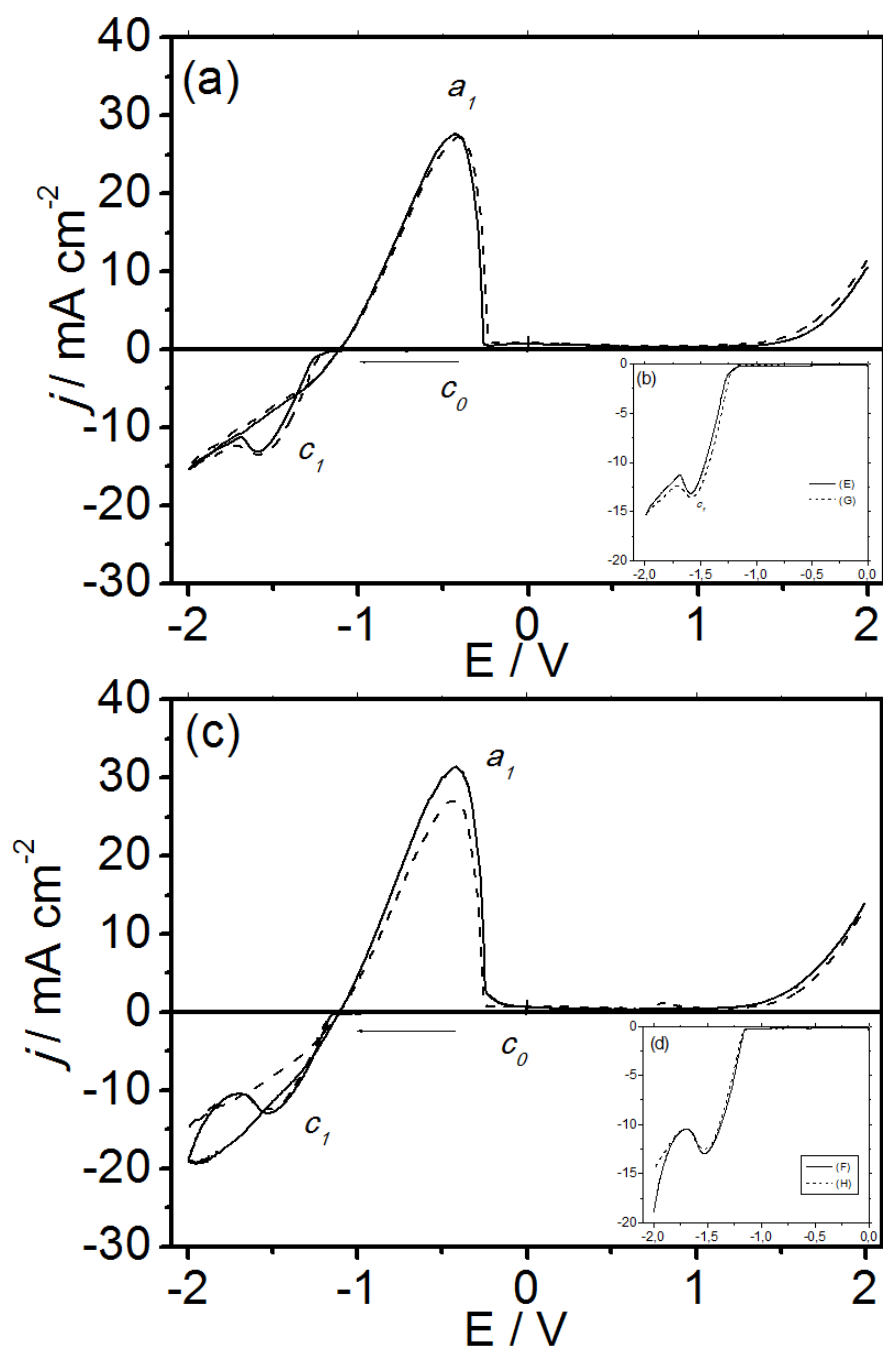
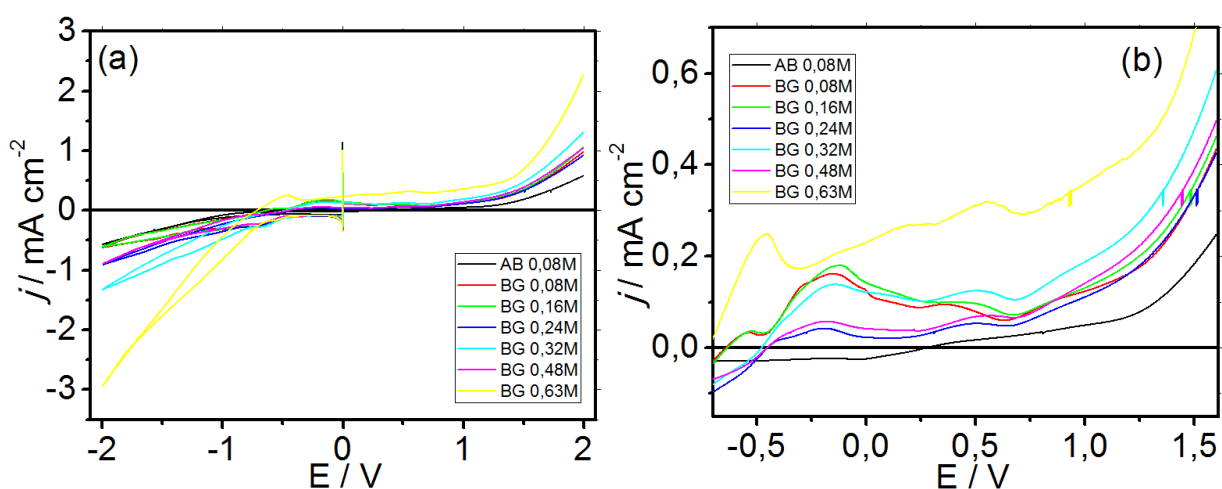


FIGURA 4.2. Curvas voltamétricas do substrato de Pt a partir das soluções contendo ZnSO_4 0,14M com: (a) AB 0,080M + GLI 0,48M (—); AB 0,24M + GLI 0,48M (---), banhos E e G, respectivamente; (b) inserto catódico do banho E-G; (c) AB 0,080M + GLI 0,63M (—); AB 0,080M + GLI 0,63M (---); AB 0,24M + GLI 0,63M (---) banhos F e H, respectivamente; (d) inserto catódico do banho F-H.

TABELA 4.2. Valores dos parâmetros: potencial de picos catódicos e anódico e de densidade de corrente catódica e anódica obtidos da Figura 4.2.

[Banhos]	E_{pc1} (V)	j_{pc1}	E_{pa} (V)	j_{pa}
		(mA cm ⁻²)		(mA cm ⁻²)
E	-1,58	13,14	-0,43	27,56
F	-1,52	12,93	-0,42	31,31
G	-1,59	13,48	-0,39	27,04
H	-1,52	12,47	-0,44	26,95

A Figura 4.3 mostra as curvas voltamétricas do substrato de Pt na solução contendo AB 0,0800M sem glicerol e com diferentes concentrações deste aditivo (solução branco). Na varredura negativa pode-se observar a formação de uma onda catódica (Fig. 4.3c), tanto na ausência como na presença de glicerol devido a RDH. Deve-se enfatizar que observou-se, durante a varredura em direção a potenciais negativos, a formação de bolhas de hidrogênio.



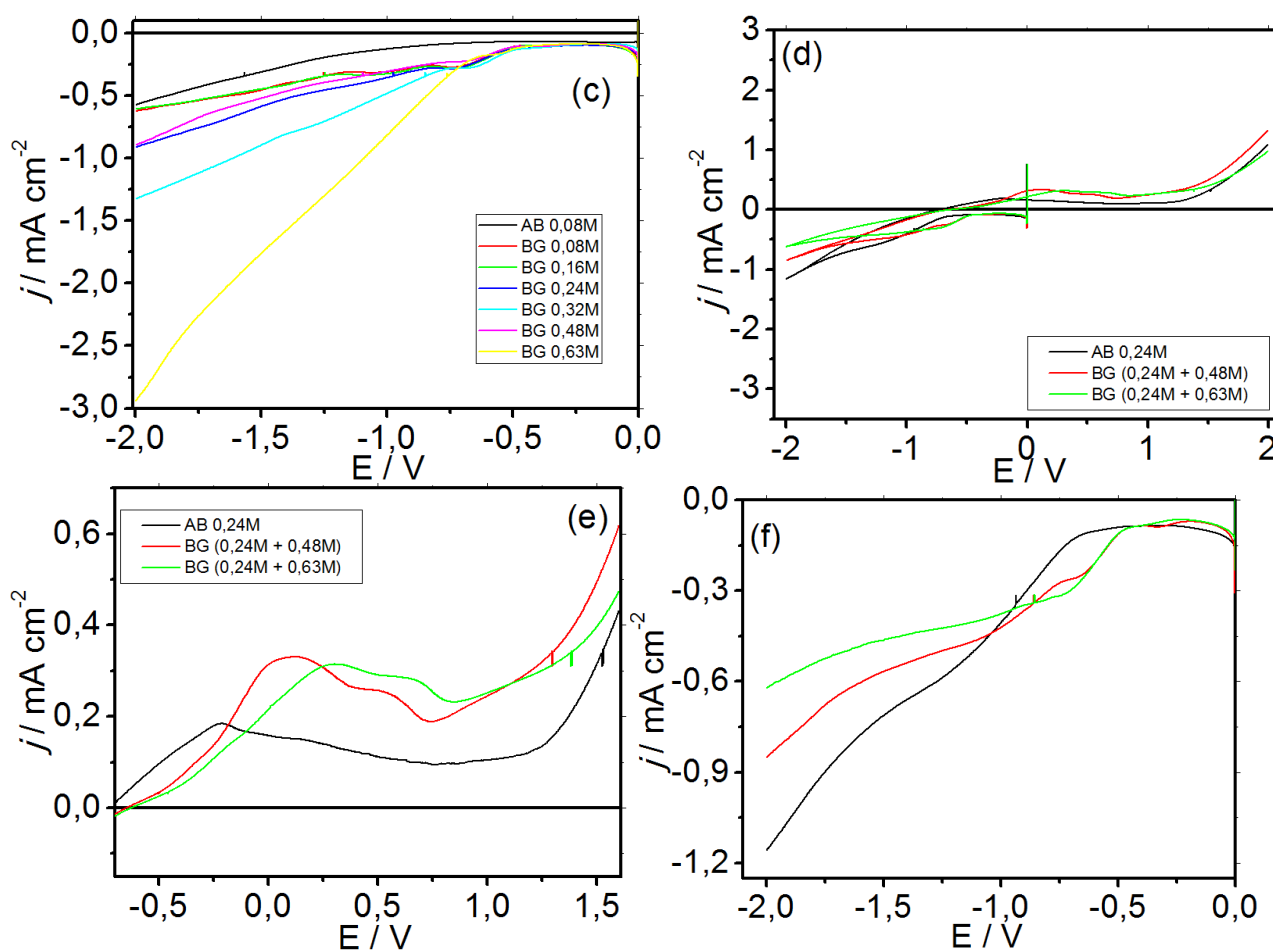


FIGURA 4.3. Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt das soluções contendo: (a) AB 0,080M (—); AB 0,080M + GLI 0,080M (—); AB 0,080M + GLI 0,16M (—); AB 0,080M + GLI 0,24M (—); AB 0,080M + GLI 0,32M (—); AB 0,080M + GLI 0,48M (—); AB 0,080M + GLI 0,63M (—). (b) insertos anódico; (c) inserto catódico; (d) AB 0,24M (—); AB 0,24M + GLI 0,48M (—); AB 0,24M + GLI 0,63M (—); (e) inserto anódico; (e) inserto catódico. $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Na varredura em direção a potenciais positivos (ramo anódico da Fig. 4.3) pode-se verificar a formação de um pico anódico ($\sim -0,45\text{V}$) e região de onda anódica (região entre $-0,50\text{V}$ e $+0,75\text{V}$), devido à oxidação de hidrogênio e do glicerol [79], respectivamente, o quais podem ser melhores vistos nas Figs. 4.3 (b) e 4.3 (e). Além do mais, pode-se verificar que no perfil relacionado ao banho

contendo somente AB, uma onda anódica também pode ser vista, a qual possivelmente corresponde a oxidação de alguma impureza do AB.

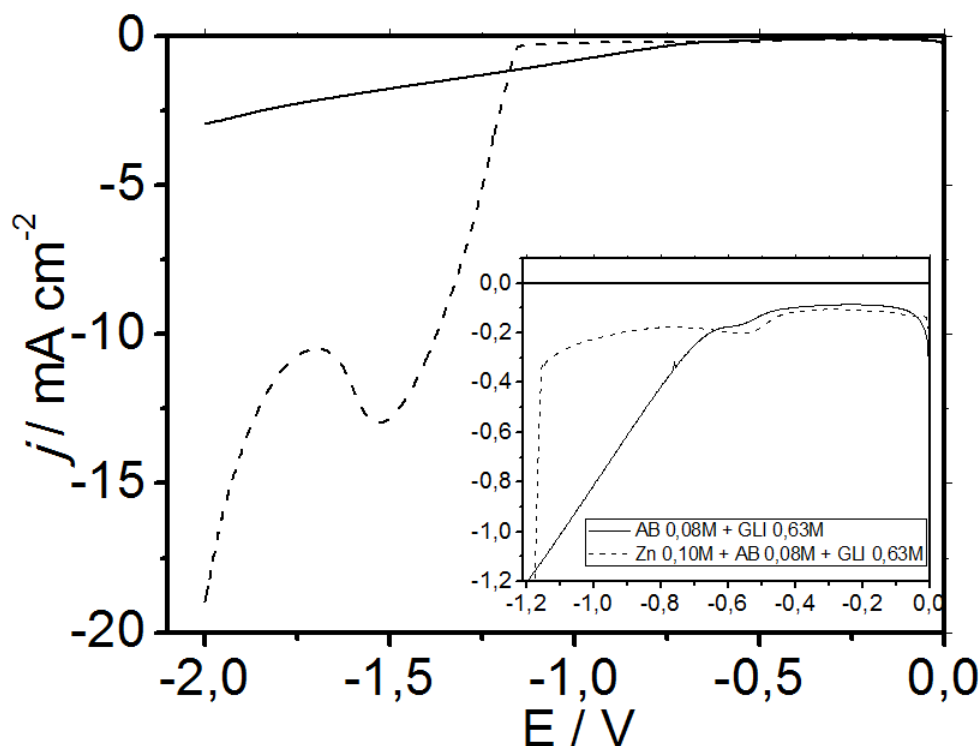


FIGURA 4.4. Curvas voltamétricas catódicas do substrato de Pt em soluções contendo AB 0,080M + GLI 0,63M (—) em sobreposição à curva referente à solução: AB 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M + GLI 0,63M (---). $v=10 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 4.4 mostra as curvas voltamétricas catódicas do substrato de Pt em solução contendo apenas os aditivos bórico (0,080M) e glicerol (0,63M) em sobreposição à curva relacionada ao banho contendo as mesmas concentrações destes aditivos com sal de zinco (ZnSO₄ 0,10M), no intuito de verificar qual a influência dos íons Zn²⁺ no perfil voltamétrico.

Pode ser visto que a reação de desprendimento de hidrogênio é dificultada quando íons Zn²⁺ estão presentes na solução, por exemplo, para -0,90 V a j diminuiu de $\sim 0,63 \text{ mA cm}^{-2}$ (sem Zn²⁺) para $0,20 \text{ mA cm}^{-2}$ (com Zn²⁺). Isto reflete a influência dos íons zinco nesta região, ou seja, adsorção do mesmo. Resultados

semelhantes foram obtidos em outras concentrações de glicerol.

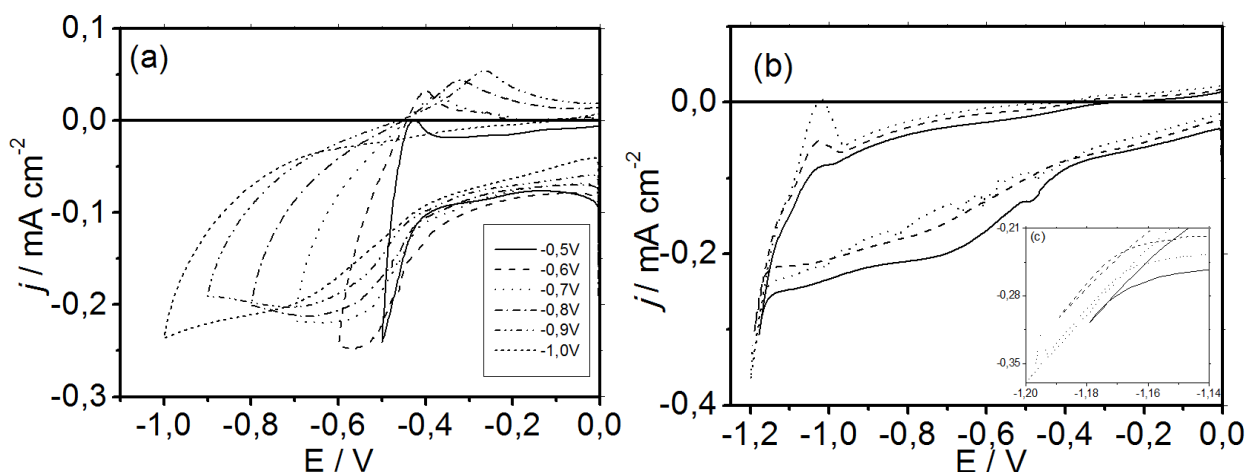


FIGURA 4.5. Voltamogramas cíclicos da Pt, com potenciais limites em: **(a)** -0,5V (—); -0,6V (- - -); -0,7V (· · · · ·); -0,8V (- · - · -), -0,9V (- · - · - ·) e -1,0V (- · - · - · ·) e **(b)** -1,18V (—); -1,19V (- - -) e -1,20V (· · · · ·) em soluções contendo AB 0,080M + GLI 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M. $v=10 \text{ mV s}^{-1}$.

Voltamogramas cíclicos da Pt, com potenciais limites finais (E_f) menos negativos que -1,18V (Fig.4.5(a)) foram realizados em solução contendo 0,10 M ZnSO₄ + 0,080M H₃BO₃ + 0,080M glicerol. Quando a varredura foi invertida em E_f menos negativos que -1,18V, no ramo anódico, pode-se verificar a formação de um pico anódico devido a reação de oxidação de hidrogênio. Assim, a região da onda catódica c_0 é devida a RDH. Entretanto, em $E_f = -1,18\text{V}$ e $-1,19\text{V}$ (Fig. 24(b)), ocorreu o surgimento de entrecruzamentos em $\sim -1,17\text{V}$, para ambos os potenciais, sugerindo processo de nucleação. Além do mais, pode-se verificar para o $E_f = -1,18\text{V}$ ou $E_f = -1,19\text{V}$ (Fig. 4.5b), que quando os potenciais foram mudados na varredura negativa para valores mais positivos que -1,18 V ou -1,19 V, a corrente decresce e quando o potencial de $\sim -1,05 \text{ V}$ é atingido ela aumenta novamente para então decrescer. Para $E_f = -1,20\text{V}$, a corrente ultrapassou o eixo X indicando já um pequeno processo anódico.

A Figura 4.6 mostra voltamogramas cíclicos da Pt, com potenciais limites em

-1,18V e -1,19V em solução contendo AB 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M na ausência do aditivo glicerol. Pode se verificar que para E_f=-1,19V um pico anódico (q_a= 0,59 mA cm⁻² e E_{pa}~ -1,03V) pode ser visto. Então esses resultados indicam que nucleação e crescimento de zinco ocorreu ao final da onda c₀.

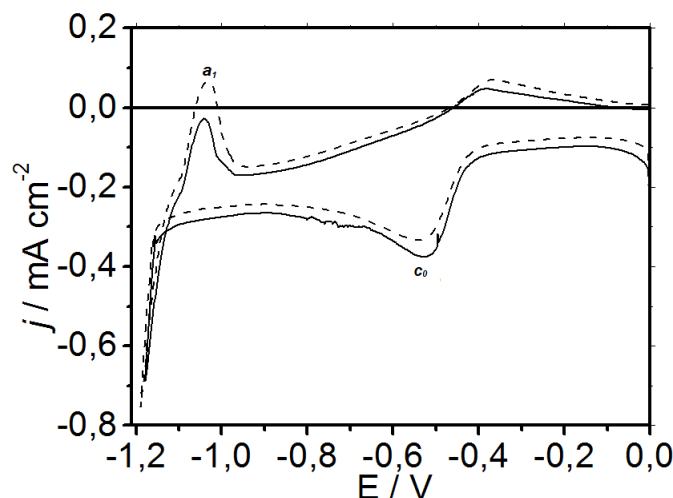


FIGURA 4.6. Voltamogramas cíclicos da Pt, com potenciais limites em -1,18V (—); -1,19V (- - -) em solução contendo AB 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M. $v=10$ mV s⁻¹.

A Figura 4.7 mostra voltamogramas cíclicos da Pt, com E_f = -1,18V e -1,19 V realizados em solução contendo 0,10 M ZnSO₄ + 0,080M H₃BO₃ + 0,63M glicerol. Pode-se verificar nesta Figura a formação de um pico anódico a₁ (E_{pa} = ~ -1,01V), com densidade de carga anódica (q_a) = 0,3 mC cm⁻² (E_f = -1,18V) e 0,66 mC cm⁻² (-1,19V), corroborando os resultados anteriores (Fig.4.5) indicando que deposição de zinco já ocorreu em -1,18V, ou seja, nucleação e crescimento de zinco. Também, deve - se enfatizar que o abrupto aumento na densidade de corrente após a onda c₀ já é um indicativo de processo de nucleação e crescimento de zinco (Figs. 4.6 e 4.7).

Resultados similares foram obtidos na ausência de glicerol conforme pode ser visualizado abaixo na Fig. 4.7, como também para as demais concentrações de

glicerol (ver apêndice).

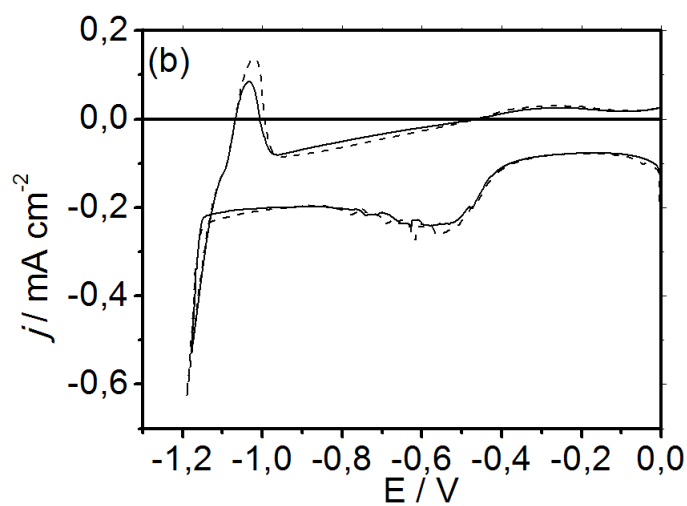


FIGURA 4.7. Voltamogramas cíclicos da Pt, com potenciais limites em -1,18V (—) e -1,19V (- - -) em soluções contendo AB 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M + GLI0,63M. $v=10 \text{ mV s}^{-1}$.

O pico a_1 , visto nas Figuras 4.6 e 4.7, é devido à dissolução de zinco.

4.2. Eletrodeposição da Eletrodeposição de Mn sobre Pt

A Figura 4.8 mostra as curvas voltamétricas da Pt nas soluções contendo o sal de manganês, H_3BO_3 (AB) 0,080 M e diferentes concentrações de glicerol.

