

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

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS MANITOL, EDTA
E NTA NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO
SOBRE AÇO 1010 E NA MORFOLOGIA DOS
ELETRODEPÓSITOS**

Marcos Fernandes de Carvalho*

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

Orientador: Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2009**

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

C331ei

Carvalho, Marcos Fernandes de.

Estudo da influência dos aditivos manitol, EDTA e NTA no processo de eletrodeposição de zinco sobre aço 1010 e na morfologia dos eletrodepósitos / Marcos Fernandes de Carvalho. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
88 f.

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

1. Eletrodeposição. 2. Voltametria cíclica. 3. Aditivos. 4. Aço 1010. 5. Meio alcalino. I. Título.

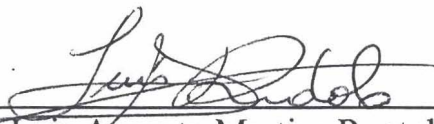
CDD: 543.0874 (20^a)

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

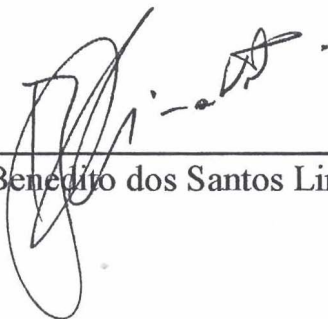
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato Marcos Fernandes de Carvalho, realizada em 21 de agosto de 2009:



Profª. Dra. Ivani Aparecida Carlos



Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo



Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Se temos algum sonho em nossa vida, não devemos dele desistir, salvo se após tudo tentar, ele se mostrar realmente inexecutável, mas, mesmo assim, nunca devemos deixar de sonhar. Se um não deu certo, a outro podemos nos dedicar.

Todos nós possuímos algum tipo de sonho, seja grande ou seja pequeno o seu objetivo, mas sempre será um sonho, um desejo secreto que por vezes está lá no fundo do baú.

Por vezes não percebemos, mas um sonho nasce em nosso coração, dando mais motivação à nossa vida, estimulando-nos a continuar nossa caminhada.

Na realidade, estamos sempre procurando realizar algum sonho, satisfazer um desejo, por menor que seja.

Por vezes desanimamos, achando que não conseguiremos realizá-lo, porque parece inexecutável, estando muito distante de nós, ou que não temos capacidade para tanto.

Não podemos duvidar de nossas possibilidades, pois se não acreditarmos em nossos sonhos, fatalmente os perderemos.

Não podemos deixá-los envelhecerem no "baú dos projetos", caso contrário não conseguiremos mais realizá-los, o que poderá ser conseguido apenas pela luta, pelo nosso esforço e nossa persistência, ainda que tudo leve a pensar que não será possível.

Para não desistir de um sonho, temos que buscar forças em nosso interior.

Temos que acreditar em nossas possibilidades, se realmente desejarmos realizá-lo, e se desejamos do fundo do coração.

Vamos acreditar na beleza de nossos sonhos e na capacidade de realizá-los.

Apenas isso poderá nos empurrar para diante, fazendo-nos sentir o imenso prazer que é ver nosso sonho realizado, apesar de todas as contrariedades que encontramos pelo caminho.

Marcial Salaverry

Agradeço e dedico esta dissertação aos meus pais, Rowilson e Nena, que estiveram sempre ao meu lado, trilhando comigo este caminho, rumo a mais uma vitória. Concedendo-me muito amor, apoio, carinho, força, e um alicerce fortíssimo no qual se sustenta toda a história da minha vida.

Ao meu irmão Rodrigo e minha cunhada Cinthia, pelo grande apoio, pela imensa ajuda, mesmo a distância, pela compreensão e carinho.

Ao meu sobrinho Túlio que trouxe muita felicidade para minha vida e tornou-se minha alegria de viver!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele, não seria possível a realização de nenhum de nossos sonhos e objetivos e hoje não estaríamos aqui reunidos, desfrutando, juntos, destes momentos que nos são tão importantes.

À Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos pela orientação, paciência, confiança, ensinamento, dedicação, amizade e pelas valiosas conversas que me fizeram crescer como profissional e como pessoa.

À mulher mais importante da minha vida, minha querida e amável Mãe, Nena, pelo amor incondicional, infinita amizade, apoio, carinho, pelas palavras de estímulo que em muitos momentos me confortaram, não me deixando desistir, Pelos inúmeros puxões de orelha, sempre merecidos e por cada momento de descontração. Por ser TUDO na minha vida e por ser a pessoa por quem faço tudo o que faço, por ser a pessoa por quem luto a cada dia, por ser meu espelho e modelo de vida e por ser a pessoa que eu mais desejo que seja feliz nesse mundo. Ao meu Pai, Rowilson, pelo amor, carinho, conselhos, “paitrocínio”, valores e ensinamentos de vida.

Ao meu querido irmão Rodrigo pela amizade, companheirismo, carinho e incentivo. E também a minha cunhada Cinthia e meu sobrinho Túlio, pelo carinho.

A toda minha família, avô, tios(as) e primos(as) que sempre me apoiaram e me acompanharam nessa caminhada. E que mesmo longe, sempre tocaram por mim e vibraram junto a cada nova conquista.

A nova família que encontrei em São Carlos; Rogério, Talita, Silvinha e Simone, que sempre me aconselheram e me fizeram sentir um casa. Sempre cercado de amor, estímulos e palavras de apoio.

A minha irmã de coração Simone Reder por mostrar-me o verdadeiro significado de uma amizade, pelo apoio incondicional em todos os momentos, pelos conselhos, carinho e muita, mas muita paciência. Por ter aguentado minhas chatisses e estresses nos momentos difíceis mas também por compartilhar comigo cada momento de alegria. Pelas gastanças e comilanças sempre cercadas de muita risada e bate papo, enfim por tornar minha estadia nesta cidade mais que agradável, simplesmente inesquecível!

À minha amiga Marina Forte, pela amizade, carinho e mesmo distante sempre torceu pelo meu sucesso.

À minha amiga Larissa Macedo pela companhia agradabilíssima, pelas palavras de carinho, pelo estímulo e pelo apoio.

Aos demais amigos de São Carlos e a todos outros que mesmo distante estiveram torcendo sempre por mim.

A todos os companheiros do Grupo de Eletrodeposição de Metais e Ligas e da Baterias: Ana, Bethânia, EdCarlos, Eliene, Elton, Fábio, Gilberto, Gildiberto, Jaque, Joana, Veri e principalmente ao Wesley, que nunca me deixou na mão, deixando muitas vezes seu próprio trabalho de lado para resolver minhas complicações.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade e pelos tantos ensinamentos que contribuíram para minha formação profissional.

Aos funcionários dos Departamentos de Engenharia de Materiais e Química da UFSCar.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de estudo concedida e pelos recursos fornecidos para a realização do projeto de pesquisa.

Agradeço a todas as pessoas do meu convívio que acreditaram e contribuíram, mesmo que indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

Minha eterna gratidão!

LISTA DE ABREVIATURAS

- **EDTA ou Y:** Ácido Etilenodiaminotetracético
- **NTA:** Ácido Nitrilotriacético
- **j :** Densidade de Corrente
- **RDH:** Reação de Desprendimento de Hidrogênio
- **ϕ_e :** Eficiência de Corrente de Deposição
- **δ :** Espessura do Eletrodepósito
- **q_d :** Densidade de Carga de Deposição
- **MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura
- **EDX:** Espectroscopia de Dispersão de Raios-X
- **η :** Sobrepotencial
- **K_{eq} :** Constante de Equilíbrio
- **α :** Fração das Espécies
- **K_f :** Constante de Formação ou Constante de Estabilidade
- **β :** Constante de Formação Global
- **E_{c1} :** Potencial do Pico Catódico
- **j_{c1} :** Densidade de Corrente do Pico Catódico
- **E_{pa} :** Potencial de Pico Anódico
- **q_a :** Densidade de Carga Anódica

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Propriedades físicas do zinco.....	10
TABELA 5.1: Concentração dos reagentes utilizados para a preparação dos banhos na ausência de zinco (“branco”) para os estudos voltamétricos em meio alcalino na presença e ausência dos aditivos manitol, EDTA e NTA.	31
TABELA 5.2. Concentração dos reagentes utilizados na preparação dos banhos para os estudos voltamétricos de eletrodeposição de zinco em meio alcalino na ausência e presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA.....	31
TABELA 6.1: Valores de E_{c1} e j_{c1} para soluções contendo $ZnSO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $NaOH$ $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes concentrações de manitol.	41
FIGURA 6.6: Curvas voltamétricas obtidas de uma solução de $NaOH$ $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (—) ou presença (---) de manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, sobre eletrodo de aço 1010, em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica e anódica, (b) varredura catódica e (c) varredura anódica.....	42
TABELA 6.2: Valores de ϕ_e para eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$, na ausência ou presença de manitol, em duas diferentes q_d	47
TABELA 6.3: Espessuras dos eletrodepósitos de zinco (δ) produzidos cronocoulometricamente de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$, na ausência e na presença de manitol, para duas diferentes q_d	48
TABELA 6.4: Conteúdos de zinco e oxigênio nos eletrodepósitos de zinco obtidos cronocoulometricamente de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$. Soluções eletrolíticas: $ZnSO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $NaOH$ $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com várias concentrações de manitol e duas diferentes q_d	52
TABELA 6.5: Valores de E_{c1} e j_{c1} para soluções contendo $ZnSO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $NaOH$ $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes concentrações de EDTA.	54
TABELA 6.6: Valores de ϕ_e para eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$, na ausência ou presença de EDTA, em duas diferentes q_d	59
TABELA 6.7: Espessuras dos eletrodepósitos de zinco (δ) produzidos cronocoulometricamente de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$, na ausência e na presença de EDTA, para duas diferentes q_d	60
TABELA 6.8: Conteúdos de zinco e oxigênio nos eletrodepósitos de zinco obtidos cronocoulometricamente de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$. Soluções eletrolíticas: $ZnSO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + $NaOH$ $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com várias concentrações de EDTA e duas diferentes q_d	64

TABELA 6.9: Valores de ϕ_e para eletrodépósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência ou presença de NTA, em duas diferentes q_d	70
TABELA 6.10 Espessuras dos eletrodépósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de NTA, para duas diferentes q_d	70
TABELA 6.11: Conteúdos de zinco e oxigênio nos eletrodépósitos de zinco obtidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com e sem NTA e duas diferentes q_d	73
TABELA 6.12: Estudos voltamétricos do processo de eletrodposição de zinco obtidos na presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA, em $-1,70$ V, a 10 mV s^{-1}	75
TABELA 6.13: Estudos voltamétricos do processo de eletrodposição de zinco obtidos nas regiões c_0 e b_0 na presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA, em $-1,50$ V, a 10 mV s^{-1}	76
TABELA 6.14: Estudos voltamétricos do processo de eletrodposição de zinco obtidos em diferentes potenciais de varredura reversa na presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA, em 10 mV s^{-1}	77
TABELA 6.15: Valores de ϕ_e para eletrodépósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência ou presença de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de manitol, EDTA ou NTA, em duas diferentes q_d	78
TABELA 6.16: Espessuras dos eletrodépósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de manitol, EDTA ou NTA, para duas diferentes q_d	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Estrutura do D-Manitol.....	22
FIGURA 3.2: Estrutura do EDTA.....	23
FIGURA 3.3: Estrutura do NTA.....	24
FIGURA 6.1: Diagrama de distribuição das espécies para Zn(II), (a) EDTA 0,0050 mol L ⁻¹ e (b) EDTA 0,20 mol L ⁻¹	37
FIGURA 6.2: Diagrama de distribuição das espécies para Zn(II), (a) EDTA 0,0050 mol L ⁻¹ (—■—) 1 / α _{[Zn(OH)₄]²⁻} ; (—●—) 1 / α _{ZnY²⁻} e EDTA 0,01 mol L ⁻¹ (—▲—) 1 / α _{[Zn(OH)₄]²⁻} ; (—▼—) 1 / α _{ZnY²⁻} e (b) EDTA 0,10 mol L ⁻¹ (—■—) 1 / α _{[Zn(OH)₄]²⁻} ; (—●—) 1 / α _{ZnY²⁻} e EDTA 0,10 mol L ⁻¹ (—▲—) 1 / α _{[Zn(OH)₄]²⁻} ; (—▼—) 1 / α _{ZnY²⁻}	38
FIGURA 6.3: Diagrama de distribuição das espécies para Zn(II) com NTA 0,20 mol L ⁻¹	38
FIGURA 6.4: Diagrama de distribuição das espécies para Zn(II) com NTA 0,20 mol L ⁻¹ (—■—) 1 / α _{[Zn(OH)₄]²⁻} e (—●—) 1 / α _{Zn(NTA)²⁻}	39
FIGURA 6.5: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução de zinco, sobre o eletrodo de aço 1010, obtidos a partir de soluções de ZnSO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ + NaOH 2,0 mol L ⁻¹ , contendo várias concentrações de manitol: (—) 0,0 mol L ⁻¹ ; (—) 0,0050 mol L ⁻¹ ; (—) 0,010 mol L ⁻¹ ; (—) 0,10 mol L ⁻¹ e (—) 0,20 mol L ⁻¹ ; em 10,0 mV s ⁻¹	40
FIGURA 6.6: Curvas voltamétricas obtidas de uma solução de NaOH 2,0 mol L ⁻¹ , na ausência (—) ou presença (---) de manitol 0,20 mol L ⁻¹ , sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s ⁻¹ . (a) varredura catódica e anódica, (b) varredura catódica e (c) varredura anódica.....	42
FIGURA 6.7: Curvas voltamétricas obtidas em um solução de ZnSO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ + NaOH 2,0 mol L ⁻¹ , na ausência (—) ou presença (---) de manitol 0,20 mol L ⁻¹ , sobre o eletrodo de aço 1010; potenciais de reversão (a) - 1,40 V, (b) - 1,50 V e (c) - 1,60 V, em 10,0 mV s ⁻¹	44
FIGURA 6.8: Curvas voltamétricas obtidas em um solução de ZnSO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ + NaOH 2,0 mol L ⁻¹ , na ausência de manitol 0,20 mol L ⁻¹ , sobre o eletrodo de aço 1010; potenciais de reversão (—) - 1,50 V e (---) - 1,55 V, em 10,0 mV s ⁻¹	45
FIGURA 6.9: Voltamogramas obtidos de uma solução de (a) (—) NaOH 2,0 mol L ⁻¹ e (---) ZnSO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ + NaOH 2,0 mol L ⁻¹ , (b) (—) NaOH 2,0 mol L ⁻¹ + manitol 0,20 mol L ⁻¹ , (---) ZnSO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ + NaOH 2,0 mol L ⁻¹ + manitol 0,20 mol L ⁻¹ , sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s ⁻¹	46

FIGURA 6.10: Eficiência de corrente (ϕ_e) para eletrodeposição de zinco produzida cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de manitol, para q_d de (//) $2,0$ C cm^{-2} e (⊞) $10,0$ C cm^{-2} .

.....47

FIGURA 6.11: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $2,0$ C cm^{-2} , obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10$ mol L^{-1} + NaOH $2,0$ mol L^{-1} com manitol nas concentrações de (a) $0,0$ mol L^{-1} , (b) $0,0050$ mol L^{-1} , (c) $0,010$ mol L^{-1} , (d) $0,10$ mol L^{-1} e (e) $0,20$ mol L^{-1} .

..... 50

FIGURA 6.12: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $10,0$ C cm^{-2} , obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10$ mol L^{-1} + NaOH $2,0$ mol L^{-1} com manitol nas concentrações de (a) $0,0$ mol L^{-1} , (b) $0,0050$ mol L^{-1} , (c) $0,010$ mol L^{-1} , (d) $0,10$ mol L^{-1} e (e) $0,20$ mol L^{-1} .

.....51

FIGURA 6.13: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução de zinco, sobre o eletrodo de aço 1010, obtidos a partir de soluções de ZnSO_4 $0,10$ mol L^{-1} + NaOH $2,0$ mol L^{-1} , contendo várias concentrações de EDTA: (—) $0,0$ mol L^{-1} ; (—) $0,0050$ mol L^{-1} ; (—) $0,010$ mol L^{-1} ; (—) $0,10$ mol L^{-1} e (—) $0,20$ mol L^{-1} ; em $10,0$ mV s^{-1} .

.....53

FIGURA 6.14: Curvas voltamétricas obtidas de uma solução de NaOH $2,0$ mol L^{-1} , na ausência (—) ou presença (- - -) de EDTA $0,20$ mol L^{-1} , sobre eletrodo de aço 1010, em $10,0$ mV s^{-1} . (a) varredura catódica e anódica, (b) varredura catódica e (c) varredura anódica.

..... 55

FIGURA 6.15: Curvas voltamétricas obtidas em um solução de ZnSO_4 $0,10$ mol L^{-1} + NaOH $2,0$ mol L^{-1} , na ausência (—) ou presença (- - -) de EDTA $0,20$ mol L^{-1} , sobre o eletrodo de aço 1010; potenciais de reversão (a) $-1,40$ V, (b) $-1,50$ V e (c) $-1,60$ V, em $10,0$ mV s^{-1} .

.....57

FIGURA 6.16: Voltamogramas obtidos de uma solução (—) NaOH $2,0$ mol L^{-1} + EDTA $0,20$ mol L^{-1} , (- - -) ZnSO_4 $0,10$ mol L^{-1} + NaOH $2,0$ mol L^{-1} + EDTA $0,20$ mol L^{-1} , sobre eletrodo de aço 1010, em $10,0$ mV s^{-1} .

.....58

FIGURA 6.17: Eficiência de corrente para eletrodeposição de zinco produzida cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de EDTA, para as q_d (//) $2,0$ C cm^{-2} e (⊞) $10,0$ C cm^{-2} .

.....60

FIGURA 6.18: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $2,0$ C cm^{-2} , obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10$ mol L^{-1} + NaOH $2,0$ mol L^{-1} com EDTA nas concentrações de (a) $0,0$ mol L^{-1} , (b) $0,0050$ mol L^{-1} , (c) $0,010$ mol L^{-1} , (d) $0,10$ mol L^{-1} e (e) $0,20$ mol L^{-1} .

..... 62

FIGURA 6.19: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $10,0$ C cm^{-2} , obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10$ mol L^{-1} + NaOH $2,0$

mol L⁻¹ com EDTA nas concentrações de (a) 0,0 mol L⁻¹, (b) 0,0050 mol L⁻¹, (c) 0,010 mol L⁻¹, (d) 0,10 mol L⁻¹ e (e) 0,20 mol L⁻¹ 63

FIGURA 6.20: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução de zinco, sobre o eletrodo de aço 1010, obtidos a partir de soluções de ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹, (—) ausência e (- - -) presença de NTA 0,20 mol L⁻¹; em 10,0 mV s⁻¹ 65

FIGURA 6.21: Curvas voltamétricas obtidas de uma solução de NaOH 2,0 mol L⁻¹, na ausência (—) ou presença (- - -) de NTA 0,20 mol L⁻¹, sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s⁻¹. (a) varredura catódica e anódica, (b) varredura catódica e (c) varredura anódica 67

FIGURA 6.22: Curvas voltamétricas obtidas em um solução de ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹, na presença NTA 0,20 mol L⁻¹, sobre o eletrodo de aço 1010; potenciais de reversão (a) - 1,30 V, (b) - 1,35 V e (c) - 1,60 V, em 10,0 mV s⁻¹ 68

FIGURA 6.23: Voltamogramas obtidos de uma solução (—) NaOH 2,0 mol L⁻¹ + NTA 0,20 mol L⁻¹, (- - -) ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ + NTA 0,20 mol L⁻¹, sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s⁻¹ 69

FIGURA 6.24: Eficiência eletroquímica para eletrodeposição de zinco produzida cronocoulometricamente de - 0,60 V até o potencial de - 1,60 V, na ausência e na presença de NTA, para as q_d (//) 2,0 C cm⁻² e (■) 10,0 C cm⁻². 70

FIGURA 6.25: Micrografias dos filmes de zinco em q_d 2,0 C cm⁻², obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de - 0,60 V até o potencial de - 1,60 V. Soluções eletrolíticas: ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ (a) com e (b) sem NTA 0,20 mol L⁻¹. 72

FIGURA 6.26: Micrografias dos filmes de zinco em q_d 10,0 C cm⁻², obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de - 0,60 V até o potencial de - 1,60 V. Soluções eletrolíticas: ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ (a) com e (b) sem NTA 0,20 mol L⁻¹. 72

RESUMO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS MANITOL, EDTA E NTA NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO SOBRE AÇO 1010 E NA MORFOLOGIA DOS ELETRODEPÓSITOS.

Neste trabalho os efeitos dos aditivos manitol, EDTA ou NTA no banho alcalino para a deposição de zinco sobre substrato de aço 1010 foram estudados. Curvas voltamétricas sobre aço 1010 mostraram perfis semelhantes para os banhos de deposição com manitol ou EDTA, contudo, para o NTA este foi diferente. Tais experimentos indicaram que a densidade de corrente (j) da deposição de zinco aumentou devido a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), pela redução da H_2O , ocorrendo em paralelo ao processo. Voltamogramas do substrato de aço 1010 no banho de deposição com e sem manitol ou EDTA mostraram duas regiões c_0 e c_1 , relacionadas a redução de óxido de ferro, RDH e início da deposição maciça de zinco e deposição secundária maciça de zinco, respectivamente. Essas regiões foram chamadas b_0 e b_1 , quando NTA estava presente. Na região c_1 , para os banhos de deposição com e sem manitol ou EDTA, a j foi similar, sugerindo que a área dos depósitos de zinco não diferiram significativamente, contrariamente ao banho com NTA (região b_1). Dos voltamogramas cíclicos com vários potenciais limites, pode ser visto que o início da deposição maciça de zinco ocorreu em $-1,45$ V na varredura catódica para o banho de deposição com e sem manitol ou EDTA e este potencial foi deslocado de 100 mV na direção positiva ($-1,35$ V) na presença de NTA. Quando a varredura foi revertida em $-1,60$ V os banhos de deposição apresentaram um pico de dissolução de zinco. A eficiência de corrente (ϕ_e) foi menor que 100% devido à RDH ocorrendo em paralelo à deposição de zinco. Observa-se que na presença de NTA maiores valores de ϕ_e (55,8%) foram obtidos e também, depósitos de zinco mais espessos (2,65 μm) em densidade de carga (q_d) 10,0 C cm^{-2} . Para q_d 2,0 C cm^{-2} , independente dos aditivos, os valores de ϕ_e e espessura (δ) foram comparáveis. Os estudos morfológicos dos depósitos de zinco mostraram que todos os aditivos atuam como abrillantadores, pois refinam os grãos de zinco. As análises de EDX mostraram que em q_d 2,0 C cm^{-2} a incorporação de oxigênio não ocorreu para NTA ou EDTA 0,20 mol L^{-1} , mas estava abaixo do limite de detecção para o manitol 0,20 mol L^{-1} . Para q_d 10,0 C cm^{-2} pode ser visto que nos banhos de deposição contendo EDTA 0,20 mol L^{-1} a incorporação de oxigênio foi dificultada nos depósitos de zinco.

ABSTRACT

STUDY OF THE INFLUENCE OF ADDITIVES MANNITOL, EDTA AND NTA IN THE ZINC ELECTRODEPOSITION PROCESS ON AISI 1010 STEEL AND THE MORPHOLOGY ELECTRODEPOSITS.

In this paper the effects of adding mannitol, EDTA or NTA to an alkaline deposition bath on the electrodeposition of zinc on to AISI 1010 steel substrate were evaluated. Voltammetric curves of 1010 steel in deposition bath with mannitol or EDTA additives showed similar profiles. However, for NTA it was different. These experiments indicated that the current density (j) of zinc electrodeposition increased due to hydrogen evolution reaction (HER) from H_2O reduction occurring in parallel to this process. The voltammograms of 1010 steel substrate in deposition bath with and without mannitol or EDTA showed two regions c_0 and c_1 , due to iron oxide reduction/HER/initial zinc bulk deposition and secondary zinc bulk deposition, respectively. These regions were called b_0 and b_1 , as NTA was present in deposition bath. In the region c_1 , for deposition bath with and without mannitol or EDTA, the j was similar, suggesting that the area of zinc electrodeposit did not differ significantly, unlike the plating bath with NTA (region b_1). From cyclic voltammograms with lower-limit potential, can be seen that the initial zinc bulk deposition occurred at - 1.45 V in cathodic sweep to deposition bath with and without mannitol or EDTA and this potential was shifted 100 mV in the positive direction (- 1.35 V) in the presence of NTA. When the sweep was reversed at - 1.60 V all the deposition bath showed, in the anodic sweep, a zinc dissolution peak. The current efficiency (ϕ_e) was always lower than 100%, due to HER occurring in parallel to the zinc electrodeposition. It was verified that in the presence of NTA additive, higher values of ϕ_e (55.8%) was obtained and also, zinc electrodeposits were thicker (2.65 μm) for charge density (q_d) 10.0 C cm^{-2} . For $q_d = 2.0$ C cm^{-2} , irrespective the additives, the values of ϕ_e and thickness (δ) were comparable.