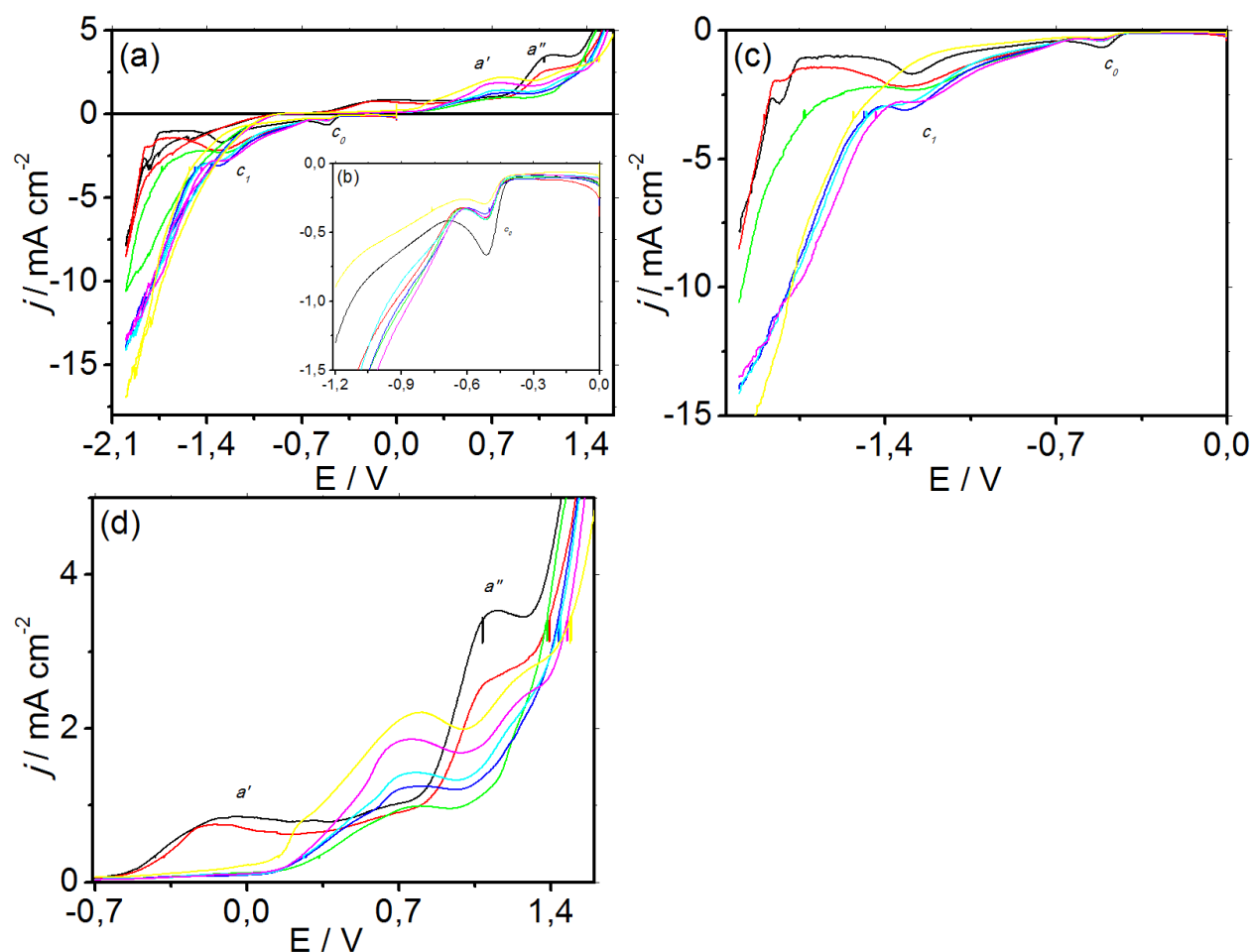


FIGURA 4.8. Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir de soluções contendo MnSO_4 0,14M + AB 0,080M (—) e diferentes concentrações de glicerol: AB 0,080M + MnSO_4 0,14M + 0,080M GLI (—); AB 0,080M + MnSO_4 0,14M + 0,16M GLI (—); AB 0,080M + MnSO_4 0,14M + 0,24M GLI (—); AB 0,080M + MnSO_4 0,14M + 0,32M GLI (—); AB 0,080M + MnSO_4 0,14M + 0,48M GLI (—); AB 0,080M + MnSO_4 0,14M + 0,63M GLI (—)

(banhos A – F). (b) inserto catódico (1); (c) inserto catódico (2) e (d) anódica. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se notar, na varredura em direção a potenciais negativos (Fig. 4.8), a formação de um pico catódico c_1 ($E_{pc} = \sim -1,31\text{V}$), tanto na ausência quanto na presença de aditivo glicerol, o qual com o aumento na concentração deste aditivo torna-se uma onda (Fig.4.8b) ou então desaparece para 0,63 M glicerol (banho F). Neste caso, o potencial inicial de redução foi deslocado em $\sim 40 \text{ mV}$ na direção negativa. Também, pode-se verificar que com o aumento da concentração do aditivo a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em paralelo a redução de Mn foi significativamente despolarizada, ou seja, de $\sim -1,80 \text{ V}$ (ausência glicerol) para $\sim -1,60 \text{ V}$ (AB 0,24M + GLI 0,63M). Além do mais, a densidade de corrente catódica (j_c) aumentou significativamente, por ex. para banho A ($E_{pc} = \sim -1,31 \text{ V}$) j_c foi de $\sim 2,18 \text{ mA cm}^{-2}$ para $2,80 \text{ mA cm}^{-2}$ (banho E).

Os voltamogramas obtidos para os banhos referentes à mesma concentração de aditivo glicerol, variando apenas a concentração de ácido bórico, à qual foi triplicada de 0,080 M para 0,24M são apresentados nas Figs. 4.9 e 4.10. Nota-se que estes apresentam características similares ao voltamograma da Figura 4.8 sendo que a j_c obtida na presença de 0,24M (banhos G (-----) e H (-----)), foi bem menor que na presença de 0,080M de ácido bórico (banhos E (—) e F(—)) das Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente, do que se pode sugerir que o AB na conc. de 0,24 M inibiu a deposição de Mn.

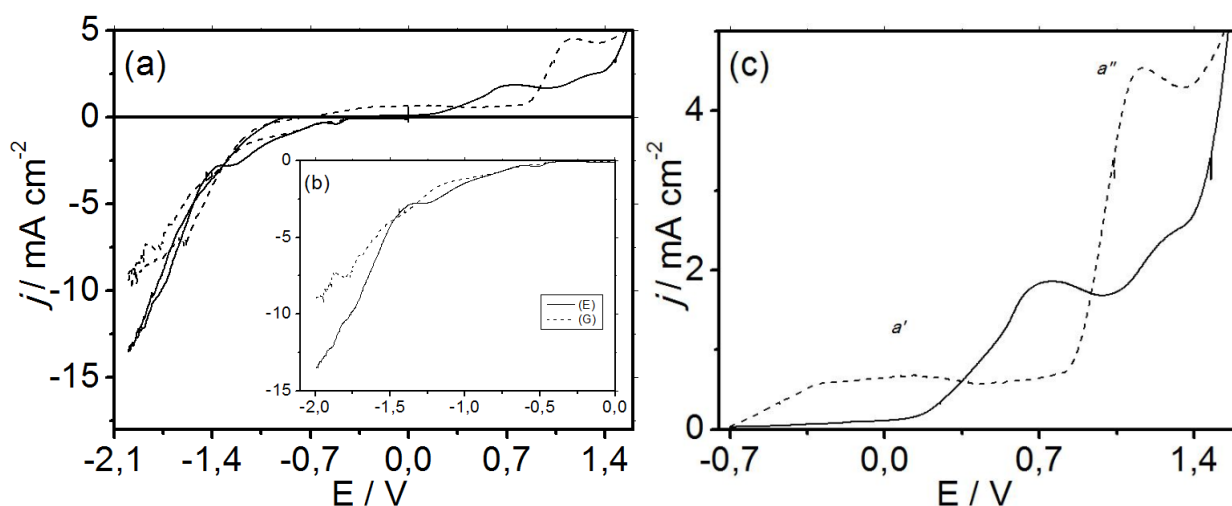


FIGURA 4.9. Curvas voltamétricas do substrato de Pt a partir de soluções contendo: MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,48 M (**banho E**) em sobreposição ao (**banho G**) contendo: MnSO_4 0,14M + AB 0,24 M + GLI 0,48M. (b) inserto catódico e (c) inserto anódico. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

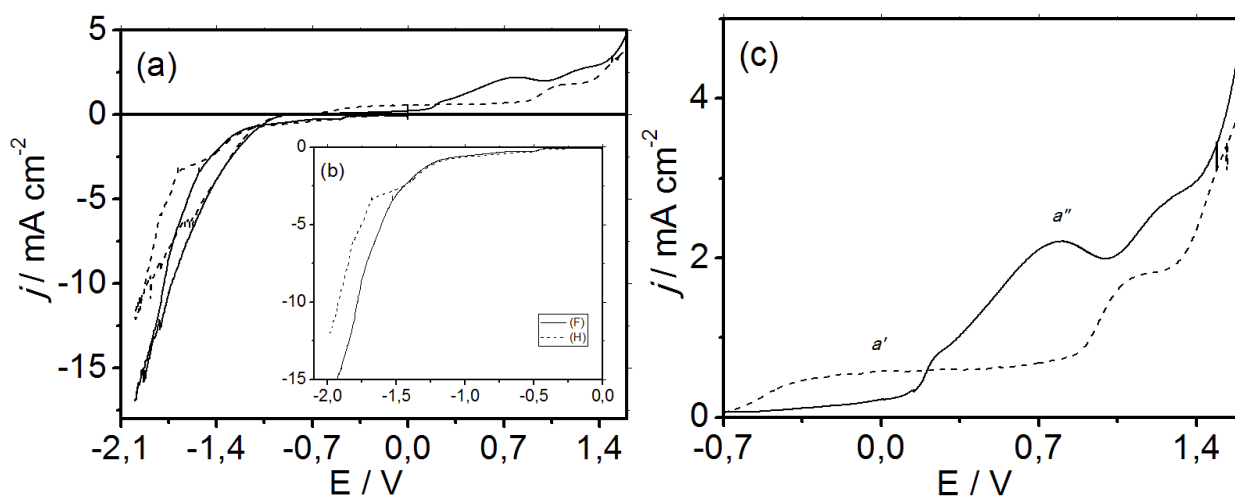


FIGURA 4.10. Curvas voltamétricas do substrato de Pt a partir de soluções contendo: MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,63M (**banho F**) em sobreposição ao (**banho H**) contendo: MnSO_4 0,14M + AB 0,24 M + GLI 0,63M. Fig.4.10 (a) e (b) referentes às curvas completas e catódicas (inserto) e (c) anódica. $v = 10 \text{ mV/s}$.

Analisando as varreduras anódicas das Figs. 4.8a e 4.8d pode-se verificar a formação de duas ondas a' (- 0,7 V a + 0,25 V), a'' (+ 0,25 V a + 1,35 V), sendo que para conc. de glicerol > 0,080 M houve um deslocamento da onda a' para valores mais positivos (- 0,5 V - + 1,01 V). Os mesmos processos podem ser observados nas Figs. 4.9c e 4.10c.

Pourbaix⁴⁰ mostra que para pH= 3,20 e em dados potenciais ocorre a formação dos óxidos MnO₂ ou Mn₂O₃.

Então para melhor entender o processo anódico do Mn (Fig. 4.11), curva voltamétrica da Pt em direção a potenciais positivos a partir de solução contendo somente AB 0,080M e glicerol 0,080M foi sobreposta às curvas realizadas para diferentes soluções de Mn contendo glicerol em diferentes concentrações, ou seja, 0,080M, 0,32M e 0,63M e mantendo-se a concentração de bórico em 0,080 M. Os voltamogramas mostram um pico anódico b em -0,45V devido a oxidação de hidrogênio, além de um pico anódico a'' em aproximadamente -1,14V, sendo que a medida que concentração de glicerol aumentou este pico decresceu. Este pico a'' refere-se à formação de óxidos de Mn. Portanto, estes resultados indicam que o glicerol inibiu a formação de óxidos de manganês.

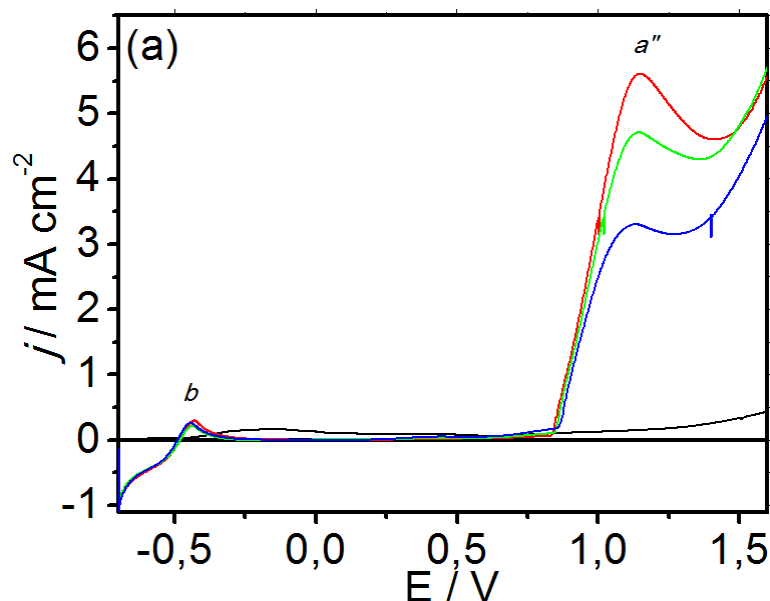


FIGURA 4.11. Curvas voltamétricas sobre Pt das soluções contendo: AB 0,080M + GLI 0,080M (—); MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,080M (—); MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,32M (—) e MnSO_4 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,63M (—).

A partir destes resultados, pode-se inferir que a dissolução do depósito de manganês (formado na região do pico c_1 (Figs.4.8(a-b)- 4.10(a-b)), contribui também para a formação de óxidos de manganês (região da onda a' e a'') das Fig. 4.8d; 4.9- 4.10(c).

No intuito de analisar mais detalhadamente a eletrodeposição de Mn foram efetuadas varreduras na direção negativa em diferentes potenciais finais (E_f).

Varreduras em potenciais limites mais negativos que -1,20V como também de processos anódicos que melhor evidenciam a formação de óxidos de Mn foram efetuados e são detalhados na Figura 4.12.

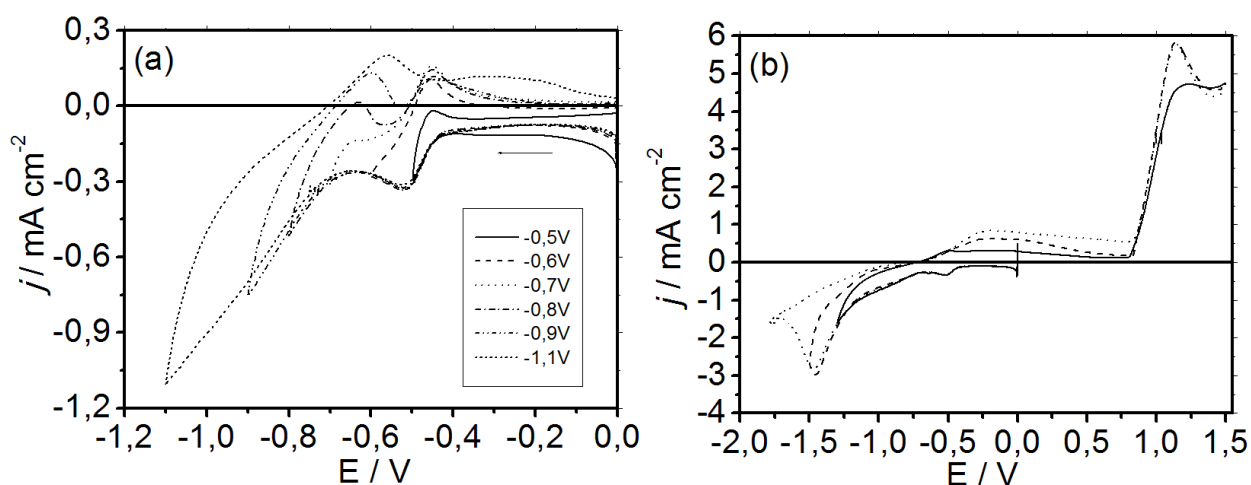


FIGURA 4.12: Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt em solução contendo sais de AB 0,080M + MnSO₄ 0,14M + GLI 0,080M a diferentes potenciais de corte: (a) -0,5V (—); -0,6 (---); -0,7V (.....); -0,9V(-.-.-); -1,0V (-.-.-.-) e -1,1V(-.-.-.-.-). (b) processos variando na faixa de 0 a -1,3V(—); 0V a -1,5V(- - - -) e -1,8V (.....) varrendo anodicamente até +1,5V.

A Fig. 4.12a mostra voltamogramas da Pt em soluções de Mn na presença dos aditivos bórico e glicerol, ambos na concentração 0,080M. Pode-se verificar na Fig. 4.12(a), que nenhum pico anódico é observado quando $E_f = -0,5V$. Entretanto, para $E_f = -0,6V$ observa-se um pico anódico ($\sim -0,45V$) referente à oxidação de hidrogênio. Para $E_f = -0,7V$, pode-se verificar, que quando os potenciais foram mudados na varredura negativa para valores mais positivos que $-0,70V$, a corrente decresce e quando o potencial de $\sim -0,65V$ é atingido ela aumenta ligeiramente e então decresce. À medida que a varredura é realizada em potenciais cada vez mais negativos, o pico anódico fica cada vez mais evidenciado. Este pico muito provavelmente deve se tratar da formação de óxidos de Mn.

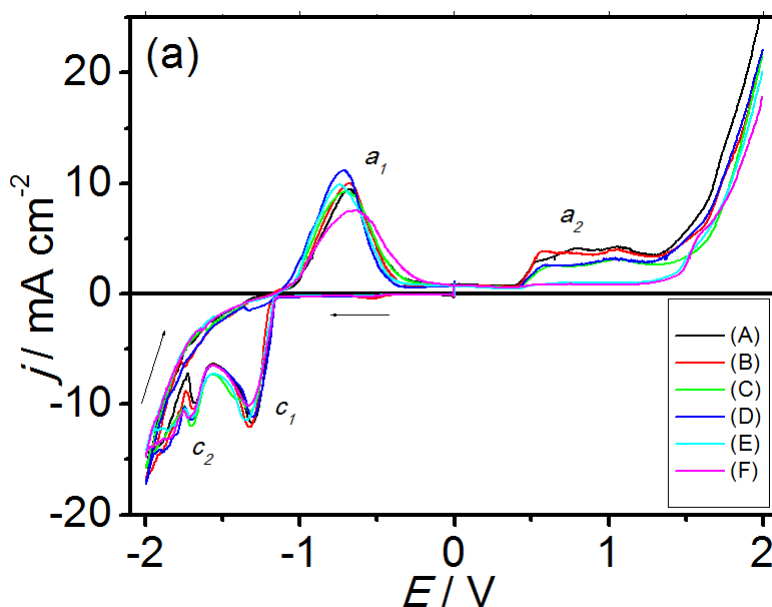
Para potenciais mais negativos que $-1,50V$ (Fig.4.12b), pode-se observar a formação de um pico e de um entrecruzamento, o que leva a sugerir que a deposição de Mn ocorre na região deste pico catódico. Na varredura anódica pode-se ver a formação de uma onda (região entre $-0,67V$ e $0,80V$) e de um pico

anódico (+1,14V) os quais de devem à dissolução - passivação de Mn, sendo que na região do pico anódico há também uma contribuição da solução para formação do óxido de Mn.

4.3. Análise voltamétrica do processo de eletrodeposição de ligas Zn-Mn.

Com a finalidade de investigar o processo de deposição e dissolução dos filmes de Zn-Mn sobre substrato de platina foi realizado um estudo potenciodinâmico de modo a se identificar as diferentes regiões correspondentes a processos catódicos e anódicos.

Na Figura 4.13a são mostradas as curvas de deposição e dissolução voltamétricas de Zn-Mn sobre Pt das soluções eletrolíticas ZnSO_4 e MnSO_4 a diferentes composições de aditivos bórico e glicerol. Pode-se observar, na varredura negativa, a presença de dois picos catódicos denominados c_1 e c_2 , os quais podem ser melhor visualizados na Figura 4.13b.



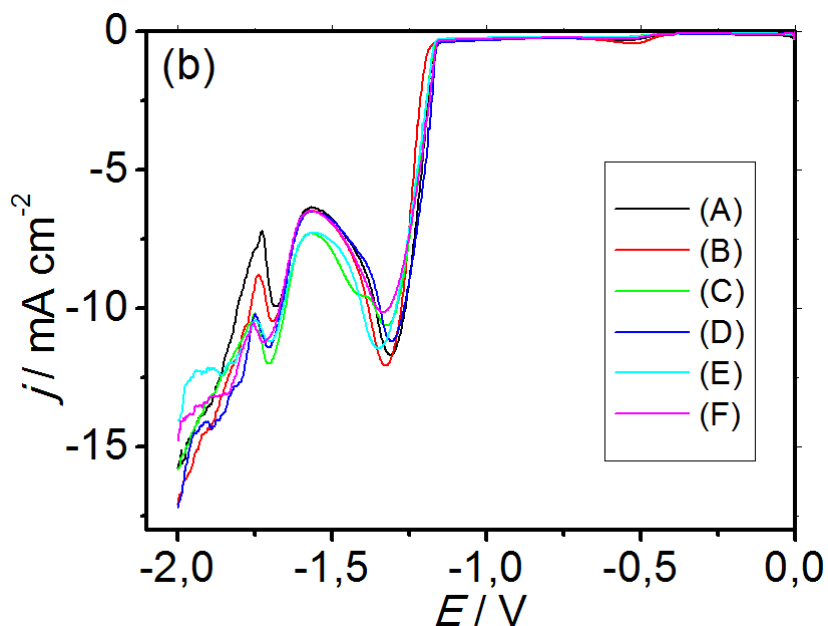


FIGURA 4.13. (a) Curvas voltamétricas para Pt em ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,080M a diferentes composições do aditivo glicerol (GLI): (A) 0,080M (—); (B) 0,16M (—); (C) 0,24M (—); (D) 0,32M (—); (E) 0,48M (—); (F) 0,63M (—). (b) Mesmos voltamogramas na região catódica. $V=10$ mV/s. $A=0,196$ cm².

Na varredura positiva pode-se observar um pico anódico a_1 ($E_{pa1} = \sim -0,70$ V) e uma região anódica a_2 entre +0,41 V e $\sim +1,32$ V e além dessa região ocorreu um significativo aumento da densidade de corrente (j) devido à oxidação da água e contínua formação de óxidos de Mn. Foi observado por inspeção visual que ao final do pico anódico a_1 , restava um depósito de coloração cinza-claro e que ao final da região a_2 , o filme restante tinha coloração marrom avermelhado. Destes resultados, pode-se inferir que o pico a_1 e região a_2 referem-se à dissolução/passivação do depósito de Zn-Mn e formação de óxido de manganês, respectivamente (ver seção raios-X).

Na Tabela 4.3, podem ser observados com mais detalhes os parâmetros potencial e densidade de corrente de pico, onde pode-se verificar que para mesma

concentração de ácido bórico (0,080M, banhos A-F) , o potencial de pico c_1 mantém-se praticamente constante ($\sim -1,32V$) até o banho D contendo 0,32M de glicerol. Entretanto, para as maiores concentrações de glicerol pode-se observar um deslocamento para valores mais negativos. Por exemplo, houve um deslocamento de $\sim 40mV$ e de $\sim 20mV$, na direção negativa, quando a concentração de glicerol foi aumentada de 0,080M (banho A) para 0,48M (banho E) e 0,63M (banho F), respectivamente. A densidade de corrente do pico c_1 , mantendo-se a mesma concentração de bórico, diminuiu de $11,68 \text{ mA cm}^{-2}$ (0,080M de glicerol - banho A) para $10,14 \text{ mA cm}^{-2}$ (0,63M de glicerol - banho F).