The morphological studies of zinc electrodeposits showed that all the additives work as a brightener, since refining of the zinc grains. The EDX analysis showed that for $q_d = 2.0$ C cm^{-2} the oxygen incorporation did not occur for 0.20 mol L^{-1} NTA or 0.20 mol L^{-1} EDTA, but was below detection limit for the 0.20 mol L^{-1} mannitol. For $q_d = 10.0$ C cm^{-2} , it can be seen that as plating bath containing 0.20 mol L^{-1} EDTA the oxygen incorporation was hindered in the zinc electrodeposits.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	18
2 – OBJETIVO	4
3. – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 – Zinco	7
3.1.1 – Histórico	7
3.1.2 – Abundância e Obtenção	8
3.1.3 – Propriedades Químicas	8
3.1.4 – Propriedades Físicas	9
3.1.5 – Produção	11
3.1.6 – Utilização	12
3.2 – Eletrodeposição de Zinco	13
3.2.1 – Banhos Alcalinos para Eletrodeposição de Zinco	13
3.3 – Importância dos Aditivos nos Banhos de Deposição	17
3.3.1 – Influência no Nivelamento	18
3.3.2 – Influência sobre o Abrilhantamento	19
3.3.3 – Classificação e Tipos de Aditivos	19
3.3.4 – Mecanismos	21
3.3.5 – Manitol	21
3.3.6 – EDTA	23
3.3.7 – NTA	24
3.4 – Técnicas Utilizadas	25
3.4.1 – Técnicas Eletroanalíticas	25
3.4.2 – Métodos Potenciostáticos	25
3.4.3 – Métodos Potenciodinâmicos	25

3.5 – Técnicas Espectrométricas	26
3.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
3.5.2 – Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX).....	27
4 – MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1 – Equipamentos e Acessórios.....	29
4.2 – Reagentes e Soluções.....	29
4.3 – Limpeza dos Materiais	29
5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
5.1 – Preparo de Soluções	31
5.2 – Otimização do Eletrodo de Trabalho.....	32
5.3 – Eficiência de Corrente de Deposição (ϕ_e).....	33
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1 – Caracterização do Banho de Deposição de Zinco na presença dos Complexantes EDTA e NTA	35
6.1.1 – Distribuição das Espécies	35
6.2 – Efeito do Aditivo Manitol	39
6.2.1 – Estudos Voltamétricos dos Eletrodepósitos de Zinco	39
6.2.2 – Estudos Morfológicos dos Eletrodepósitos de Zinco.....	48
6.2.3 – Análise da Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDX) dos Eletrodepósitos de Zinco	52
6.3 – Efeito do Aditivo EDTA	53
6.3.1 – Estudos Voltamétricos dos Eletrodepósitos de Zinco	53
6.3.2 – Estudos Morfológicos dos Eletrodepósitos de Zinco.....	61
6.3.3 – Análise da Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDX) dos Eletrodepósitos de Zinco	64
6.4 – Efeito do Aditivo NTA.....	65
6.4.1 – Estudos Voltamétricos dos Eletrodepósitos de Zinco	65

6.4.2 – Estudos Morfológicos dos Eletrodepósitos de Zinco.....	71
6.4.3 – Análise da Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDX) dos Eletrodepósitos de Zinco	72
6.5 – Comparação entre os Efeitos dos Aditivos Manitol, EDTA e NTA.....	73
7 – CONCLUSÕES	81
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A eletroquímica envolve fenômenos químicos associados à separação das cargas. Muitas vezes essa separação das cargas leva a transferência de carga, que pode ocorrer homoganeamente em solução, ou heterogeneamente na superfície do eletrodo. Na realidade, para assegurar eletroneutralidade, tem lugar duas ou mais reações de transferência de carga, em direções opostas. Exceto no caso de reações redox homogêneas, as reações de transferência de carga estão separadas no espaço usualmente ocorrendo em eletrodos diferentes, imersos em solução numa célula. Estes eletrodos estão ligados por meios condutores, tanto na solução como externamente, de tal modo que a carga pode ser transportada. Se a configuração da célula permite, os produtos das duas reações podem ser separados [1].

A eletroquímica tem um papel muito importante na indústria em vários tipos de aplicações incluindo a eletrólise, o processamento e o acabamento de metais, as baterias e as células de combustível, e o tratamento de águas e de efluentes [1].

A eletrodeposição é um método que vem sendo utilizado desde meados do século XIX na determinação gravimétrica de metais onde o metal é depositado a partir de uma solução de seus cátions sobre um sustrato que age como catodo [2]. Além da finalidade decorativa, tem uma grande importância no processo industrial pois confere certas propriedades aos substratos empregados, sendo que cerca de trinta metais podem ser eletrodepositados em seu estado puro, entre eles o zinco, Zn.

O zinco é um dos metais mais amplamente empregados industrialmente, na produção de material ativo de alta pureza para ser utilizado nos anodos de baterias primárias ou secundárias; como película para proteção contra a corrosão de outros metais, por exemplo, aço; como agente redutor de algumas reações químicas e como anodo de sacrifício. Embora o zinco apresente as vantagens anteriormente mencionadas, as soluções para deposição do mesmo são altamente corrosivas ou tóxicas. Os banhos para a deposição de zinco contêm os complexantes ácido etilendiaminoacético (EDTA) e ácido nitrilotriacético (NTA) e e poliálcool manitol, para se observar as transformações na morfologia e composição do eletrodepósito de zinco, obtido a partir destes banhos, a qual pode afetar profundamente as propriedades do mesmo. Para isto as técnicas eletroanalíticas, tais como: a voltametria e a técnica potenciométrica serão utilizadas para

caracterizar o processo de deposição e o banho de deposição, respectivamente. Os depósitos de zinco obtidos a partir destes banhos serão caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de raios – X (EDX). Estes estudos nos permitirão estabelecer as melhores condições para a obtenção de eletrodepósitos com características desejáveis para as mais diversas aplicações. Além do mais, o conhecimento gerado destes estudos com o EDTA, NTA ou manitol tende a aumentar a aplicação dos mesmos nos mais diferentes sistemas para deposição de ligas de zinco as quais são obtidas a partir de banhos tóxicos e agressivos.

Capítulo 2

OBJETIVO

Os objetivos desse trabalho foram:

1-) desenvolver e caracterizar banhos não tóxicos ou menos corrosivos para a eletrodeposição de zinco em aço 1010;

2-) caracterizar esses banhos potenciostaticamente e eletroanaliticamente, estudando a influência do aditivo manitol e dos complexantes EDTA e NTA nos processos catódico e anódico; e por fim;

3-) verificar a influência do aditivo e dos complexantes na morfologia dos eletrodepósitos de zinco.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Zinco [3-8]

3.1.1 – Histórico

Foi descoberto em 1746 pelo alemão Andreas Marggraf, seu nome é proveniente do alemão “zink”, cujo exaustivo e metódico trabalho *Sobre o método de extração do zinco de um mineral verdadeiro, a calamina* sedimentou a metalurgia do zinco e sua reputação como descobridor do metal.

Porém, a história do zinco teve início em tempos pré-históricos, uma vez que seu registro mais antigo foi descoberto em uma ruína pré-histórica localizada na Transilvânia, e se tratava de uma estátua que consistia em 87% de pureza de zinco. Também, em Cameiros na Ilha de Rhodes, foram encontrados braceletes constituídos de zinco feitos pelos gregos antigos em época mais recente. Mesmo apresentando uma história tão antiga, o zinco só foi produzido comercialmente na Europa em meados do século XVIII. Antes mesmo de seu isolamento no estado puro, o zinco era um elemento conhecido em suas ligas, como por exemplo as ligas de zinco/cobre, chamadas de latão, conhecidas a pelo menos 1000-1400 a.C., encontradas na Palestina.

A fusão e extração do zinco impuro já era efetuada no ano 1000 na Índia e posteriormente na China, onde era produzido comercialmente durante o século XVIII, sendo que uma amostra datada desta época continha 99% de zinco e impurezas como ferro e estanho. No século XVI, havia evidência de que o zinco estava sendo importado para Europa por estes países, porém o zinco fundido só foi produzido em grande escala na Europa e na América a partir do século XIX.

Em 1743 foi fundado em Bristol o primeiro estabelecimento para a fundição do metal em escala industrial, porém, o procedimento ficou em segredo. Setenta anos depois Daniel Dony desenvolveu um procedimento industrial para a extração do metal, construindo-se a primeira fábrica no continente Europeu. Após o desenvolvimento da técnica de flotação do sulfeto de zinco se desprezou a calamina como fonte principal de obtenção do zinco. O método de flotação, atualmente, é empregado para a obtenção de vários metais.

3.1.2 – Abundância e Obtenção

O zinco é o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre, em torno de 76 ppm.

As jazidas mais ricas contém cerca de 10% de ferro e entre 40 – 50 % de zinco. Os principais minérios dos quais se extrai o zinco são os sulfetos (ZnS), conhecidos como blenda e esfalerita, e o carbonato (ZnCO₃), conhecidos como calamina e esmitisomita, que é de grande importância histórica na produção do metal fundido.

As reservas mundiais cuja exploração é economicamente viável ultrapassa a casa dos 220 milhões de toneladas e países como Austrália, Canadá, China, Cazaquistão e Estados Unidos detem os principais depósitos destes minérios. São conhecidos ainda outros minérios dos quais o zinco pode ser extraído, como por exemplo, minérios secundários incluindo os silicatos vilemita (Zn₂SiO₄), hemimorfita (Zn₄Si₂O₇(OH)₂.H₂O) e franklinita ((Zn,Fe)O.Fe₂O₃) e outros minerais como a goslarita (ZnSO₄.7H₂O), fosfato natural de zinco (Zn₃(PO₄)₂.4H₂O) e zincita (ZnO).

3.1.3 – Propriedades Químicas

O zinco é um metal de coloração branca azulada, brilhante, que ao ar seco não reage, porém na presença de umidade, forma uma camada superficial de óxido ou carbonato básico que isola o metal e o protege da corrosão, assumindo assim uma coloração acinzentada. Praticamente o único estado de oxidação que apresenta é 2+. O zinco se dissolve em ácidos não oxidantes liberando hidrogênio e produzindo sais de zinco (II) que, em ácidos diluídos, formam os íons Zn²⁺ hidratados e uma série de seus complexos com o ânion do ácido, e pode se dissolver também em bases e ácido acético.

O zinco é o único elemento do seu grupo periódico (Zn, Cd e Hg) capaz de se dissolver em meio alcalino formando íons como o zincato [Zn(OH)₄]²⁻. Tais soluções são importantes na eletrodeposição de zinco em meio alcalino sobre aço e platina.

O zinco possui um orbital d completo na sua penúltima camada mais externa, por isso poucas propriedades características de um elemento de transição

podem ser relacionadas e ele. Os composto de zinco(II) são incolores e diamagnéticos sendo muitos deles isomorfos. O zinco compartilha uma caracterísitca em comum com os elementos de transição que é a sua tendência para formar um grande número de complexos estáveis com ligantes doadores de oxigênio, como também com ligantes contendo nitrogênio, enxofre, com haletos, pseudo-haletos e cianeto.

3.1.4 – Propriedades Físicas

A Tabela 3.1 mostra algumas propriedades físicas do zinco.

TABELA 3.1: Propriedades física do zinco.

Estado da Matéria	Sólido
Número atômico	30
Massa atômica relativa	65,38
Massa dos isótopos naturais (Abundância - %)	64(48,89); 66(27,81); 67 ^a (4,11); 68(18,57); 70(0,62)
Configuração eletrônica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Eletronegatividade	Pauling 1,65, Allred-Rochow 1,66
Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)	(1 ^a) 906,1 (2 ^a) 1733 (3 ^a) 3831
E ⁰ (V)	-0,7619 (M ²⁺ /M), (M ⁺ /M) -1,0
Temperatura Fusão (°C)	419,5
Temperatura Ebulição (°C)	907
Forma cristalina	Hexagonal compacta
$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	7,28 ± 0,01
$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	114, 2 ± 1,7
$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ (Zn ²⁺ _(aq)) (kJ mol ⁻¹)	-152,4
ΔG° (Zn ²⁺ _(aq)) (kJ mol ⁻¹)	-147,2
Densidade (298K) (g cm ⁻³)	7,14
Condutividade elétrica /10 ⁻⁸ κ(S m ⁻¹) (298K)	0,167

^a Isótopo 67 tem $I = 5/2$ ($h/2\pi$); $\mu = 0,8755$ (magnétons nuclear); $Q = +0,17$ (bans). Nenhum outro isótopo de ocorrência natural tem spin nuclear. (Alguns isótopos produzidos artificialmente tem spin, mas possuem tempo de meia-vida relativamente pequeno).

3.1.5 – Produção

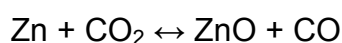
A produção de zinco começa com a extração do mineral que pode ser realizada tanto a céu aberto como em jazidas subterrâneas. O zinco é extraído principalmente de minerais como a blenda (ZnS) e é encontrado em associação com a galena, sulfeto de chumbo e outros detritos minerais dos quais pode ser separado por métodos físicos. Os minerais extraídos são triturados e, posteriormente, submetidos a um processo denominado flotação para a obtenção do mineral concentrado. Aqueles minerais com altos teores de ferro são tratados por via seca. O concentrado obtido é aquecido (calcinação) ao ar formando o dióxido de enxofre, usado na fabricação de ácido sulfúrico e óxido de zinco (ZnO). Este último é então conduzido a uma etapa de isolamento eletrolítico ou a um processo de fundição. No tratamento via úmida, o minério é calcinado para a obtenção do óxido. Posteriormente, para o processo eletrolítico, o óxido é previamente lixiviado com o ácido sulfúrico diluído e é eletrolizado geralmente com o catodo de alumínio e anodo de chumbo. O zinco é depositado com aproximadamente 99,95 % de pureza sendo retirado periodicamente do catodo. Como subprodutos, diferentes metais são obtidos, como mercúrio, cádmio, ouro, prata, cobre e chumbo, em função da composição dos metais. Os tipos de zinco obtidos se classificam segundo a norma ASTM (American Society for Testing and Materials) em função da sua pureza:

- ✓ SHG, Special High Grade (99,99 %)
- ✓ HG, High Grade (99,90 %)
- ✓ PWG, Prime Western Grade (98 %).

Para harmonizar todas as normas a ISSO publicou em 2004 a norma ISSO 752 regulando a classificação e requisitos necessários em relação ao zinco.

A fundição do metal zinco pode ser efetuada também a partir de uma variedade de processos baseados na redução de ZnO com coque, tais processos podem ser controlados em virtude do baixo ponto de ebulição do zinco (907°C). Alguns procedimentos já foram amplamente descritos em livros didáticos, onde retortas horizontais são usadas em operação de batelada; retortas verticais (feitas de carboneto de solfúrio) podem ser operadas continuamente. O zinco produzido por tais procedimentos é bastante puro, mas deve ser purificado posteriormente, por destilação fracionada ou eletroliticamente, quando se deseja uma pureza de 99,99 % para uso na fundição de ligas metálicas de alta qualidade. Os processos de retorta

não tem a eficiência térmica de um forno a explosão no qual a queima do combustível usada para aquecer os objetos ocorre no mesmo local onde ocorre a redução de óxido. Anteriormente, já ocorreram tentativas para adaptar o forno a explosão para a fundição de zinco, mas estas fracassaram devido as razões termodinâmicas. Há duas dificuldades principais: primeiro, a redução de ZnO através do carbono não é espontânea abaixo do ponto de ebulição do zinco e, segundo, o vapor de zinco é um bom agente redutor para o CO₂ de forma que, durante a subsequente condensação do seu vapor, o zinco está sujeito a ser reoxidado a ZnO:



Uma solução para o problema é o processo de Fundição Imperial no qual são passados Zn quente e CO do forno a explosão por uma câmara pulverizada com um “spray” de chumbo fundido a 550 °C. O zinco se dissolve apreciavelmente em chumbo a esta temperatura de forma que ele é absorvido nas gotas de chumbo, as quais escorrem para um banho de chumbo fundido. A solução de zinco em chumbo passa para a câmara mais fria seprada a uma temperatura de 440 °C, onde a solubilidade do zinco é mais baixa, provocando a separação entre os dois metais. O zinco fundido é recolhido e o chumbo volta à câmara de “spray”. O processo pode ser operado continuamente, podendo-se utilizar zinco misturado com minérios de chumbo de forma que ambos os metais possam ser produzidos simultaneamente.

3.1.6 – Utilização

A principal aplicação do zinco, contabilizando cerca 50% de sua produção anual, é como agente anticorrosivo para aço e ferro na forma de uma camada que pode ser aplicada por meio de imersão em zinco fundido (galvanização por imersão a quente), deposição eletrolítica, pulverização com o metal líquido ou por aquecimento com zinco pulverizado. Ele também previne a corrosão na forma de anodo de sacrifício, particularmente em aplicações marinhas.

Outra importante aplicação ocorre na fabricação de ligas metálicas de cobre/zinco (latão) que contêm aproximadamente 20 – 50% de zinco. Alguns aspectos destas ligas, como dureza e resistência à tração, são controlados pelo conteúdo de zinco.

O zinco é um dos metais mais baratos e é amplamente empregado na fundição sob pressão em moldes permanentes, sobretudo molde de aço, para produção de peças pequenas com formas complexas como peças de automóveis (maçaneta de porta, fechaduras, carburadores, bombas de gasolina), pois este é facilmente cromado. O zinco usado para tais aplicações deve ser altamente puro para evitar a corrosão ao redor dos grãos de impurezas. Ele é misturado com aproximadamente 4% de alumínio e 0,02% de magnésio. O alumínio endurece o zinco e também impede que a liga fundida ataque o molde de fundição sob pressão feito de aço. O zinco reage prontamente com mercúrio ou deslocará o mercúrio de um sal de mercúrio (II) para formar um amálgama. Este amálgama é muito útil para reduções na preparação de compostos contendo metais de transição em estados de oxidação mais baixos e em química analítica, por exemplo, no redutor de Jones.

O zinco é utilizado como metal laminado no material de proteção que envolve o núcleo condutor de baterias industrializadas. Assim, ele é utilizado nos anodos de baterias primárias ou secundárias.

3.2 – Eletrodeposição de Zinco

3.2.1 – Banhos Alcalinos para Eletrodeposição de Zinco

Os banhos alcalinos cianetados foram por muitos anos os mais comumente utilizados, mas devido à ênfase em controle ambiental tem havido estímulo aos esforços para deposição de zinco a partir de soluções livres de cianeto. Deste modo banhos alcalinos usando o íon hidróxido (OH^-) como principal ligante, passaram a ser utilizados. Estes banhos para deposição de zinco foram comercialmente divididos em dois grupos: não cianetados e de baixo conteúdo de cianeto. A diferença entre os banhos cianetados, os não cianetados e os de baixo conteúdo de cianeto está no fato de que no primeiro o próprio ânion cianeto funciona como aditivo, sendo que nos outros dois casos devem-se adicionar aditivos para produzir brilho, evitar a formação de depósitos esponjosos e de coloração acinzentada, ou seja, para que os depósitos apresentem qualidades de modo que possam ser aplicados industrialmente.

Os banhos alcalinos têm sido utilizados não apenas na indústria, mas também na pesquisa básica onde se estuda os estágios iniciais do processo de

deposição. Estes estudos são importantes, pois os momentos iniciais do processo de deposição podem influenciar as características do metal maciço de interesse.

BOCKRIS *et al.* (1973) [9] investigaram a morfologia de eletrodepósitos de zinco obtidos potenciostaticamente a partir de soluções de zincato alcalinas ($0,020$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodos de zinco policristalino. O efeito de sobrepotencial ($\eta=50, 100$ e 200 mV), composição da solução e orientação do substrato sobre a morfologia do depósito de zinco foi investigado por MEV. Foi observado que para baixo sobrepotencial (50 mV) um crescimento tipo camada epitaxial foi observado e a largura dos macro-degraus aumentou linearmente com o tempo; quando η foi aumentado para 100 mV , grandes cristalitos arredondados não coalescidos foram observados, os quais não foram epitaxiais com o substrato. Os autores propuseram que os mesmos surgiram por nucleação. Com posterior deposição, uma pequena fração (c.a. $0,10\%$) dos cristalitos arredondados desenvolveu-se dentro dos dendritos. Os autores concluíram que o sobrepotencial foi uma variável crítica no controle da morfologia.

CHU *et al.* (1983) [10] estudaram a deposição de zinco sobre substratos de Au, Cu, Cd e Zn a partir de um banho alcalino não cianetado na ausência de aditivos. Observaram deposição a subpotencial sobre os substratos de Cu e Au e também formação de liga com o substrato. No caso do Cu houve formação de uma liga de latão de fase indeterminada, sendo que sobre Au formaram-se as ligas Au_3Zn e AuZn_3 . A deposição maciça de zinco sobre Cd ocorre com um alto sobrepotencial de nucleação, enquanto que com Au e Cu isto não foi observado. Em todos os casos os depósitos são preferencialmente orientados paralelos ao plano basal do substrato. A aderência do Zn aos substratos aumentou na ordem: $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Cd}$. Destes resultados pode-se dizer que a formação de ligas com o substrato foi provavelmente a responsável pela aderência ao substrato.

CACHET *et al.* (1987) [11] realizaram medidas de impedância e examinaram os depósitos por MEV. Os resultados mostraram que o mecanismo de deposição de zinco a partir de eletrólitos de zincato alcalino ($\text{KOH } 5,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnO } 5,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi altamente sensível à presença de espécies de zinco dissolvido anodicamente (ZDA) e envolveu duas cinéticas de eletrodo fortemente conectadas com o crescimento do depósito em acordo com a polarização do eletrodo. Os autores investigaram a influência dos aditivos orgânicos, F1110: $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OH}$ e NF: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$ nos depósitos de zinco. A presença

de surfactantes no eletrólito inibiu o crescimento de depósitos de zinco dendríticos e esponjosos conduzindo a depósitos de granulação fina. A maior parte dos gráficos de impedância é típica de mecanismo relacionado a depósitos granulares com várias rugosidades e tamanhos de grãos. Os surfactantes produziram um aumento na resistência de transferência de carga alterando, portanto a velocidade de reações interfaciais. Um surfactante fluorinado levou a um forte efeito de inibição o qual foi reforçado com o aumento da concentração de ZDA.

BLINOV *et al.* (1988,1989) [12,13] estudaram a deposição de zinco a partir de banhos alcalinos (pH = 11) à base de sulfato de zinco e sulfato de sódio contendo como aditivos os sais de tetraalquilamônio poliméricos (TAS). Este eletrólito apresentou alto poder de penetração e os depósitos obtidos apresentaram alta qualidade. A alta eficiência destes aditivos foi estabelecida através de estudos de adsorção e cinéticos. Estudos microestruturais dos depósitos também foram realizados e observou-se que a adsorção dos aditivos TAS faz com que os depósitos cresçam com pronunciada textura e microdistorções elevadas.

LOKHANDE *et al.* (1989) [14] investigaram a eletrodeposição de filmes de ZnS a partir de um banho alcalino aquoso contendo ZnSO_4 100,0 mmol L⁻¹, tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 100,0 mmol L⁻¹) e EDTA 100,0 mmol L⁻¹. O intervalo de pH desta solução variou entre 8 - 10 por adição de solução de NaOH 100,0 mmol L⁻¹. A redução de Zn sobre substratos de titânio e aço ocorreu nos potenciais de - 0,73 V e - 0,70 V, respectivamente. Os filmes de ZnS foram eletrodepositados sobre condições potencioestáticas e apresentaram-se como filmes policristalinos, livres de zinco e enxofre elementar, uniformes e homogêneos.

CHEN *et al.* (1990) [15] investigaram a influência da voltagem na formação de fractais durante a eletrodeposição de zinco a partir de ZnSO_4 0,010 mol L⁻¹. Foram aplicadas voltagens no intervalo de 2 - 12 V. Os autores concluíram que a dimensão fractal dos depósitos de zinco bidimensionais aumentou com o aumento da voltagem aplicada, enquanto a morfologia mudou de agregado altamente ramificado ao acaso para estrutura densa radial, quando a voltagem mudou de 2 V para 8 V, respectivamente.

SAHOO *et al.* (1993) [16] investigaram eletrólitos, tais como: zincato alcalino (NaOH 0,50 mol L⁻¹); sulfato de zinco acidificado (pH = 3); zinco-amônia; zinco-amônia-EDTA e zinco-EDTA-NaOH de modo a verificar suas aplicabilidades para eletrodeposição de zinco em disco de aço inox em nível de ppm. Para estes

banhos, uma solução estoque de zinco (1000 ou $250 \mu\text{g Zn mL}^{-1}$) foi preparada por dissolução de precipitado de oxalato de zinco em $\text{NH}_4\text{OH } 5,36 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados mostraram que os parâmetros de operação apropriados para eletrodeposição de zinco em nível $5,0 \mu\text{gm L}^{-1}$ foram os seguintes: eletrólito zinco- amônia-oxalato-EDTA com adição periódica de $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, como anodo Pt e como catodo um disco de aço inoxidável; distância entre catodo e anodo de 5mm , aplicação de voltagem de $9 - 10 \text{ V}$; aplicação de corrente $24 - 45 \text{ mA}$; corrente direta de $8 - 15 \text{ mA cm}^{-2}$, duração da deposição de 90min numa temperatura de $69 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Com aplicação destas condições a especiação de zinco em um banho de Zn-oxalato-EDTA foi possível. Também verificaram que o pH inicial foi de $9,2 - 9,35$ e o pH final $8,4 - 8,5$ com rendimento de $85 - 90 \%$.

FRANKLIN *et al.* (1997) [17] estudaram a eletrodeposição de zinco a partir de uma solução alcalina à base de cloreto ou cianeto contendo como aditivos íons tetrametilamônio, tetrabutilamônio e álcool benzílico. Verificaram que o álcool benzílico tem um efeito positivo na deposição de zinco, ou seja, bloqueia o desprendimento de hidrogênio, abaixa a constante dielétrica interfacial e aumenta a eficiência de corrente de deposição do zinco. No entanto, os íons tetraalquilamônio mostraram-se inconsistentes como catalisadores para a deposição de zinco. Como a constante de formação do complexo zinco/cianeto é maior que a do sistema zinco/cloreto, o efeito catalítico do íon-par do íon tetrametilamônio na presença do cianeto, com ou sem álcool benzílico, foi mais alto, conduzindo a eficiência de corrente mais elevada. Verificaram também que o íon tetrabutilamônio na presença de álcool benzílico não catalisa a deposição metálica tão bem como íon tetrametilamônio. Esta diferença em velocidade foi atribuída a presença no catodo de um filme de álcool benzílico com poros através do qual o íon par tetrametilamônio pode passar mais facilmente, pois é muito menor que o íon par tetrabutilamônio.

CARLOS *et al.* (2006) [18] estudaram a deposição de zinco sobre o aço 1010 a partir de um banho alcalino não cianetado na presença de glicerol ou sorbitol. Estes depósitos não apresentaram porosidade quando analisados por microscopia eletrônica de varredura.

INAMDAR *et al.* (2007) [19] estudaram a nucleação e o mecanismo de crescimento de filmes finos de óxido de zinco utilizando voltametria cíclica, cronoamperometria e MEV. Os filmes foram obtidos a partir de um banho de acetato de zinco aquoso $50,0 \text{ mmol L}^{-1}$ sendo que $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado como

eletrólito suporte. O EDTA foi utilizado como complexante dos íons zinco (pH 10,5) para restringir a mobilidade de íons Zn^{2+} . Filmes finos foram obtidos, sobre substratos vítreos cobertos com óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO) ($10 - 20 \Omega \text{ cm}^{-2}$), potenciostaticamente a $- 508 \text{ mV}$ (vs SCE) por 30 min a partir de um banho de acetato de zinco sem ou com borbulhamento de oxigênio no banho por 30, 60 e 90 min. Os voltamogramas cíclicos exibiram entrecruzamento, uma característica do processo de nucleação de zinco sobre FTO para todo o banho borbulhado com oxigênio. Para o banho com menor tempo de borbulhamento de oxigênio (BO), a nucleação e o mecanismo de crescimento seguiram nucleação e crescimento progressivo tridimensional, que se tornaram instantâneos em caso de banhos com maior tempo de BO. A análise dos depósitos de zinco por MEV mostrou que os filmes tornaram-se compactos quando o tempo de BO foi aumentado.

3.3 – Importância dos Aditivos nos Banhos de Deposição

O uso de aditivos em soluções de eletrodeposição é importante, principalmente devido aos efeitos produzidos no crescimento e na estrutura dos eletrodepósitos. Entre os diversos benefícios dos aditivos destacam-se: depósitos brilhantes, redução do tamanho dos grãos, aumento no intervalo de densidade de corrente, nivelamento, mudança nas propriedades mecânicas e físicas, redução da corrosão, etc. A função e mecanismo de interação dos aditivos ainda não são claramente entendidos e sua investigação até agora tem sido, sobretudo empírica. No entanto, “aditivos de deposição” são extremamente importantes e podem determinar o sucesso ou fracasso de um determinado processo de deposição. Os aditivos podem ser orgânicos ou metálicos, iônicos ou não-iônicos, e são adsorvidos na superfície do depósito e, muitas vezes incorporados no mesmo [20].

A utilização de aditivos, por exemplo, aditivos orgânicos, em soluções eletrolíticas para a eletrodeposição industrial de zinco é bastante importante, pois tem sido observado que estes aumentam o período de indução ou formam complexos com as impurezas metálicas quando adicionados aos banhos [21-25]. Também, podem influenciar na estrutura, granulometria, brilho, tensão interna, porosidade e até mesmo na composição química do filme de zinco [26].

Embora a atuação dos aditivos orgânicos no processo de eletrodeposição ainda não seja bem entendida sendo que nos últimos anos,

aumentaram os estudos sobre os efeitos dos mesmos, especialmente para a eletrodeposição dos metais mais comumente utilizados em acabamentos como, por exemplo, o zinco. A ação destes aditivos tem sido demonstrada experimentalmente e tem sido verificado que podem agir como catalisadores ou inibidores no processo de eletrodeposição [27]. Também tem sido observado que combinações poliméricas orgânicas com alta massa molecular ou combinações capazes de formar suspensões coloidais apresentam melhores resultados quando comparadas as moléculas simples. Por exemplo, é comum o emprego de compostos polietoxilados como aditivos para a obtenção de depósitos brilhantes de zinco em soluções ácidas [28]. Porém, a influência deles na nucleação, no mecanismo de crescimento dos primeiros cristais e nas características morfológicas dos depósitos ainda não está clara. Entre os aditivos orgânicos mais utilizados industrialmente, destaca-se a gelatina [29-31], devido aos bons resultados obtidos experimentalmente na presença da mesma. No entanto, pesquisas tem sido realizadas para se encontrar aditivos ainda melhores que este.

Portanto, a adição de substâncias, na sua maioria compostos orgânicos, aos eletrólitos, faz-se necessária quando se deseja produzir modificações nas propriedades mecânicas e físico-químicas dos depósitos, tais como nivelamento, brilho, porosidade, tensão interna, resistência à corrosão, etc. Além das propriedades já citadas anteriormente os aditivos utilizados nos banhos de deposição podem evitar o crescimento de depósitos dendríticos, queimados, etc. Estes aditivos devem apresentar, por exemplo, propriedades niveladoras (reduzindo a rugosidade do substrato) e/ou abrilhantadoras (refinando os grãos) para que os filmes obtidos na presença dos mesmos possam ser utilizados industrialmente. De modo geral, estes aditivos são compostos orgânicos que contém nitrogênio, enxofre e oxigênio na formação de grupos funcionais amino, imino, tio, carbonila e hidroxila. Por exemplo, podem-se citar, gelatina, poliálcoois [32-38] (glicerol, manitol e sorbitol), EDTA, NTA, dentre outros.

3.3.1 – Influência no Nivelamento [20]

O processo de eletrodeposição normal acentua a rugosidade colocando mais depósito nos picos do que nos vales de uma superfície de revestimento desde que a densidade de corrente seja maior nos picos, porque a

intensidade do campo elétrico é maior nesta região. A fim de produzir uma superfície lisa e brilhante, mais metal deve ser depositado nos vales do que nos picos, o que é o oposto do efeito normal. A função de certos compostos orgânicos nas soluções de deposição é produzir este nivelamento nos eletrodepósitos. Agentes niveladores são adsorvidos preferencialmente nos picos do substrato e inibem a deposição. Quando dois ou mais compostos são adicionados, o mecanismo de incorporação torna-se mais complexo.

3.3.2 – Influência sobre o Abrilhantamento [20]

Um depósito brilhante é aquele que tem um alto grau de reflexão especular (por exemplo, um espelho), na condição em que foi eletrodepositado. Apesar de brilho e nivelamento estarem estreitamente relacionados, muitas soluções capazes de produzir depósitos brilhantes não tem capacidade de nivelamento. Se o substrato é brilhante antes do recobrimento, quase todo depósito galvanizado será brilhante se ele for suficientemente fino. No entanto, um depósito verdadeiramente brilhante será brilhante sobre um substrato fosco e continuará a ser brilhante, mesmo quando for suficientemente grosso para esconder completamente o substrato. Soluções de recobrimento sem adição de agentes raramente ou nunca produzem depósitos brilhantes.

3.3.3 – Classificação e Tipos de Aditivos [20]

Os aditivos podem ser classificados em quatro categorias principais:

- 1- Refinadores de grão;
- 2- Inibidores de rugosidade e dendritos;
- 3- Agentes de nivelamento e
- 4- Agentes umectantes ou surfactantes.

Os metais diferem em sua sensibilidade aos efeitos dos aditivos, e a ordem desta sensibilidade é praticamente a mesma que a ordem do seu ponto de fusão, dureza e resistência; ela aumenta na ordem Pb, Sn, Ag, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni. A

progressão na série corresponde ao aumento da tendência dos íons metálicos para formar complexos e ao aumento da polarização de ativação de íons simples. Isto está na ordem inversa à dos sobrepotenciais observados na evolução de hidrogênio sobre cátodos metálicos.

Existem inúmeras publicações técnicas detalhando muitos dos aditivos comumente utilizados. Por exemplo, no caso do zinco, no início de 1900 os aditivos típicos investigados para o banho de zinco ácido incluíam dextrose, dextrina, glicose, beta naftol, gomas vegetais, gelatina, levedo e alcaçuz.

Em 1988 Geduld realizou uma revisão sobre a história dos aditivos para sistemas de zinco, bem como o desenvolvimento de abrillantadores para os vários sistemas de zinco foi fornecido.

Inicialmente dois aditivos para banhos de zinco que não ajudaram muito comercialmente, mas que abriram caminho para estudos futuros foram o dissulfonato naftaleno e a piridina. Estes abriram um espaço para a investigação sobre o uso de aditivos orgânicos heterocíclicos em banhos de zinco que eventualmente levaram aos componentes primários de muitos abrillantadores usados atualmente, especialmente no brilho de banhos de zinco cianetado. Compostos utilizados como abrillantadores em soluções de cianeto de zinco incluem aldeídos aromáticos, tais como anisaldeído, álcool polivinílico, cola, gelatina, e sulfeto de sódio.

DaFonte 1978 forneceu uma discussão detalhada sobre a química de aditivo para sistemas de recobrimento de zinco. Os aditivos utilizados na eletrodeposição de zinco podem ser divididos em três categorias: transportadores, abrillantadores e purificadores. Os transportadores proporcionam um depósito liso e também previnem a formação de dendritos. Os abrillantadores formam um depósito verdadeiramente brilhante, acrescentando clareza ao depósito escurecido fornecido pelo transportador. Purificadores são usados para remover os últimos vestígios de manchas no depósito. Estas manchas podem resultar de impurezas em produtos químicos da solução de recobrimento ou de metais que estão presentes em anodos de zinco.

3.3.4 – Mecanismos [20]

Os aditivos funcionam como refinadores de grão e niveladores devido aos seus efeitos em cinética de eletrodo e a estrutura da dupla camada elétrica na superfície do recobrimento. Já que os aditivos estão normalmente presentes em concentrações extremamente pequenas, o seu transporte para o eletrodo é quase sempre sob o controle de difusão e, portanto, bastante sensível a variações de fluxo. Os efeitos dos aditivos são frequentemente manifestados por alterações na polarização do catodo. Muitos agem por adsorção sobre o substrato ou pela formação de complexos com o metal. Isso resulta no desenvolvimento de um sobrepotencial catódico que é mantido em um nível que permite a produção de alisamento, chapas não dendríticas com a estrutura de grão desejada.

Diversos mecanismos têm sido sugeridos para explicar o comportamento dos aditivos:

- 1- o bloqueio da superfície,
- 2- mudanças no potencial de Helmholtz,
- 3- formação do complexo incluindo adsorção induzida e íon de transição,
- 4- emparelhamento de íons,
- 5- mudanças na tensão interfacial e as filmagens do eletrodo,
- 6- efeitos da evolução de hidrogênio,
- 7- a absorção de hidrogênio,
- 8- codeposição anômala, e
- 9- o efeito sobre os intermediários.

3.3.5 – Manitol [39-41]

O manitol é um composto orgânico com fórmula molecular ($C_6H_{14}O_6$) e sua estrutura é mostrada na Figura 3.1. Foi originalmente isolado das secreções da floração de uma árvore conhecida como maná devido à sua semelhança com o alimento Bíblico.

É encontrado na natureza em vegetais como aipo, cebola, beterraba, azeitonas, figos, em exudatos de árvores, cogumelos e algas marinhas. Entretanto, como sua concentração na natureza não é suficiente para extração comercial, o

manitol é obtido, em mistura com o sorbitol, preferencialmente por hidrólise da sacarose, seguida de hidrogenação da frutose ou do açúcar invertido. Apresenta alta estabilidade, baixa solubilidade, não é higroscópico, nem fermentescível. As soluções aquosas de manitol são levemente ácidas e, por vezes, essas soluções são tratadas para aumentar o pH.

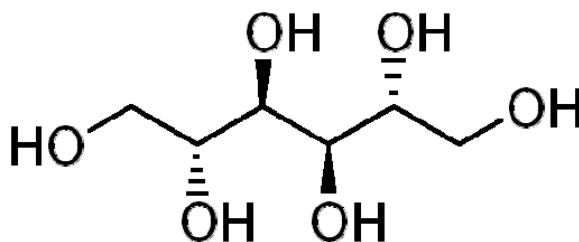


FIGURA 3.1: Estrutura do D-Manitol.

O manitol é um poliol que apresenta uma série de aplicações, como por exemplo, aplicações médicas onde é utilizado como agente diurético osmótico, fraco vasodilatador renal, redutor da pressão intracraniana, tratamento de fibrose cística e bronquiectasias, etc; em alimentos é usado como edulcorante, adoçante, em gomas de mascar isentas de açúcar (nesse último caso em associação com o sorbitol); e nas drogas ilícitas é utilizado agente de corte para heroína, metanfetaminas dentre outras.

Recentemente, tem-se observado que os poliálcoois sorbitol e glicerol apresentam características abrilhantadoras, ou seja, os depósitos obtidos a partir de banhos contendo os mesmos são compactos e brilhantes. Também pôde-se verificar que os filmes não queimam, mesmo em condições de altas densidades de corrente ou de potenciais de deposição muito catódicos, ou seja, na região de alto desprendimento de hidrogênio. Estes poliálcoois também interferem na química do banho, pois foi observado que na presença deles, soluções para deposição de zinco, menos concentradas em base (NaOH) podem ser preparadas sem que hidróxido de zinco precipite.

3.3.6 – EDTA [42]

O EDTA, ácido etilenodiaminotetraacético, é um composto orgânico com fórmula molecular ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) e sua estrutura é mostrada na Figura 3.2.

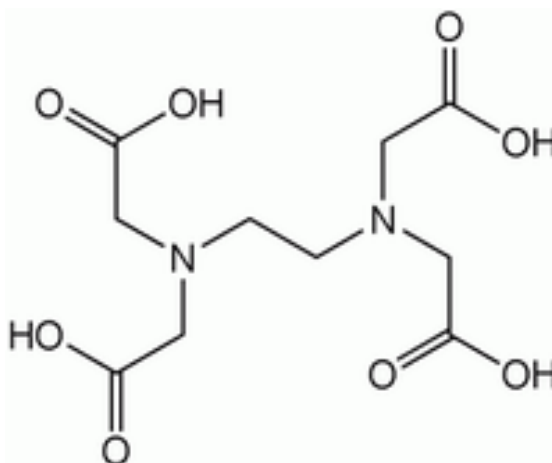


FIGURA 3.2: Estrutura do EDTA.

O composto foi descrito pela primeira vez em 1935 por Ferdinand Munz, que preparou o composto a partir de etilenodiamina e do ácido cloroacético. Hoje em dia, o EDTA é sintetizado principalmente a partir da etilenodiamina (1,2-diaminoetano), formaldeído (metanal) e cianeto de sódio, esta rota produz o sal de sódio. Para descrever o EDTA e suas várias formas protonadas, químicos distinguem entre $EDTA^{4-}$, a base conjugada que é o ligante, e H_4EDTA , o precursor para este ligante. Em pH muito baixo (condições muito ácidas) predomina a forma protonada H_6Y^{2+} (onde Y indica EDTA), enquanto que em pH muito alto (condição muito básica), predomina a forma desprotonada Y^{4-} .

Diversas funcionalidades dos complexos de EDTA são relevantes para as suas aplicações. Em primeiro lugar devido à sua elevada afinidade por cátions metálicos.

A mais importante das utilizações industriais envolvem o sequestro de íons metálicos em solução aquosa. Na indústria têxtil, impede que impurezas do íon metálico modifiquem as cores dos produtos tingidos. Na indústria de papel e celulose, inibe a capacidade dos íons metálicos, especialmente Mn^{2+} , de catalisar o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio. O EDTA também é adicionado a alguns alimentos como conservante ou estabilizador para evitar descoloração; pode

ser adicionado aos cosméticos para melhorar a sua estabilidade. Em bebidas que contêm ácido ascórbico e benzoato de sódio, ele atenua a formação de benzeno (substância cancerígena). A solubilização de íons férrico perto de pH neutro é realizado utilizando EDTA e esta propriedade é útil na agricultura, incluindo hidroponia, especialmente em solos calcários. O EDTA é um dos mais importantes agentes quelantes utilizados na permuta iônica de separação dos lantanídeos, dentre inúmeras outras aplicações.

3.3.7 – NTA [43]

O NTA, ácido nitrilotriacético, é um composto orgânico com fórmula molecular ($C_6H_9NO_6$) e sua estrutura é mostrada na Figura 3.3.

É um derivado do ácido acético utilizado como agente sequestrador que forma complexos estáveis com Zn^{2+} .

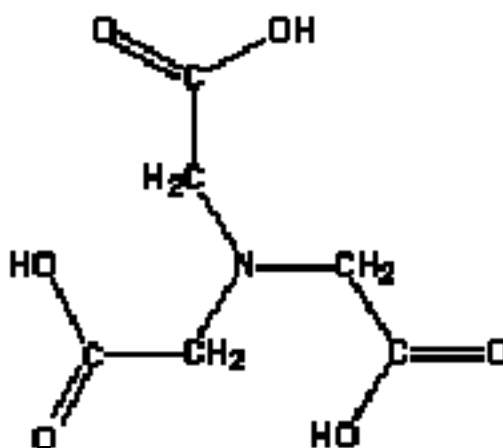


FIGURA 3.3: Estrutura do NTA.

3.4 – Técnicas Utilizadas

3.4.1 – Técnicas Eletroanalíticas [27, 44-47]

Os métodos eletroanalíticos são baseados na investigação daqueles fenômenos que podem ocorrer tanto na interface eletrodo/solução como na solução como um todo. Os métodos que estudam a interface são divididos em estáticos, envolvendo medidas potenciométricas, e dinâmicos.

Os métodos dinâmicos ocorrem com controle de potencial (potenciostático ou potenciodinâmico), enquanto se observa a variação da corrente em função do tempo, e também com corrente constante (galvanostáticos).

3.4.2 – Métodos Potenciostáticos

O método potenciostático ou cronoamperométrico (cronocoulométrico) consiste na aplicação de uma rampa de potencial ao eletrodo de trabalho, partindo de um potencial inicial onde nenhuma reação ocorra até um potencial final, de forma a abranger as reações redox de interesse. No processo de deposição dos metais, o potencial final relaciona-se geralmente à formação de uma nova fase sobre o substrato utilizado através dos processos de nucleação e crescimento.

3.4.3 – Métodos Potenciodinâmicos

Os métodos potenciodinâmicos são baseados na medida da corrente em função do potencial aplicado. Um exemplo é a voltametria cíclica, na qual ocorre a variação do potencial linear com o tempo.

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

3.5 – Técnicas Espectrométricas [44, 45, 47, 48]

As técnicas espectrométricas são baseadas na espectroscopia atômica e molecular. Tais técnicas estudam as interações dos diferentes tipos de radiação com a matéria, onde o uso de diferentes tipos de radiação eletromagnética são utilizados de forma a se analisar a composição química de determinada matéria.

3.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada no estudo de superfícies, sendo mais vantajoso sobre outros métodos de microscopia ótica que apresentam limitações por efeitos de grandeza à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz. Esta técnica pode atingir resolução de 3nm com grande profundidade de foco, sendo mais vantajoso que o microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tridimensional.

Este método baseia-se na varredura de uma superfície sólida com um feixe de elétrons de alta energia, o qual produz vários tipos de sinais, incluindo elétrons espalhados, secundários, Auger, entre outros. No MEV a imagem é obtida por meio de elétrons secundários, que possuem baixa energia (menos que 50 eV) e formados pela excitação de elétrons da banda de condução fracamente ligados ao núcleo. A produção de elétrons secundários somente ocorre em superfícies com espessura entre 50 – 500Å.

MEV é uma ferramenta muito útil no estudo de eletrodepósitos metálicos, pois a morfologia dos mesmos pode ser analisada sendo possível ter uma idéia dos processos de nucleação e crescimento do eletrodepósito metálico. O grau de recobrimento do substrato e a formação de trincas ou defeitos podem ser averiguados.

3.5.2 – Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX)

Semelhantemente ao MEV, a espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) segue os mesmos princípios, porém, utiliza-se da radiação de raios-X para identificar os constituintes da amostra, possibilitando a análise da composição química da mesma. O EDX é realizado pela medida da distribuição de energia e intensidade do sinal de raios-X gerado pelo feixe de elétrons incidentes. O elétron de uma camada interna de um átomo é arrancado pelo feixe de elétrons de alta energia (feixe primário). O átomo então volta ao seu estado fundamental pela movimentação de um elétron do nível mais externo para a camada interna. Nesse processo um fóton é emitido, gerando um espectro de raios-X, o qual é característico para cada elemento.

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

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS

4 – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – Equipamentos e Acessórios

Os experimentos foram efetuados usando uma célula eletroquímica de vidro tipo Methron com tampa de Teflon® para três eletrodos. Para o estudo do processo de eletrodeposição foram utilizados como eletrodos de trabalho, dois discos de aço 1010 embutidos em Teflon® com áreas de 0,407 e 0,442 cm², para os estudos voltamétricos e potenciostáticos, respectivamente. Como eletrodo auxiliar (contra-elerodo) foi utilizada uma placa de platina e como eletrodo de referência Hg/Hg₂Cl₂, 0,10 mol L⁻¹ de KCl, E ~ 0,33 V.

Foram utilizados também um pH-metro micronal B 474m para aferir o pH das soluções estudadas e um potenciostato/galvanostato GAMRY PCI-4 750 mA e velocidade de varredura de 10,0 mV s⁻¹ para realização dos estudos voltamétricos. Para os estudos morfológicos dos filmes de zinco eletrodepositados foi usado um microscópio óptico Philips modelo XL 30 Oxford TMP e para a análise da composição química dos filmes de zinco foi usado um microscópio EDX modelo Zeis/Leica 440 LEO, janela ultrafina de Si/Li, Be.

4.2 – Reagentes e Soluções

A água bidestilada e deionizada foi utilizada para a preparação das soluções de trabalho e também para a lavagem dos materiais.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: ZnSO₄.7H₂O, NaOH, manitol, EDTANa₂, NTANa₃ e NH₄NO₃.

4.3 – Limpeza dos Materiais

Todo material utilizado foi previamente lavado com detergente neutro e água corrente, abundantemente enxaguado com água bidestilada e deixados secar ao ar. Antes da utilização dos mesmos foi feita a descontaminação utilizando-se uma solução de sulfonítrica.

Capítulo 5

*PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL*

5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 – Preparo de Soluções

Os banhos utilizados para a obtenção dos eletrodepósitos de zinco são descritos nas Tabelas 5.1 e 5.2. Tais banhos consistem de ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de diferentes concentrações dos aditivos manitol, EDTA e NTA.

TABELA 5.1: Concentração dos reagentes utilizados para a preparação dos banhos na ausência de zinco (“branco”) para os estudos voltamétricos em meio alcalino na presença e ausência dos aditivos manitol, EDTA e NTA.

Banhos	NaOH	Manitol	EDTA	NTA
	(mol L ⁻¹)			
A		-	-	-
B		0,20	-	-
C	2,0	-	0,20	-
D		-	-	0,20

Para o preparo das soluções, inicialmente o NaOH foi dissolvido em água, utilizando-se um agitador magnético. Ainda sob agitação, foi adicionada uma massa de ZnSO_4 necessária para que a concentração de zinco fosse aquela desejada, em seguida, foram adicionadas diferentes concentrações dos aditivos manitol, EDTA e NTA, de acordo com as Tabelas 5.1 e 5.2.

Na Tabela 5.1, as soluções nomeadas de A a D são denominadas eletrólito base ou branco pois não possuem ZnSO_4 em sua composição. Tais soluções foram utilizadas para se verificar a contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio que ocorre em paralelo ao processo de eletrodeposição de zinco bem como o comportamento do substrato de aço 1010 em meio alcalino.

TABELA 5.2. Concentração dos reagentes utilizados na preparação dos banhos para os estudos voltamétricos de eletrodeposição de zinco em meio alcalino na ausência e presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA.

Banhos	ZnSO ₄	NaOH	Manitol	EDTA	NTA
	(mol L ⁻¹)				
E			-	-	-
F			0,0050	-	-
G			0,010	-	-
H			0,10	-	-
I	0,10	pH ~ 13,5	0,20	-	-
J			-	0,0050	-
K			-	0,010	-
L			-	0,10	-
M			-	0,20	-
N			-	-	0,0050
O	0,10	pH ~ 13,5	-	-	0,010
P			-	-	0,10
Q			-	-	0,20

Para avaliar o efeito da presença dos aditivos sobre o banho de eletrodeposição de zinco foram preparadas as soluções descritas na Tabela 5.2 nomeadas de E a Q. Porém, as soluções N, O e P não foram estudadas uma vez que o aditivo NTA não se solubilizou em água.

5.2 – Otimização do Eletrodo de Trabalho

Para assegurar que a superfície do eletrodo de aço 1010 estivesse sempre livre de impurezas que pudessem estar ali adsorvidas e óxidos formados ao ar, antes da realização de cada medida eletroquímica, o mesmo foi polido com lixa 400 e 600 e logo em seguida lavado com água bidestilada.

5.3 – Eficiência de Corrente de Deposição (ϕ_e)

Os cálculos da eficiência de corrente de deposição foram feitos a partir da razão entre as cargas de eletrodeposição e eletrodissolução. Para a obtenção dos valores de eficiência de corrente de deposição, os eletrodepósitos de zinco foram obtidos cronocoulometricamente sobre aço 1010 com densidades de carga de 2,0 e 10,0 C cm⁻².