TABELA 4.3. Valores de potenciais de picos anódicos (E_{pa}), catódicos (E_{pc1}) e (E_{pc2}) e densidades de correntes de pico anódico (j_a) e catódico (j_{pc1}) e (j_{pc2}) observados na deposição voltamétrica obtidas a partir de soluções contendo $ZnSO_4$ 0,10 M + $MnSO_4$ 0,14 M em soluções a diferentes concentrações de glicerol (Tabela 3.1).

Banho	E_{pa}/V	E_{pc1}/V	E_{pc2}/V	$j_a / \text{mA cm}^{-2}$	$j_{pc1}/ \text{mA cm}^{-2}$	$j_{pc2}/ \text{mA cm}^{-2}$
A	-0,68	-1,31	-1,68	9,47	11,68	9,94
B	-0,68	-1,32	-1,69	10,05	12,03	10,44
C	-0,68	-1,32	-1,69	9,98	12,02	10,48
D	-0,72	-1,31	-1,70	11,14	11,16	11,29
E	-0,74	-1,35	-1,70	9,93	11,44	11,20
F	-0,66	-1,33	-1,72	7,53	10,14	11,22
G	-0,71	-1,31	-1,78	11,28	10,33	15,77
H	-0,73	-1,32	—	12,10	10,49	—

Em relação ao potencial de pico c_2 (E_{pc2}), este deslocou-se ~20 mV na direção negativa quando a concentração de glicerol aumentou de 0,080M para 0,32M e 0,48M. Sendo que para maior concentração do aditivo glicerol, este deslocamento foi de ~ 40mV na direção negativa. Entretanto, a j_{pc2} aumentou de 9,94 mA cm⁻² [GLI 0,080M] para 11,29 mA cm⁻² [GLI 0,32M] e teve um ligeiro aumento à medida que a concentração de glicerol foi > 0,32M.

O significativo aumento na j_{pc2} em relação à j_{pc1} é devido à intensa RDH que é paralela ao processo de redução de Zn e Mn na região do pico c_2 .

Esses resultados levam a inferir que a adsorção dos aditivos: bórico e glicerol no eletrodepósito levam ao decréscimo da j_{pc1} e deslocam os valores de E_{pc2} para valores mais negativos com o aumento de glicerol.

A Tabela 4.3 mostra também que para mesma concentração de ácido bórico e aumento da concentração de glicerol no banho de deposição levam ao decréscimo da j_{pa1} , isto é, de ~10 mAcm⁻² (0,080M de glicerol) para 7,53 mAcm⁻² (0,63M de glicerol). Neste caso, levando a inferir que para esta concentração o glicerol dificultou o processo de dissolução de Zn-Mn provavelmente por adsorção sobre o eletrodepósito. Pode ser notado na Figura 4.13, que para as maiores concentrações de aditivo glicerol, a densidade de corrente da região a_2 (j_{a2}) diminuiu significativamente. Pode-se inferir destes resultados que os aditivos bórico e glicerol a essas concentrações inibiram fortemente a formação de óxidos. Cabe destacar que na região passiva entre os picos a_1 e a_2 não ocorreu influência da concentração de glicerol.

No que se refere aos banhos G e H (Fig. 4.14(a)), pode-se observar que para as maiores concentrações dos aditivos: ácido bórico (0,24M) e glicerol (0,63M), (banho H (---)), houve uma mudança com relação ao perfil apresentado na curva

catódica uma vez que o pico c_2 no banho contendo 0,63M de glicerol (banho H) não foi observado, pois provavelmente o potencial deste pico foi deslocado para uma região de potenciais (além de $\sim -1,80$ V) na qual a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) foi bastante significativa mascarando este pico de redução. Vale mencionar que os depósitos obtidos ao final da varredura catódica apresentaram-se com coloração cinza-escuro e foram bastante aderentes. No que se refere ao primeiro pico catódico, não ocorreu uma variação muito significativa, pois o deslocamento provocado à medida que a concentração de glicerol aumentou de 0,48M (banho G) para 0,63M (banho H) foi de apenas 10 mV na direção negativa. No que se refere ao potencial de pico anódico, este não variou muito significativamente mas no que diz respeito à sua densidade de corrente (j_{a1}), esta aumentou de 11,28 mA cm⁻² (banho G) para 12,10 mA cm⁻² (banho H), do que se pode inferir que o glicerol dificultou a dissolução do depósito como também dificultou o processo de deposição de Zn com Mn uma vez que o potencial referente ao segundo pico de redução foi deslocado para a região de alta reação de desprendimento de hidrogênio (potenciais muito negativos) e este comportamento foi mais significante para o banho H contendo maior concentração de glicerol (0,63M).

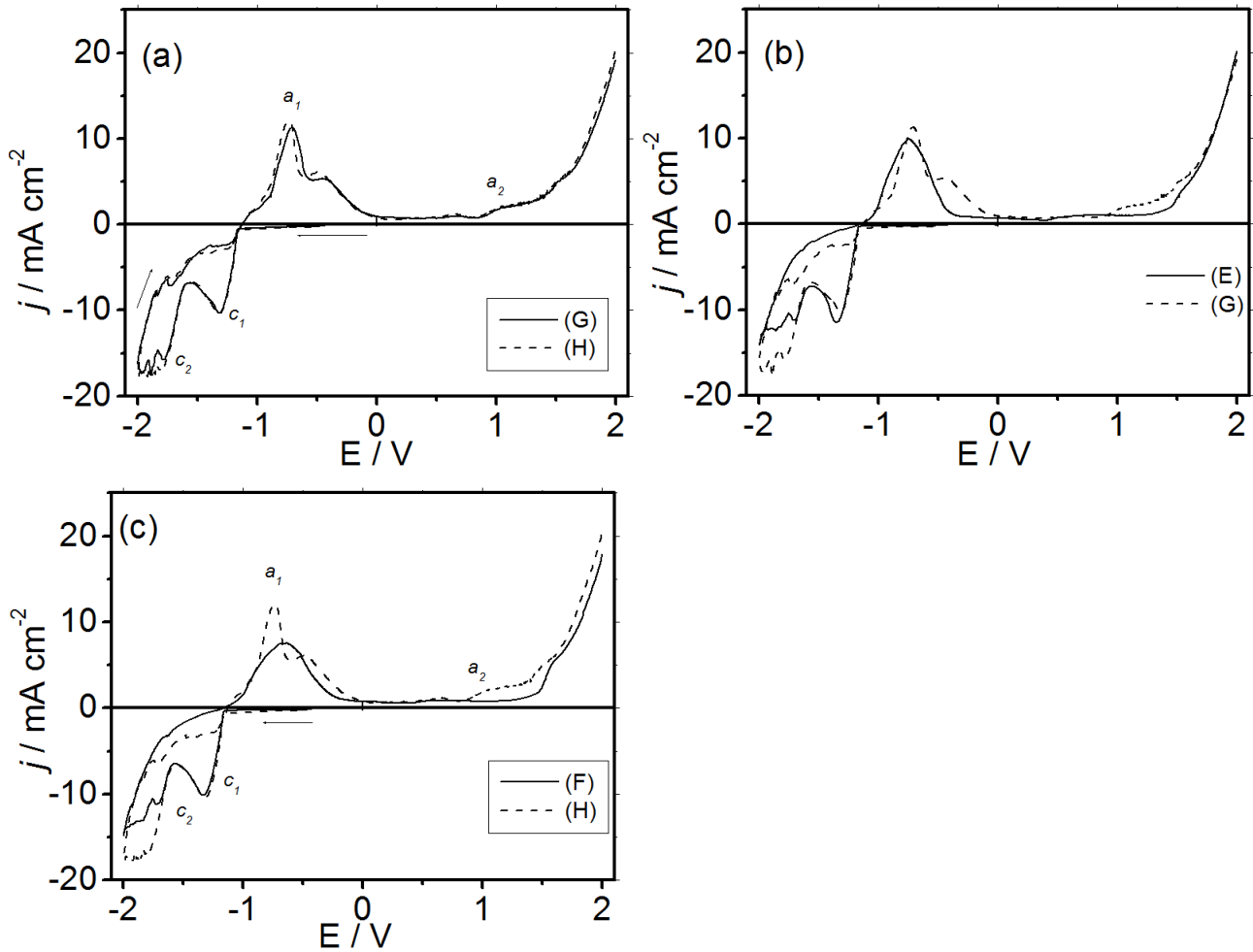


FIGURA 4.14: Curvas voltamétricas sobre Pt das soluções eletrolíticas ZnSO_4 0,10M + MnSO_4 0,14M a diferentes concentrações de aditivos: (a) *banho G*: AB 0,24M + GLI 0,48M (—) e *banho H*: AB 0,24M + GLI 0,63M (- - -). (b) *banho E*: AB 0,080M + GLI 0,48M (—) e *banho G*: AB 0,24M + GLI 0,48M (- - -). (c) *Banho F*: AB 0,080M + GLI 0,63M (—) e *banho H*: AB 0,24M + GLI 0,63M (- - -). $v=10$ mV/s. $A=0,196$ cm^2 .

No intuito de verificar o efeito individual do aditivo ácido bórico, voltamogramas cíclicos sobre Pt foram obtidos triplicando-se a concentração de bórico de 0,080M para 0,24M e variando-se apenas a concentração do aditivo glicerol. Estes voltamogramas são mostrados nas Fig. 4.14b e 4.14c. No que se

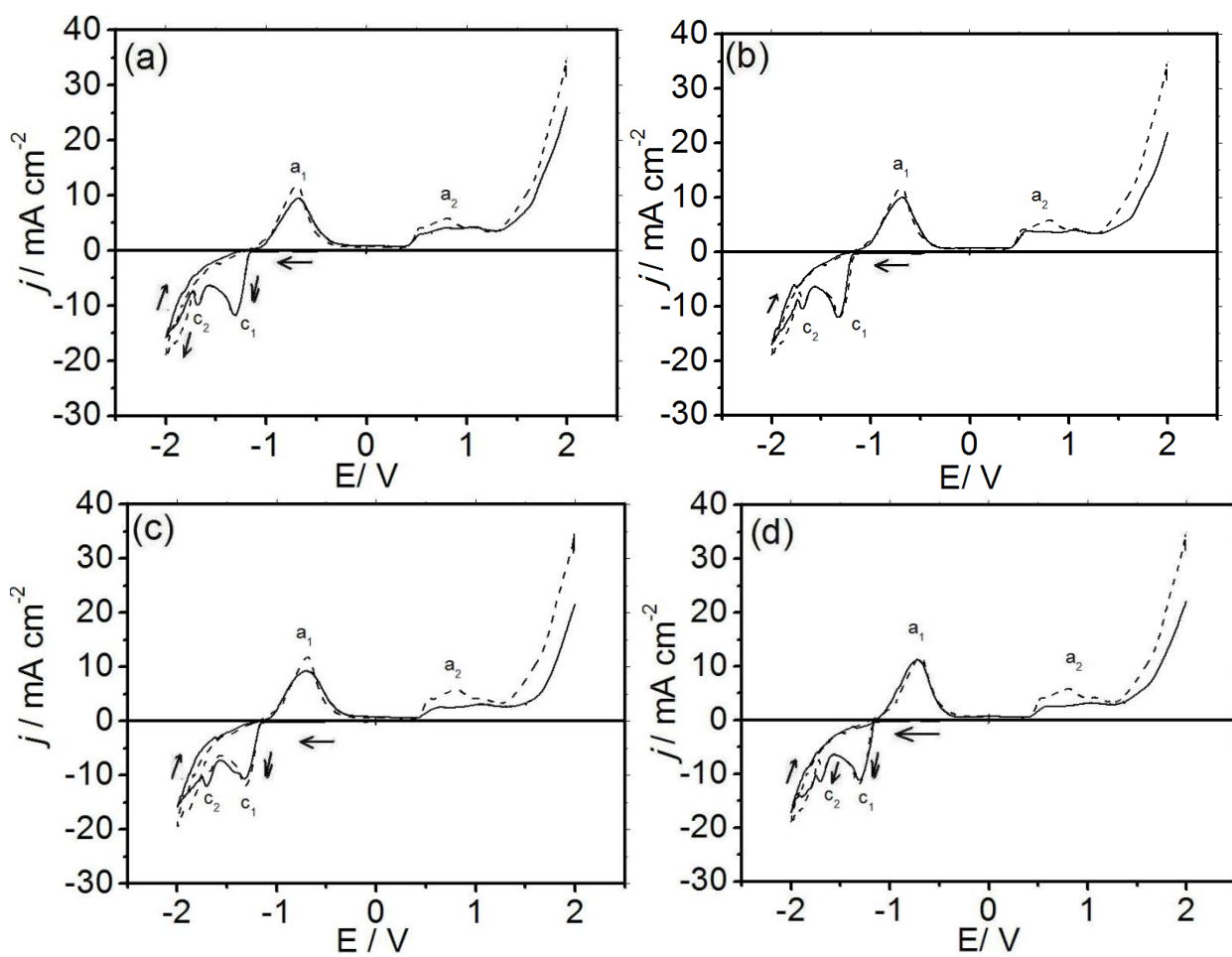
refere aos banhos E e G, correspondente à concentração de glicerol (0,48M), pode-se verificar que à medida que a concentração de bórico foi triplicada de 0,080M para 0,24M, o potencial de pico catódico (E_{pc1}) deslocou-se de -1,35V (AB 0,080M) para -1,31V (AB 0,24M). No que diz respeito à densidade de corrente para este pico, esta diminuiu de 11,44 mA cm⁻² para 10,33 mA cm⁻² (Tabela 4.3). Com relação ao E_{pc2} , este deslocou-se 80 mV para valores mais negativos e a densidade de corrente (j_{pc2}) aumentou significativamente de 11,20 mA cm⁻² para 15,77 mA cm⁻². Com relação ao E_{pa} este não exerceu influência muito significativa. Entretanto, a densidade de corrente anódica teve um aumento de 9,93 mA cm⁻² para 11,28 mA cm⁻². O que reafirma o fato de o glicerol ter dificultado a dissolução do depósito de Zn-Mn.

Voltamogramas para as maiores concentrações de glicerol (0,63M) onde a mesma característica anterior foi mantida de se triplicar a concentração de ácido bórico de 0,080M para 0,24M (banhos F e H, Figura 4.14c) também foram obtidos. Neste caso, pico c_1 deslocou-se ~10mV na direção negativa. A densidade de corrente (j) do pico c_1 aumentou com o aumento da concentração de ácido bórico, por exemplo, de 10,14 mA cm⁻² (AB 0,080 mol/L) para 10,49 mA cm⁻² (AB 0,24 mol/L). No que se refere ao pico c_2 , houve mudança considerável no perfil uma vez que para menor concentração de AB, este foi de -1,72V ($j_{pc2}=11,22$ mA cm⁻²) enquanto que para maior concentração, o pico c_2 foi mascarado uma vez que deslocou-se para região onde uma alta RDH paralela ao processo de redução de Zn-Mn ocorre. Pode-se inferir destes resultados que o aditivo ácido bórico dificultou consideravelmente a deposição de Zn e Mn uma vez que o potencial do pico c_2 foi cada vez mais deslocado para potenciais mais negativos onde ocorre reações de despreendimento de hidrogênio em paralelo.

Finalmente, esses resultados mostram que a maior concentração de ácido bórico, no banho de deposição, afeta o processo de deposição de Zn-Mn seja pela adsorção sobre o eletrodepósito ou mesmo pela presença deste aditivo na interface metal-solução.

Rubin *et al.*¹² investigaram a deposição de voltamétrica de Mn na presença de sorbitol e verificaram, analisando a composição química dos eletrodepósitos, que a redução do mesmo em pH=3,60 ocorre já em $\sim -1,55$ V versus $\text{Hg}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 0,1M. Para o eletrodo utilizado neste trabalho ($\text{Hg}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 1M), este potencial corresponde a $\sim -1,48$ V, caso fosse no mesmo pH, entretanto, o pH utilizado neste trabalho foi 3,20. Então provavelmente a codeposição de Zn-Mn a partir de banhos contendo glicerol ocorra na região do pico catódico c_1 . Isto será melhor investigado por Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX).

Pode-se verificar na Figura 4.13a que para os banhos E (AB 0,080M + GLI 0,48M) e F (AB 0,080M + GLI 0,63M), j_{a2} decresce significativamente bem mais do que os correspondentes banhos contendo 0,24M de ácido bórico. Estes resultados levam a inferir que o glicerol nesta concentração inibiu o processo de formação de óxidos. Na região após o pico a_2 , a j decresce com o aumento da concentração de aditivo e o potencial de início desta região deslocou-se para valores mais positivos.



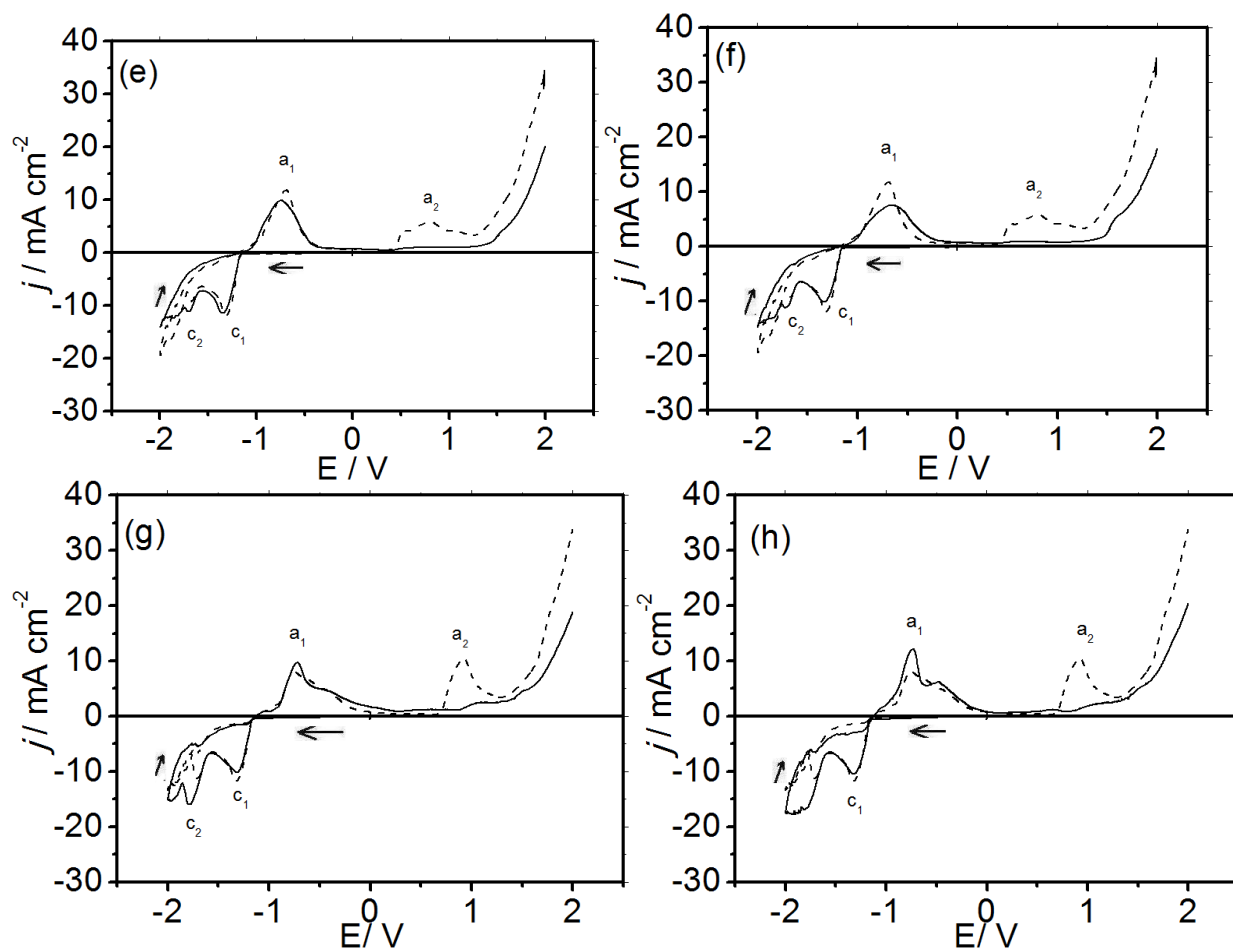


FIGURA 4.15. Curvas voltamétricas de deposição e dissolução a partir da solução AB 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M + MnSO₄ 0,14 M (---) (Banhos A-F) e banhos (G-H) composto de AB 0,24M+ ZnSO₄ 0,10 M + MnSO₄ 0,14 M (---) obtidos na ausência de glicerol em sobreposição ao banhos A-H (—) contendo glicerol (Tabela 3.1). $v=10$ mV/s.

As Figuras 4.15(a)-(f), apresentam as curvas voltamétricas de deposição e dissolução a partir da solução AB 0,080M + ZnSO₄ 0,10 M + MnSO₄ 0,14 M em relação aos mesmos banhos da TABELA 3.1 obtidos na presença de glicerol. As Figuras 4.15(g)-(h) referem-se aos banhos contendo: AB 0,24M + ZnSO₄ 0,10 M + MnSO₄ 0,14 M em sobreposição aos banhos G-H da Tabela 3.1.

Comparando-se as curvas voltamétricas de deposição de Zn-Mn obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol, pode-se verificar que estas são similares, onde o E_{pc1} mantém-se praticamente constante, independentemente das concentrações de aditivos. Entretanto, a E_{pc2} foi deslocada para potenciais mais negativos quando as concentrações dos aditivos aumentaram o que se deve à adsorção dos aditivos nos eletrodepósitos.

Em relação à j_{pc1} , esta diminuiu significativamente para concentrações de glicerol $> 0,32M$ (banhos G-H), devido à alta concentração destes aditivos na interface metal-solução, inibindo a redução de Zn e Mn.

Ao contrário a j_{pc2} , na presença do aditivo glicerol foi mais alta que na ausência. Nesse caso, a redução de Zn e Mn ocorreu na região de evolução de hidrogênio, uma vez que foi mudada para potenciais mais negativos. Uma exceção foi o banho H contendo as maiores concentrações destes aditivos (AB 0,24M + GLI 0,63M). Conforme descrito nas Tabelas 4.3 e 4.4.

TABELA 4.4. Valores de potenciais de picos anódicos (E_{pa}), catódicos (E_{pc1}) e (E_{pc2}) e densidades de correntes de pico anódico (j_a) e catódico (j_{pc1}) e (j_{pc2}) observados na deposição voltamétrica obtidas a partir de soluções isentas do aditivo glicerol contendo $ZnSO_4$ 0,10 M + $MnSO_4$ 0,14 M + H_3BO_3 0,080M (Banhos A-D) e (banhos E-F) composto de $ZnSO_4$ 0,10 M + $MnSO_4$ 0,14 M + H_3BO_3 0,24M.

Banhos	E_{pa}/V	E_{pc1}/V	E_{pc2}/V	$j_a / mA cm^{-2}$	$j_{pc1}/ mA cm^{-2}$	$j_{pc2}/ mA cm^{-2}$
A-F	-0,69	-1,32	-1,67	11,79	11,95	9,22
G-H	-0,76	-1,32	-1,70	8,19	11,76	11,16

BNo ramo anódico, pode-se verificar que a presença de (AB 0,24M + GLI 0,63M) no banho de deposição afetou mais significativamente o processo de dissolução do eletrodepósito de Zn-Mn quando comparado às demais concentrações de glicerol (Figura 4.15(a)-(f)), pois o potencial do pico a_1 manteve-se constante, na ausência ou presença 0,63M de glicerol, mas a j_{pa1} aumentou de $8,19 \text{ mA cm}^{-2}$ (sem aditivo) para $12,10 \text{ mA cm}^{-2}$ (com aditivo). Contudo, as Figs. 4.15(e) e 4.15(f) mostram que para 0,48M e 0,63M glicerol e 0,080M de bórico, a formação de óxidos (região a_2) foi fortemente inibida, quando comparado aos banhos contendo o triplo de ácido bórico.