Tais eletrodepósitos de zinco foram dissolvidos voltametricamente utilizando-se uma solução de NH₄NO₃ 1,0 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

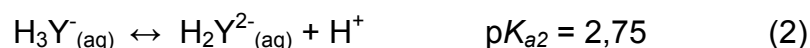
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – Caracterização do Banho de Deposição de Zinco na presença dos Complexantes EDTA e NTA

6.1.1 – Distribuição das Espécies [49,50,51]

O EDTA é um agente complexante que forma complexos 1:1 com a maioria dos íons metálicos. Este ligante hexadentado, H_6Y^{2-} , forma os complexos por meio de ligações através de quatro átomos de oxigênio e dois de nitrogênio (ver Figura 3.2). Geralmente, nos experimentos químicos, é utilizado o sal dissódico, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, pois o ácido etilenodiaminotetracético (H_4Y) é pouco solúvel.

As constantes de equilíbrio para o EDTA são mostradas nas equações abaixo e são considerados os quatro primeiros valores de pK , que correspondem aos prótons carboxílicos.



A fração α pode ser definida para cada uma das espécies como a fração de EDTA em cada forma do mesmo. $\alpha_{Y^{4-}}$ é definido com a fração de EDTA na forma desprotonada, Y^{4-} .

O valor de α pode ser calculado utilizando-se as equações mostradas abaixo:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]_{total}} \quad (5)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]} \quad (6)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4} \quad (7)$$

onde $[EDTA]_{total}$ é a concentração total de toda espécie de EDTA livre na solução, ou seja, todo EDTA não complexado com os íons metálicos.

A constante de formação ou constante de estabilidade, K_f , mostrada na equação (8) descreve a reação entre Y^{4-} e o íon metálico M^{n+} :

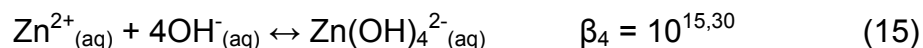
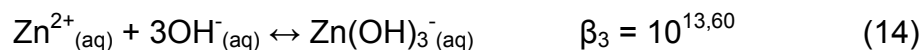
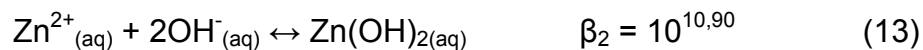
$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (8)$$

O zinco, bem como vários outros metais, forma complexos 1:1 com o EDTA. A formação do complexo Zn-EDTA segue a equação abaixo e também é mostrada sua K_f :



$$K_f = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} \quad (10)$$

Para o intervalo de pH 7-14 a formação das espécies solúveis de Zn(II) hidroxiladas podem ocorrer e, considera-se que todas as espécies de EDTA estejam presentes. Para formar complexos estáveis com o EDTA, Zn(II) também participa de diferentes equilíbrios como pode ser visto pelas equações mostradas abaixo:



Logo, o diagrama de distribuição das espécies solúveis de zinco(II) ($\alpha_{Zn^{2+}}$, $\alpha_{Y^{4-}}$ e $\alpha_{ZnY^{2-}}$) com o pH está representada na Figura 6.1.

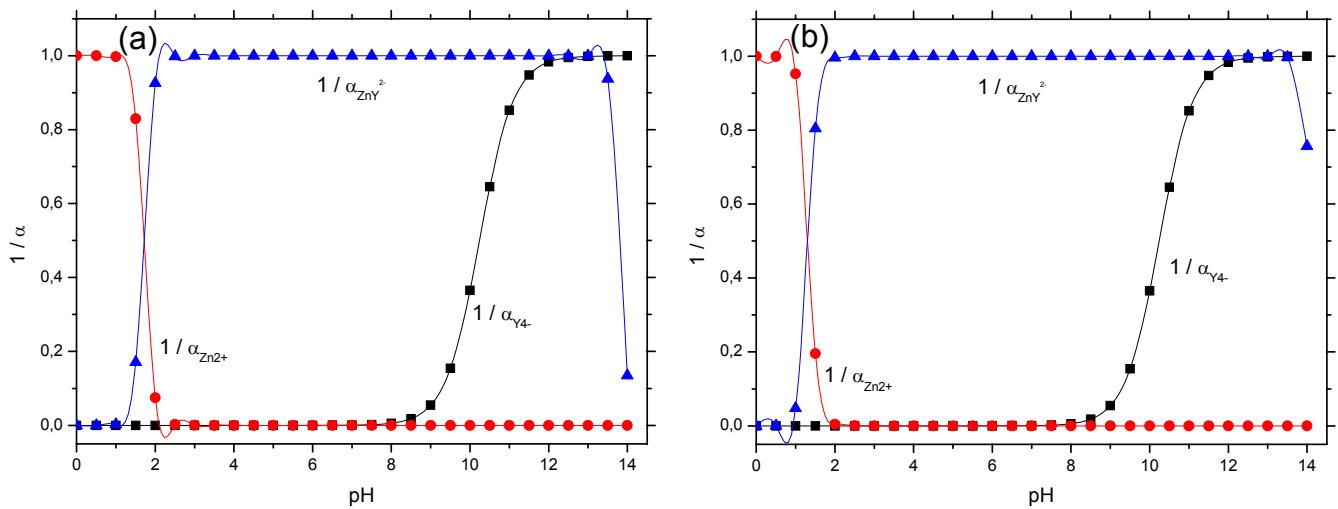


FIGURA 6.1: Diagrama de distribuição das espécies para Zn(II), (a) EDTA 0,0050 mol L⁻¹ e (b) EDTA 0,20 mol L⁻¹.

As Figuras 6.1a - b mostram que a fração de Zn²⁺ livre na solução decresce com aumento do pH, sendo que a partir de pH 2,0 esta fração cai a zero, indicando que a partir deste valor de pH todo zinco presente na solução está complexado com EDTA na forma ZnY²⁻. Por outro lado, a fração das espécies ZnY²⁻ aumenta com o aumento do pH.

Pode ser visto que a maior diferença entre as concentrações de EDTA 0,0050 mol L⁻¹ e 0,20 mol L⁻¹ (Figuras 6.1a - b) encontra-se na queda da fração de ZnY²⁻ após pH ~ 13,5. Esta é mais acentuada para a menor concentração de EDTA e está relacionada ao enfraquecimento do complexo ZnY²⁻ a partir desse valor de pH frente ao aumento da fração de zincato, [Zn(OH)₄]²⁻, como pode ser melhor visto nas Figuras 6.2a – b.

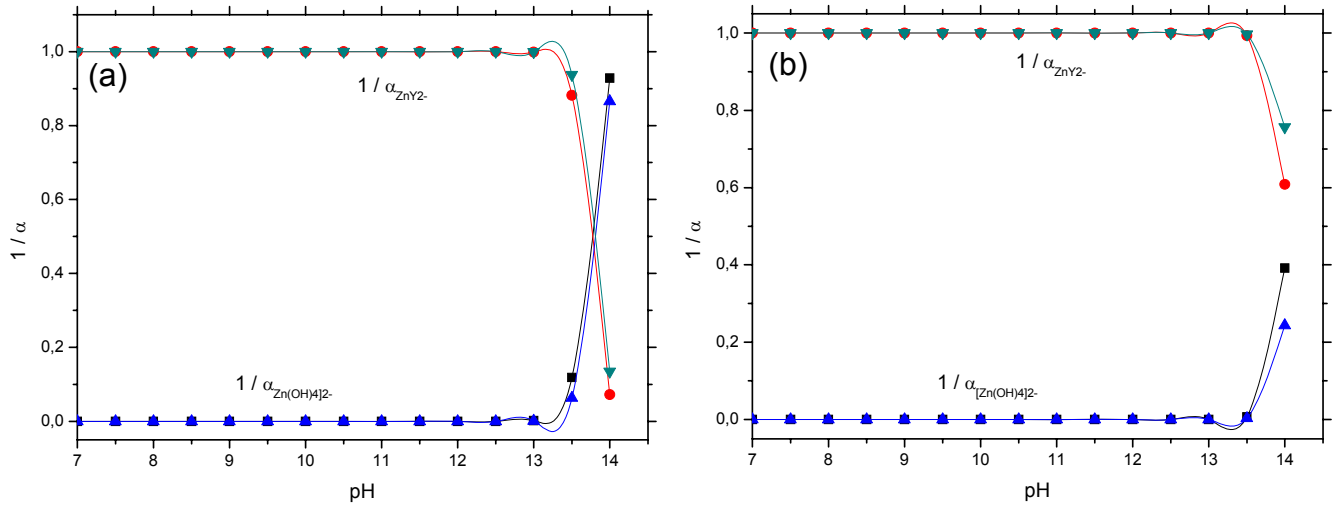


FIGURA 6.2: Diagrama de distribuição das espécies para Zn(II), (a) EDTA 0,0050 mol L⁻¹ (—■—) 1 / α_{[Zn(OH)₄]2-}; (—●—) 1 / α_{ZnY2-} e EDTA 0,01 mol L⁻¹ (—▲—) 1 / α_{[Zn(OH)₄]2-}; (—▼—) 1 / α_{ZnY2-} e (b) EDTA 0,10 mol L⁻¹ (—■—) 1 / α_{[Zn(OH)₄]2-}; (—●—) 1 / α_{ZnY2-} e EDTA 0,10 mol L⁻¹ (—▲—) 1 / α_{[Zn(OH)₄]2-}; (—▼—) 1 / α_{ZnY2-}.

Os mesmos estudos foram realizados para a formação do complexo Zn-NTA 1:2. O diagrama de distribuição das espécies solúveis de zinco(II) (α_{Zn2+}, α_{NTA3-} e α_{Zn(NTA)₂}) com o pH está representada na Figura 6.3.

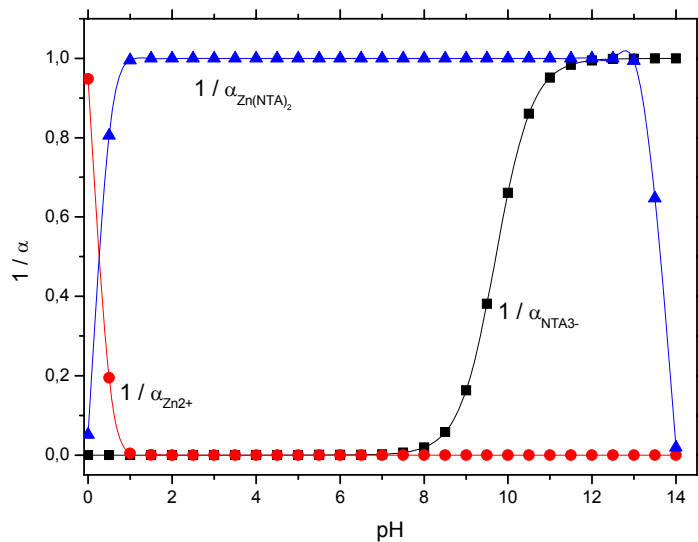


FIGURA 6.3: Diagrama de distribuição das espécies para Zn(II) com NTA 0,20 mol L⁻¹.

A Figura 6.3 mostra que a fração de Zn^{2+} livre na solução decresce com aumento do pH, sendo que a partir de pH 1,0 esta fração cai a zero, indicando que a partir deste valor de pH todo zinco presente na solução está complexado com NTA. Por outro lado, a fração das espécies $Zn(NTA)_2$ aumenta com o aumento do pH.

Pode ser visto que a partir de pH $\sim 13,0$, ocorre uma queda acentuada da fração de $Zn(NTA)_2$ devido ao enfraquecimento do complexo $Zn(NTA)_2$ a partir desse valor de pH frente ao aumento da fração de $[Zn(OH)_4]^{2-}$, como pode ser visto na Figura 6.4. Tal fração chega cair a zero próximo de pH 14,0, nesse caso predomina no meio a espécie $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

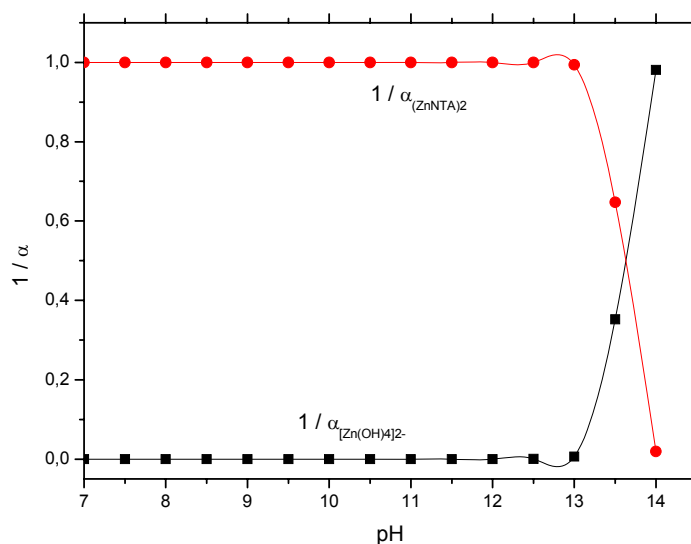


FIGURA 6.4: Diagrama de distribuição das espécies para Zn(II) com NTA 0,20 mol L⁻¹ (\blacksquare) $1/\alpha_{[Zn(OH)_4]^{2-}}$ e (\bullet) $1/\alpha_{Zn(NTA)_2}$.

6.2 – Efeito do Aditivo Manitol

6.2.1 – Estudos Voltamétricos dos Eletrodepósitos de Zinco

A Figura 6.5 mostra os voltamogramas registrados sobre o substrato de aço 1010 em uma solução eletrolítica contendo $ZnSO_4$ 0,10 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações de manitol (0,0050; 0,010; 0,10 e 0,20 mol L⁻¹), todas contendo NaOH 2,0 mol L⁻¹.

Nesses voltamogramas, durante o processo de eletrodeposição (varredura catódica), duas regiões distintas podem ser observadas; uma onda catódica e um pico catódico, denominados c_0 e c_1 , respectivamente. A região da onda catódica c_0 , potenciais entre $-0,70$ e $\sim -1,52$ V, foi associada à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) sobre aço, redução de óxido de ferro (como pode ser melhor visto na Fig. 6.6) e o início da deposição maciça de zinco sobre o aço. A região do pico catódico c_1 refere-se à segunda deposição maciça de zinco, na qual a RDH exige um potencial mais negativo.

Na varredura anódica, um pico de dissolução de zinco pode ser visto tanto na ausência quanto na presença das diferentes concentrações de manitol.

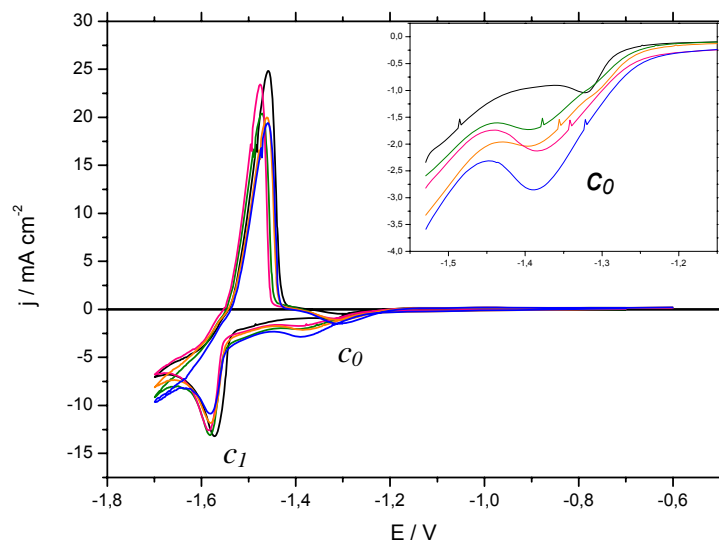


FIGURA 6.5: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução de zinco, sobre o eletrodo de aço 1010, obtidos a partir de soluções de ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, contendo várias concentrações de manitol: (—) $0,0 \text{ mol L}^{-1}$; (—) $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$; (—) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$; (—) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$; em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 6.5 e a Tabela 6.1 mostram que no pico c_1 , a j não varia significativamente com o aumento da concentração de manitol. Na região da onda c_0 , a j aumenta com o aumento da concentração de manitol, por exemplo, em $-1,50$ V, os valores de j são $1,89 \text{ mA cm}^{-2}$ (sem manitol) e $3,60 \text{ mA cm}^{-2}$ (com manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). Através desses resultados, observa-se então que a adição de manitol afeta os processos que estão ocorrendo na região da onda c_0 . O potencial de pico c_1 se desloca de 20 mV na direção positiva (de $-1,57 \text{ V}$ para $-1,55 \text{ V}$) quando a concentração de manitol passa de 0 para $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 6.1: Valores de E_{c1} e j_{c1} para soluções contendo ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes concentrações de manitol.

	Manitol (mol L^{-1})				
	0	0,0050	0,010	0,10	0,20
E_{c1}^* (V)	-1,57	-1,57	-1,56	-1,55	-1,55
j_{c1}^* (mA cm^{-2})	-13,21	-14,12	-13,37	-13,11	-13,19

* E_{c1} : potencial do pico catódico c_1

* j_{c1} : densidade de corrente do pico catódico c_1

A constância da j no pico c_1 vista na Figura 6.5 e na Tabela 6.1, sugere que a área dos eletrodepósitos de zinco obtidos na região do pico c_1 , tanto na ausência quanto na presença de manitol, não variam significativamente.

Após o potencial de pico c_1 (região de potencial de $\sim -1,57 \text{ V}$ - $\sim -1,67 \text{ V}$), a j cai, indicando que a deposição é controlada por difusão. Imediatamente após essa região, a j aumenta novamente, devido a RDH sobre zinco ocorrendo em paralelo à redução do ânion zincato, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Para entender mais detalhadamente os processos que estão ocorrendo na região da onda c_0 , voltamogramas cíclicos com o potencial limite de $-1,50 \text{ V}$ foram realizados sobre o substrato de aço 1010 em uma solução branco contendo NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 6.6a). Iniciando-se em $-0,60 \text{ V}$, sob todas as condições, há um aumento na j relacionada à RDH ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g})$) (onda c_0). Também, pode ser visto que um pico catódico ou uma onda foram formados, na ausência e na presença de manitol, respectivamente (como pode ser melhor visto na Figura. 6.6b).

Túlio e Carlos (2009) [52] reportaram que o eletrodo de aço pode formar um filme de óxido de ferro durante o pré-tratamento e/ou durante a imersão do eletrodo na solução eletrolítica, antes da polarização. Então, as curvas nas Figuras 6.6a e 6.6b mostram que a redução do filme de óxido de ferro na varredura catódica, em paralelo a RDH, tanto na ausência quanto na presença de manitol, contribuem para a região da onda c_0 .

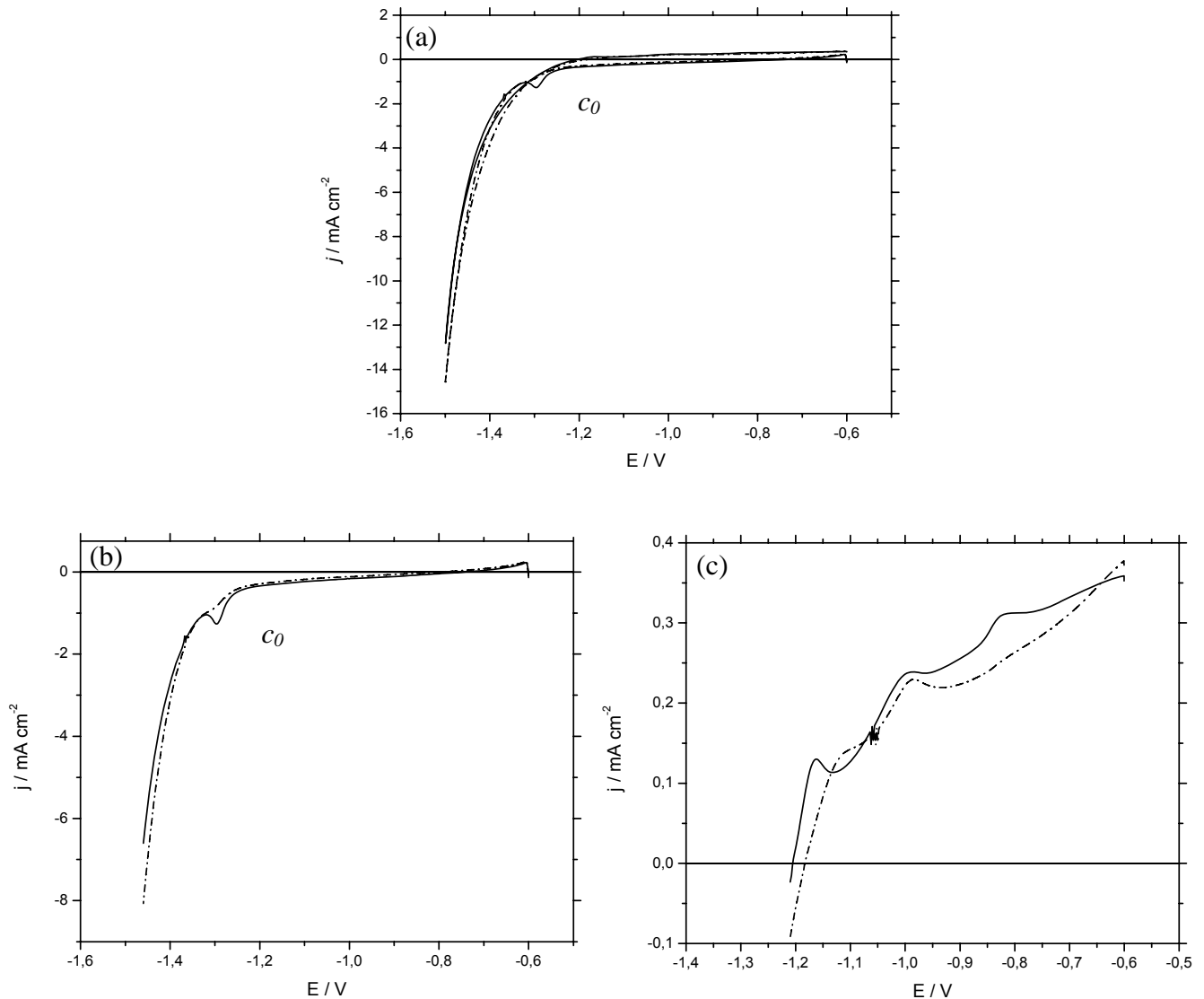


FIGURA 6.6: Curvas voltamétricas obtidas de uma solução de NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (—) ou presença (---) de manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, sobre eletrodo de aço 1010, em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica e anódica, (b) varredura catódica e (c) varredura anódica.

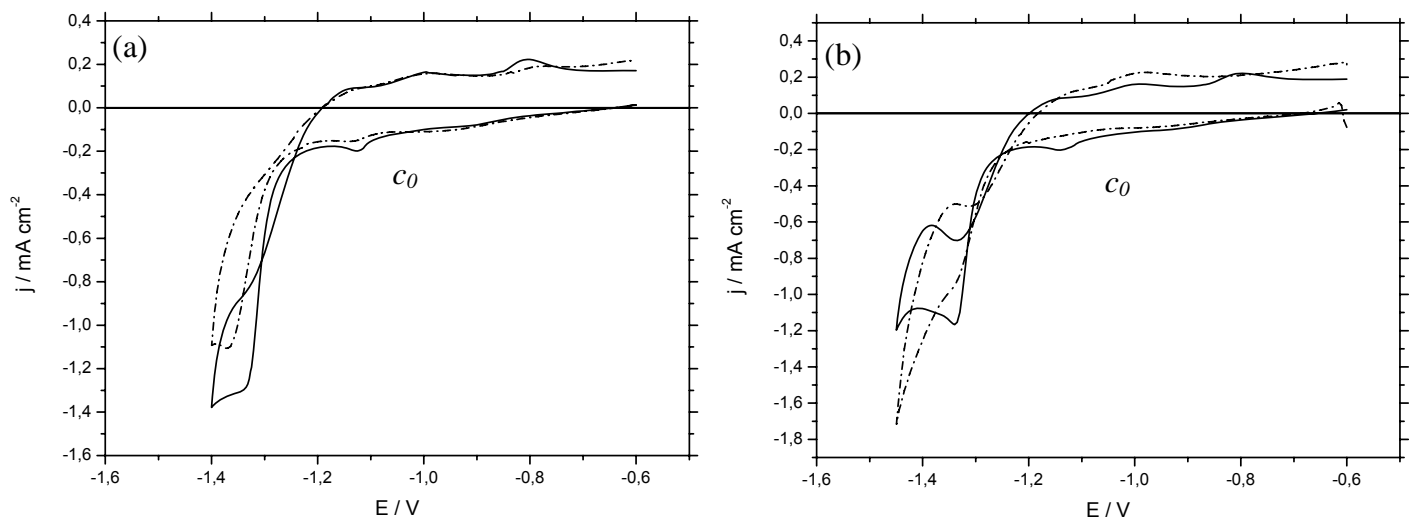
A varredura anódica apresentada na Figura 6.6a mostra a ocorrência de processos de passivação devido à formação de óxido, na ausência e na presença de manitol. Esse processo de passivação pode ser melhor visto na Figura 6.6c, podendo também ser visto que a presença de manitol dificulta a formação de óxido de ferro, pois o potencial inicial de dissolução se desloca para um valor mais positivo, de $-1,21 \text{ V}$ (sem manitol) para $-1,18 \text{ V}$ (com manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). Estes resultados podem explicar o aumento na magnitude da j , na presença de diferentes

concentrações de manitol, na região da onda c_0 . Então, a superfície do substrato está mais livre para RDH e redução de zinco quando o manitol está presente.