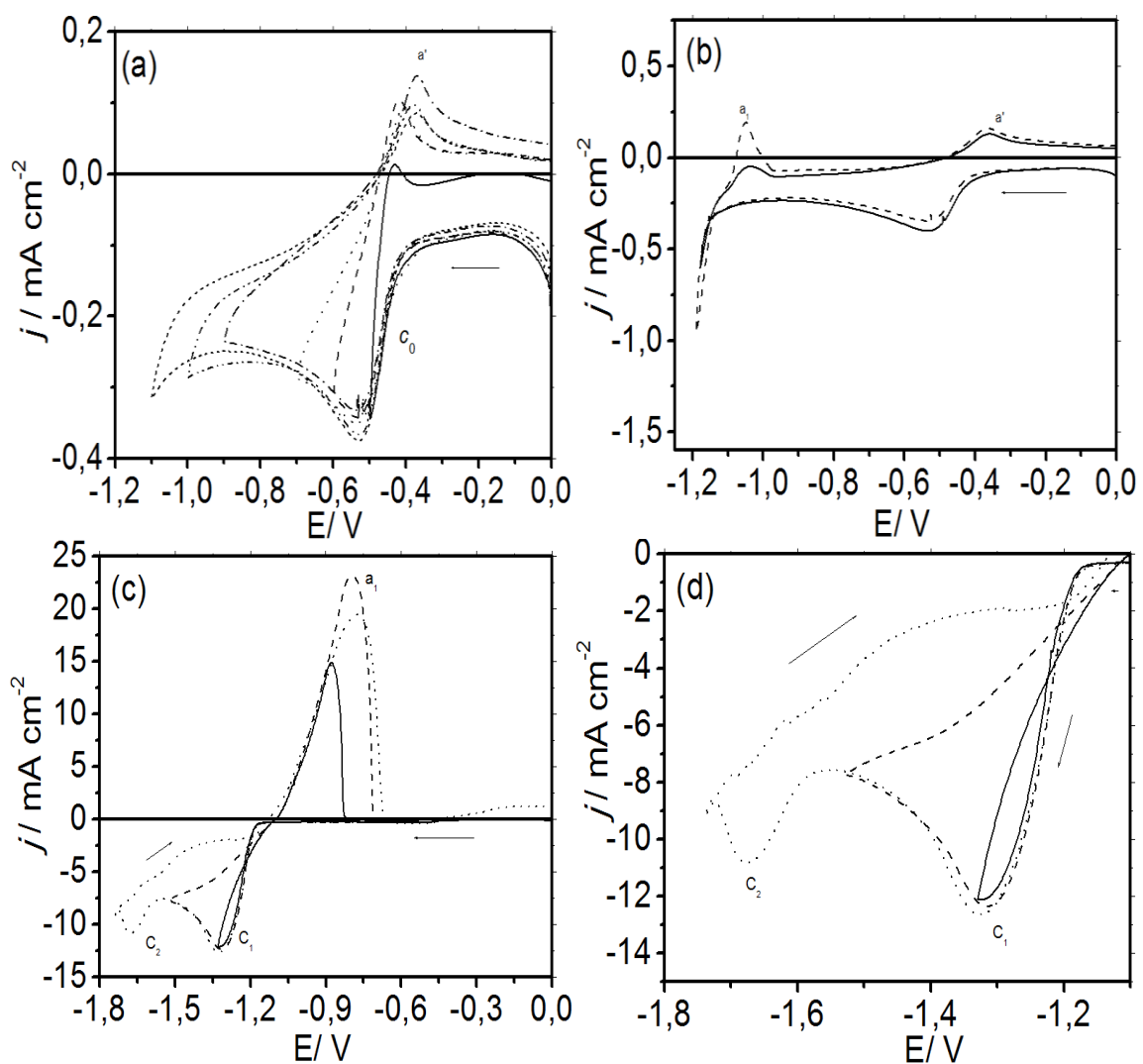


FIGURA 4.16. Voltamogramas de varredura reversa da Pt na solução ZnSO_4 0,10

M + MnSO₄ 0,14 M + AB 0,080 M + GLI 0,080M, realizados nos potenciais: **(a)** – 0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V (- · -); -1,0V(- · · ·) e -1,10V (· · · · ·); **b)** -1,18V(—) e -1,19V (- - -); **(c)** -1,33V(—); - 1,53V(- - -) e - 1,74V (· · ·) e **d)** inserto da parte catódica da Fig.4.16c.

Para melhor analisar o processo de eletrodeposição de Zn-Mn foi utilizada a técnica de varredura reversa. As Figuras 4.16(a)-4.24(a) exibem os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina, com potenciais limites (E_f) mais positivos que - 1,20V nos banhos A-H (Tab.3.1). Quando a varredura foi revertida na faixa de potencial limite mais negativos que -1,18V (região de onde c_0) um pico anódico (a') referente à oxidação do hidrogênio molecular (H_2), retido sobre o eletrodo de Pt, para íons hidrogênio pode ser visto.

O pico desapareceu quando o voltamograma foi registrado em condições de agitação.

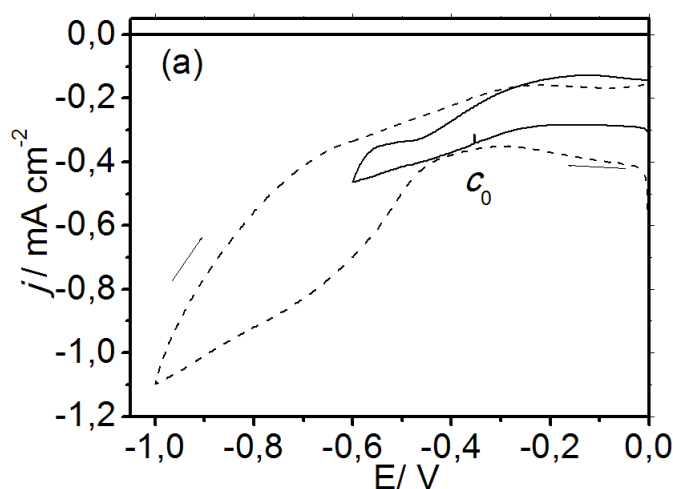


FIGURA 4.17: Curvas voltamétricas sobre Pt (sistema de convecção) do banho A contendo ZnSO₄ 0,10M + MnSO₄ 0,14M + AB 0,080M + GLI 0,080M em frequência de rotação de 5Hz para potenciais de corte (E_c): -0,6V (—) e -1,0V (---).

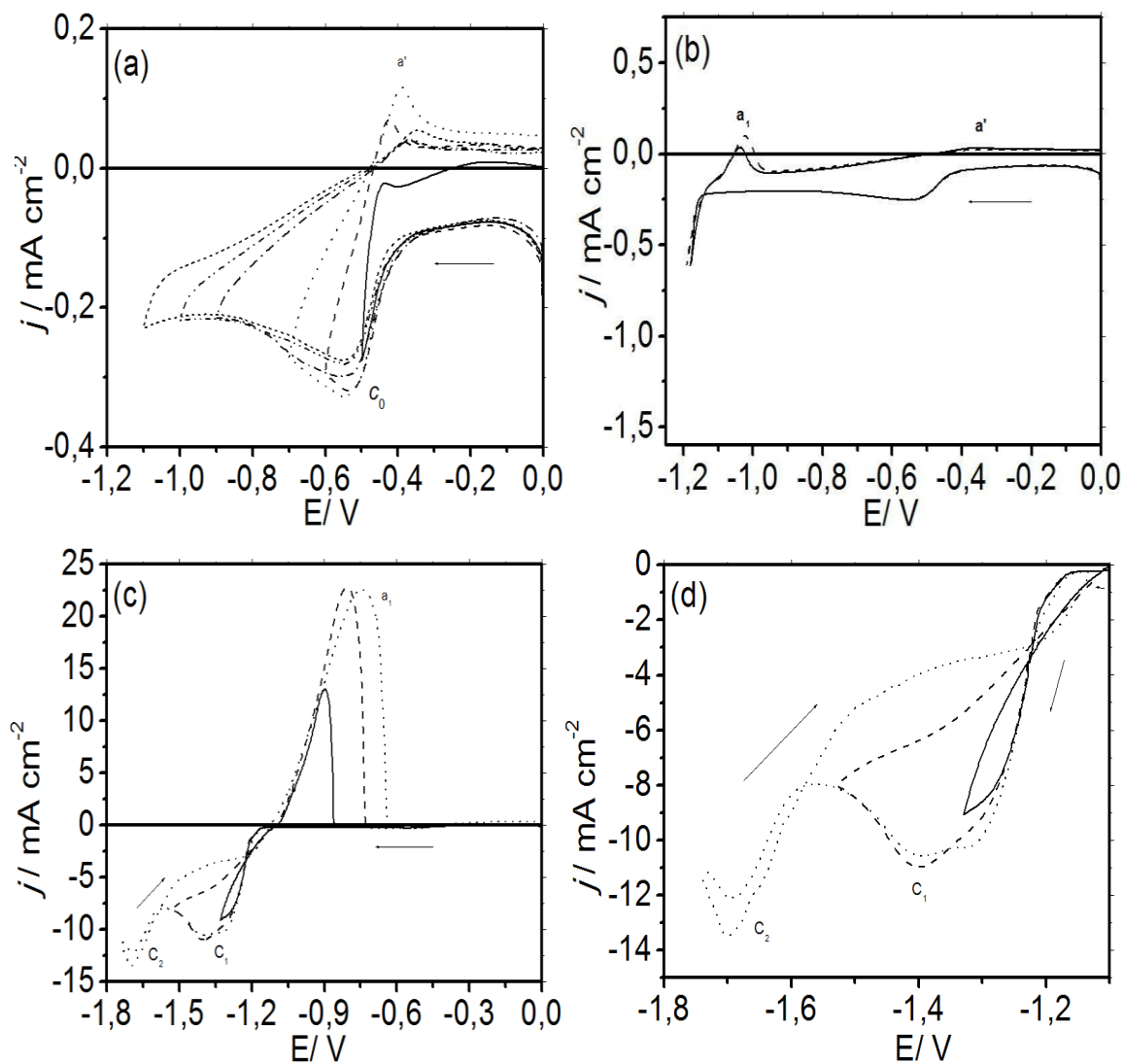


FIGURA 4.18. Voltamogramas de varredura reversa da Pt na solução ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,080 M + GLI 0,16 M, realizados nos potenciais: **(a)** - 0,50V (—); -0,60V (- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V (- · -); -1,0V(- · · -) e -1,10V (· · · · ·); **(b)** -1,18V (—) e -1,19V (- - -); **(c)** -1,33V (—); - 1,53V(- - -) e - 1,74V (· · ·) e **(d)** inserto da parte catódica da Fig.4.18c.

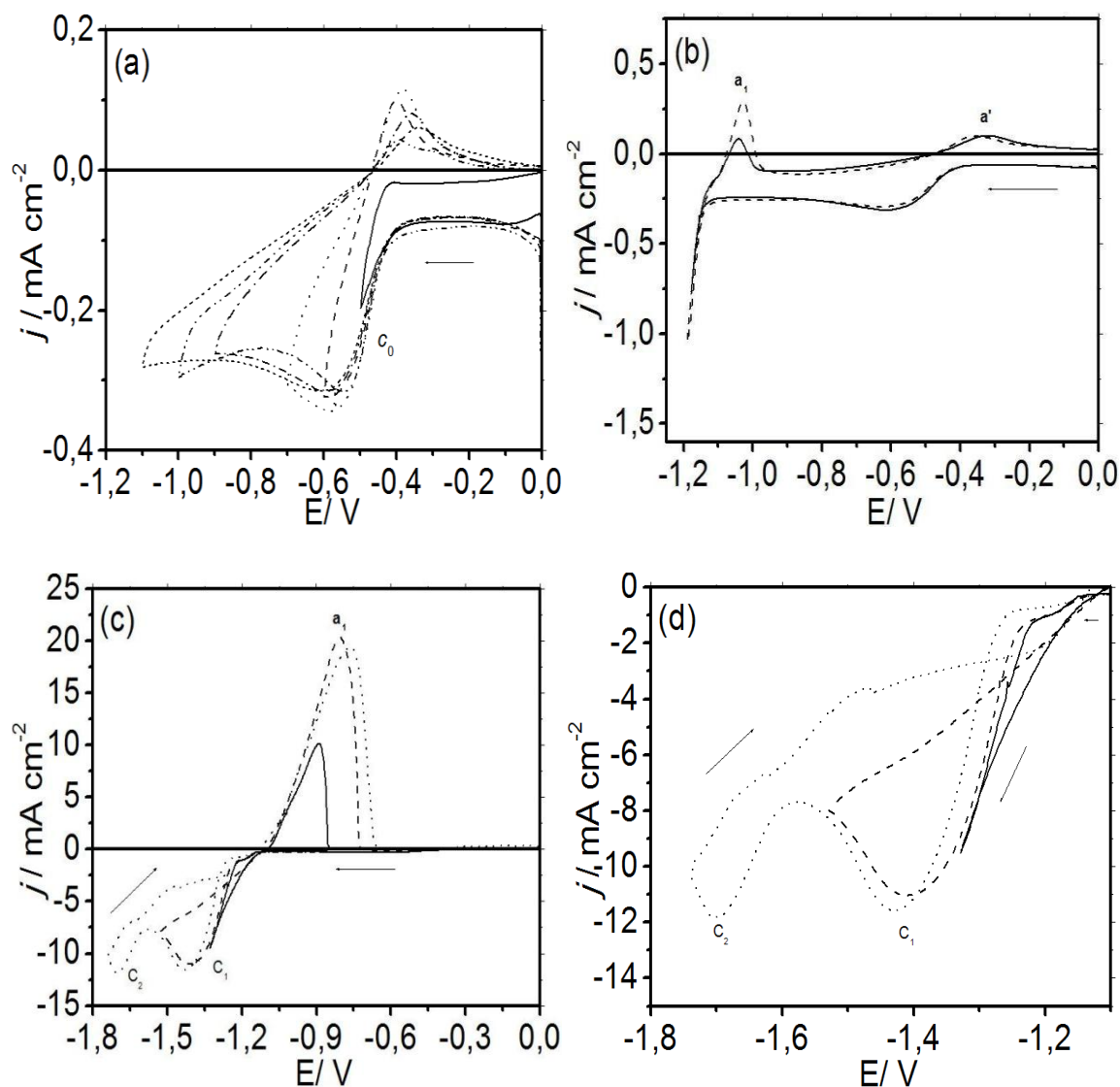


FIGURA 4.19. Voltamogramas de varredura reversa da Pt na solução ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,080 M + GLI 0,24 M, realizados nos potenciais: **(a)** – 0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V (- · -); -1,0V(- · · -) e -1,10V (- · · · ·); **(b)** -1,18V(—) e -1,19V (- - -); **(c)** -1,33V(—); - 1,53V(- - -) e - 1,74V (· · ·) e **(d)** inserto da parte catódica da Fig.4.19c.

Quando a varredura foi invertida em -1,18 V (—) e -1,19 V(---), Figs. 4.16(b) - 4.24(b), na varredura de retorno, pode-se verificar a presença de entrecruzamentos nas curvas voltamétricas de deposição independente do banho de deposição.

TABELA 4.5. Potenciais de cruzamentos (E_c) e potenciais de pico anódico (E_{pa}) para potenciais reversos em -1,18V e -1,19V para as diferentes concentrações de aditivos.

Banho	* E_{final} / V	E_c		E_{pa} / V
		E_{c1} */ V	E_{c2} */ V	
A	-1,18	-1,15	–	–
	-1,19	-1,14	-	-1,05
B	-1,18	-1,14	–	-1,03
	-1,19	-1,17	-1,14	-1,02
C	-1,18	-1,15	–	-1,04
	-1,19	-1,15	–	-1,03
D	-1,18	-1,14	–	-1,03
	-1,19	-1,17	-1,14	-1,02
E	-1,18	-1,15	–	-1,05
	-1,19	-1,14	–	-1,04
F	-1,18	-1,15	–	-1,05
	-1,19	-1,14	–	-1,04
G	-1,18	-1,15	–	-1,04
	-1,19	-1,14	–	-1,03
H	-1,18	-1,13	–	-1,03
	-1,19	-1,16	-1,13	-1,01

*Potencial de inversão de varredura

Segundo Fletcher *et al.*⁴³ estes entrecruzamentos sugerem processo de nucleação. Sendo assim, pode-se inferir destes resultados que nucleação e crescimento de zinco ocorreu já em -1,18V (região de onda c_0). Para $E_f = -1,19V$, um pico anódico a_1 ($\sim -1,02V$) pode ser observado e, de modo geral, surgem dois

entrecruzamentos (Tab. 4.5) independentemente do banho de deposição. Este pico anódico a_1 refere-se à dissolução do eletrodepósito de zinco.

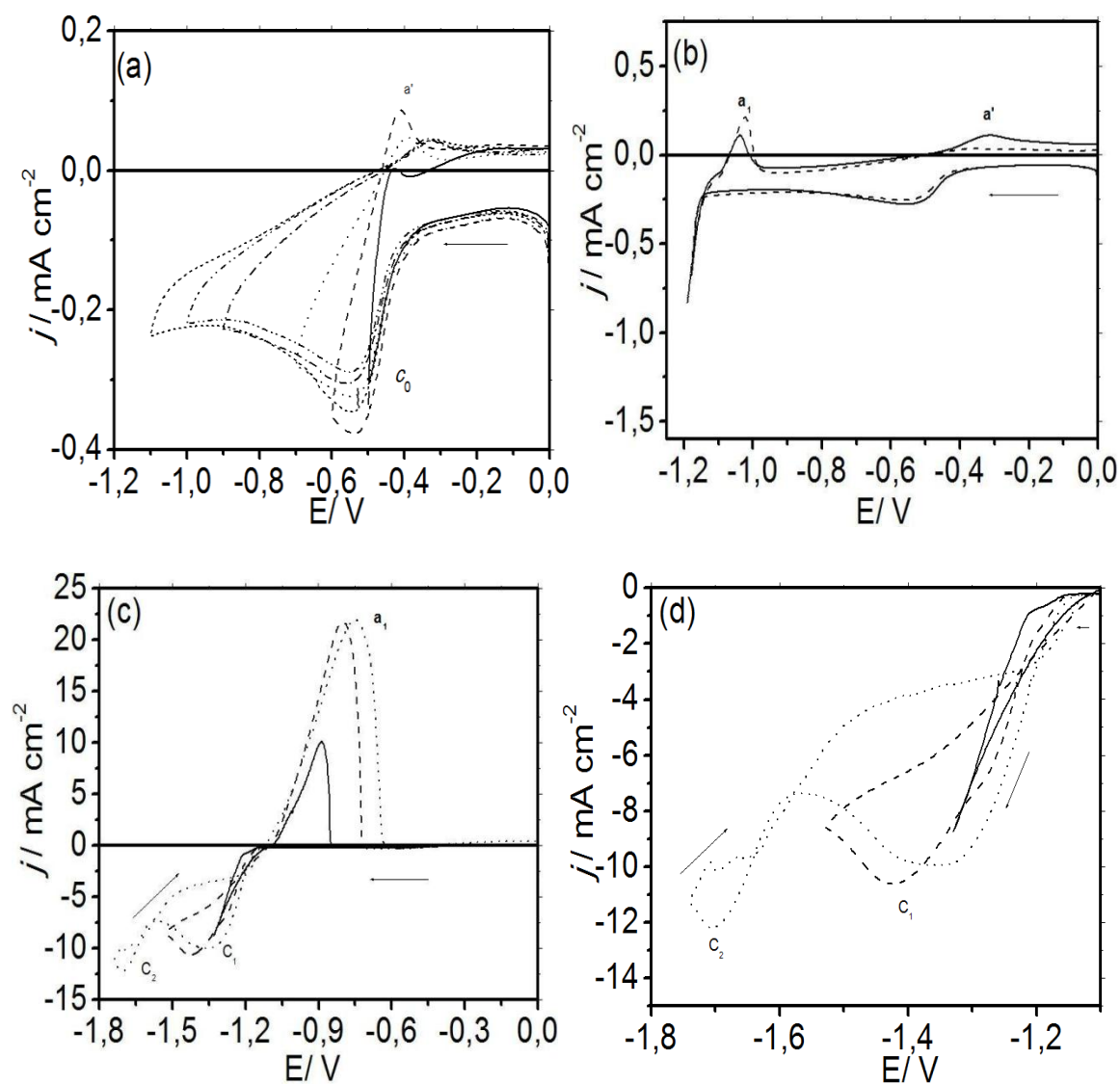


FIGURA 4.20. Voltamogramas de varredura reversa da Pt na solução ZnSO_4 0,10 M + MnSO_4 0,14 M + AB 0,080 M + GLI 0,32 M, realizados nos potenciais: **(a)** - 0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V(- · -); -1,0V(- · · ·) e -1,10V(- · · · ·). **(b)** -1,18V(—) e -1,19V(- - -); **(c)** -1,33V(—); -1,53V(- - -) e -1,74V(· · ·). **(d)** inserto da parte catódica da Fig.4.20c.

Pode-se verificar na Tabela 4.5 que o potencial de entrecruzamento (E_{c1}) desloca-se por $\sim 30\text{mV}$ na direção negativa quando a concentração de glicerol foi maior que $0,080\text{M}$, o que leva a sugerir que este aditivo está adsorvendo-se na superfície do eletrodo e que o E_{pa} desloca-se em $\sim 30\text{mV}$ na direção positiva com o aumento da concentração de glicerol.

TABELA 4.6. Valores de potenciais de entrecruzamentos (E_c), picos anódicos (E_{pa}), catódicos (E_{pc1}) e (E_{pc2}) e densidades de correntes de pico anódico (j_a) e catódico (j_{pc1}) e (j_{pc2}) observados na deposição voltamétrica obtidas a partir de soluções contendo ZnSO_4 $0,10\text{ M}$ + MnSO_4 $0,14\text{ M}$ em diferentes banhos eletrolíticos (A-E, Tabela 3.1) nas varreduras reversas a potenciais negativos de $-1,33\text{V}$, $-1,53\text{V}$ e $-1,74\text{V}$.

Banho	Potenciais (V)								
	-1,33		-1,53			-1,74			
	E_c	E_{pa}	E_c	E_{pa}	E_{pc1}	E_c	E_{pa}	E_{pc1}	E_{pc2}
A	-1,22	-0,89	-1,11 -1,20	-0,80	-1,32	-1,14 -1,19	-0,77	-1,32	-1,68
B	-1,11	-0,89	-1,11 -1,22	-0,80	-1,39	-1,13 -1,22 -1,58	-0,74	-1,34	-1,69
C	-1,12 -1,30	-0,89	-1,12 -1,27	-0,80	-1,40	-1,14 -1,29	-0,76	-1,43	-1,70
D	-1,11 -1,30	-0,88	-1,11 -1,22	-0,80	-1,42	-1,13 -1,19 -1,58 -1,64	-0,74	-1,35	-1,70

E	-1,12	-0,91	-1,12 -1,22	-0,81	-1,35	-1,14 -1,20	-0,76	-1,35	-1,71
F	-1,12 -1,26	-0,89	-1,12 -1,24	-0,81	-1,39	-1,14 -1,21	-0,78	-1,36	-1,72
G	-1,13	-0,91	-1,13 -1,27	-0,79	-1,40	-1,13 -1,31	-0,68	-1,44	—
H	-1,11 -1,23	-0,88	-1,11 -1,23	-0,79	-1,40	-1,12 -1,22	-0,70	-1,35	—

Vale mencionar que também foram notados entrecruzamentos em potenciais mais negativos que $\sim -1,20\text{V}$, indicando processos de nucleação e crescimento de Zn e Mn. Por exemplo: para o $E_f = -1,74\text{V}$ e banho B (0,16M glicerol) um entrecruzamento em $-1,58\text{V}$ foi observado. Esses valores são melhores relatados na Tabela 4.6.