É reportado na literatura que o EDTA é conhecido por remover óxidos de ferro, logo, os resultados obtidos aqui indicam que o manitol apresenta comportamento similar ao do EDTA [53,54].

Resultados similares foram obtidos para as outras concentrações de manitol.

Voltamogramas cíclicos sobre o substrato de aço 1010, com potenciais limite de - 1,40 V; - 1,45 V e - 1,60 V, foram realizados em uma solução contendo ZnSO_4 0,10 mol L^{-1} , na ausência e na presença de manitol 0,20 mol L^{-1} , ambos contendo NaOH 2,0 mol L^{-1} (Figuras 6.7a - c). Quando a varredura é revertida em - 1,40 V (Figura 6.7a), na varredura anódica, nenhum pico de dissolução de zinco é visualizado, indicando que a deposição de zinco não ocorre neste potencial. Então, a região da onda catódica entre - 0,60 V e - 1,40 V pode ser atribuída inteiramente a RDH e redução de óxido de ferro. Revertendo-se a varredura em - 1,45 V (Figura 6.7b), um pico anódico aparece (na ausência de manitol, potencial de pico (E_{pa}) = - 1,38 V, densidade de carga anódica (q_a) = 4,57 mC cm^{-2} ; na presença de manitol 0,20 mol L^{-1} , E_{pa} = - 1,34 V, q_a = 2,28 mC cm^{-2}), indicando que uma deposição maciça de zinco inicial ocorre neste potencial, isto é, primeira nucleação e crescimento de zinco na região da onda c_0 .



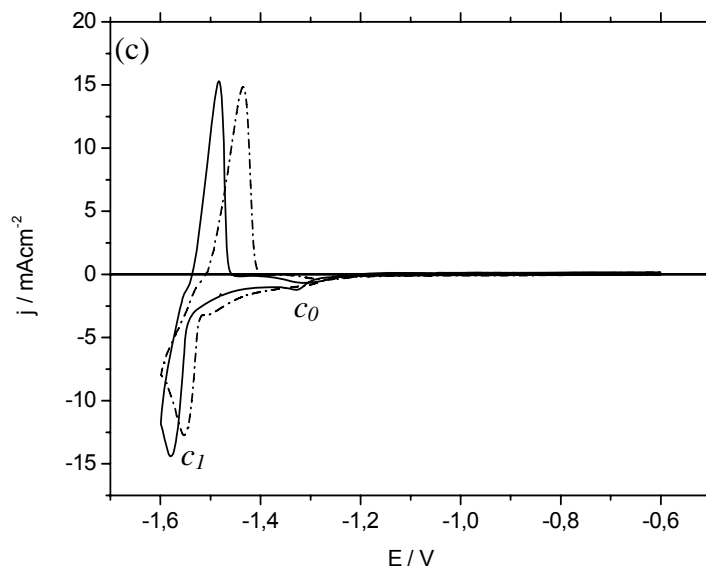


FIGURA 6.7: Curvas voltamétricas obtidas em um solução de ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (—) ou presença (- - -) de manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, sobre o eletrodo de aço 1010; potenciais de reversão (a) - 1,40 V, (b) - 1,50 V e (c) - 1,60 V, em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode ser inferido destes resultados que a região da onda c_0 (Fig. 6.5) corresponde a redução de óxido de ferro, RDH e início da deposição maciça de zinco. Finalmente, quando a varredura é revertida em - 1,60 V (Fig. 6.7c), um pico a_1 é visto na varredura anódica em - 1,48 V e - 1,43 V, na ausência e na presença de manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, que é devido à dissolução de zinco. Então, o manitol parece dificultar a dissolução de zinco, provavelmente por adsorção no eletrodepósito de zinco, corroborando resultados anteriores de Carlos e colaboradores [55], que relataram que a dissolução de zinco foi impedida na presença do poliálcool sorbitol.

Deve ser enfatizado que este pico anódico a_1 indica que a nucleação e crescimento primário de zinco (região da onda c_0), é seguido pela nucleação e crescimento secundário de zinco (região do pico c_1). O último ocorre sobre o topo da deposição maciça de zinco inicial.

Resultados similares foram obtidos para as outras concentrações de manitol.

O pico anódico mostrado na Figura 6.7b aumenta quando a varredura catódica é revertida a potenciais mais negativos que - 1,45 V, pois a quantidade de

metal depositado aumenta, por exemplo, na ausência de manitol, com potencial limite de $-1,50\text{ V}$, $q_a = 6,20\text{ mC cm}^{-2}$ e em $-1,55\text{ V}$ $q_a = 10,40\text{ mC cm}^{-2}$ (Figura 6.8).

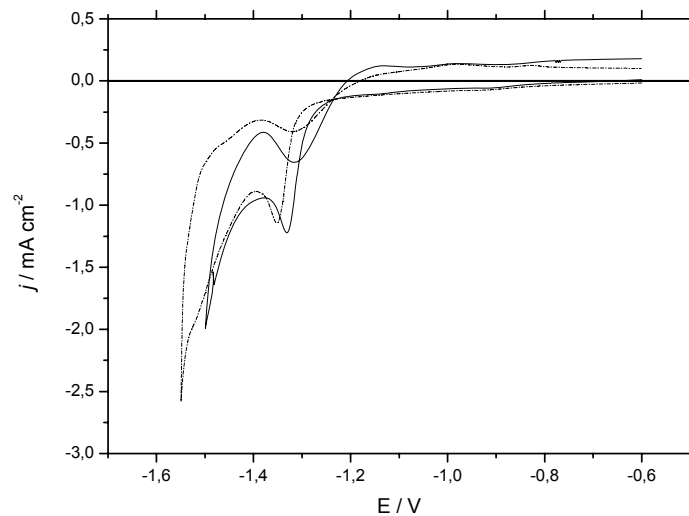


FIGURA 6.8: Curvas voltamétricas obtidas em um solução de ZnSO_4 $0,10\text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0\text{ mol L}^{-1}$, na ausência de manitol $0,20\text{ mol L}^{-1}$, sobre o eletrodo de aço 1010; potenciais de reversão (—) $-1,50\text{ V}$ e (- - -) $-1,55\text{ V}$, em $10,0\text{ mV s}^{-1}$

As Figuras 6.9a - b mostram curvas voltamétricas para o substrato de aço 1010 no banho de zincato e na solução branco (NaOH $2,0\text{ mol L}^{-1}$) sem (Figura 6.9a) ou com manitol $0,20\text{ mol L}^{-1}$ (Figura 6.9b), em um potencial de inversão de varredura de $-1,50\text{ V}$. Pode ser visto que a RDH pela redução da H_2O é dificultada quando os íons Zn^{2+} estão presentes nas soluções sem ou com manitol (região da onda c_0), por exemplo, em $-1,45\text{ V}$ e sem manitol (Fig. 6.9a) a j diminuiu em magnitude de $5,52\text{ mA cm}^{-2}$ (sem Zn^{2+}) para $1,22\text{ mA cm}^{-2}$ (com Zn^{2+}) e com manitol (Fig. 6.9b) a j diminuiu de $6,93\text{ mA cm}^{-2}$ (sem Zn^{2+}) para $2,46\text{ mA cm}^{-2}$ (com Zn^{2+}). Isto indica uma cobertura da superfície do aço com uma primeira camada maciça de zinco.

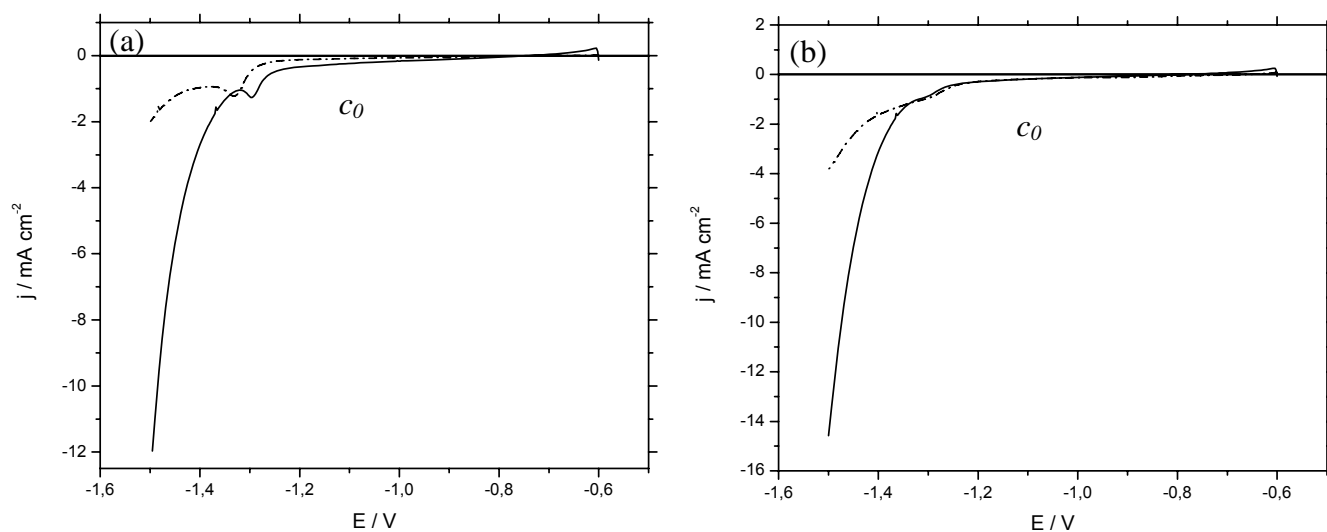


FIGURA 6.9: Voltamogramas obtidos de uma solução de (a) (—) NaOH 2,0 mol L⁻¹ e (- - -) ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹, (b) (—) NaOH 2,0 mol L⁻¹ + manitol 0,20 mol L⁻¹, (- - -) ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ + manitol 0,20 mol L⁻¹, sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s⁻¹.

A Tabela 6.2 e as Figuras 6.10a - b mostram que a ϕ_e do processo de eletrodeposição permanece constante no intervalo de concentração de manitol de 0 a 0,010 mol L⁻¹ e diminui quando a concentração de manitol atinge 0,10 mol L⁻¹, para uma q_d de 2,0 C cm⁻². Entretanto, para q_d de 10,0 C cm⁻², a ϕ_e aumenta quando a concentração de manitol passa de 0 para 0,010 mol L⁻¹ e diminui quando a concentração de manitol é $\geq 0,10$ mol L⁻¹.

A diminuição na ϕ_e para ambas q_d quando a concentração de manitol é $\geq 0,10$ mol L⁻¹, é provavelmente devida à grande competição entre o manitol e os íons Zn²⁺ por sítios ativos do substrato de aço 1010. Também, pode ser visto que ϕ_e é menor que 100% devido a RDH em paralelo à deposição de zinco.

TABELA 6.2: Valores de ϕ_e para eletrodépósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência ou presença de manitol, em duas diferentes q_d .

Manitol (mol L^{-1})	ϕ_e (%), q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$	ϕ_e (%), q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$
0,0	$46,9 \pm 4,2$	$44,3 \pm 0,8$
0,0050	$45,4 \pm 2,3$	$48,0 \pm 0,4$
0,010	$48,5 \pm 0,8$	$53,4 \pm 1,1$
0,10	$37,0 \pm 3,0$	$48,6 \pm 2,4$
0,20	$33,4 \pm 2,4$	$44,7 \pm 1,2$

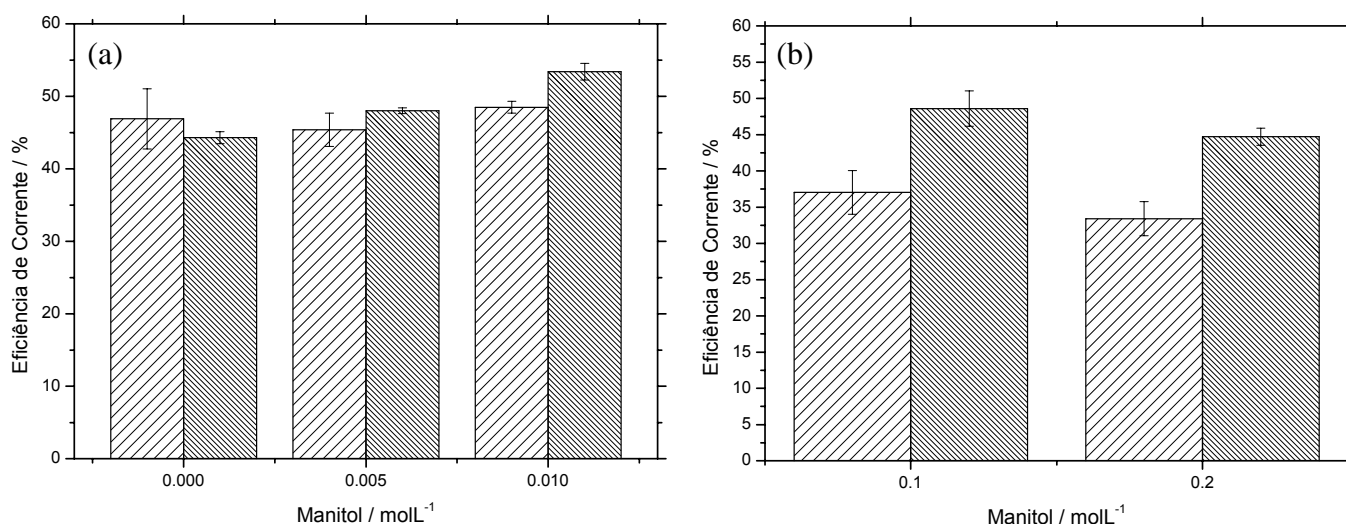


FIGURA 6.10: Eficiência de corrente (ϕ_e) para eletrodépósito de zinco produzida cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de manitol, para q_d de (//) $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ e (■) $10,0 \text{ C cm}^{-2}$.

A Tabela 6.3 mostra as espessuras (δ) dos eletrodépósitos de zinco obtidos na presença de manitol. Na literatura, é reportado que os depósitos de zinco podem ser obtidos de banhos cianetados com espessuras no intervalo de $2,5 - 7,5 \mu\text{m}$ [4]. Estes banhos operam em altas densidades de corrente e contem também vários aditivos (NaCN , NaOH , Na_2CO_3 , etc.), em contraste com o banho alcalino de zinco contendo manitol desenvolvido aqui.

Os valores de δ dos eletrodépósitos de zinco reportados aqui são comparáveis àqueles obtidos nos banhos cianetados. As vantagens do banho

alcalino de manitol são baixa toxicidade e densidade de corrente e um pequeno número de aditivos.

TABELA 6.3: Espessuras dos eletrodepósitos de zinco (δ) produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de manitol, para duas diferentes q_d .

Manitol (mol L^{-1})	δ (μm), q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$	δ (μm), q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$
0,0	$0,45 \pm 0,04$	$2,10 \pm 0,04$
0,0050	$0,43 \pm 0,02$	$2,28 \pm 0,02$
0,010	$0,46 \pm 0,01$	$2,54 \pm 0,05$
0,10	$0,36 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,12$
0,20	$0,32 \pm 0,02$	$2,13 \pm 0,06$

Comparando-se os valores de ϕ_e para q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $10,0 \text{ C cm}^{-2}$, pode ser inferido que a contribuição da RDH ao processo de deposição de zinco é similar para ambas q_d no intervalo de concentração de manitol de 0 a $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. A contribuição da RDH para a corrente catódica, na presença de manitol $\geq 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, é menor para q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$, pois como pode ser visto na Tabela 6.3 estes eletrodepósitos são sete vezes mais espessos que aqueles obtidos com q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$, indicando que o substrato de aço 1010 é totalmente recoberto pelo eletrodepósito de zinco. Então, quando q_d é igual a $10,0 \text{ C cm}^{-2}$, provavelmente nenhuma área da superfície de aço 1010 está livre para a RDH ocorrer.

6.2.2 – Estudos Morfológicos dos Eletrodepósitos de Zinco

As análises de MEV foram usadas para estabelecer a relação existente entre a concentração de manitol e a morfologia dos eletrodepósitos de zinco.

Figuras 6.11a - e e 6.12a - e mostram micrografias dos eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de manitol, em ambos os casos com q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $10,0 \text{ C cm}^{-2}$.

As Figuras 6.11a - e mostram que para os eletrodepósitos de zinco obtidos em q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$, o tamanho dos cristalitos de zinco diminuem quando a

concentração de manitol aumenta, exceto para $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Neste caso, cristalitos de zinco hexagonais podem ser vistos. Quando a q_d aumenta para $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ o tamanho dos cristalitos de zinco diminuem com o aumento da concentração de manitol, exceto para $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Convém salientar que em $q_d 10,0 \text{ C cm}^{-2}$, cristalitos de zinco hexagonais podem ser vistos para todas as concentrações de manitol e na ausência do mesmo (Figs. 6.12a – e).

Estes resultados indicam que o mecanismo de nucleação de zinco é provavelmente diferente nos banhos de zinco contendo manitol $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, para ambas q_d .

Finalmente, pode ser concluído que o manitol atua com abrillantador dos eletrodepósitos de zinco, quando presente nos banhos eletrolíticos, nas concentrações de $0,10$ ou $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, para ambas q_d .

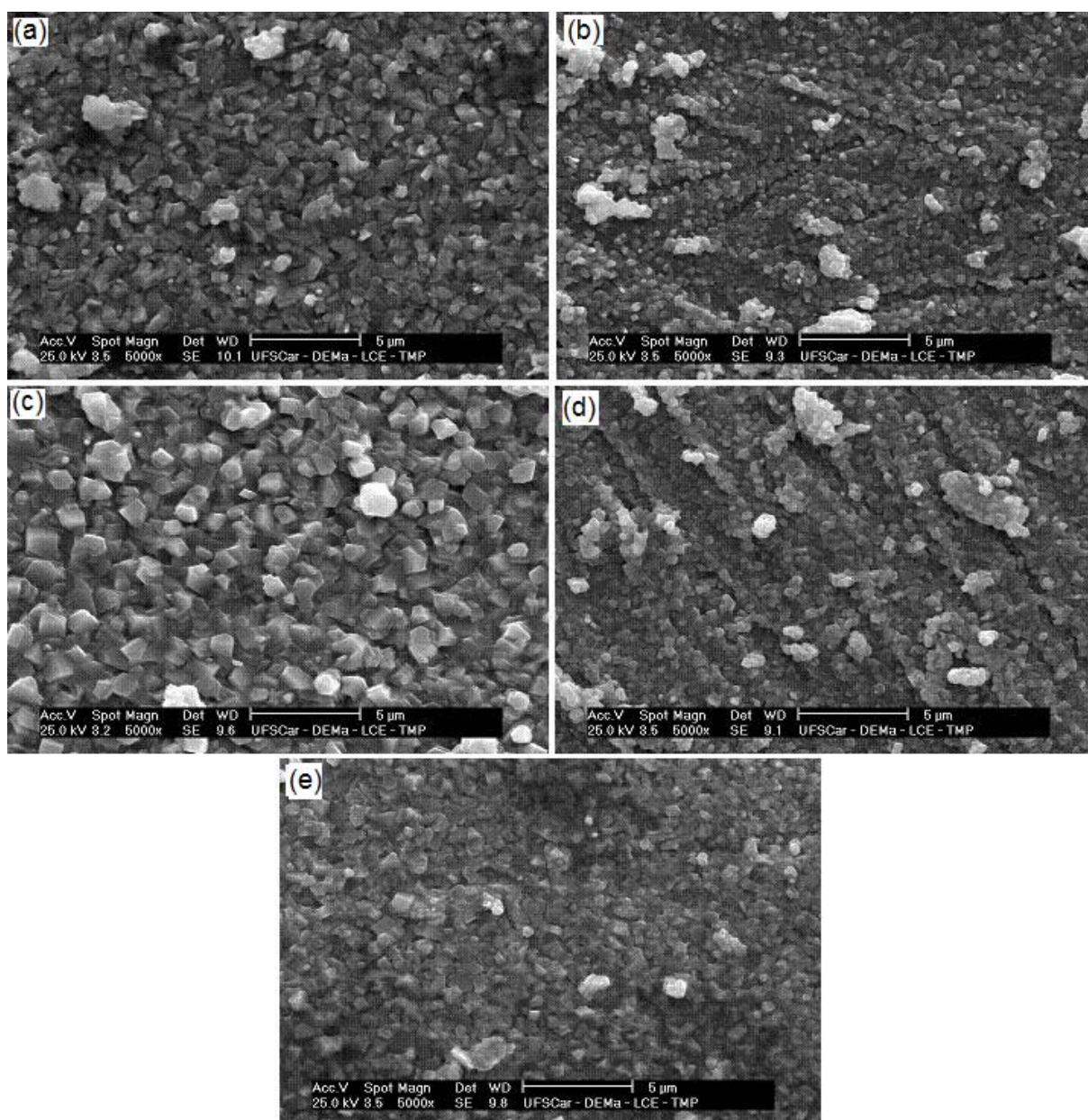


FIGURA 6.11: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com manitol nas concentrações de (a) $0,0 \text{ mol L}^{-1}$, (b) $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$, (c) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, (d) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (e) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

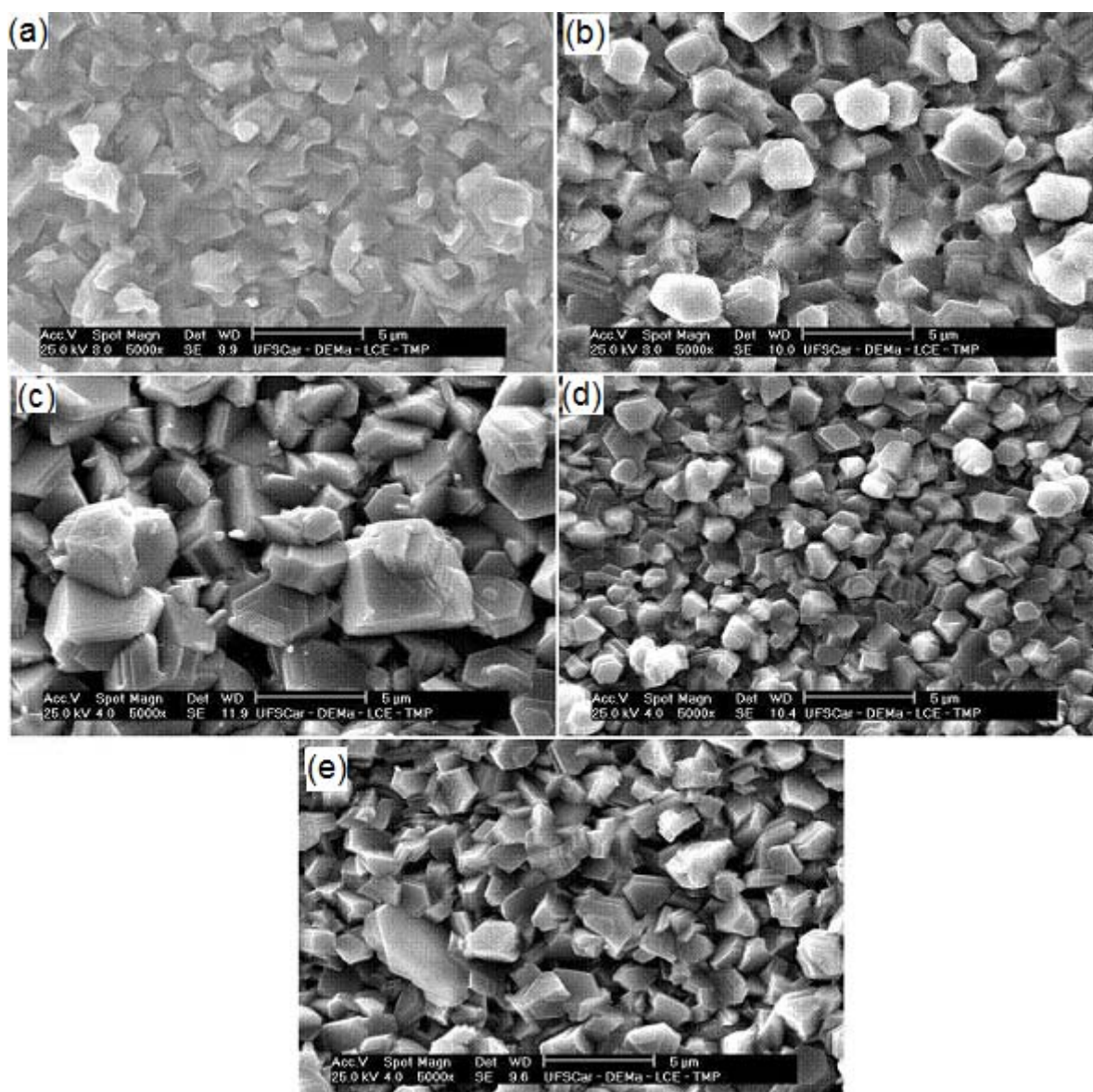


FIGURA 6.12: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com manitol nas concentrações de (a) $0,0 \text{ mol L}^{-1}$, (b) $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$, (c) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, (d) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (e) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

6.2.3 – Análise da Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDX) dos Eletrodepósitos de Zinco

Análises de EDX foram realizadas nos eletrodepósitos de zinco com q_d 2,0 C cm⁻² e 10,0 C cm⁻² produzidos em banhos de zinco sem e com manitol no potencial de - 1,60 V (Tabela 6.4).

Pode ser observado na Tabela 6.4 que em geral o oxigênio é incorporado aos eletrodepósitos de zinco. Esta incorporação de oxigênio ocorre possivelmente durante o processo de eletrodeposição.

Eletrodepósitos de zinco obtidos na presença de manitol $\geq 0,10$ mol L⁻¹ são mais refinados do que para as outras concentrações e também apresentam um menor conteúdo de oxigênio ou este está abaixo do limite de detecção, podendo então ser usados em baterias de zinco ou reciclagem de sucata de zinco.

TABELA 6.4: Conteúdos de zinco e oxigênio nos eletrodepósitos de zinco obtidos cronocoulometricamente de - 0,60 V até o potencial de - 1,60 V. Soluções eletrolíticas: ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ com várias concentrações de manitol e duas diferentes q_d .

Manitol (mol L ⁻¹)	q_d 2,0 C cm ⁻²		q_d 10,0 C cm ⁻²	
	EDX (%)			
	Zn	O	Zn	O
0,0	98,83	1,17*	97,16	2,84
0,0050	95,92	4,07	95,42	4,58
0,010	97,76	2,24	98,48	1,52
0,10	99,01	0,98*	98,62	1,38
0,20	98,55	1,45*	98,70	1,30

* abaixo do limite de detecção

6.3 – Efeito do Aditivo EDTA

6.3.1 – Estudos Voltamétricos dos Eletrodepósitos de Zinco

A Figura 6.13 mostra voltamogramas para o substrato de aço 1010 em uma solução eletrolítica contendo ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de diferentes concentrações de EDTA ($0,0050$; $0,010$; $0,10$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$), contendo NaOH em uma concentração necessária para que o pH atingido fosse de $\sim 13,5$. Para comparação, a curva voltamétrica da solução de zinco sem EDTA também é mostrada nesta figura.

Nesses voltamogramas, durante o processo de eletrodeposição, assim como já visto para o manitol, duas regiões distintas podem ser observadas. A região da onda catódica c_0 (região de potencial $\sim -0,60 \text{ V} - \sim -1,52 \text{ V}$) está associada à RDH; redução de óxido de ferro (como pode ser melhor visto na Figura 6.14) e o início da deposição maciça de zinco. A região do pico catódico c_1 se refere à segunda deposição maciça de zinco.

Na varredura anódica um pico de dissolução de zinco pode ser visto na ausência e na presença de EDTA.

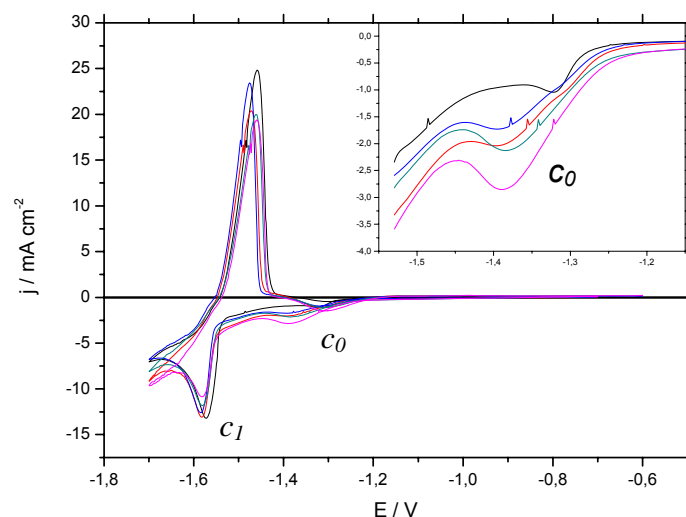


FIGURA 6.13: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução de zinco, sobre o eletrodo de aço 1010, obtidos a partir de soluções de ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, contendo várias concentrações de EDTA: (—) $0,0 \text{ mol L}^{-1}$; (—) $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$; (—) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$; (—) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$; em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 6.13 e a Tabela 6.5 mostram que no pico c_1 , a j_{c1} sofre uma pequena diminuição com o aumento da concentração de EDTA. Esses resultados levam a sugerir que a área dos eletrodepósitos de zinco obtidos na região do pico c_1 , na ausência e na presença de EDTA, não é significativamente diferente, uma vez que essa variação na j foi pequena. O potencial de pico c_1 varia de 10 mV na direção negativa quando o EDTA está presente (Tabela 6.5), independente de sua concentração. Isto é provavelmente devido à presença de EDTA na interface metal/solução.

TABELA 6.5: Valores de E_{c1} e j_{c1} para soluções contendo ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes concentrações de EDTA.

	EDTA (mol L^{-1})				
	0	0,0050	0,010	0,10	0,20
E_{c1}^* (V)	-1,57	-1,58	-1,58	-1,58	-1,58
j_{c1}^* (mA cm^{-2})	-13,21	-13,08	-12,58	-11,82	-10,86

* E_{c1} : potencial do pico catódico c_1

* j_{c1} : densidade de corrente do pico catódico c_1

Após o potencial de pico c_1 (região de potencial de $\sim -1,57 \text{ V}$ - $\sim -1,63 \text{ V}$), a j cai, indicando que a deposição é controlada por difusão. Imediatamente após essa região, a j aumenta novamente, devido à RDH sobre zinco ocorrendo em paralelo a reação de redução das espécies complexas de zinco, isto é, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (sem o EDTA), $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{ZnY}^{2-}$ (em $0,0050$ e $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA) e ZnY^{2-} (em $0,10$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA).

Na região da onda c_0 a j aumenta com o aumento da concentração de EDTA (ver inserção na Figura 6.13), por exemplo, em $-1,50 \text{ V}$ os valores da j são $1,89 \text{ mA cm}^{-2}$ (sem EDTA) e $2,91 \text{ mA cm}^{-2}$ (EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). Também, pode ser visto na inserção da Figura 6.13 que a concentração do ânion EDTA afeta a deposição termodinamicamente. O potencial inicial dos processos de redução (na região da onda c_0) é despolarizado na presença de EDTA $\geq 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, por exemplo, $-1,29 \text{ V}$ (sem EDTA) e $-1,25 \text{ V}$ (EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). Esta despolarização é provavelmente devida à mudança nos complexos de zinco, isto é, o processo de deposição ocorre a partir do íon complexo ZnY^{2-} . Por outro lado, quando a concentração do ânion EDTA é $\leq 0,010 \text{ mol L}^{-1}$, o potencial de deposição de zinco

não é afetado significativamente, e nestes casos, a deposição de zinco ocorre preferencialmente pelo íon complexo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Para entender os processos que estão ocorrendo na região da onda c_0 , mais detalhadamente, voltamogramas cíclicos com o potencial limite de - 1,50 V foram realizados sobre o substrato de aço 1010 em uma solução branco contendo NaOH 2,0 mol L⁻¹ e EDTA 0,20 mol L⁻¹ (Figura 6.14a). Para comparação, a curva voltamétrica da solução branco de NaOH 2,0 mol L⁻¹ sem EDTA também é mostrada nesta Figura.

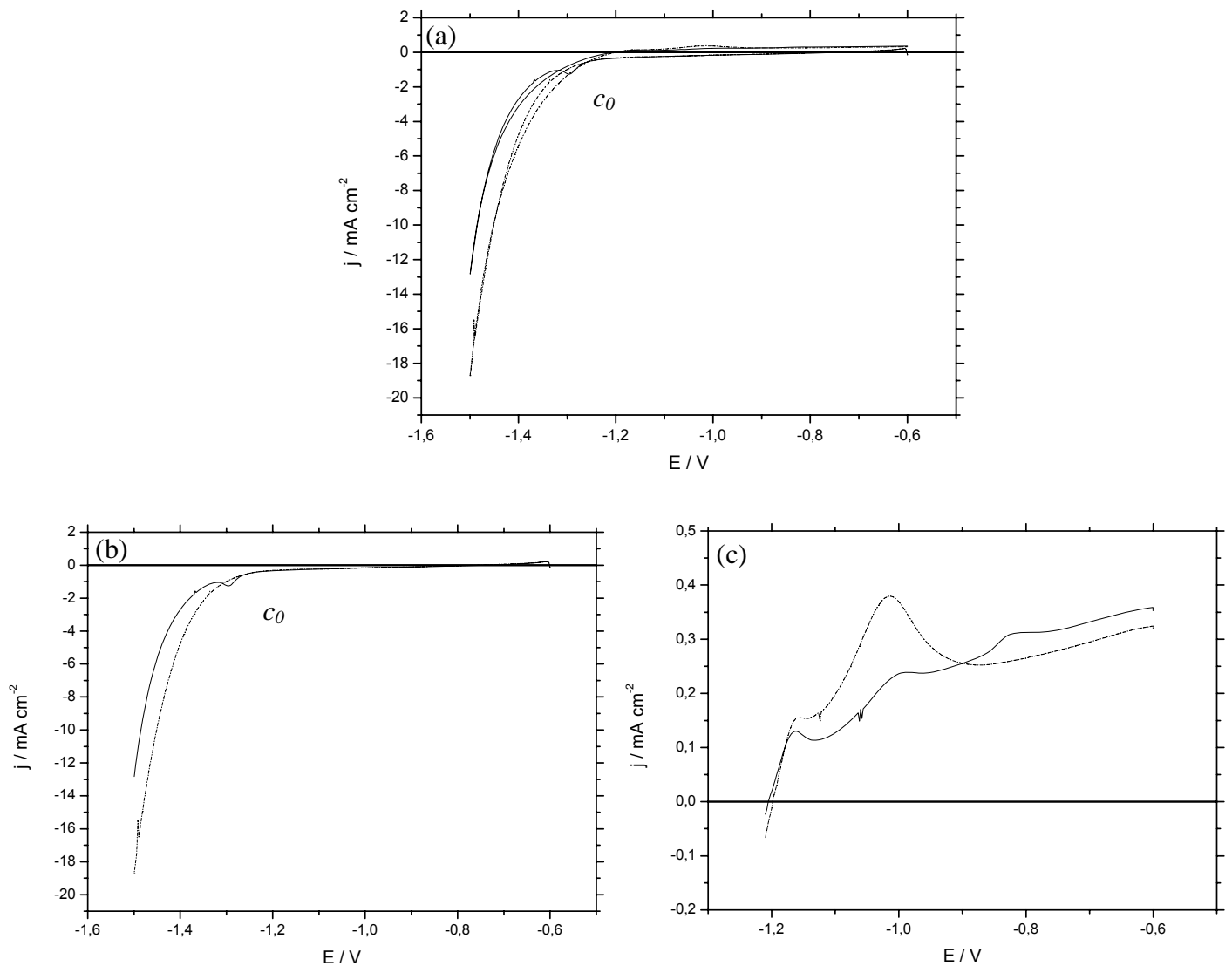


FIGURA 6.14: Curvas voltamétricas obtidas de uma solução de NaOH 2,0 mol L⁻¹, na ausência (—) ou presença (- - -) de EDTA 0,20 mol L⁻¹, sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s⁻¹. (a) varredura catódica e anódica, (b) varredura catódica e (c) varredura anódica.

Iniciando-se em - 0,60 V, sob todas as condições, há um aumento na j relacionada à RDH (região da onda c_0). Como visto anteriormente, na ausência de qualquer aditivo, há a formação de um pico catódico, que corresponde à redução do óxido de ferro em paralelo à RDH. Ao contrário, na presença do EDTA nenhum pico ou onda catódicos são observados (como pode ser melhor visto na Figura 6.14b).

Como já descrito anteriormente, a varredura anódica apresentada na Figura 6.14a mostra a ocorrência de processos de passivação devido à formação de óxido na solução na ausência de qualquer aditivo (como pode ser melhor visto na Figura 6.14c). Esses processos de passivação também podem ser vistos quando o EDTA está presente na concentração de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, e que na presença do mesmo, a formação de óxido de ferro é dificultada. Esse comportamento mostra que a presença de EDTA aumenta a quantidade de produto de corrosão suficiente para um filme passivo ser formado, e conseqüentemente a formação de óxido de ferro é dificultada. Esses resultados podem explicar o aumento na j na região da onda c_0 na presença de EDTA (ver inserção na Figura 6.13), pois como consequência do impedimento da formação de óxido de ferro, a área do substrato está mais livre para a RDH e redução de zinco.

Os resultados obtidos aqui corroboram aqueles na literatura, onde o EDTA é conhecido por remover óxidos de ferro da superfície do eletrodo [18].

Resultados similares foram obtidos para as outras concentrações de EDTA.

Voltamogramas cíclicos, com potenciais limite de - 1,40 V; - 1,45 V e - 1,60 V, sobre substrato de aço 1010, foram realizados em uma solução contendo ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e na presença de EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, ambos contendo NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figuras 6.15a - c).

Como já mostrado e discutido para as soluções contendo manitol, a presença de EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ no banho de eletrodeposição de zinco apresenta um comportamento bastante similar. Na presença de EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, quando a varredura é revertida em -1,40 V (Figura 6.15a), na varredura anódica, nenhum pico de dissolução de zinco é visualizado, indicando que a deposição de zinco não ocorre neste potencial e que a região da onda catódica entre - 0,60 V e - 1,40 V pode ser atribuída inteiramente a RDH e redução de óxido de ferro.

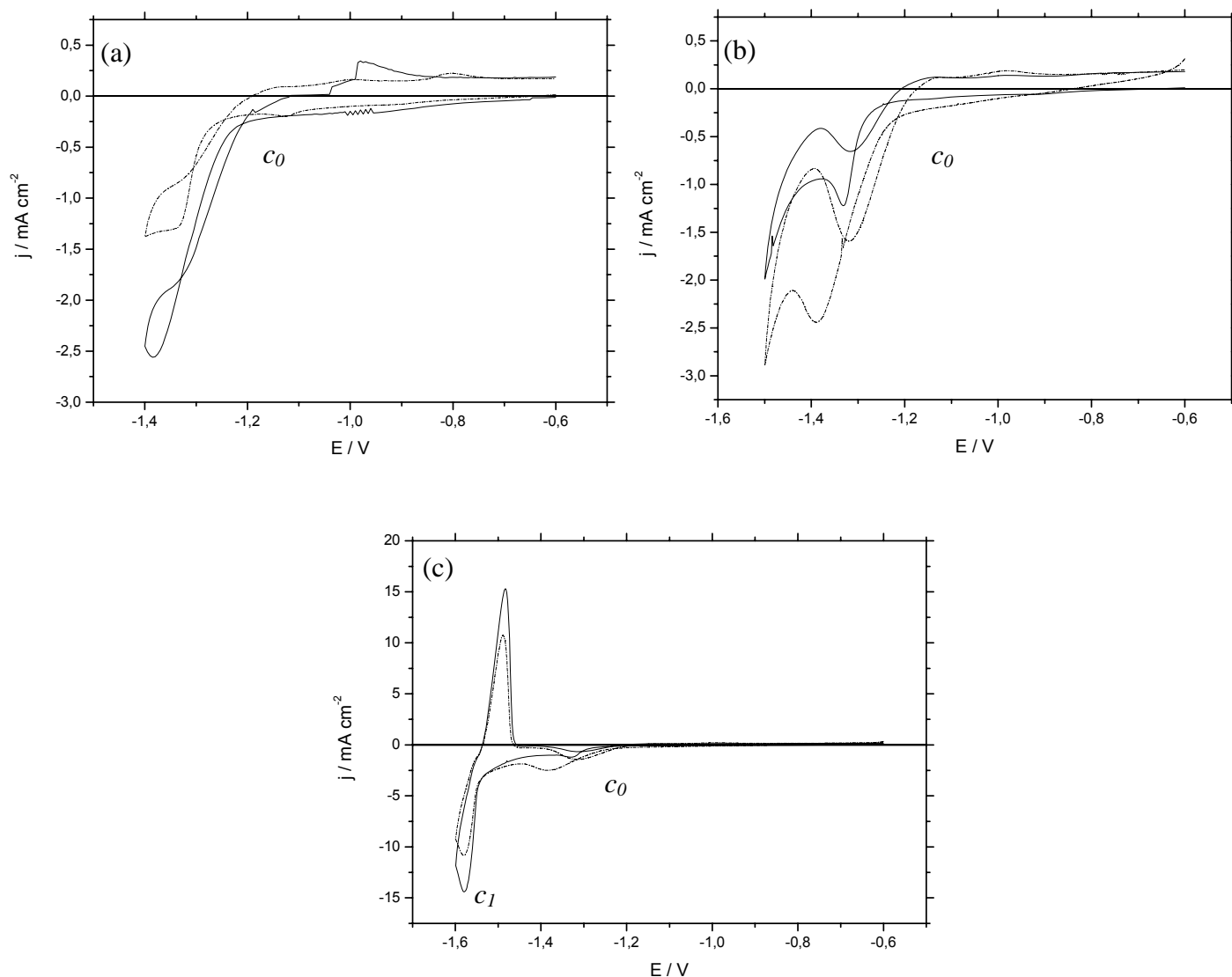


FIGURA 6.15: Curvas voltamétricas obtidas em um solução de ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (—) ou presença (---) de EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, sobre o eletrodo de aço 1010; potenciais de reversão (a) - 1,40 V, (b) - 1,50 V e (c) - 1,60 V, em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Similarmente ao resultado apresentado para as soluções contendo manitol, para estas na presença de EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, revertendo-se a varredura em - 1,45 V (Fig. 6.15b), um pico anódico aparece (ausência de EDTA, $E_{\text{pa}} = -1,38 \text{ V}$, $q_a = 4,57 \text{ mC cm}^{-2}$; presença de EDTA, $E_{\text{pa}} = -1,39 \text{ V}$, $q_a = 13,02 \text{ mC cm}^{-2}$), indicando que a deposição de zinco ocorre neste potencial. Então, pode ser inferido desses resultados que a onda c_0 (Figura 6.13) corresponde à redução de óxido de ferro, RDH e início da deposição maciça de zinco.

Finalmente, quando a varredura é revertida em - 1,60 V (Fig. 6.15c), um pico a_1 é visto na varredura anódica em - 1,48 V e - 1,49 V, na ausência e na presença de EDTA 0,20 mol L⁻¹, respectivamente, que é devido à dissolução da deposição maciça de zinco primária e secundária. Então, através desses resultados, pode-se inferir que o EDTA não dificulta a dissolução de zinco, pois o potencial inicial de dissolução é similar àquele na ausência do mesmo.

Resultados similares foram obtidos para as outras concentrações de EDTA.

A Figura 6.16 mostra curvas voltamétricas do substrato de aço 1010 no banho de zincato e na solução branco (NaOH 2,0 mol L⁻¹) com EDTA 0,20 mol L⁻¹, em um potencial de inversão de varredura de - 1,50 V. Pode ser visto, que neste caso, assim como para o caso das soluções onde o manitol está presente, que a RDH pela redução da H₂O é dificultada quando os íons Zn²⁺ estão presentes na solução sem ou com EDTA (região da onda c_0), por exemplo, em - 1,45 V e sem EDTA (Figura 6.9a) a j diminui em magnitude de 5,52 mA cm⁻² (sem Zn²⁺) para 1,22 mA cm⁻² (com Zn²⁺) e com EDTA (Fig. 6.16) a j diminui de 9,82 mA cm⁻² (sem Zn²⁺) para 1,98 mA cm⁻² (com Zn²⁺). Isto pode refletir que a cobertura do superfície do aço com uma camada inicial de zinco, reduz a área para RDH neste potencial.

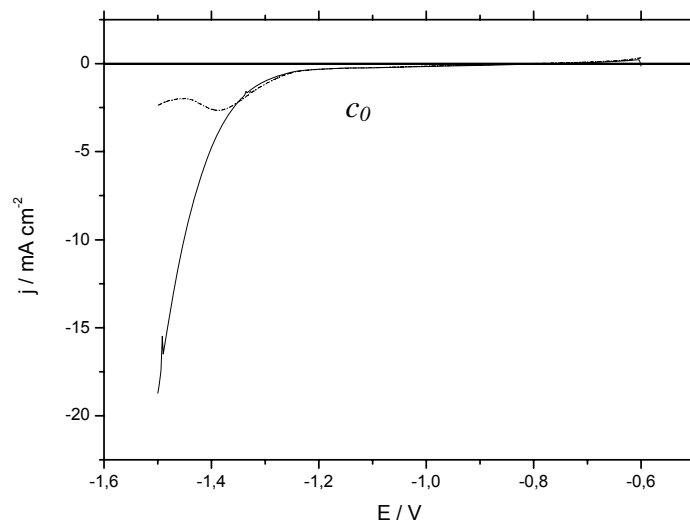


FIGURA 6.16: Voltamogramas obtidos de uma solução (—) NaOH 2,0 mol L⁻¹ + EDTA 0,20 mol L⁻¹, (- - -) ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ + EDTA 0,20 mol L⁻¹, sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s⁻¹.

A Tabela 6.6 e as Figuras 6.17a - b mostram que os valores da ϕ_e do processo de eletrodeposição são mais baixos que 100%. Isso é devido à RDH em paralelo à eletrodeposição de zinco. Também, elas mostram que os valores da ϕ_e permanecem constantes no intervalo de concentração de EDTA de 0 a 0,010 mol L⁻¹ e diminui quando a concentração de EDTA é $\geq 0,10$ mol L⁻¹ para q_d 2,0 C cm⁻². Entretanto, para q_d 10,0 C cm⁻², a ϕ_e diminui na presença de EDTA e então mantém-se constante independente da concentração de EDTA. Essa diminuição na ϕ_e ocorre devido à concentração de EDTA livre depois da descarga do complexo ZnY²⁻, na interface metal/solução, que dificulta a eletrodeposição de zinco. Além disso, esse impedimento é mais singnificante para q_d 10,0 C cm⁻², para todas as concentrações de EDTA. Contudo, para q_d 2,0 C cm⁻² apenas para concentração de EDTA $\geq 0,10$ mol L⁻¹ esse impedimento é significativo.

TABELA 6.6: Valores de ϕ_e para eletrodépósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de - 0,60 V até o potencial de - 1,60 V, na ausência ou presença de EDTA, em duas diferentes q_d .

EDTA (mol L ⁻¹)	ϕ_e (%) q_d 2,0 C cm ⁻²	ϕ_e (%) q_d 10,0 C cm ⁻²
0,0	46,9 ± 4,2	44,3 ± 0,8
0,0050	43,3 ± 0,6	32,9 ± 1,1
0,010	42,7 ± 0,7	32,1 ± 0,4
0,10	40,7 ± 0,7	31,7 ± 0,4
0,20	36,3 ± 0,9	31,8 ± 0,7

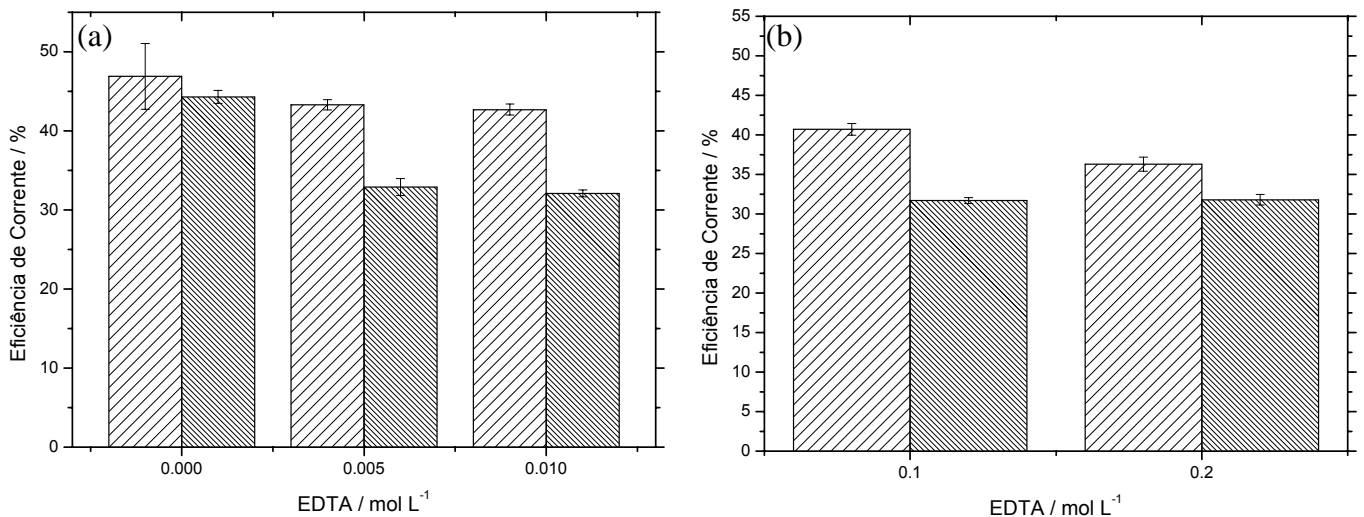


FIGURA 6.17: Eficiência de corrente para eletrodeposição de zinco produzida cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de EDTA, para as q_d (//) $2,0$ C cm⁻² e (⊘) $10,0$ C cm⁻².

A Tabela 6.7 mostra os valores das δ dos eletrodepósitos de zinco obtidos na presença de EDTA. Os valores de δ dos eletrodepósitos de zinco mostrados aqui são similares aqueles obtidos para o banho alcalino contendo manitol em q_d $2,0$ C cm⁻² ($\sim 0,39$ μm). Contudo, em q_d $10,0$ C cm⁻² os valores de δ são menores ($\sim 2,31$ μm , manitol alcalino; $\sim 1,51$ μm , alcalino - EDTA) devido possivelmente ao maior impedimento do EDTA em relação ao manitol à eletrodeposição de zinco, na interface metal/solução. As vantagens do banho de alcalino - EDTA e alcalino manitol com relação aos banhos cianetados são a baixa toxicidade e o pequeno número de aditivos.

TABELA 6.7: Espessuras dos eletrodepósitos de zinco (δ) produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de EDTA, para duas diferentes q_d .