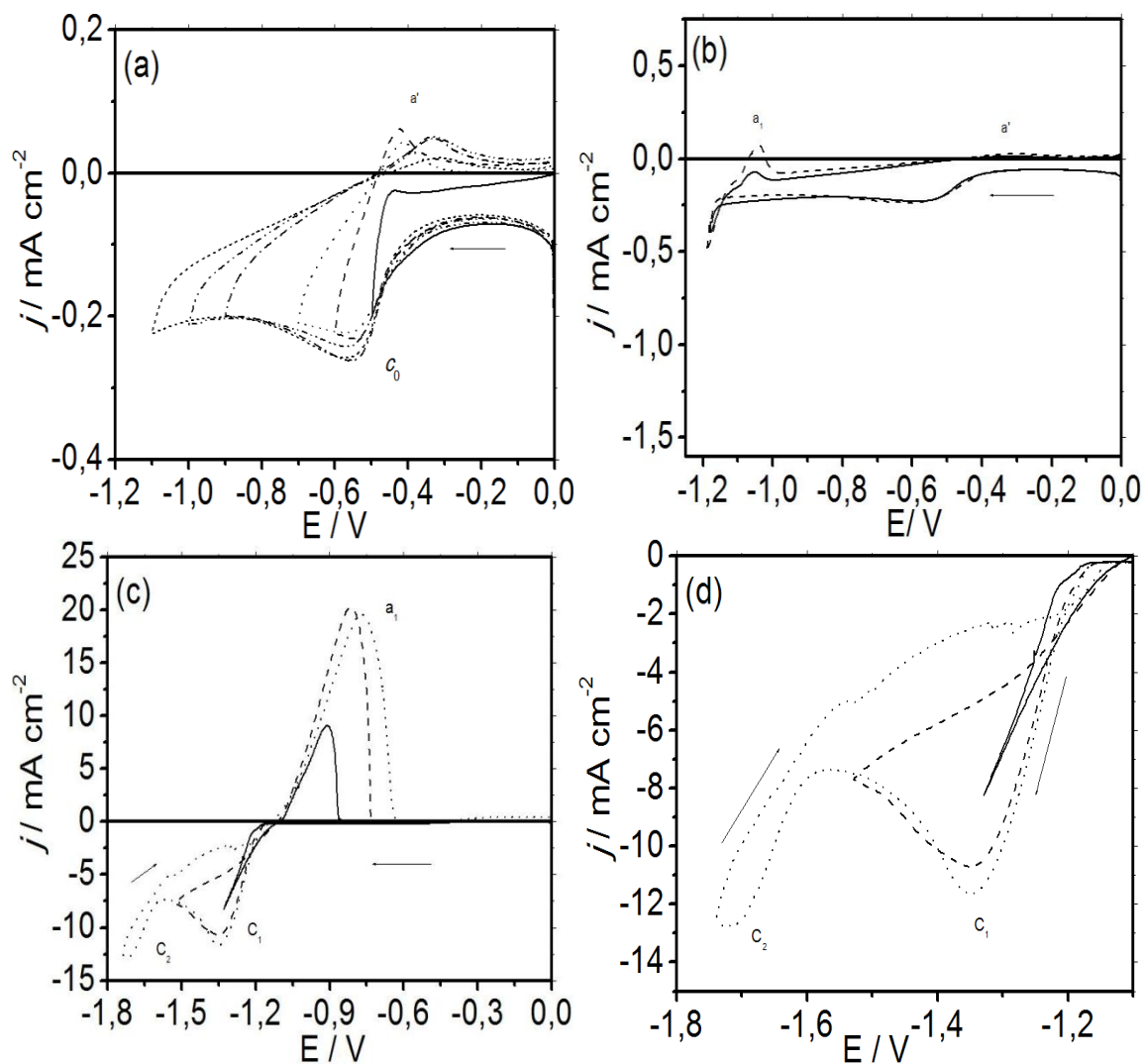


FIGURA 4.21. Voltamogramas de varredura reversa AB 008M + GLI 0,48M, realizados nos potenciais: **(a)** $-0,50\text{V}$ (—); $-0,60\text{V}$ (- - -); $-0,70\text{V}$ (· · ·); $-0,90\text{V}$ (- · - ·); $-1,0\text{V}$ (- · · ·) e $-1,10\text{V}$ (- · · · ·); **(b)** $-1,18\text{V}$ (—) e $-1,19\text{V}$ (- - -); **(c)** $-1,33\text{V}$ (—); $-1,53\text{V}$ (- - -) e $-1,74\text{V}$ (· · ·) e **(d)** inserto da parte catódica da Fig.4.21c.

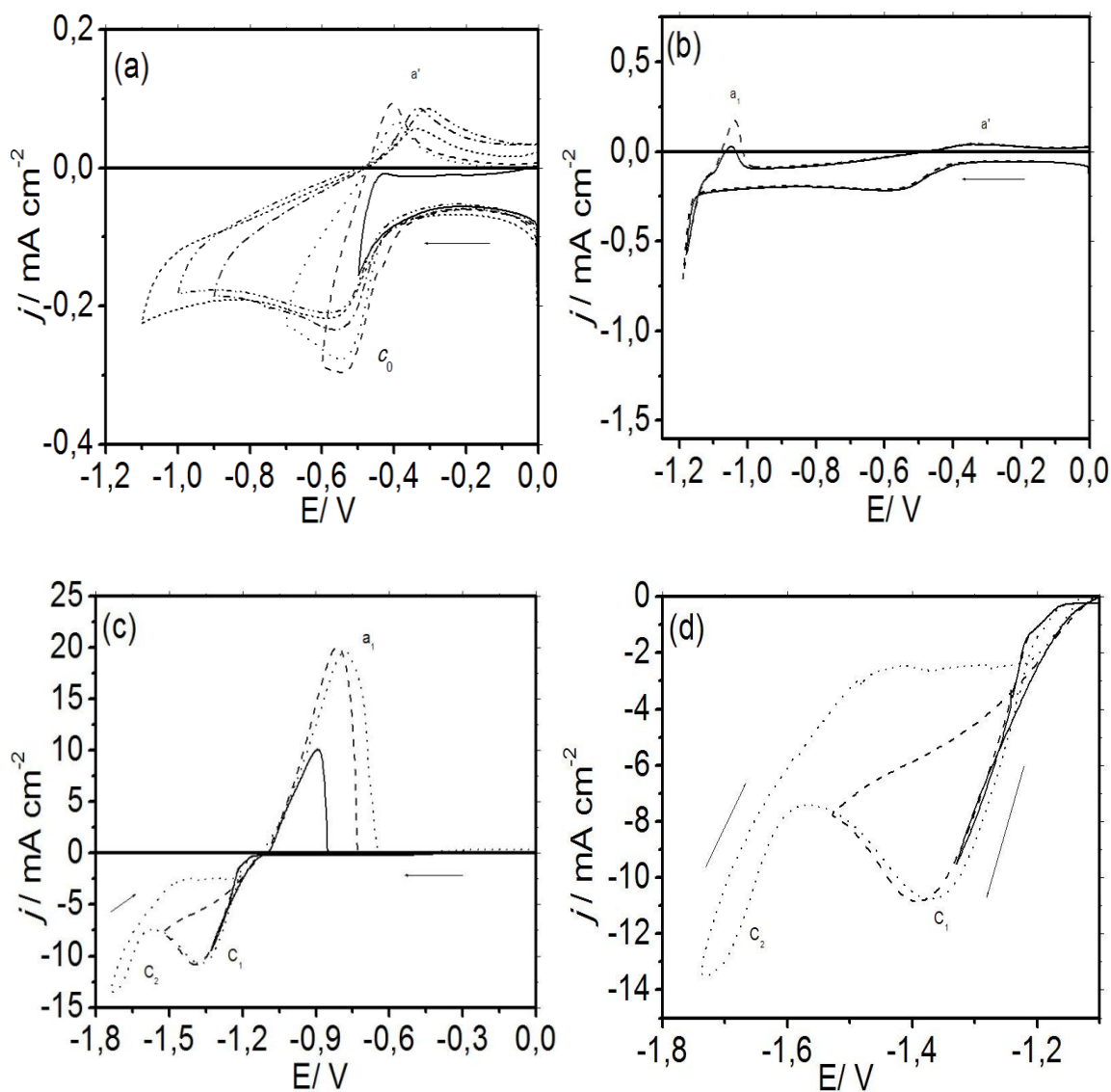


FIGURA 4.22. Voltamogramas de varredura reversa AB 0,080M + GLI 0,63M, realizados nos potenciais: **(a)** -0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V(- · - ·); -1,0V(- · · · ·) e -1,10V(- · · · · ·); **(b)** -1,18V(—) e -1,19V(- - -); **(c)** -1,33V(—); -1,53V(- - -) e -1,74V(· · ·) e **(d)** inserto da parte catódica da Fig.4.22.

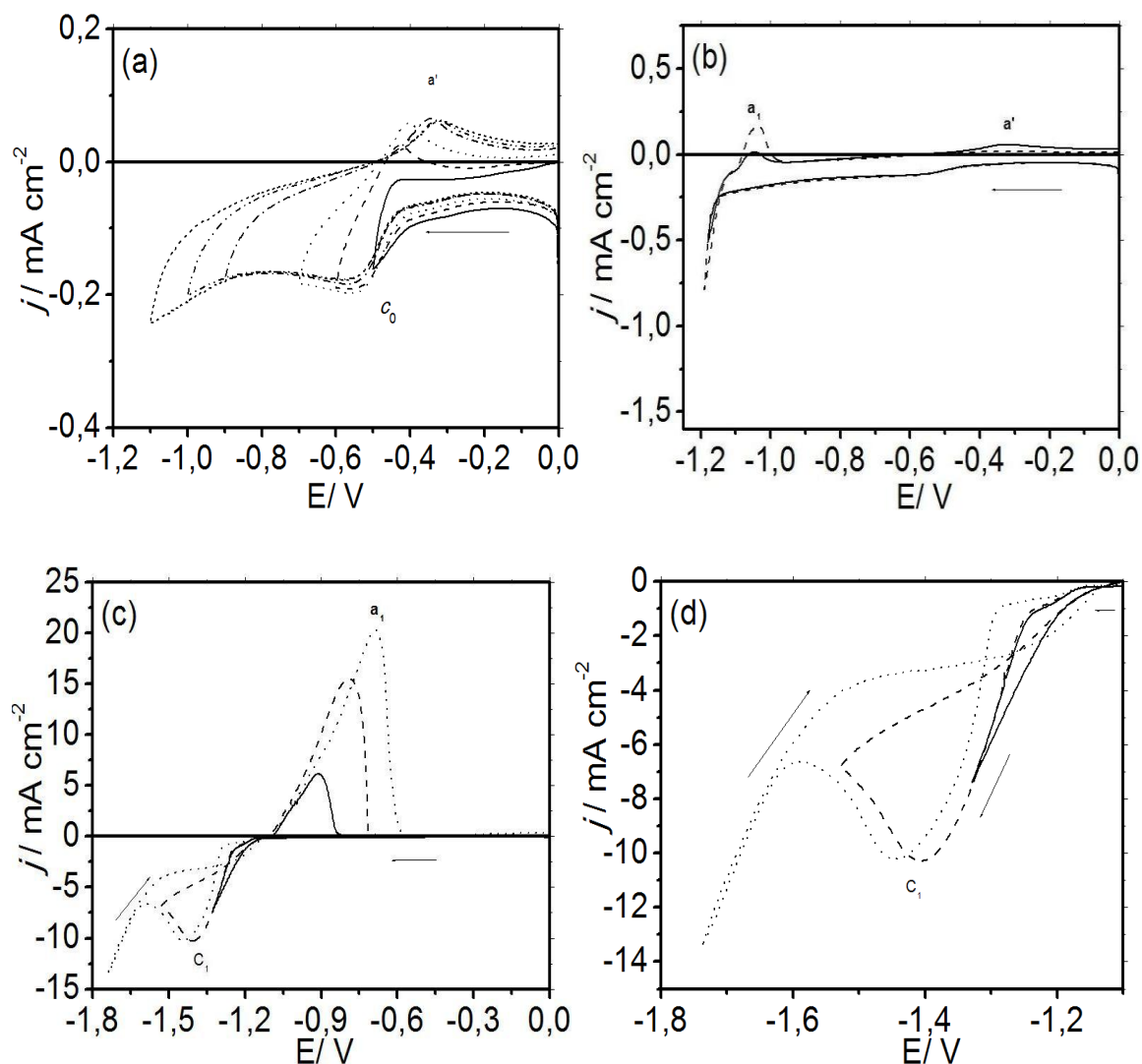


FIGURA 4.23. Voltamogramas de varredura reversa AB 0,24M + GLI 0,48M, realizados nos potenciais: **(a)** -0,50V(—); -0,60V(- - -); -0,70V(· · ·); -0,90V(- · - ·); -1,0V(- · · ·) e -1,10V (- · · · ·); **(b)** -1,18V(—) e -1,19V (- - -); **(c)** -1,33V(—); -1,53V(- - -) e -1,74V (· · ·) e **(d)** inserto da parte catódica da Fig.4.23c.

Pode-se verificar também que à medida que o E_f torna-se mais negativo que -1,19V, a densidade de carga do pico anódico a_1 aumenta, pois a quantidade de

electrodeposição aumentou e também se deslocou para valores mais positivos (Figura 4.16 (c) – Fig.4.24(c)).

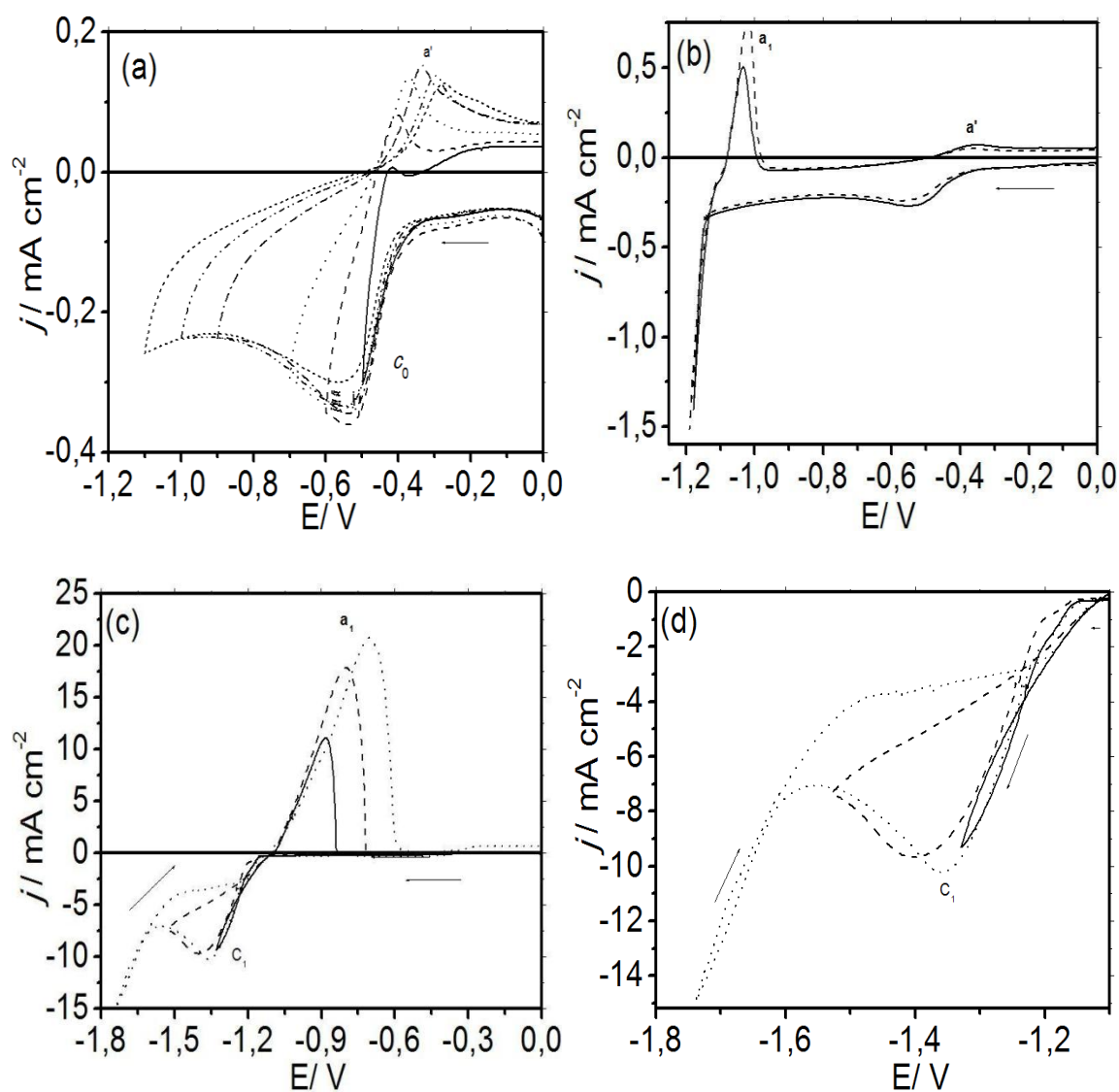


FIGURA 4.24. Voltamogramas de varredura reversa AB 0,24M + GLI 0,63M, realizados nos potenciais: **(a)** $-0,50\text{V}$ (—); $-0,60\text{V}$ (- - -); $-0,70\text{V}$ (· · ·); $-0,90\text{V}$ (- · -); $-1,0\text{V}$ (- - -) e $-1,10\text{V}$ (- · - · -); **(b)** $-1,18\text{V}$ (—) e $-1,19\text{V}$ (- - -); **(c)** $-1,33\text{V}$ (—); $-1,53\text{V}$ (- - -) e $-1,74\text{V}$ (· · ·) e **(d)** inserto da parte catódica da Fig.4.24c.

Também para potenciais finais mais negativos que $-1,33\text{V}$, na varredura

catódica, pode-se notar a formação de dois picos catódicos, c_1 e c_2 e de vários potenciais de entrecruzamento (E_c) (Figuras 4.19(d)-4.24d). Características voltamétricas similares foram observadas para o eletrodo de Pt nos banhos A-G. No entanto, para o banho H (AB 0,24M + GLI 0,63M), o segundo pico não apareceu, pois foi deslocado para uma região em que há muito desprendimento de hidrogênio.

4.4. Determinação da Relação Carga Anódica/Catódica (Q_a/Q_c) do Processo de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Ligas Zn-Mn.

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram os valores da relação carga anódica/carga catódica (Q_a/Q_c) para os sistemas estudados correspondentes às curvas da Figura 4.13a onde a primeira refere-se ao cálculo da carga anódica obtida até a região do pico a_1 enquanto que a segunda até a região a_2 (início do processo em $\sim -1,187V$).

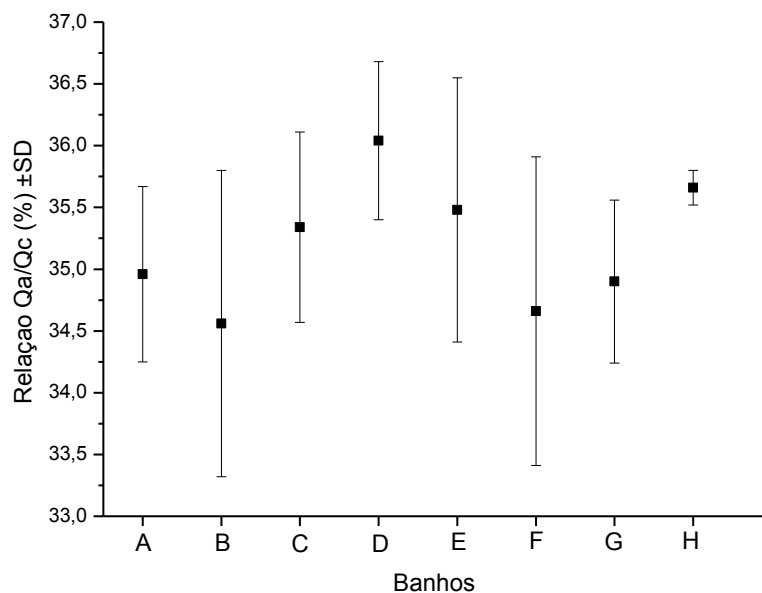


FIGURA 4.25. Relação carga anódica/carga catódica (Q_a/Q_c) em função dos banhos (A-H) da Tabela 3.1.

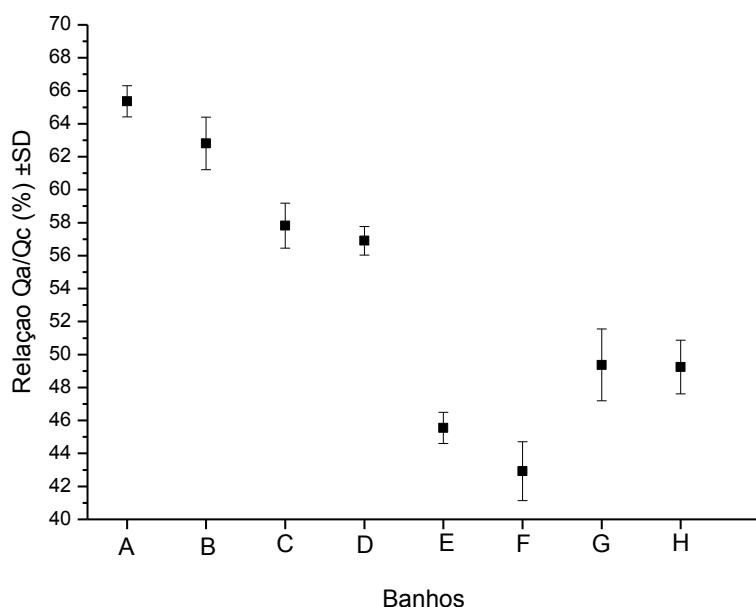


FIGURA 4.26. Relação da carga anódica/carga catódica (Q_a/Q_c) obtida a partir dos banhos de deposição (A-H), Fig.4.13a, até o segundo pico de dissolução (a_2).

Os valores de Q_a/Q_c apresentaram-se relativamente constantes $\sim 35,0\%$ para as concentrações de glicerol no intervalo de 0,080M- 0,63M. Entretanto, para os banhos D (0,080 M ácido bórico + 0,32 M do aditivo) e H (0,24 M ácido bórico + 0,63 M do aditivo) a relação Q_a/Q_c foi ligeiramente superior às obtidas para os outros banhos, ou seja, $\sim 36,04 \pm 0,64$ e $\sim 35,66 \pm 0,14$, respectivamente (Fig. 4.25), indicando uma ligeiramente menor contribuição da RDH. Vale lembrar que ao final do pico voltamétrico a_1 , o depósito não havia se dissolvido totalmente. Então tanto a RDH como a incompleta dissolução do eletrodepósito, contribuíram para que os valores de Q_a/Q_c fossem menores que 100%.

Com relação aos valores de Q_a/Q_c da Figura 4.26, pode-se notar que à medida que a concentração de glicerol aumentou no banho, esta relação diminuiu bruscamente variando no intervalo de 65,36% (máximo) a 42,92% (mínimo).

Os valores de Q_a/Q_c da Figura 4.26 foram maiores que os da Figura 4.25 devido à formação de óxido de manganês (pico a_2), o qual ao final da varredura positiva pode ser ainda observado a olho nu.

Como já discutido anteriormente (seção 4.2) o aditivo glicerol inibe a formação de óxidos, sendo que na concentração de 0,63M de glicerol e 0,080M de ácido bórico (banho F) esta inibição foi bastante significativa e é confirmada pelo decaimento da relação Q_a/Q_c para 42,92%.

Então, o glicerol foi realmente responsável pela inibição de formação de óxido de Mn, pois com a maior concentração de ácido bórico (Banhos G e H), o valor de Q_a/Q_c foi maior que os obtidos com a menor concentração deste ácido (Banhos E-F).

4.5. Determinação da Eficiência de Corrente do Processo de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Ligas Zn-Mn.