EDTA (mol L ⁻¹)	δ (μm) q_d $2,0$ C cm ⁻²	δ (μm) q_d $10,0$ C cm ⁻²
0,0	$0,45 \pm 0,04$	$2,10 \pm 0,04$
0,005	$0,41 \pm 0,01$	$1,56 \pm 0,05$
0,010	$0,41 \pm 0,01$	$1,52 \pm 0,01$
0,10	$0,39 \pm 0,01$	$1,50 \pm 0,02$
0,20	$0,34 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,06$

Comparando-se os valores de ϕ_e para q_d 2,0 C cm⁻² e 10,0 C cm⁻², pode ser inferido que a contribuição da RDH ao processo de deposição é similar para ambas q_d na ausência de EDTA. Contudo, a contribuição da RDH para deposição de zinco obtido na presença de EDTA $\geq 0,10$ mol L⁻¹ é maior em q_d 10,0 C cm⁻², pois como analisado acima, o aditivo EDTA dificulta a eletrodeposição de zinco em relação à RDH.

6.3.2 – Estudos Morfológicos dos Eletrodepósitos de Zinco

MEV foi usada para estabelecer a relação existente entre a concentração de EDTA e a morfologia dos eletrodepósitos de zinco.

As Figuras 6.18a - e e 6.19a - e mostram micrografias dos eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de - 0,60 V até o potencial de - 1,60 V, na ausência e na presença de EDTA, em ambos os casos com q_d 2,0 C cm⁻² e 10,0 C cm⁻².

As Figuras 6.18a - e mostram que para os eletrodepósitos de zinco obtidos com q_d 2,0 C cm⁻², o tamanho dos cristalitos de zinco diminui e os grãos são mais coalescidos quando a concentração de EDTA aumenta. Quando q_d aumenta (10,0 C cm⁻²) (Figuras 6.19a – e), o tamanho dos cristalitos de zinco também diminui aumentando a concentração de EDTA, exceto para EDTA 0,20 mol L⁻¹, cujos cristalitos de zinco são hexagonais. Neste caso, possivelmente, o mecanismo de nucleação é diferente.

Além disso, podem ser vistos alguns clusters de cristalitos de zinco dispersos nos eletrodepósitos de zinco, tanto na ausência quanto na presença de EDTA para ambas q_d .

Finalmente, pode ser concluído que o EDTA age como abrillantador dos eletrodepósitos de zinco quando presente no banho de zinco alcalino para ambas q_d , exceto para EDTA 0,20 mol L⁻¹ e q_d 10,0 C cm⁻².

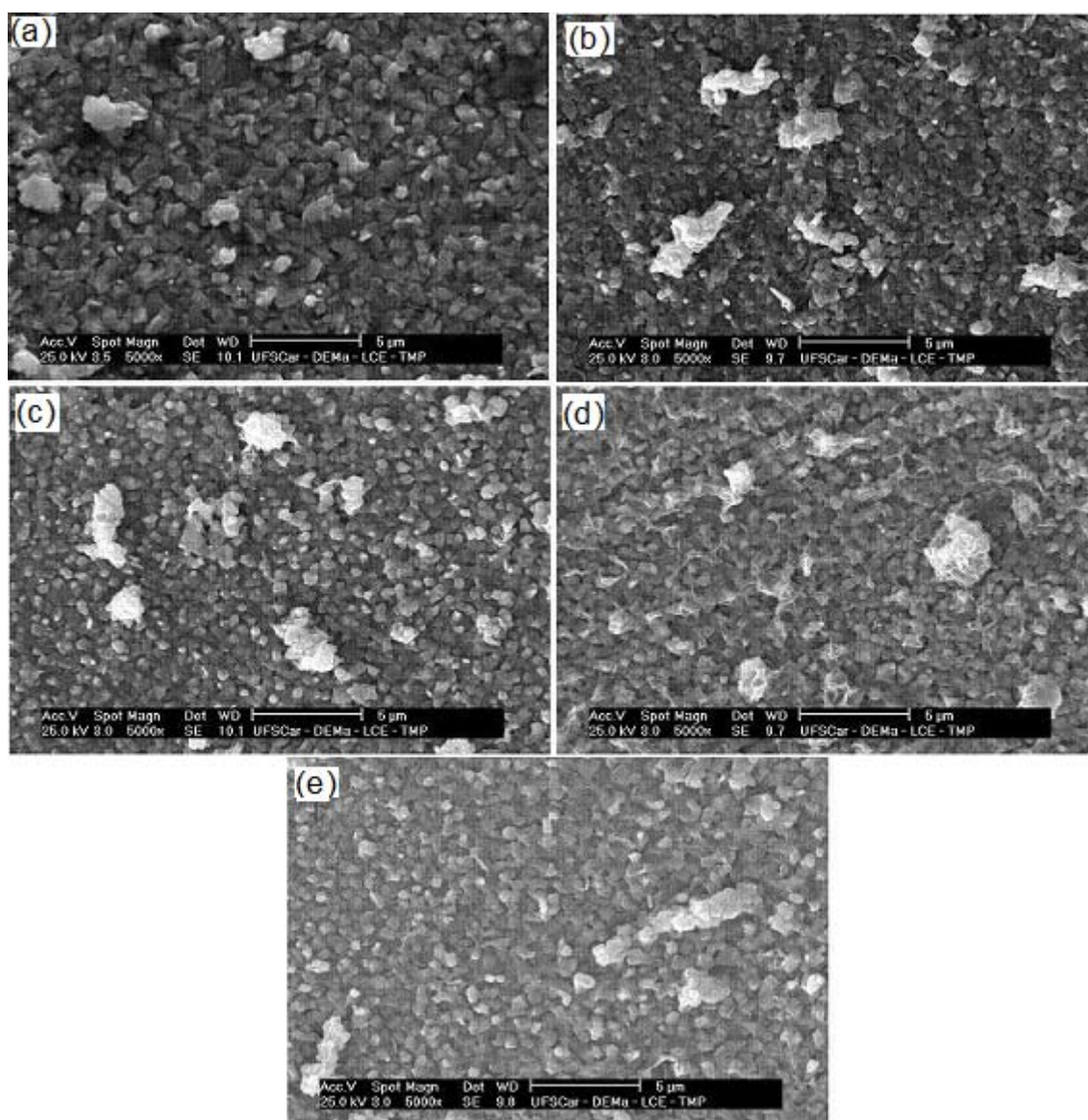


FIGURA 6.18: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com EDTA nas concentrações de (a) $0,0 \text{ mol L}^{-1}$, (b) $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$, (c) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, (d) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (e) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

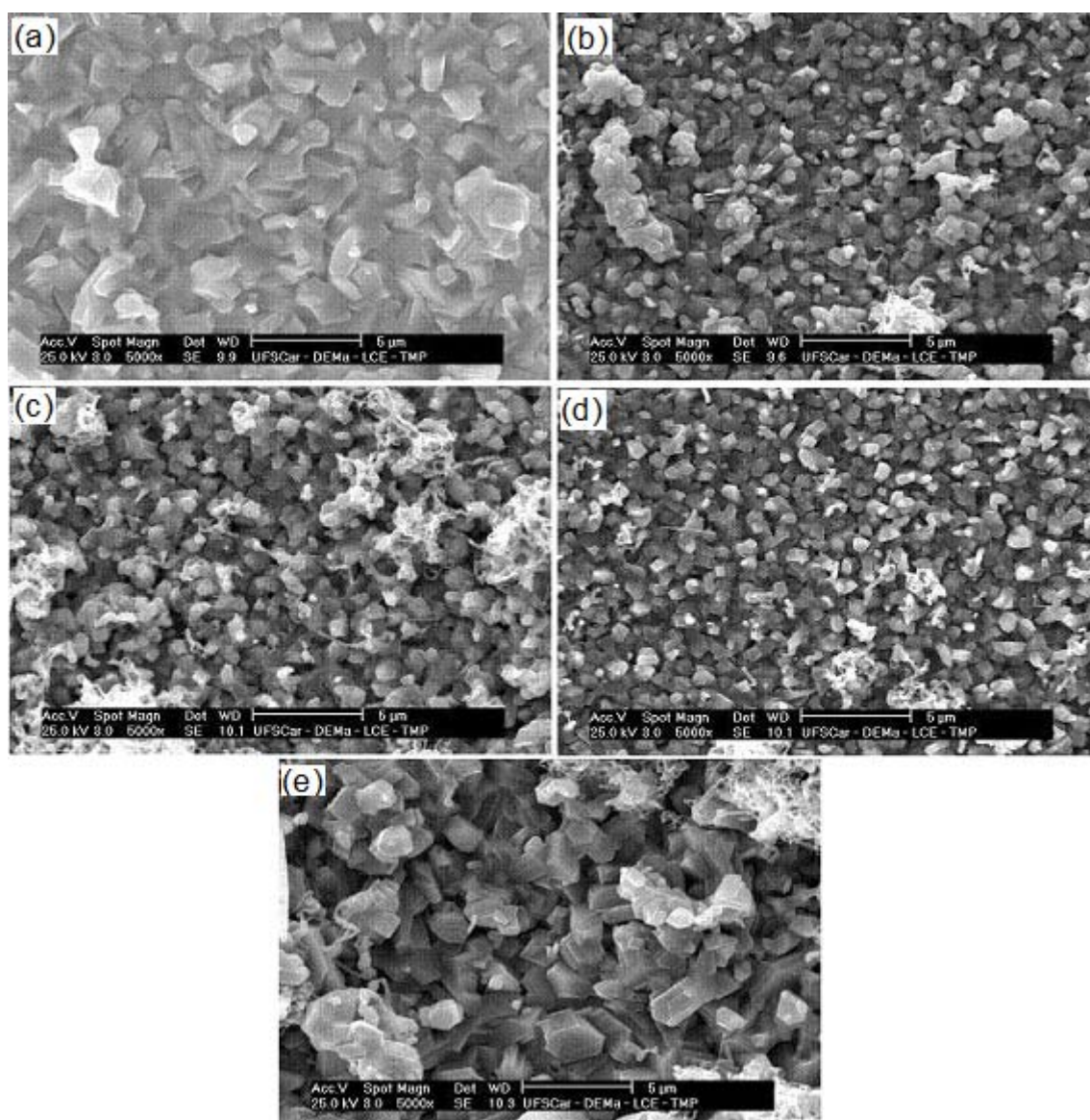


FIGURA 6.19: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com EDTA nas concentrações de (a) $0,0 \text{ mol L}^{-1}$, (b) $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$, (c) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, (d) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (e) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

6.3.3 – Análise da Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDX) dos Eletrodepósitos de Zinco

As análises de EDX foram realizadas nos eletrodepósitos de zinco em q_d 2,0 C cm⁻² e 10,0 C cm⁻² produzidos em banhos de zinco sem e com EDTA em -1,60 V. Pode ser observado na Tabela 6.8 que o oxigênio, em geral, não é incorporado aos eletrodepósitos de zinco, exceto para os eletrodepósitos obtidos em q_d 10,0 C cm⁻² e no intervalo de concentração de EDTA de 0 a 0,010 mol L⁻¹. Nestes casos seria esperado que os valores da ϕ_e fossem ligeiramente maiores que aqueles mostrados da Tabela 6.6.

Estes resultados levam a inferir que tanto q_d quanto a concentração de EDTA influenciam o conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos de zinco. Eletrodepósitos de zinco obtidos do banho manitol alcalino com q_d 10,0 C cm⁻² sempre apresentam oxigênio incorporado e com q_d 2,0 C cm⁻² apenas para manitol 0,0050 e 0,010 mol L⁻¹. Embora isto tenha ocorrido, os valores da ϕ_e foram de 13 a 21% maiores que no banho alcalino - EDTA.

Os eletrodepósitos de zinco obtidos na presença de EDTA são não dendríticos. Então, podem possivelmente serem utilizados em baterias de zinco ou reciclagem de sucata de zinco.

TABELA 6.8: Conteúdos de zinco e oxigênio nos eletrodepósitos de zinco obtidos cronocoulometricamente de - 0,60 V até o potencial de - 1,60 V. Soluções eletrolíticas: ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ com várias concentrações de EDTA e duas diferentes q_d

EDTA (mol L ⁻¹)	q_d 2,0 C cm ⁻²		q_d 10,0 C cm ⁻²	
	EDX %			
	Zn	O	Zn	O
0,0	98,83	1,17*	97,16	2,84
0,0050	100	-	97,26	2,74
0,010	100	-	97,42	2,58
0,10	99,54	0,46*	100	-
0,20	100	-	100	-

* abaixo do limite de detecção

6.4 – Efeito do Aditivo NTA

6.4.1 – Estudos Voltamétricos dos Eletrodepósitos de Zinco

A Figura 6.20 mostra voltamogramas registrados sobre o substrato de aço 1010 em uma solução eletrolítica contendo ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para comparação, a curva voltamétrica da solução de zinco sem NTA também é mostrada nesta figura.

Nesses voltamogramas, durante o processo de eletrodeposição, na solução de zinco sem NTA, uma onda catódica c_0 e uma pico catódico c_1 podem ser vistos, como já mostrado anteriormente, onde a onda catódica c_0 (região de potencial $\sim -0,70 \text{ V} - \sim -1,52 \text{ V}$) é associada com a RDH; redução de óxido de ferro e início da deposição maciça de zinco. O pico catódico c_1 refere-se à deposição maciça de zinco. Ao contrário, na presença de NTA, duas ondas catódicas, b_0 ($-0,70$ a $-1,56 \text{ V}$) e b_1 ($-1,56$ a $-1,70 \text{ V}$) podem ser vistas. Também, a j aumenta acentuadamente além de $-1,70 \text{ V}$, devido a uma significativa RDH (olho nu) em paralelo à deposição maciça de zinco secundária.

Na varredura anódica, na ausência de NTA um pico de dissolução de zinco pode ser visto, enquanto na presença do mesmo, podem ser vistos um pico e uma onda que correspondem à dissolução/passivação de zinco.

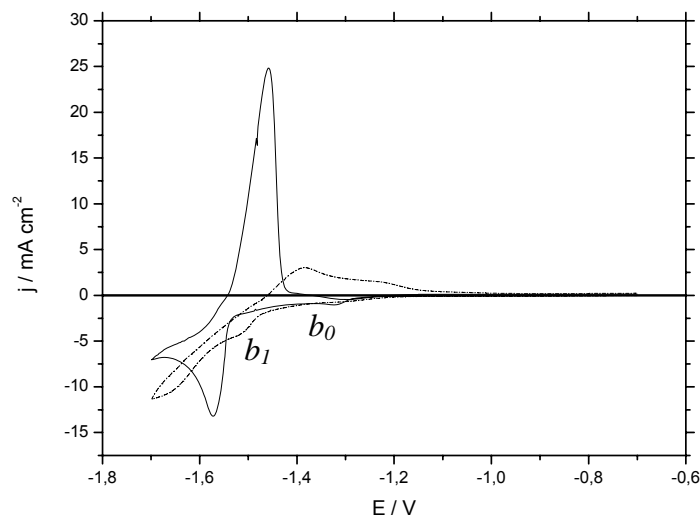


FIGURA 6.20: Curvas voltamétricas de deposição e dissolução de zinco, sobre o eletrodo de aço 1010, obtidos a partir de soluções de ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, (—) ausência e (- - -) presença de NTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$; em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A eletrodeposição de zinco sobre o substrato de aço 1010 é despolarizada 100 mV na direção de potenciais positivos, isto é, o potencial inicial de deposição foi de - 1,45 V, na ausência de NTA, para - 1,35 V, na presença de NTA. Os valores da j na região de potencial da deposição secundária maciça de zinco são mais baixos na presença de NTA (Figura 6.20), por exemplo, em $\sim - 1,57$ V, $j = 13,21$ mA cm⁻² (sem NTA) e $j = 6,93$ mA cm⁻² (com NTA), sugerindo que a área dos eletrodepósitos de zinco obtidos nesta região, sem e com NTA, diferem.

Para entender os processos que estão ocorrendo na região da onda b_0 , mais claramente, voltamogramas cíclicos com o potencial limite de - 1,50 V foram realizados sobre o eletrodo de aço 1010 em uma solução branco contendo NaOH 2,0 mol L⁻¹ + NTA 0,20 mol L⁻¹ (Figura 6.21a). Para comparação, o voltamograma cíclico da solução branco contendo NaOH 2,0 mol L⁻¹ sem NTA também é mostrada.

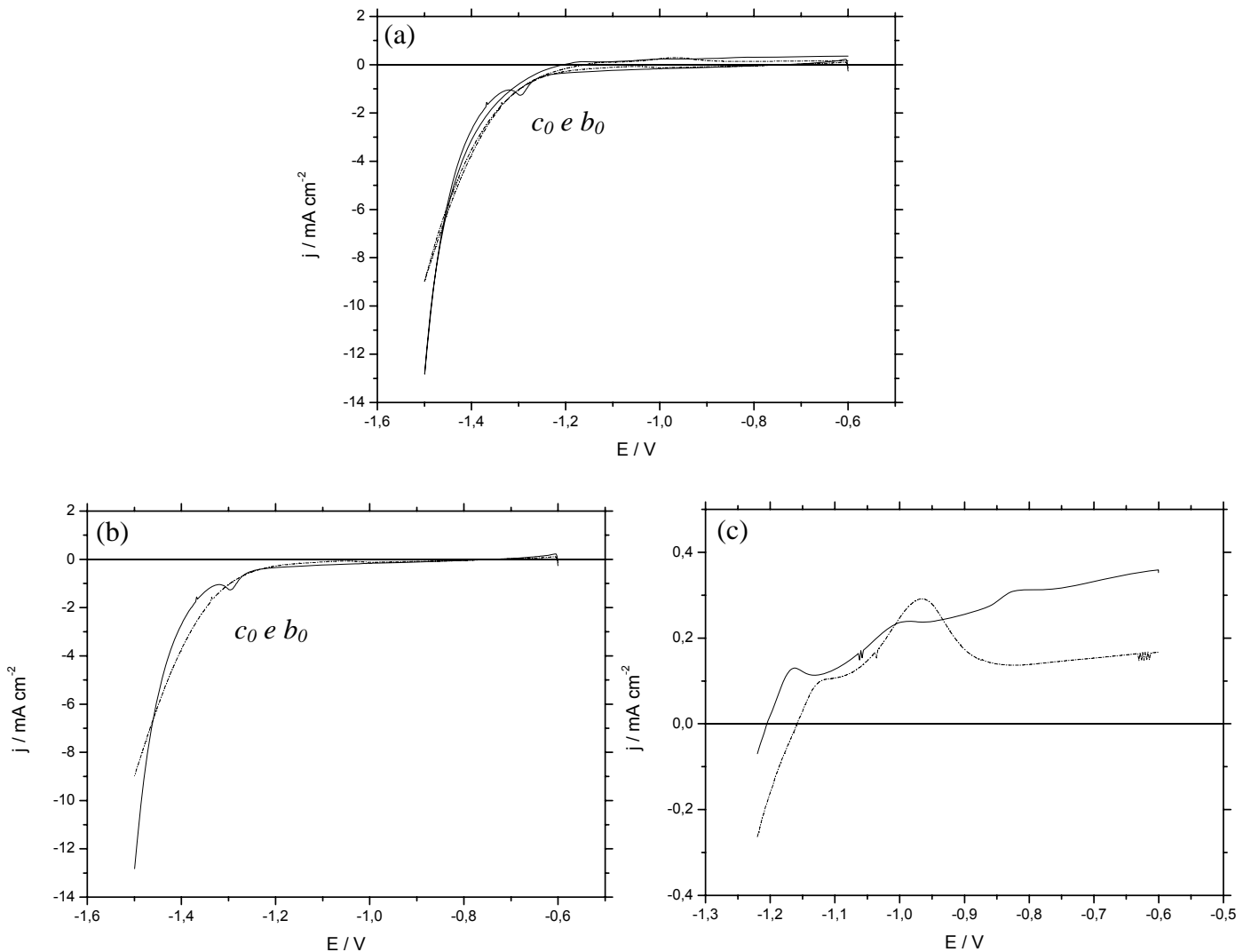


FIGURA 6.21: Curvas voltamétricas obtidas de uma solução de NaOH 2,0 mol L⁻¹, na ausência (—) ou presença (- - -) de NTA 0,20 mol L⁻¹, sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s⁻¹. (a) varredura catódica e anódica, (b) varredura catódica e (c) varredura anódica

Iniciando-se em - 0,60 V, sob todas as condições, há um aumento na j relacionada à RDH (ondas c_0 e b_0) (Figura 6.21a). Além do mais, pode ser vista a formação de um pico catódico na ausência de NTA, que corresponde a redução do óxido de ferro em paralelo à RDH, como discutido anteriormente. Ao contrário, na presença de NTA nenhum pico catódico ou onda são observados (como pode ser melhor visto na Figura 6.21b). Este resultado está de acordo com aquele reportado na literatura para o EDTA, onde o mesmo remove os óxidos de ferro da superfície do eletrodo, logo, os resultados aqui obtidos indicam que o NTA apresenta comportamento similar ao do EDTA [18].

A varredura anódica na Figura 6.21a mostra a ocorrência de processos de passivação devido à formação de óxido, na ausência e na presença de NTA, que pode ser melhor visto na Figura 6.21c. Pode ser visto também que a presença de NTA dificulta a formação de óxidos de ferro, isto é, o potencial inicial de dissolução muda 50 mV na direção positiva na presença de NTA (na ausência de NTA - 1,16 V), este comportamento é similar àquele apresentado para o manitol. Então, a superfície do substrato de aço está mais livre para RDH e redução de zinco quando o NTA está presente. Estes resultados são similares àqueles obtidos na presença de manitol.

Voltamogramas cíclicos sobre o eletrodo de aço 1010, com potenciais limite de - 1,30 V, - 1,35 V e - 1,60 V, foram realizados em uma solução contendo ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ com NTA 0,20 mol L⁻¹ (Figuras 6.22a - c). Quando a varredura é revertida em - 1,30 V (Figura 6.22a), na varredura anódica, nenhum pico de dissolução de zinco é visto, indicando que a deposição de zinco não ocorre neste potencial. Então, a região da onda catódica entre - 0,60 V e - 1,30 V pode ser atribuída inteiramente a RDH e redução de óxido de ferro.

Revertendo-se a varredura em -1,35 V (Figura 6.22b), um pico anódico aparece, na presença de NTA ($E_{pa} = - 1,26$ V, $q_a = 1,69$ mC cm⁻²), indicando que uma deposição inicial maciça de zinco ocorre a este potencial, isto é, primeira nucleação e crescimento de zinco na região da onda b_0 .

Deve ser enfatizado que na ausência de qualquer aditivo (Figura 6.7b), a deposição inicial maciça de zinco ocorre em $-1,45$ V.

Pode ser inferido destes resultados que a região da onda b_0 (Fig. 6.20) corresponde à redução de óxido de ferro/RDH/início da deposição maciça de zinco.

Finalmente, quando a varredura é revertida em $-1,60$ V (Fig. 6.22c), uma onda ($-1,38$ V) é vista na varredura anódica, que é devida à dissolução de zinco. Resultados prévios obtidos em nosso laboratório e neste presente trabalho indicam que o sorbitol [18] ou manitol, dificultam a dissolução de zinco, provavelmente por adsorção nos eletrodepósitos de zinco. Logo, os resultados obtidos na presença de NTA indicam que o mesmo também dificulta a dissolução de zinco, provavelmente por adsorção nos eletrodepósitos de zinco.