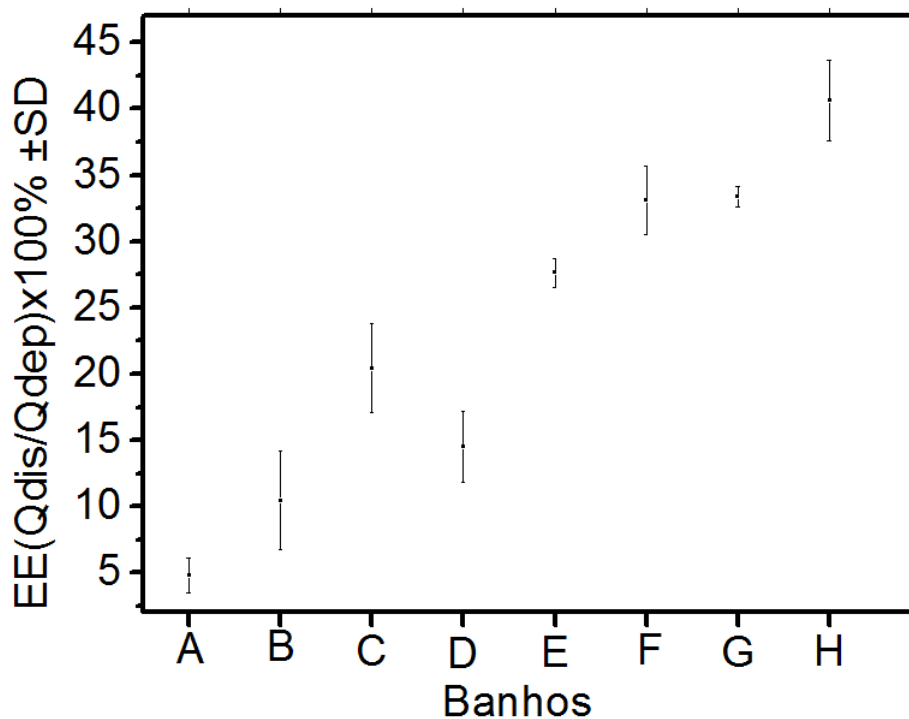


FIGURA 4.27. Eficiência eletroquímica (EE) do processo de eletrodeposição da liga Zn-Mn, obtidas potenciostaticamente em -1,53V, e dissolvidas em banho de dissolução, HNO₃ 0,03M em função das concentrações de aditivos: ácido bórico e glicerol.

Essa relação de eficiência é válida somente quando considera-se que todo o depósito encontra-se dissolvido com eficiência de 100%, ou seja, o depósito tem que se dissolver eletroquimicamente. Deste modo, foi necessário definir quais as melhores condições de dissolução dos eletrodepósitos de Zn-Mn, sendo estas em solução de HNO₃ 0,030M e velocidade de varredura de potenciais durante a dissolução voltamétrica de 3 mV/s.

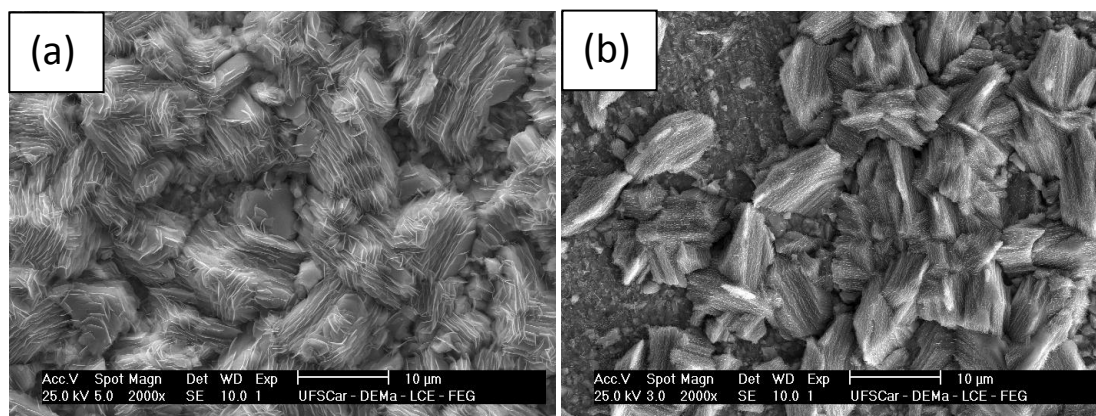
A Figura 4.27 apresenta a Eficiência Eletroquímica (EE) do processo de

eletrodeposição da liga Zn-Mn, obtido potenciostaticamente em -1,53V e carga de deposição de -1,53V a partir dos banhos com diferentes concentrações de glicerol (Tabela 3.1).

Pode-se verificar que à medida que concentração de aditivo glicerol aumenta no banho, a EE do processo de eletrodeposição de Zn-Mn aumenta de 4,78% (AB 0,080M + GLI 0,080M) para 33,08% (AB 0,080M + GLI 0,63M) e este aumento torna-se ainda mais considerável quando a concentração de ácido bórico é triplicada o que faz com que esta chegue a 40,64% (AB 0,24M + GLI 0,63M). Deste modo, pode-se concluir que a adição de glicerol ao banho de deposição inibe a RDH e também que para a concentração de AB 0,24M essa inibição foi significativa. Estes resultados levam a concluir que o ácido bórico e o glicerol competem com os íons H^+ por sítios ativos na superfície do eletrodo.

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e de Dispersão de Raios-X.

Para a análise da influência do aditivo glicerol na morfologia dos eletrodepósitos de Zn-Mn, utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



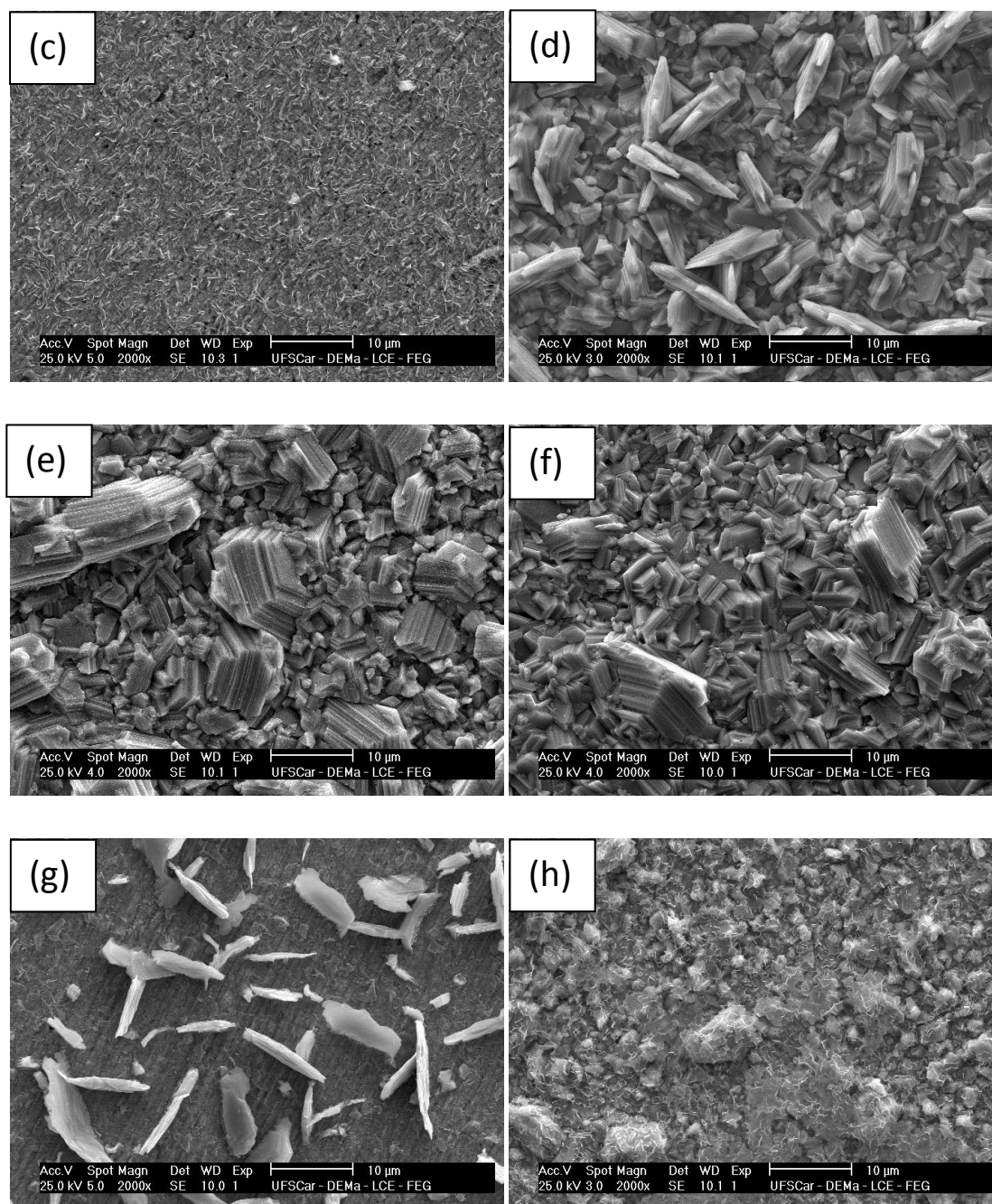


FIGURA 4.28. Micrografias de MEV dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt para $E = -1,19V$, $q_{dep} = 10,20 C cm^{-2}$ a partir dos banhos de deposição da TABELA 3.1. Aumento de 2.000x.

A Figura 4.28 mostra as micrografias dos eletrodepósitos sobre Pt obtidos a partir dos banhos A-H (TABELA 3.1) e no potencial de deposição (E_{dep}) de $-1,19V$

e densidade de carga de deposição (q_{dep}) de $10,20 \text{ C cm}^{-2}$. Vale mencionar, que de acordo com as varreduras reversas obtidas nas (Figs. 4.16(b)-4.24(b)), este potencial corresponde ao início da nucleação e crescimento de zinco. Pode-se notar que a morfologia dos depósitos não foram uniformes, ou seja, formados por cristalitos de diferentes tamanhos. Exceto para concentração 0,32M de glicerol (Fig.4.28d) onde o depósito foi formado por cristalitos individuais de diferentes tamanhos compostos por sobreposições de placas planas (Figura 4.29). Também, este depósito cobriu totalmente o substrato como pode ser melhor visto na Figura 4.30.

Comparando-se as morfologias dos eletrodepósitos obtidos com diferentes concentrações de ácido bórico e mesma concentração de glicerol (Fig. 4.28 (e)-(f)) com (Fig. 4.28 (g)-(h)), pode-se verificar que na presença de maior concentração de ácido bórico houve uma mudança significativa na morfologia dos depósitos, os quais passaram de sobreposição de placas planas do tipo hexagonal (Fig. 4.28 (e)-(f)) para depósitos formados por uma fina camada e sobre esta placas planas arredondadas distribuídas perpendicularmente sobre a superfície (Fig. 4.28(g)) ou então formado por cristalitos de forma arredondadas não bem definida de diferentes tamanhos(Fig. 4.28(h)). Sendo assim o aumento na concentração de ácido bórico não levou a depósitos de melhor morfologia.

Também, pode-se verificar que a melhor relação de concentração H_3BO_3 / glicerol foi a de 0,080M/0,32M, pois o depósito foi mais uniforme e recobriu totalmente o substrato de Pt como pode ser visto na Fig.4.30.

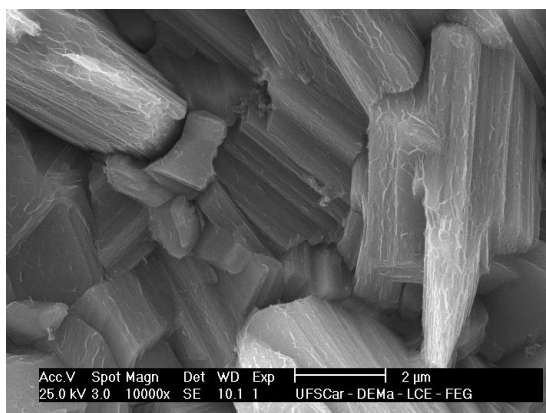


FIGURA 4.29. Micrografias de MEV dos eletrodépósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt para $E = -1,19\text{V}$, $q_{\text{dep}} = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$ para as soluções: AB 0,080M + GLI 0,32M. Aumento de 10.000x.

Estes resultados indicam que o mecanismo de nucleação de zinco provavelmente foi diferente para as diferentes concentrações deste aditivo.

Todos os depósitos obtidos neste potencial foram de coloração cinza claro.

A Figura 4.30 mostra as micrografias de MEV dos eletrodépósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt para $E = -1,19\text{V}$, $q_{\text{dep}} = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$ para as soluções da Tabela 3.1 com aumento de 50x. Pode-se então verificar comparando estas Figuras que realmente o depósito obtido na presença de 0,32M de glicerol recobriu totalmente o substrato de Pt.

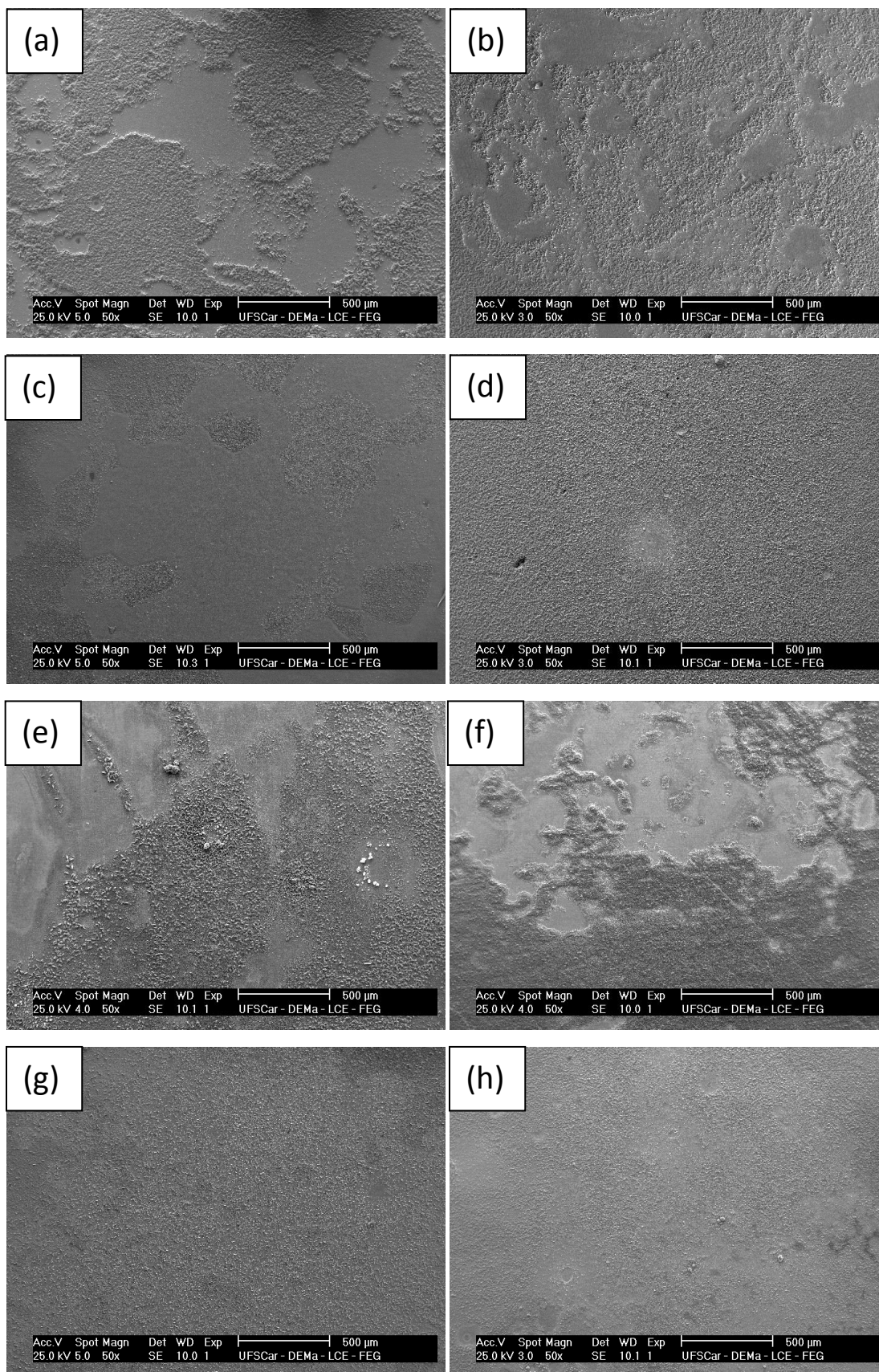


FIGURA 4.30. Micrografias de MEV dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt para $E = -1,19V$, $q_{dep} = 10,20 C cm^{-2}$ para as soluções A-H, TABELA 3.1. Aumento de 50x.

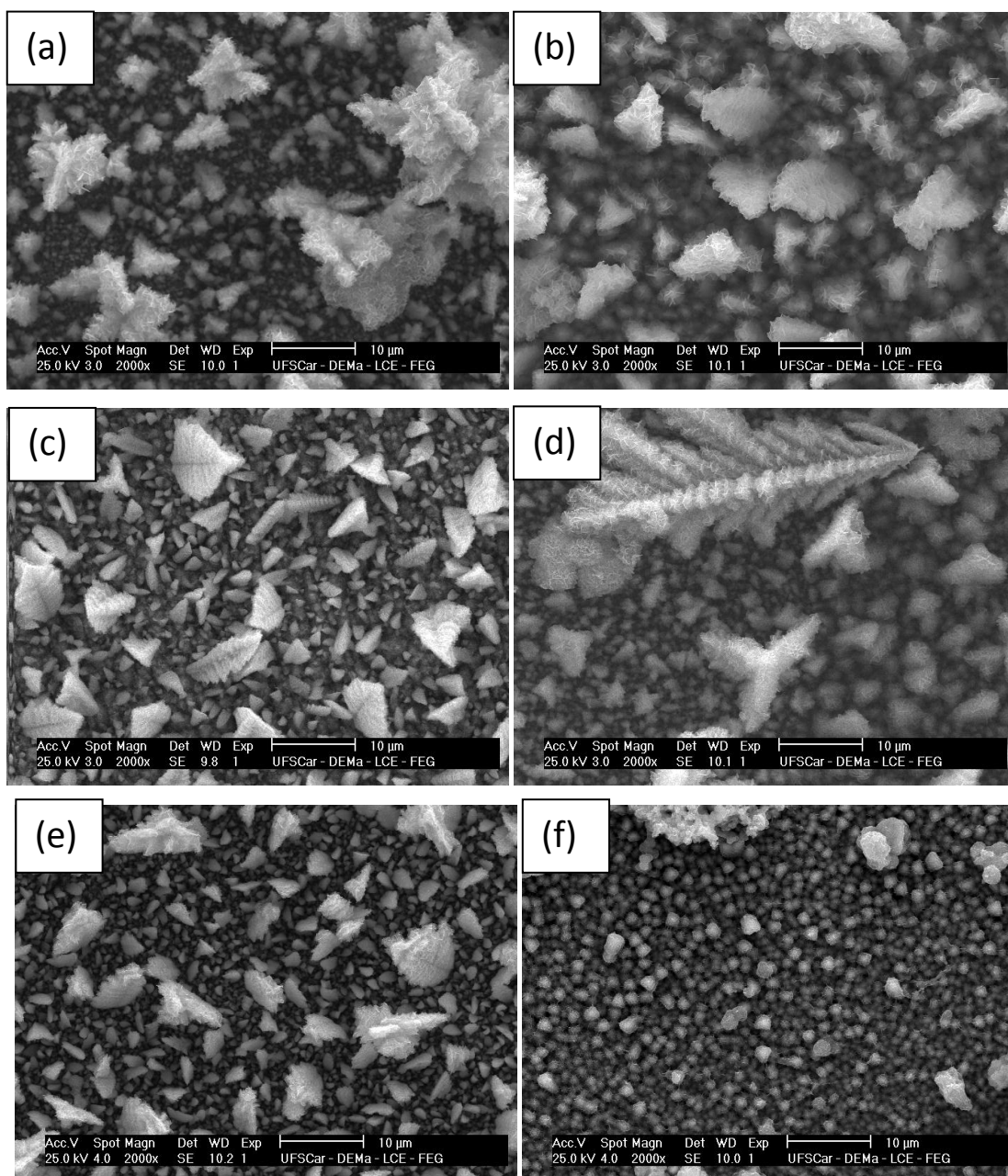
TABELA 4.7. Porcentagem em massa (%) dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronocoamperometricamente sobre Pt ($A=0,196cm^{-2}$) a partir dos banhos de deposição (A-H, TABELA 3.1) para $-1,19V$, $q_{dep} = 10,20 C cm^{-2}$.

Banho	Porcentagem em massa (%)		
	Zn	Mn	O
A	90,93	-	9,07
B	95,62	0,03*	4,35
C	92,85	-	7,15
D	98,94	-	1,06
E	97,39	-	2,61
F	94,72	-	5,28
G	95,76	0,01*	4,23
H	95,54	0,05*	4,40

* = $< 2 \text{ Sigma}$

Para a determinação da composição química dos eletrodepósitos, a análise dos mesmos por EDX foi realizada. A Tabela 4.7 mostra os resultados obtidos da microanálise dos depósitos. Pode-se verificar que o conteúdo de Zn foi superior a 90%, variando no intervalo de 90,93% (banho A) a 98,94% (banho D). Vale mencionar que para todos os banhos contendo 0,080M de ácido bórico, com exceção apenas do banho B, nenhuma quantidade de Mn foi detectada por esta técnica, enquanto para os outros eletrodepósitos (B, G e H) não se pode afirmar a presença ou não de Mn nos mesmos, pois os valores percentuais em massa obtidos

estão dentro do limite de detecção da técnica. Além do mais, pode-se verificar a incorporação de oxigênio nestes eletrodepósitos. Esta incorporação de oxigênio dá-se durante o processo de deposição devido à alcalinização da interface metal/solução como consequência da RDH levando à precipitação de hidróxidos de zinco [40] e sua incorporação nos eletrodepósitos.



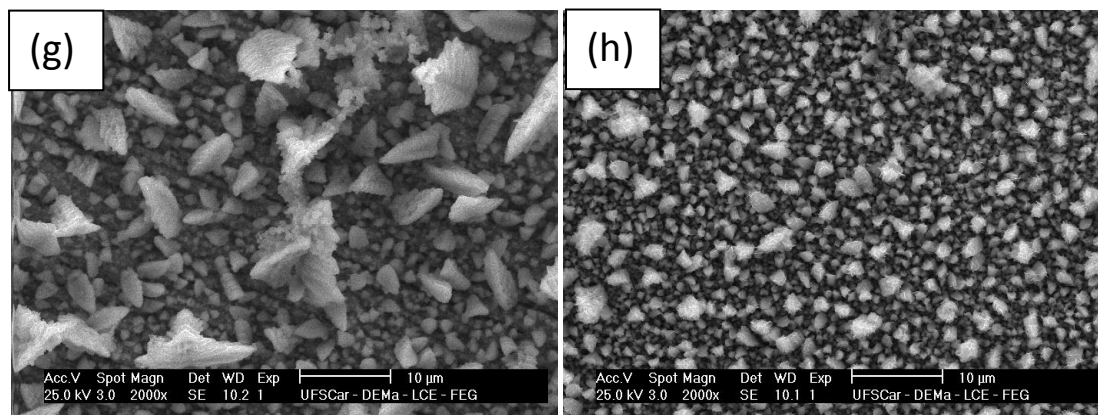


FIGURA 4.31. Micrografias de MEV dos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente a partir dos banhos de deposição para $-1,53\text{V}$, $q_{\text{dep}} = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$, a partir de diferentes banhos de deposição A-H (TABELA 3.1). Aumento de 2.000x.

A Figura 4.31 mostra as micrografias de MEV de eletrodepósitos produzidos cronoamperometricamente no potencial de deposição (E_{dep}) de $-1,53\text{V}$ e densidade de carga de deposição (q_{dep}) de $10,20 \text{ C cm}^{-2}$ obtidos a partir dos banhos A-H (TABELA 3.1). Este potencial está na região compreendida entre os dois picos de deposição (c_1 e c_2) obtidos nas voltametrias referentes às Figs.4.13(a-b). A escolha deste foi feita por efeito comparativo ao trabalho de Rubin et al. ³ que obtiveram micrografias de MEV em potencial $-1,60\text{V}$ vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ $0,1\text{M}$ o que corresponderia a aproximadamente $-1,53\text{V}$ no $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ $1,0\text{M}$.

Pode-se verificar que os depósitos obtidos na presença de $0,080\text{M}$ de ácido bórico e glicerol variando de $0,080\text{M}$ - $0,48\text{M}$ (Fig.4.31(a)-(e)) de glicerol não foram uniformes, pois foram formados por cristalitos dendríticos de diferentes aspectos e tamanhos. No entanto, para $0,080\text{M}$ de ácido bórico e $0,63\text{M}$ de glicerol (Fig.4.31f) embora o depósito também não tenha sido uniforme foi formado por cristalitos do tipo globular e alguns aglomerados de cristalitos, ambos de pequenos tamanhos. Analisando o efeito de maior concentração de ácido bórico, ou seja,

0,24M e concentração de glicerol 0,48M e 0,63M, pode-se verificar que este aumento na concentração de ácido bórico não foi benéfico, pois o tamanho dos cristalitos foi maior (Fig. 4.31(g)-(h)) quando comparado aos obtidos nas mesmas concentrações de glicerol e ácido bórico 0,080M (Fig.4.31 (e)-(f)). Estes resultados levam a inferir que a presença de 0,63M de glicerol e para ambas as concentrações de ácido bórico (Fig.4.31(f) e (h)) no banho de deposição levou a cristalitos de menor tamanho agindo, portanto, o glicerol como abrillantador dos depósitos de Zn-Mn.

Cabe destacar que estes resultados levam a inferir que o processo de nucleação e crescimento de zinco-mangânês foi progressivo, pois cristalitos de diferentes tamanhos foram observados. Ainda, os depósitos obtidos neste potencial apresentaram coloração do tipo cinza-escuro.

Rubin et al.³ analisaram a morfologia do filme obtido na presença de 0,24M do complexo bórico-sorbitol, em potencial de deposição (E_{dep}) de -1,60 V e q_{dep} de 10,20 C cm⁻², e verificaram que esse era formado por placas arredondadas coalescidas bem compactas. Então comparando este depósito com o obtido na presença de 0,24M de glicerol (Fig.4.31c) o depósito não foi tão compacto quanto o obtido com o CBS. Além do mais, vale ressaltar que este último não continha Mn no eletrodepósito.

Arista et al.⁷ investigaram o efeito do tiocianato de amônio(NH₄SCN), na morfologia de eletrodepósitos de Zn-Mn sobre substrato de aço 1018. O depósito formado na presença de tiocianato de amônio foi compacto e teve uma diminuição considerável no tamanho dos grãos que recobriram toda a superfície do substrato, uma vez que interstícios não foram observados entre os aglomerados.

Bozzini et al.²³ analisaram micrografias de MEV de eletrodepósitos de Zn-Mn a partir de banho sulfato-citrato contendo tiocarbamida. As conclusões tiradas a respeito da morfologia foram as seguintes: Glóbulos separados tenderam a se formar em valores de baixa densidade de corrente, j_d , (10 A dm^{-2}) e três minutos de tempo de deposição. Contudo, depósitos obtidos para valores de alta j_d e tempo de deposição de 12 minutos, apresentaram morfologia do tipo couve-flor. Depósitos menos compactos foram obtidos para mais altas densidades de corrente sendo que também a presença de pites de hidrogênio e rachaduras foi observada. Entretanto, baixa j_d (2 A dm^{-2}) proporcionou uma estrutura formada por pirâmides hexagonais.

Sylla et al.²⁷ investigaram por MEV a morfologia de filmes de Zn-Mn sobre aço (pH=4,90), em banho contendo polietilenoglicol (PEG) e verificou-se que independentemente dos parâmetros: potencial de deposição (E_{dep}), agitação ou não do eletrólito, presença ou ausência deste aditivo a morfologia proporcionada foi do tipo couve-flor sendo que o único efeito provocado pela adição do PEG foi a redução no tamanho dos grãos.

Pode-se concluir dos resultados aqui obtidos e os da literatura anteriormente citadas que a morfologia dos depósitos depende do mecanismo do processo de nucleação e crescimento de Zn e Mn.

Também realizou-se a caracterização química dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos A-H (TABELA 3.1) por EDX. Os resultados da microanálise (Tabela 4.8) mostraram que o conteúdo de Zn variou no intervalo de 88,74% m. a 98,18% m. O eletrodepósito obtido a partir do banho H apresentou o menor conteúdo de Mn (0,18% m) e de O (1,66% m). A partir destes resultados, pode-se inferir que o glicerol e AB presentes no banho na concentração de 0,24M e ácido bórico na concentração 0,24M dificultam a deposição de Mn.

TABELA 4.8. Porcentagem em massa (%) dos elementos nos eletrodepósitos obtidos cronoamperometricamente sobre Pt ($A=0,196\text{cm}^{-2}$) a partir dos banhos de deposição (A-H, TABELA 3.1) para $-1,53\text{V}$, $q_{\text{dep}}=10,20\text{ C cm}^{-2}$.

Banho	Porcentagem em massa (%)		
	Zn	Mn	O
A	94,81	1,10	4,09
B	91,34	2,16	6,49
C	96,66	0,74	2,60
D	94,23	1,04	4,73
E	96,41	0,27*	3,32
F	88,74	2,51	8,75
G	94,62	1,17	4,21
H	98,18	0,18	1,66

* = <2 Sigma

A investigação por EDX da composição de filmes de Zn-Mn obtidos em banho contendo polietilenoglicol (PEG) foi realizada por Sylla et al.²⁷. Verificaram que à medida que o potencial de deposição deslocava-se para valores mais negativos, ocorria um aumento abrupto de Mn, ou seja, de 3% m. para mais que 10% m. Entretanto, considerando-se a contribuição da agitação do eletrólito, pode-se notar que o teor de Mn diminuiu consideravelmente, provavelmente por facilitar a redução do Zn. Por exemplo, no $E_{\text{dep}}=-1,65\text{V/ SCE}$, esse teor caiu de 12,8% m. (sem agitação) para 3,4% m com a perturbação do sistema. Por fim, considerando-se a contribuição do PEG, o seu uso também resultou na diminuição do teor de Mn, pois sua formação foi fortemente prejudicada como também a redução do zinco. Ainda verificaram que no potencial de deposição de $-1,75\text{V}$, agitação e adição de PEG fizeram com que a porcentagem de Mn não ultrapassasse 1,5% m.

Rubin et al.³ investigaram a composição dos filmes obtidos na presença do

complexo bórico-sorbitol (CBS) 0,080 M e verificaram que o conteúdo de Mn foi de apenas 1,43% m., enquanto que para o CBS 0,24 M, manganês não foi depositado, apenas Zn, obtendo-se um menor conteúdo de oxigênio nos depósitos em comparação aos demais banhos.

Arista et al.⁷ investigaram o efeito do tiocianato de amônio (NH_4SCN), na composição de eletrodepósitos de Zn-Mn. Observaram que o NH_4SCN fez com que a porcentagem de Mn aumentasse de 3% (sem o aditivo) para 6,2%.

Bozzini et al.²³ analisaram a composição química de eletrodepósitos de Zn-Mn a partir de banho sulfato-citrato (com alta concentração dos íons metálicos 0,65 M sulfato de Mn e 0,18 M sulfato de zinco) contendo tiocarbamida (NH_2CSNH_2). Os depósitos obtidos em baixa densidade de corrente, j_d , (10 A dm^{-2}) apresentaram alto conteúdo de Mn 72–80% m., enquanto os obtidos em baixas j_d (2 A dm^{-2}) apresentaram baixo conteúdo de Mn (aprox. 15%).

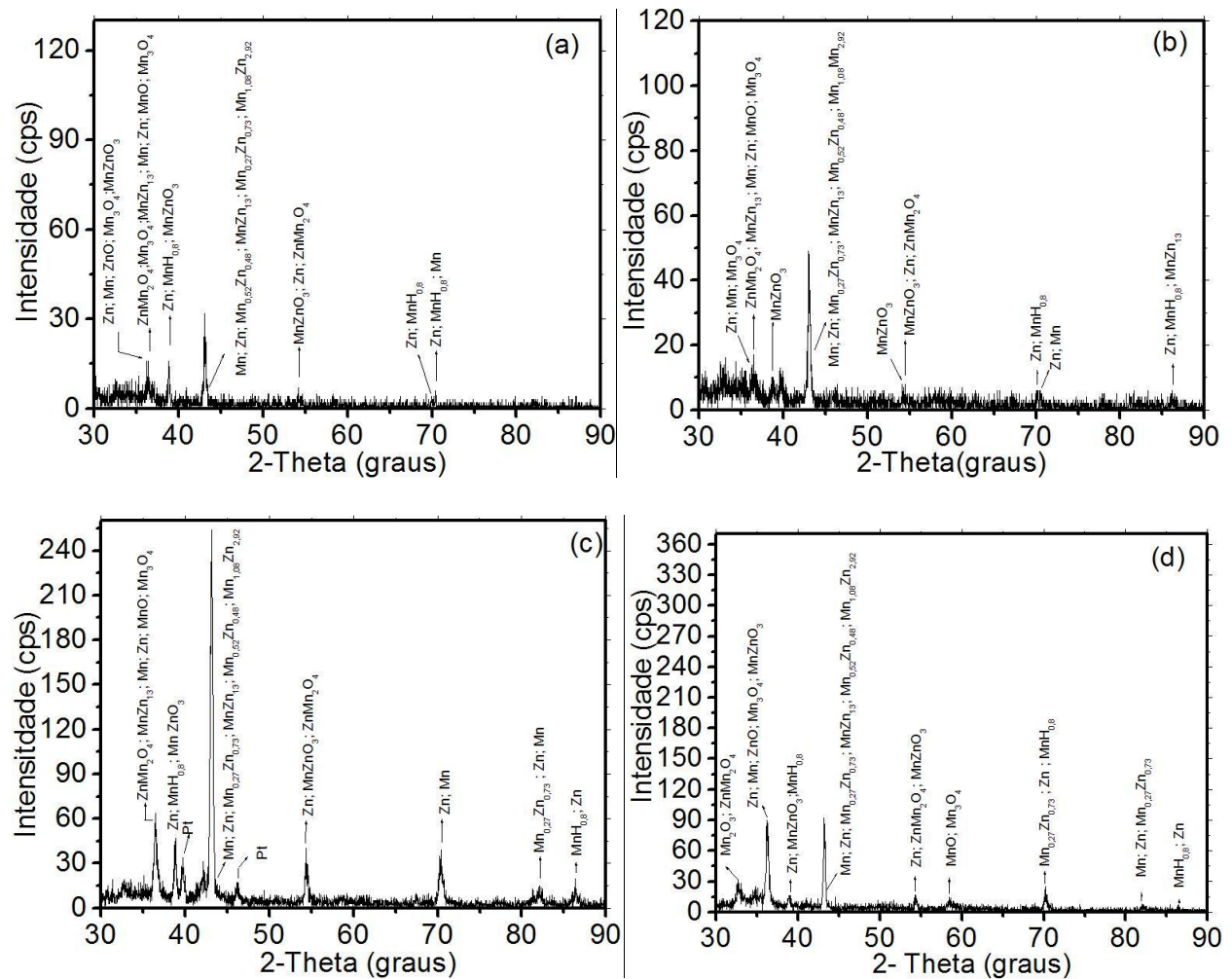
Os resultados obtidos da análise dos eletrodepósitos por EDX mostram que, moléculas orgânicas, como o glicerol assim como o polietilenoglicol [27] e o complexo bórico-sorbitol (CBS)³ inibem a deposição de Mn. Também levam a concluir que o menor tamanho da molécula de glicerol com respeito ao CBS não impediu a codeposição de Mn.

Finalmente, a literatura mostra que eletrodepósitos de zinco-manganês com baixo conteúdo de Mn apresentam boas propriedades como pode ser visto a seguir. Bozzini et al. *apud* Arista [7] mostrou que ligas de Zn-Mn com conteúdo de 0,3% a 2,5% tem propriedades físicas que estão sujeitas a serem aplicadas na indústria automotiva, tais como alta resistência a corrosão e boa deformabilidade plástica. Substratos de aço com baixo teor de carbono galvanizados em zinco fundido contendo 1% em massa de Mn foram analisados por Pistofidis et al.¹⁶ Os filmes de

zinco foram caracterizados estruturalmente e quimicamente por MEV e EDX, respectivamente. Verificaram que algumas ilhas de cristalitos de Mn em concentração muito baixa foram formadas nas adjacências da superfície galvanizada a quente promovendo benefícios como, por exemplo, a melhora na resistência à corrosão, agindo como metal de sacrifício.

4.7. Difração de Raios-X para Análise dos Eletrodepósitos de Zn-Mn.

Os resultados das análises de DRX para investigar a influência dos aditivos na composição dos eletrodepósitos de Zn-Mn a partir dos diferentes banhos de deposição estão apresentados na Figura 4.32.



compostos que não foram encontrados nos demais eletrodepósitos: Pt; Mn_2O_3 e Pt e Mn_2O_3 , respectivamente.

Vale ressaltar que todos os padrões de difração dos eletrodepósitos foram comparados com os valores esperados da base de dados (JCPDS) cujos picos selecionados apresentaram intensidades superiores a 10% (ver tabela dos valores de d em anexo).

CONCLUSÃO

As voltametrias de deposição e dissolução de Zn-Mn apresentaram, de modo geral, perfis similares tanto na ausência como na presença de glicerol caracterizados pela presença de uma onda catódica c_o e dois picos catódicos (c_1 e c_2), com exceção para a maior concentração de AB 0,24M e GLI 0,63M. Neste caso, o potencial do pico c_2 (E_{pc2}) foi deslocado para uma região de alto desprendimento de hidrogênio. Pode-se verificar que o aumento da concentração de glicerol nos banhos levou à diminuição da densidade de corrente do pico c_1 , sendo que o potencial de pico c_1 manteve-se praticamente constante. Pode-se concluir destes resultados que a adsorção dos aditivos (bórico e glicerol) na superfície do eletrodepósito e a presença dos mesmos na interface metal-solução inibiram a deposição de Zn-Mn. adsorveram-se na superfície do eletrodepósito. Em relação ao potencial de pico c_2 (E_{pc2}), este deslocou-se para valores mais negativos. Entretanto, a j_{pc2} aumentou significativamente com relação à j_{pc1} devido à intensa RDH paralela ao processo de redução de Zn e Mn na região do pico c_2 .

Também foi verificada, na varredura negativa, a formação de vários potenciais de entrecruzamento (E_c), quando a varredura foi invertida em diferentes potenciais finais, independentemente da concentração de glicerol. Pode-se concluir a partir desses resultados que na região da onda c_o , ocorre RDH e que o processo de eletrodeposição de Zn-Mn ocorre por nucleação e crescimento primário de zinco na região do pico c_1 .

Na varredura anódica, observou-se a formação de um pico anódico a_1 (dissolução do depósito) e região anódica a_2 (formação de óxidos de Mn) e que o aumento da concentração de glicerol diminuiu a densidade de corrente da região anódica a_2 . Pode-se concluir que o glicerol inibe a formação de óxidos de

manganês.

Os valores de Q_a/Q_c , com relação ao pico a_1 de dissolução, apresentaram-se relativamente constantes $\sim 35,0\%$ para todas as concentrações de glicerol. Também ao final do pico anódico a_1 observou-se que o depósito não havia se dissolvido totalmente. Pode-se concluir destes resultados que a dissolução incompleta dos eletrodepósitos e a significativa RDH contribuíram para a baixa relação Q_a/Q_c . Quando a Q_a/Q_c foi calculada até a região a_2 de dissolução esta decresceu com o aumento da concentração de glicerol concluindo-se que a formação de óxidos foi inibida. Vale ressaltar que ela foi maior que a obtida ao final do pico a_1 do que se pode concluir que houve a formação de óxidos a partir da solução e do eletrodepósito.

A EE do processo de eletrodeposição de Zn-Mn aumentou com o aumento da concentração de glicerol. Este aumento torna-se ainda mais considerável quando a concentração de ácido bórico é triplicada. Deste modo, pode-se concluir que a adição de glicerol ao banho de deposição inibe a RDH e também que para a concentração de AB 0,24M essa inibição foi significativa. Estes resultados levam a concluir que o ácido bórico e o glicerol competem com os íons H^+ por sítios ativos na superfície do eletrodo.

A análise por EDX dos depósitos obtidos no $E_{dep}=-1,19V$, indicou que Mn não foi encontrado nos depósitos obtidos a partir dos banhos A, C,D, E e F enquanto que para os demais banhos (B, G e H) não se pode afirmar a presença ou não de Mn nos depósitos em virtude dos valores estarem dentro do limite de detecção da técnica. Já para $E_{dep}=-1,53V$, houve um decréscimo significativo de Mn e O no depósito obtido a partir do banho contendo 0,63M de glicerol em relação aos demais revestimentos, o que leva a presumir que o oxigênio muito possivelmente possa estar relacionado com a codeposição do Mn.

As análises por MEV mostraram que os eletrodepósitos obtidos no $E_{\text{dep}} = -1,19\text{V}$ apresentaram-se não uniformes, ou seja, formados por cristalitos de diferentes tamanhos. Exceto para 0,32M de glicerol, o depósito foi compacto, formado por cristalitos individuais de diferentes tamanhos, compostos por sobreposição de placas planas, e recobriram totalmente o depósito. No entanto, os depósitos obtidos no $E_{\text{dep}} = -1,53\text{V}$ nos banhos A-E (0,080M - 0,48M) de glicerol foram não uniformes com dendritos de diferentes aspectos e tamanhos. Já para AB 0,080M + GLI 0,63M (banho F), o depósito embora também não uniforme foi formado por cristalitos do tipo globular e alguns aglomerados de cristalitos, ambos de pequeno tamanho. Pode-se concluir destes resultados que o glicerol agiu como abrillantador dos eletrodepósitos de Zn-Mn quando presente no banho em concentração = 0,63M para este E_{dep} . Também concluiu-se que existe uma concentração crítica de glicerol para que a morfologia se uniformize e se torne menos rugosa : para $-1,19\text{ V}$ é 0,32 M e para $-1,53\text{ V}$ é 0,63M.

Pode-se verificar das análises por MEV que as morfologias dos depósitos obtidos em 1,19V ou em $-1,53\text{V}$ não mantiveram o mesmo padrão estrutural com as diferentes concentrações de glicerol para cada um desses potenciais e nem entre os potenciais de deposição. Pode-se concluir que a morfologia dos depósitos, depende de ambos os parâmetros: concentração do aditivo e potencial de deposição.

Os resultados obtidos da análise dos eletrodepósitos por EDX mostram que, moléculas orgânicas, como o glicerol assim como o polietilenoglicol [27] e o complexo bórico-sorbitol (CBS)³ inibem a deposição de Mn. Também levam a concluir que o menor tamanho da molécula de glicerol com respeito ao CBS não impediu a codeposição de Mn.

Com relação à análise morfológica do eletrodepósito por MEV obtido na

presença de 0,24M de glicerol este não foi compacto como aquele obtido com 0,24M do complexo bórico-sorbitol. No entanto, este último não continha Mn no eletrodepósito.

Pode-se concluir dos resultados obtidos por EDX que o aditivo glicerol, cuja molécula é menor que a do CBS, não impediu a codeposição de Zn com Mn e que apesar dos eletrodepósitos terem apresentado um baixo conteúdo de Mn (~3% m.), a literatura mostra que estes podem apresentar boas propriedades.

Dos resultados de DRX pode-se concluir que estes foram compostos principalmente de: Zn e Mn; ligas: MnZn_{13} ; $\text{Mn}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}$; $\text{Mn}_{0,27}\text{Zn}_{0,73}$; $\text{Mn}_{1,08}\text{Zn}_{2,92}$; alguns óxidos: ZnO, MnO, Mn_3O_4 , ZnMn_2O_4 , Mn_2O_4 , MnZnO_3 e hidreto de manganês ($\text{MnH}_{0,8}$). Entretanto, os eletrodepósitos referentes aos banhos C (AB 0,080M + GLI 0,24M), D (AB 0,080M + GLI 0,32M) e E (AB 0,080M + GLI 0,48M) apresentaram também: Pt; Mn_2O_3 e Pt e Mn_2O_3 , respectivamente.

A composição de fases desses eletrodepósitos não divergiu daqueles obtidos com relação ao complexo bórico-sorbitol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Ecl. Quím. São Paulo*, 28(1): 69-76, 2003.
2. BRENNER, A.; *Electrodeposition of alloys. Principles and Practice*. Vol. 1, Academic Press; Nova York, 1963.
3. RUBIN, W. Estudo da influência do complexo bórico-sorbitol no processo de eletrodeposição, morfologia e composição da liga Zn-Mn. Diss. de Mestrado. PPGQ. UFSCar, 2009.
4. BOSHKOV, N.; PETROV, K.; VITKOVA, S. Corrosion products of zinc-manganese coatings: part III-Double protective action of manganese. *Met. Finish. Vol. 100 (6)*; 98-100, 2002
5. JOHN, S.; SILAIMANI, S.M.; ANAND, V.; VASUDEVAN, T. "Zinc-Manganese alloy plating- A critical Review". *T. Bull. Electrochem.* **18**: 407-412, 2002.
6. BOSHKOV, N.; VITKOVA, S.; PETROV, K. Corrosion products of zinc-manganese coatings: part I-Investigations using microprobe analysis and x-ray diffraction. *Met. Finish. Vol. 99 (9)*; 56-60, 2001.
7. DÍAZ-ARISTA, P.; ORTIZ, Z.I.; RUIZ, H.; ORTEGA, R.; MEAS, Y.; TREJO, G. Electrodeposition and characterization of Zn-Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive. *Surface & Coatings Tech.* 203 (2009) 1167-1175.
8. BOZZINI, B.; ACCARDI, V.; CAVALLOTTI, P.L.; PAVAN, F. Electrodeposition and Plastic Behavior of Low-Manganese Zinc-Manganese Alloy Coatings for Automotive Applications. *Met. Finish* 97 (May 1999) 33.
9. WEAST, ROBERT C. *Handbook of Chem. and Physics*. 1.ed. CRC, Flórida, 1988.
10. BRENNER, A. *Electrodeposition of alloys*. Vol. 2, Acad. Press, Nova York, 1963.
11. SAGIYAMA, M.; URAKAWA, T.; ADANIYA, T.; HARA, T.; FUKUDA, Y. Zinc-Manganese alloy electroplating on steel strip. *Plat. Surf. Finish.* 74: 40, (1987).
12. SUGIMOTO, Y.; URAKAW, T.; SAGIYAMA, M. *Extended Abstracts of 179th Meeting of the Electrotechnical Society*, Washington DC, Abst. (550), 5-10 May, 1991, p. 821.
13. DANILOV, F.I.; SUKHOMLIN, D.A.; GERASIMOV, V.V.; POPOVICH, V.A. Electrodeposition of zinc-manganese alloys. *Soviet Electrochem.* 28 (1992) 171.

14. WILCOX, G.D e GABE, D.R. Electrodeposited zinc alloy coatings. *Corrosion Science*, Vol.35, n. 5-8, (1993)1251-1258.
15. ORTIZ, Z.I.; DIAZ-ARISTA, P.; MEAS, Y.; ORTEGA-BORGES, R. TREJO, G. Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings. *Corrosion Science*, **51**: 2703-2715, 2009.
16. 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.
17. SRINIVASAN, K. N.; SELVAM, M.; VENKATA, K.I.S. J. “Hydrogen permeation during zinc-manganese alloy plating”. *J. Appl. Electrochem.* **23**(4) (1993) 358.
18. 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.
19. BOZZINI, B. “Morphological artefacts in EDX analyses of electrodeposition of zinc-manganese alloys”. *Trans Inst Met Finish.* **78**: 93, 2000.
20. BOZZINI, B.; GRISKONIS, E.; SULCIUS, A.; CAVALLOTTI, P.L. “Influence of selenium-containing additives on the Electrodeposition of zinc-manganese alloys”. *Plat. Surf. Finish.* **88**: 64, 2001.
21. DANILOV, F. I.; GERASIMOV, V.V.; SUKHOMLIN, D.A. “Pulsed electrodeposited of zinc-manganese alloys”. *Russ. J. Electrochem.* 37(3), 308-310, 2001.
22. DIAZ-BALLOTE, L.; RAMANAUSKAS, R.; BARTOLO-PÉREZ, P. “Mn oxide films as corrosion inhibitor of Zn-Mn coating” . *Corrosion Reviews*, **18**: 41-51, 2000.
23. BOZZINI, B.; GRISLONIS, E.; FANIGLIULO, A.; SULCIUS, A. “Electrodeposition of Zn-Mn alloys in the presence of thiocarbamide”. *Surf. Coat. Technol.* **154** (2-3): 294-303, 2002.
24. MULLER, C.; SARRET, M.; ANDREU, T. J. “Electrodeposition of Zn-Mn alloys at low current densities”. *J. Electrochem. Soc.* 149 (11): C600-C606, 2002.
25. MULLER, C.; SARRET, M.; ANDREU, T. “ZnMn alloys obtained using pulse, reverse and superimposed current modulations”. *Electrochim. Acta* 48 (17): 2397-2404, 2003.
26. MULLER, C.; SARRET, M.; ANDREU, T. “Electrodeposition of Zn-Mn alloys using pulse plating”. *J. Electrochem. Soc.* **150** (11): C772-C776, 2003.
27. SYLLA, D.; CREUS, J.; SAVALL, C.; ROGGY, O.; GADOULEAU, M.; REFAIT, PH. “Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride solutions”. *Thin Solid Films* 424 (2003) 171-178.

28. SYLLA, D.; REBERE, C.; GADOULEAU, M.; SAVALL, C.; CREUS, J.; REFAIT, PH. "Electrodeposition of Zn-Mn alloys in acidic and alkaline baths. Influence of additives on the morphological and structural properties". *J. Appl. Electrochem.* 35: 1133-1139, 2005.
29. BOSHKOV, N.; PETROV, K.; VITKOVA, S.; RAICHEVSKI, 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.
30. BOSHKOV, N. "Galvanic Zn-Mn alloys-electrodeposition, phase-composition, corrosion behavior and protective ability". *Surf. Coat. Technol.* 172 (2-3): 217-226, 2003.
31. 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. Technol.* **200**: (2006) 5995.
32. 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.
33. GRISKONIS, E. & SULCIUS, A. "Influence of selenates on the Electrodeposition of zinc-manganese alloy". *Bull. Electrochem.* 21 (12): 561-570, 2005.
34. SULCIUS, A; GRISKONIS, E.; DIAZ-ARISTA, P.; TREJO, G. "Silvery matt coatings of Zn-Mn alloy". *Trans. of the Inst. of Met. Finish.* **86**(3), (2008) 153-156.
35. SULCIUS, A; GRISKONIS, E; DIAZ-ARISTA, P. "Influence of ammonium selenate and thiourea mixture on mechanical properties and morphology of Zn-Mn alloy coatings electrodeposited from sulphate-citrate bath". *Transactions of the Institute of Metal Finishing* , **87**(5), (2009) 254-258.
36. SAVALL, C.; REBERE, C.; SYLLA, D.; GADOULEAU, M.; REFAIT, Ph.; CREUS, J. "Morphological and structural characterization of electrodeposited Zn-Mn alloys from acidic chloride bath". *Mat. Scienc. Eng. A* 430 (2006) 165-171.
37. ANANTH, M.V & PARTHASARADHY, N.V. "Magnetization behaviour of electrodeposited Zn-Mn alloys". *Mat. Scienc. Eng. B*40: 19-23, 1996.
38. 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.
39. TSUCHIYA ,Y.; HASHIMOTO, S.; ISHIBASHI, Y.; URAKAWA, T.; SAGIYAMA, M. e FUKUDA, Y. "Structure of Electrodeposited Zn-Mn Alloy Coatings". *ISIJ International*, **40**(10), (2000), 1024-1028.
40. POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria: in aqueous solutions. 2.ed., Londres, Pergamon Press, 1974. 644p.

41. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 58.ed., CRC Press. Florida, USA, 1977-1978.
42. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações.*; Livraria Almedina; Coimbra, 1996.
43. LANDAU, U. Plating: new prospects for an old art. *Electrochemistry in industry: new directions*; New York: Plenum Press, 1980. p. 215-245.
44. PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. "Fundamentals of electrochemical deposition". 2. ed.; Wiley- InterScience; New Jersey, Canadá, 2006.
45. LOWENHEIM, F. A. *Modern Electroplating*, 3.ed.; Wiley, New York, 1974.
46. ZOLDAN, V. C. "Eletrodeposição de Fe em Si monocristalino". Diss. de Mestrado. Prog. de Pós-graduação em Física, UFSC, Florianópolis, 2007.
47. PLETCHER, D. *Industrial Electroplating*. Chapman and Hall, New York, 1982.
48. BARD, A. J. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Vol. 6; Dekker, Texas, 1974.
49. GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. *Instrumental Methods in Electrochemistry.*; J. Wiley & Sons, New York, 1985.
50. OLIVEIRA, S.C., TORRESI, R.M., TORRESI, S.I.C. "Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples". *Quím. Nova*, **23**:79-87, 2000.
51. GULHAÉV, A.P. *Metais e suas ligas*. Vol.1. Ed. MIR (Moscovo), URSS, 1981.
52. Brown, T. L.; LeMayer Jr, H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. "Química, ciência central". Trad. 9. ed. americana, Printice Hall, 2005.
53. BURNS, R. M.; BRANDEY, W. W. *Protective coatings for metals*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1995.
54. DINI, J. W. *Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates*. Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993.
55. BROGGI, R. L. Estudo da influência dos complexantes sorbitol e EDTA na estabilidade do banho para deposição de estanho e na morfologia dos filmes. Diss. de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 2005.
56. ONICIU, L.; MURESAN, L. *Journal of Appl. Electrochem.* **21** (1991) 565-574.
57. ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: Um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Analytica*, (**26**), 2007.
58. 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*, 2008.
59. GALVANI, F.; CARLOS, I. A. "The Effect of the Additive Glycerol On Zinc Electrodeposition On Steel". *Metal Finishing*, Estados Unidos, v. 95, n. 2, p. 70-72, 1997.

60. 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. *Journal of Power Sources*, Estados Unidos, v. 92, p. 56-64, 2001.
61. CARLOS, I.A.; BARBOSA, L.L.; YONASHIRO, M.; CARLOS, R.M.; OLIVEIRA, G.M.; ALMEIDA, M.R.H. "Voltammetric and Morphological Characterization of Copper Electrodeposition from Non-Cyanide Electrolyte". *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, p. 763-773, 2002.
62. OLIVEIRA, E. M.; Rubin, W. ; Carlos, I. A. "ZnNi alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits". *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 39, p. 1313-1321, 2009.
63. 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". *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 5978-5985, 2006.
64. BRETT, A. M. O & BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Almedina, Coimbra, 1996.
65. SKOOG, D. A.; WEST, D. M. e HOLLER, F. J. *Fund. of Analytical Chemistry*. 7. ed., Saunders College Publishing, Orlando, 1996.
66. WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. 2.ed.; A John Wiley & Sons Publication, 2000, p. 28-40.
67. BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, J. Wiley & Sons, Nova York, 1980.
68. 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". *Surface & Coat. Technology* 201 (2006) 1695-1703.
69. BARBOSA, L. L.; FINAZZI, G.; TULIO, P.C.; CARLOS, I.A. "Electrodeposition of zinc-iron alloy from an alkaline bath in the presence of sorbitol. *Journal of Applied Electrochemistry*". *Journal of Applied Electroch.* v.38, 2008, p. 115-125.
70. FINAZZI, G.A. *Desenvolvimento e Caracterização eletroanalítica, espectrofotométrica de banhos não cianetados ácidos e alcalinos para eletrodeposição de cobre/estanho e caracterização física e morfológica dos filmes de Cu/Sn*. Tese de Doutorado, PPGQ, UFSCar, São Carlos, 2004.
71. PADILHA, A.F & FILHO, F. A. *Técnicas de Análise Micro-estrutural*. Hemus, 1985.
72. KESTENBACH, H. J. & BOTTA FILHO, W. J. *Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura*. 1. Ed., Assoc. Bras. de Metais, São Paulo, 1989.
73. MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. Dep. de Eng. Mecânica, LCMAI, UFSC. Disponível em:

http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm >. Acesso em abril de 2010.

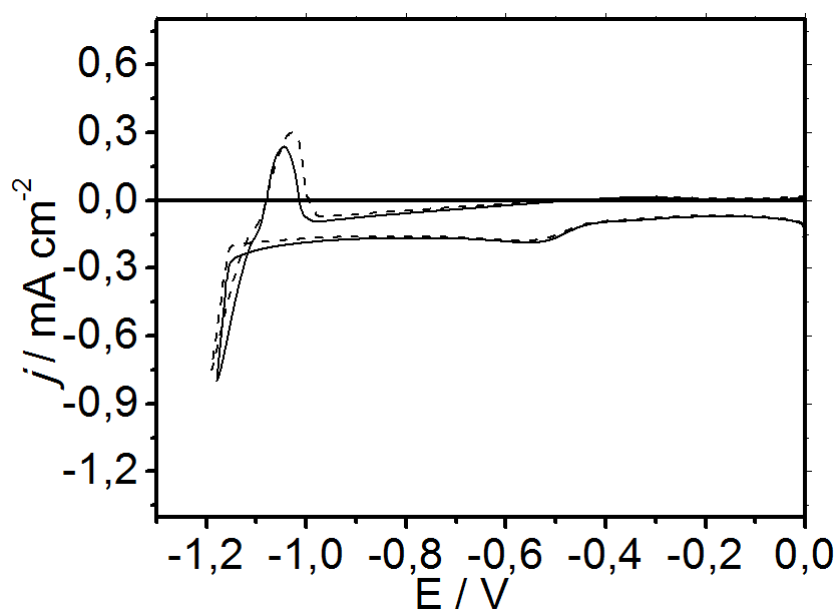
74. REED-HILL, R.E. *Physical Metallurgy Principles*. Nova Iorque, University Series in Basic Engineering, Van Nostrand Reinhold, 1964.
75. CAHN, R.W.; HAASEN, P. *Physical Metallurgy*. 4. ed., Amsterdam, North-Holland, 1996.
76. WEST, A. R.; WILEY, J. S. *Solid state chemistry and its applications*. New York: Elsevier, 1984, 742.
77. CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. 2. ed. California, 1967, 99.
78. FÍSICA moderna. Difração de raios x. Disponível em:

http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html> Acesso em 19/12/2010.

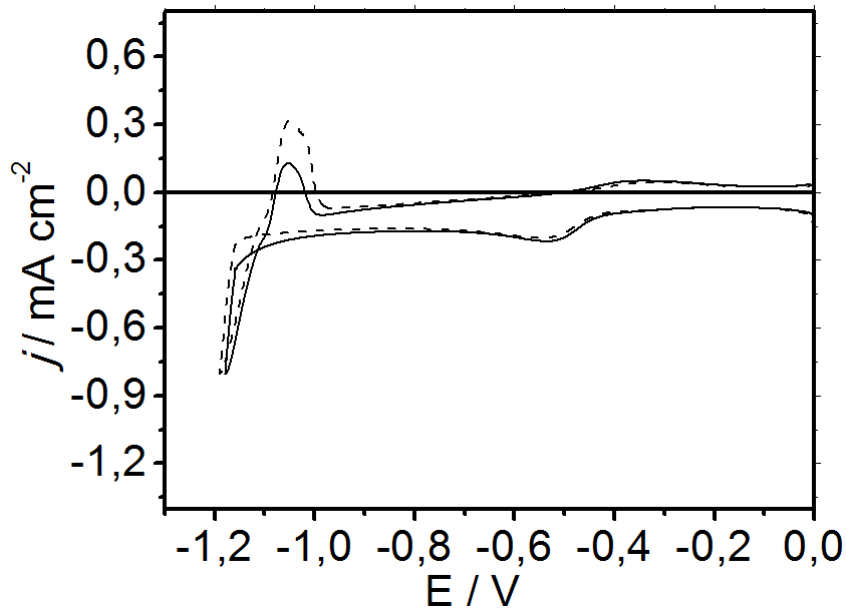
79. ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: potential and pH effects. *Electrochimica Acta*, vol.39, n.16, 2387-2394, 1994.

APÊNDICE

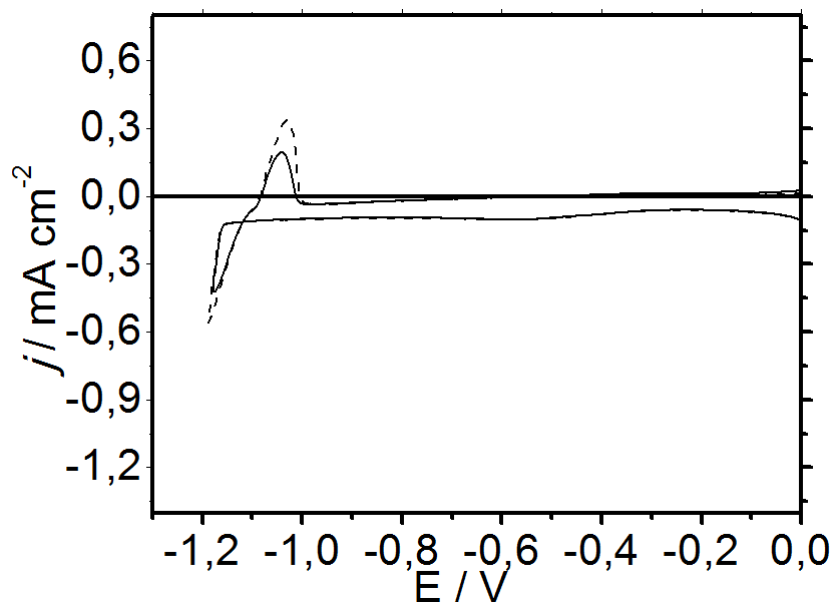
- Voltamogramas sobre substrato de Pt das soluções eletrolíticas: AB 0,08M + GLI 0,16M + ZnSO₄ 0,10M nos potenciais limites (E_f): -1,18V (—) e -1,19V (---)



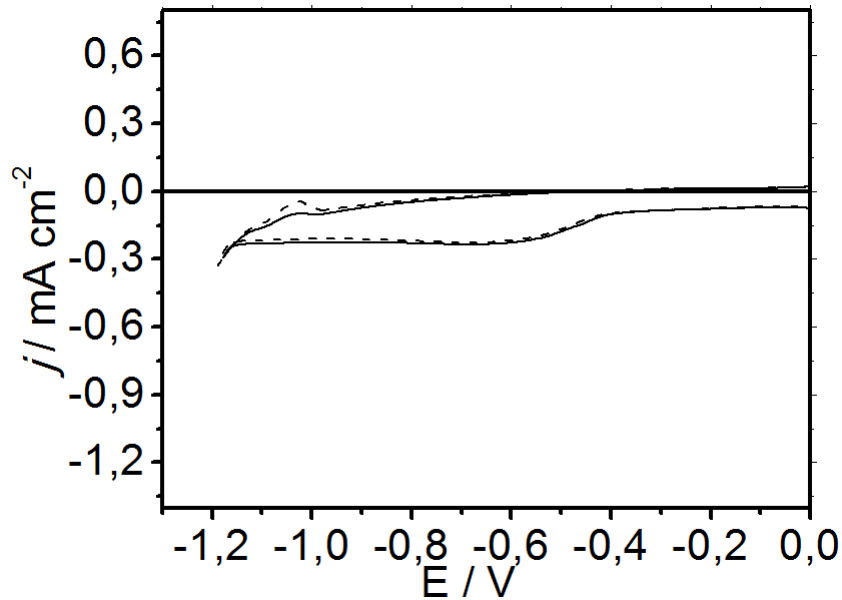
- Voltamogramas sobre substrato de Pt das soluções eletrolíticas: AB 0,08M + GLI 0,24M + ZnSO₄ 0,10M nos potenciais limites (E_f): -1,18V (—) e -1,19V (---)



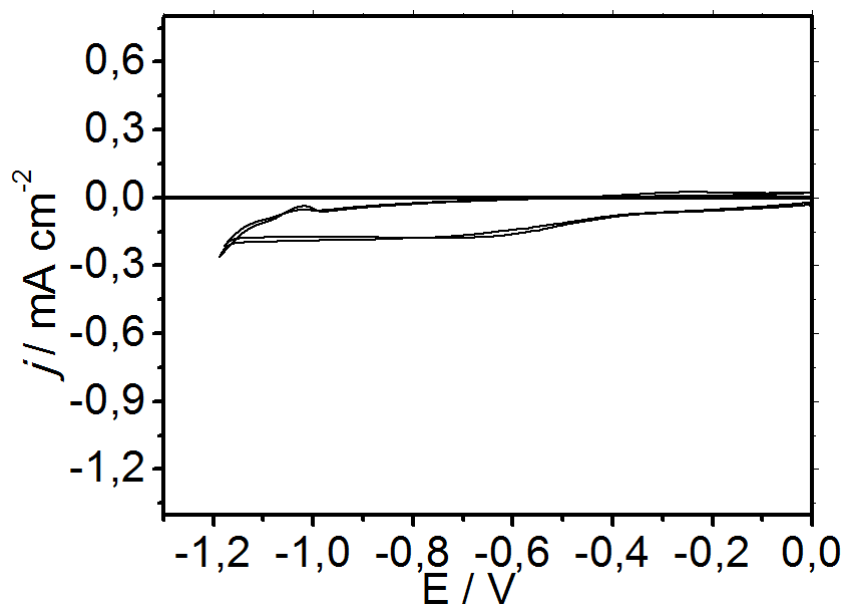
- Voltamogramas sobre substrato de Pt das soluções eletrolíticas: AB 0,08M + GLI 0,32M + ZnSO₄ 0,10M nos potenciais limites (E_f): -1,18V (—) e -1,19V (---)



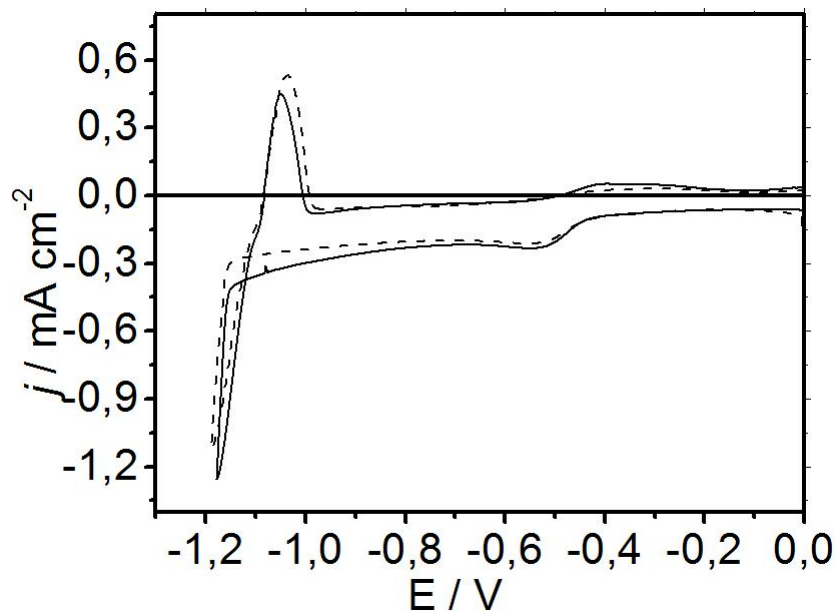
- Voltamogramas sobre substrato de Pt das soluções eletrolíticas: AB 0,08M + GLI 0,48M + ZnSO₄ 0,10M nos potenciais limites (E_f): -1,18V (—) e -1,19V (---)



- Voltamogramas sobre substrato de Pt das soluções eletrolíticas: AB 0,24M + GLI 0,48M + ZnSO₄ 0,10M nos potenciais limites (E_f): -1,18V (—) e -1,19V (---)



- Voltamogramas sobre substrato de Pt das soluções eletrolíticas: AB 0,24M + GLI 0,63M + ZnSO₄ 0,10M nos potenciais limites (E_f): -1,18V (—) e -1,19V (---)



Distâncias interplanares observadas, d (h,k,l), de padrões de difração de raios-X e de depósitos de Zn-Mn obtidos no potencial -1,53V e $q_d = 10,20 \text{C.cm}^{-2}$, a partir de banhos (A)-(H).

Amostras	d (h,k,l)obs																		
1		2,477	2,465	2,318	-		2,097		1,690		-	-	1,342	1,335			-	-	
2		2,473	2,460	2,320	-		2,103		1,693 1,688		1,683	-	1,340	1,336			-	1,128	
3			2,460	2,316	2,264		2,087	1,966	1,686		-	-	-	1,336			1,172	1,125	
4	2,733	2,477		2,310	-		2,093	-	1,687		-	1,572	1,340	-			1,174	1,125	
5	2,727		2,469	2,317	2,226	2,147	2,092	1,966	-		1,685	1,573		1,337	1,238		1,172	1,126	
6			2,465	2,316		2,144	2,098		1,687	1,518				1,336	1,236		1,173	1,125	
7		2,482		2,316		2,147	2,097	-	1,693 1,689		-	-	1,342	-			1,173	1,125	
8			2,469	2,305		2,143	2,090		1,689				1,341	1,332	1,237	1,230	1,172	1,169	1,124

Padrões	d (h,k,l)exp; (Intensity, %)																	
Zn		2,473 (53)	2,473 (53)	2,308 (40)			2,091 (100)		1,687 (28)		1,687 (28)		1,342 (25)	1,332 (21)			1,172 (23)	1,123 (17)
Mn _{0,52} Zn _{0,48}							2,0907 (100)											
Mn _{1,08} Zn _{2,92}							2,0974 (100)											
Mn _{0,275} Zn _{0,725}				2,2144 (100)			1,9516 (31,13)						1,3445 (12,41)				1,1712 (12,91)	1,1681 (10,35)
MnO ₂							2,110 (16)											
MnO ₂ black						2,151 (28%)												
Mn _{0,547}	2,472 (60)	2,472 (60)																
Mn _{0,910}						2,138 (100)								1,336 (10)				1,133 (25)
Mn Gray							2,101 (100)											
Mn green							2,104 (100)								1,237 (25)		1,172 (20)	1,237 (25)
MnZn _{1,3} 1239			2,4632 (10,21)			2,1284 (87,39)	2,1069 (44,64)											
MnZn _{1,3} 5257	2,4839 (11,61)			2,2676 (11,11)		2,1284 (38,04)	2,1069 (20,02)											
MnZn _{1,3} 9744			2,4632 (10,81)				2,1069 (46,15)											1,127 (63)
Mn ₃ O ₄	2,487 (100)	2,463 (20)										1,576 (25)						
Mn _{0,27} Zn _{0,73}							2,0974 (100)											1,1669 (18,41)
MnH _{0,8}				2,312 (50)								1,584 (20)	1,341 (25)			1,230 (25)		1,124 (20)
ZnO	2,475 (100)																	
MnZnO ₃	2,483 (100)			2,323 (20)					1,696 (10) 1,688 (40)		1,688 (40)							
ZnMn ₂ O ₄	2,715 (65)		2,466 (100)	2,311 (10)					1,684 (12)	1,522 (40)	1,684 (12)							
ZnMn ₃ O ₇ ·2H ₂ O			2,454 (40)															
Mn ₂ O ₃	2,718 (100)																	
Pt					2,265 (100)			1,961 (53)										1,132 (12)
MnO			2,469 (100)									1,575 (35)						