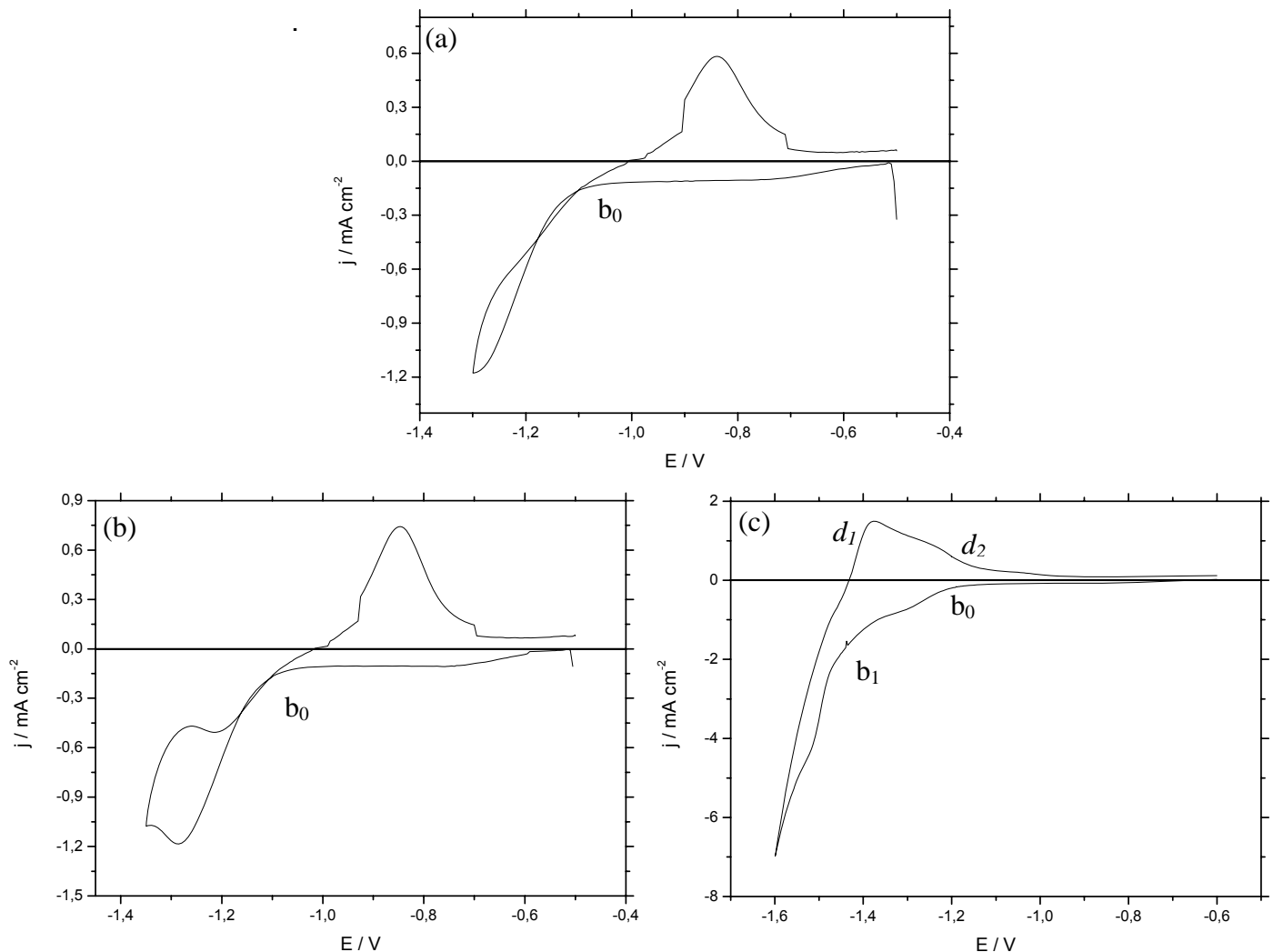


FIGURA 6.22: Curvas voltamétricas obtidas em um solução de ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, na presença NTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, sobre o eletrodo de aço 1010; potenciais de reversão (a) $-1,30$ V, (b) $-1,35$ V e (c) $-1,60$ V, em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura. 6.23 mostra curvas voltamétricas do substrato de aço 1010 no banho de zincato e na solução branco (NaOH 2,0 mol L⁻¹) ambos com NTA 0,20 mol L⁻¹, em um potencial de inversão de varredura de - 1,50 V. Pode ser visto, que neste caso, assim como para os casos das soluções onde o manitol e o EDTA estão presentes, que a RDH pela redução da H₂O é dificultada quando os íons Zn²⁺ estão presentes na solução sem ou com NTA (região das ondas *c₀* e *b₀*), por exemplo, em - 1,45 V, a *j* diminui de 6,09 mA cm⁻² (sem Zn²⁺) para 1,84 mA cm⁻² (com Zn²⁺). Além disso, pode ser visto na Figura 6.9a que em - 1,45 V, a *j* diminui em magnitude de 5,52 mA cm⁻² (sem Zn²⁺) para 1,22 mA cm⁻² (com Zn²⁺). Isto reflete que a cobertura da superfície do aço com uma camada inicial de zinco, reduz a área para RDH neste potencial, assim como visto para o manitol e para o EDTA.

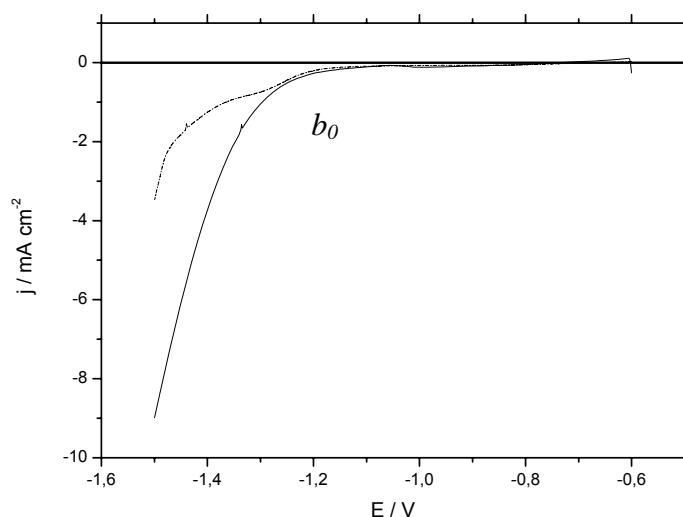


FIGURA 6.23: Voltamogramas obtidos de uma solução (—) NaOH 2,0 mol L⁻¹ + NTA 0,20 mol L⁻¹, (- - -) ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹ + NaOH 2,0 mol L⁻¹ + NTA 0,20 mol L⁻¹, sobre eletrodo de aço 1010, em 10,0 mV s⁻¹

A Tabela 6.9 e a Figura 6.24 mostram que a ϕ_e do processo de eletrodeposição permanece constante com e sem NTA 0,20 mol L⁻¹, de acordo com as valores de desvio padrão, para q_d 2,0 C cm⁻². Entretanto, para q_d 10,0 C cm⁻², a ϕ_e aumenta quando NTA 0,20 mol L⁻¹ é adicionado ao banho.

O aumento na ϕ_e para q_d 10,0 C cm⁻² na presença de NTA, é devido provavelmente a área ativa (ver seção 6.4.2) deste eletrodepósito de zinco ser menor que os outros eletrodepósitos. Então, a contribuição da RDH para a densidade de corrente de deposição é menor. Finalmente, pode ser visto que a ϕ_e foi menor que 100%, devido à RDH em paralelo à deposição de zinco.

TABELA 6.9: Valores de ϕ_e para eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência ou presença de NTA, em duas diferentes q_d .

NTA (mol L^{-1})	ϕ_e (%) q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$	ϕ_e (%) q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$
0,0	$46,9 \pm 4,2$	$44,3 \pm 0,8$
0,20	$44,5 \pm 0,9$	$55,8 \pm 0,7$

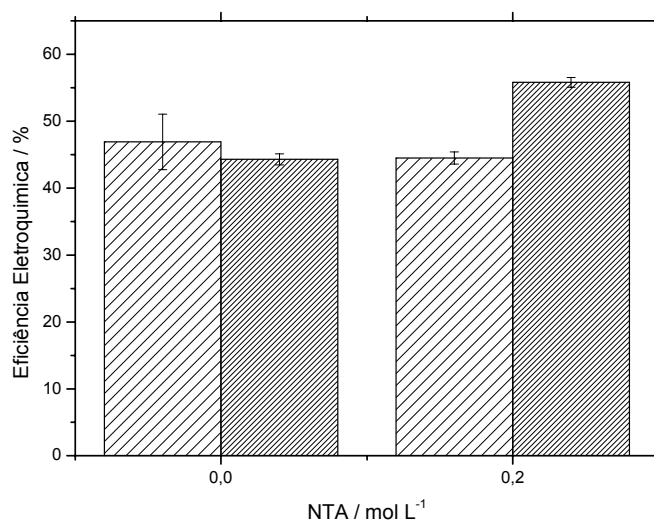


FIGURA 6.24: Eficiência eletroquímica para eletrodeposição de zinco produzida cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de NTA, para as q_d (//) $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ e (■) $10,0 \text{ C cm}^{-2}$.

A Tabela 6.10 mostra os valores das δ dos eletrodepósitos de zinco obtidos na presença de NTA. Os valores das δ dos eletrodepósitos de zinco na presença de NTA quando comparados com aqueles obtidos para os banhos alcalino manitol ou alcalino – EDTA são sempre mais espessos. As vantagens do banho alcalino – NTA são as mesmas já citadas para os banhos alcalino manitol e alcalino – EDTA.

TABELA 6.10 Espessuras dos eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V, na ausência e na presença de NTA, para duas diferentes q_d .

NTA (mol L^{-1})	δ (μm), q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$	δ (μm), q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$
0,0	$0,45 \pm 0,04$	$2,10 \pm 0,04$
0,20	$0,42 \pm 0,01$	$2,65 \pm 0,03$

6.4.2 – Estudos Morfológicos dos Eletrodepósitos de Zinco

MEV foi usada para estabelecer a relação existente entre a concentração de NTA e a morfologia dos eletrodepósitos de zinco.

As Figuras 6.25a - b e 6.26a - b mostram micrografias dos eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de -0,60 V até o potencial de - 1,60 V, na presença de NTA 0,20 mol L⁻¹, com q_d 2,0 C cm⁻² e 10,0 C cm⁻². Para comparação, as micrografias da solução de zinco sem NTA também são mostradas nestas figuras.

As Figuras 6.25a - b mostram que os eletrodepósitos de zinco obtidos em q_d 2,0 C cm⁻², são formados de uma camada de cristalitos de zinco hexagonais coalescidos e clusters dispersos de cristalitos hexagonais sobre esta camada. No entanto, em 10,0 C cm⁻², eletrodepósitos de zinco formados de cristalitos irregulares são obtidos, que são mais homogêneos (Figuras 6.26a - b).

Quando a q_d aumenta para 10,0 C cm⁻², o tamanho dos cristalitos de zinco aumentam quando comparados com q_d 2,0 C cm⁻². Também, essas micrografias mostram que a camada de zinco obtida na presença de NTA são formados de cristalitos mais refinados que aqueles obtidos na ausência de NTA.

Finalmente, pode ser concluído que o NTA atua com abrillantador dos eletrodepósitos de zinco, quando presente nos banhos eletrolíticos, na concentração de 0,20 mol L⁻¹, para ambas q_d .

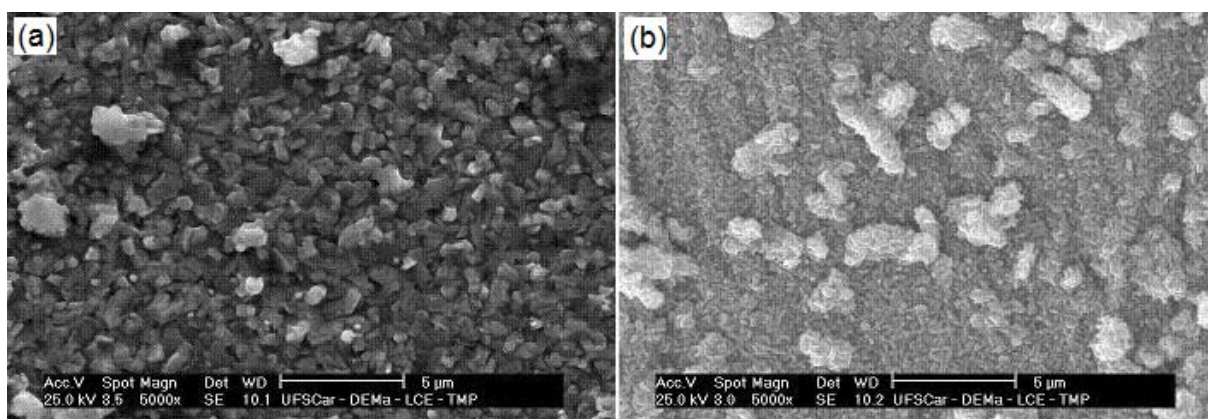


FIGURA 6.25: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (a) com e (b) sem NTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

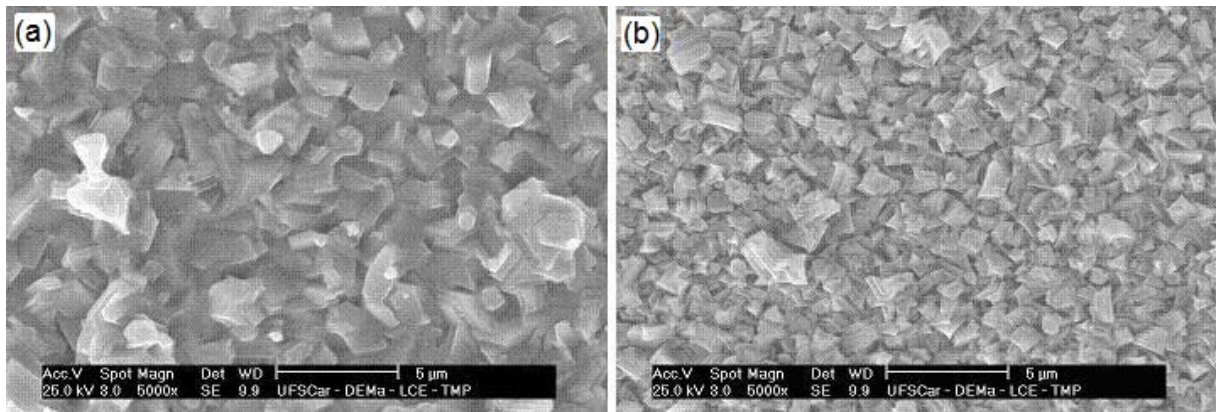


FIGURA 6.26: Micrografias dos filmes de zinco em q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidas cronocoulometricamente sobre eletrodo de aço 1010, a partir de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (a) com e (b) sem NTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

6.4.3 – Análise da Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDX) dos Eletrodepósitos de Zinco

As análises de EDX foram realizadas nos eletrodepósitos de zinco em q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ produzidos em banhos de zinco sem e com NTA em $-1,60 \text{ V}$.

Pode ser observado na Tabela 6.11 que o oxigênio não é incorporado ou está abaixo do limite de detecção nos eletrodepósitos de zinco em q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$. Ao contrário, o oxigênio é incorporado aos eletrodepósitos de zinco em q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ e esta incorporação ocorre possivelmente durante o processo de eletrodeposição. Então, q_d influencia o conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos de zinco.

TABELA 6.11: Conteúdos de zinco e oxigênio nos eletrodepósitos de zinco obtidos cronocoulometricamente de $-0,60$ V até o potencial de $-1,60$ V. Soluções eletrolíticas: ZnSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com e sem NTA e duas diferentes q_d

NTA (mol L^{-1})	q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$		q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$	
	Zn	O	Zn	O
0,0	98,83	1,17*	97,16	2,84
0,20	107,56	-7,56*	98,96	1,05

* abaixo do limite de detecção

6.5 – Comparação entre os Efeitos dos Aditivos Manitol, EDTA e NTA

Após estudos detalhados do processo de eletrodeposição de zinco sobre o substrato de aço 1010 na ausência e na presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA, torna-se possível uma comparação sobre o efeito que cada um deles causa ao processo.

A Tabela 6.12 mostra as principais características exibidas por cada solução estudada, com ou sem os aditivos supracitados, durante o estudo do processo de eletrodeposição de zinco por voltametria cíclica até um potencial de inversão de varredura de $-1,70$ V. Tais estudos mostram um perfil voltamétrico bastante semelhante para os aditivos manitol e EDTA. Ao contrário, para o NTA, tal perfil foi totalmente diferente.

Comparando a densidade de corrente de pico (j_{c1}) da deposição voltamétrica de zinco para os banhos alcalino manitol e alcalino - EDTA, verifica-se que no primeiro caso a j_{c1} foi ligeiramente mais alta, independente das concentrações dos aditivos. Por exemplo, os valores da j são $13,19 \text{ mA cm}^{-2}$ (manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$) e $10,86 \text{ mA cm}^{-2}$ (EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). Também, o potencial de pico c_1 (E_{c1}), na presença de EDTA, foi deslocado para valores mais negativos, variando entre $10 - 30 \text{ mV}$ dependendo da concentração de cada aditivo. Por exemplo, os

valores de E_{c1} são - 1,57 V (manitol 0,0050 mol L⁻¹) e - 1,58 V (EDTA 0,0050 mol L⁻¹) ou - 1,55 V (manitol 0,20 mol L⁻¹) e - 1,58 V (EDTA 0,20 mol L⁻¹).

A Tabela 6.13 mostra os resultados obtidos, para cada uma das soluções com e sem os aditivos, da análise mais detalhada das regiões das ondas c_0 e b_0 . Na presença ou ausência dos aditivos, observam-se processos de passivação devido a formação de óxido e que todos os aditivos utilizados dificultam a formação de óxido de ferro.

Os estudos dos diferentes potenciais de varredura reversa são mostrados na Tabela 6.14, onde se observa que na presença do aditivo NTA o processo de eletrodeposição ocorre cerca de 100mV antes do que para os aditivos manitol e EDTA. Para ambos os aditivos, comparando-se as soluções de NaOH 2,0 mol L⁻¹ + aditivo 0,20 mol L⁻¹ na ausência e presença de ZnSO₄ 0,10 mol L⁻¹, observa-se que a presença dos íons Zn²⁺ dificulta a RDH e como consequência a j é sempre mais baixa.

TABELA 6.12: Estudos voltamétricos do processo de eletrodeposição de zinco obtidos na presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA, em $-1,70$ V, a $10,0$ mV s^{-1} .

	Manitol	EDTA	NTA
	Onda catódica c_0 e pico catódico c_1		Duas ondas catódicas b_0 e b_1
	j aumenta com aumento da concentração do aditivo		-
		Em $-1,50$ V:	
		$1,89$ mA cm^{-2} (sem aditivo)	
	$3,60$ mA cm^{-2} ($0,20$ mol L^{-1})	$2,19$ mA cm^{-2} ($0,20$ mol L^{-1})	$3,51$ mA cm^{-2} ($0,20$ mol L^{-1})
Voltametria Cíclica	Em c_1 , j não varia significativamente aumentando [manitol]	Em c_1 , j sofre pequena variação aumentando [EDTA]	-
	Após c_1 , j aumenta devido a RDH em paralelo a redução das espécies complexas de zinco		Após $-1,70$ V, j aumenta devido a RDH em paralelo a redução das espécies complexas de zinco
	Presença de um pico (a_1) de dissolução de zinco		Presença de um pico e uma onda de dissolução/passivação de zinco

TABELA 6.13: Estudos voltamétricos do processo de eletrodeposição de zinco obtidos nas regiões c_0 e b_0 na presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA, em $-1,50$ V, a $10,0$ mV s $^{-1}$.

	Manitol	EDTA	NTA
Varredura Catódica	j aumenta devido RDH ($\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$)		
	Formação de um pico catódico (ausência dos aditivos)		
	Presença de uma onda catódica	-	-
	Redução de um filme de óxido de ferro em paralelo a RDH		
Varredura Anódica	Processos de passivação		
	Formação de óxido de ferro é dificultada		

TABELA 6.14: Estudos voltamétricos do processo de eletrodeposição de zinco obtidos em diferentes potenciais de varredura reversa na presença dos aditivos manitol, EDTA e NTA, em $10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Potencial de Varredura Reversa	Manitol	EDTA	NTA
- 1,30 V	-	-	Não se observa nenhum pico de dissolução de zinco
- 1,35 V	-	-	Início da deposição de zinco
- 1,40 V	Não se observa nenhum pico de dissolução de zinco		-
- 1,45 V	Início da deposição de zinco		-
- 1,60 V	Aparecimento de um pico (a_1) de dissolução de zinco		Aparecimento de uma onda de dissolução de zinco

Comparando-se agora as ϕ_e observa-se que o aditivo NTA apresenta os maiores valores quando comparada a concentração de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de cada aditivo e como consequência disso, seus eletrodepósitos de zinco apresentam uma maior espessura. As Tabelas 6.15 e 6.16 mostram os valores de ϕ_e e δ para cada um dos aditivos.

TABELA 6.15: Valores de ϕ_e para eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$, na ausência ou presença de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de manitol, EDTA ou NTA, em duas diferentes q_d .

	Manitol	EDTA	NTA
	ϕ_e (%)		
$q_d 2,0 \text{ C cm}^{-2}$	$33,4 \pm 2,4$	$36,6 \pm 0,9$	$44,5 \pm 0,9$
$q_d 10,0 \text{ C cm}^{-2}$	$44,7 \pm 1,2$	$31,8 \pm 0,7$	$55,8 \pm 0,7$

TABELA 6.16: Espessuras dos eletrodepósitos de zinco produzidos cronocoulometricamente de $-0,60 \text{ V}$ até o potencial de $-1,60 \text{ V}$, na ausência e na presença de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de manitol, EDTA ou NTA, para duas diferentes q_d .

	Manitol	EDTA	NTA
	δ (μm)		
$q_d 2,0 \text{ C cm}^{-2}$	$0,32 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$
$q_d 10,0 \text{ C cm}^{-2}$	$2,13 \pm 0,06$	$1,49 \pm 0,06$	$2,65 \pm 0,03$

Quanto aos estudos morfológicos dos eletrodepósitos de zinco obtidos de banhos alcalinos na presença de cada aditivo, pode-se dizer que todos eles, manitol, EDTA e NTA, atuam como abrillantadores dos filmes, pois refinam os grãos de zinco.

Em $q_d 2,0 \text{ C cm}^{-2}$, o NTA atua melhor como refinador dos grãos de zinco que o manitol ou EDTA. Ao contrário, para eletrodepósitos de zinco com $q_d 10,0 \text{ C cm}^{-2}$, o manitol atua melhor como refinador dos grãos de zinco.

Comparando o efeito da adição de NTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ou EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ nos banhos de zincato alcalinos, no conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos de zinco em $q_d 10,0 \text{ C cm}^{-2}$, pode ser visto na Tabela 6.8 que o EDTA dificulta a incorporação de oxigênio. No entanto, para eletrodepósitos de zinco

em q_d $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a incorporação de oxigênio não ocorre para NTA e EDTA, mas está abaixo do limite de detecção para o manitol, Tabelas 6.4, 6.8 e 6.11.

A melhor condição para obter eletrodepósitos de zinco para banhos alcalinos contendo NTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ é q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$, pois a incorporação de oxigênio é baixa, altos valores de δ e ϕ_e . são obtidos e eletrodepósitos de zinco não são dendríticos.

Os eletrodepósitos de zinco obtidos na presença de manitol, EDTA e NTA em q_d $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ são refinados e não dendríticos. Então, podem possivelmente ser utilizados em baterias de zinco ou reciclagem de sucata de zinco.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

7 – CONCLUSÕES

As voltametrias de deposição e dissolução de zinco sobre substrato de aço 1010, produzidas em uma solução de zincato na ausência e presença de manitol ou EDTA, foram caracterizadas na varredura catódica por uma onda c_0 e um pico c_1 e na varredura anódica um pico de dissolução de zinco maciço. Na presença de NTA, as voltametrias de deposição e dissolução foram caracterizadas por duas ondas catódicas, b_0 e b_1 , e um pico e uma onda anódicos de dissolução/passivação de zinco. Os aditivos manitol e EDTA afetaram muito pouco a densidade de corrente do pico c_1 , sugerindo que a área dos eletrodepósitos de zinco não variaram significativamente. No entanto, na região da onda c_0 , j aumentou com o aumento da concentração de manitol e EDTA.

Experimentos voltamétricos, com potencial limite de $-1,50$ V, foram realizados sobre substrato de aço 1010 na solução branco contendo NaOH, com e sem manitol, EDTA ou NTA. Foi visto que na varredura catódica, um filme de óxido de ferro foi reduzido na superfície do eletrodo em paralelo com a RDH, e que na varredura anódica ocorreram processos de passivação sobre o aço devido à formação de óxidos de ferro. Na presença de manitol e NTA, a j catódica e anódica para estes processos diminuiu e o potencial de dissolução de zinco é deslocado na direção positiva, 30 mV e 50 mV, respectivamente. Na presença de EDTA aumenta a quantidade de produto de corrosão suficiente para um filme passivo ser formado, e conseqüentemente a formação de óxido de ferro é dificultada. Esses resultados permitiram concluir que o manitol, EDTA ou NTA dificultaram a formação de óxido de ferro e como consequência desse do impedimento da formação de óxido de ferro, a área do substrato estava mais livre para RDH e redução de zinco ocorrerem. Isto explica o aumento na magnitude da j na presença de diferentes concentrações dos aditivos, nas regiões das ondas c_0 e b_0 .

Voltamogramas cíclicos com potencial limite de $-1,45$ V (região da onda c_0) foram realizados sobre o substrato de aço 1010 em soluções contendo ZnSO_4 , com e sem manitol ou EDTA, ambos contendo NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Um pico anódico (sem manitol: $E_{pa} = -1,38$ V, $q_a = 4,57 \text{ mC cm}^{-2}$; manitol $0,20 \text{ mol L}^{-1}$: $E_{pa} = -1,34$ V, $q_a = 2,28 \text{ mC cm}^{-2}$ e EDTA $0,20 \text{ mol L}^{-1}$: $E_{pa} = -1,39$ V, $q_a = 13,02 \text{ mC cm}^{-2}$) pode ser visto, indicando que o início da deposição maciça de zinco ocorreu neste potencial. O mesmo estudo foi realizado em uma solução na presença de NTA e o

aparecimento do pico anódico que caracteriza o início da deposição maciça de zinco ocorreu 100 mV antes, em $-1,35$ V, região da onda b_0 , (NTA $0,20$ mol L⁻¹: $E_{pa} = -1,26$ V, $q_a = XXX$ mC cm⁻²). Pode ser concluído que as regiões das ondas c_0 e b_0 correspondem inteiramente à redução de óxido de ferro/RDH/início da deposição maciça de zinco, independente da presença ou ausência dos aditivos.

Quando a varredura foi revertida no potencial de $-1,60$ V, um pico a_1 pode ser visto na varredura anódica, na ausência ou presença de manitol ou EDTA que é devido a dissolução de zinco. Na presença de NTA, um pico d_1 e uma onda d_2 podem ser vistos os quais correspondem a dissolução/passivação de zinco.

Pode ser concluído das curvas voltamétricas anódicas que a nucleação e crescimento primário de zinco maciço nas regiões c_0 e b_0 é seguido por uma nucleação e crescimento secundário de zinco maciço. Este último ocorre sobre o topo da primeira camada de zinco.

Curvas voltamétricas sobre substrato de aço 1010 em banho de zincato e na solução branco (NaOH $2,0$ mol L⁻¹), com ou sem manitol, EDTA ou NTA, mostraram que a j diminuiu na presença dos íons zinco, por exemplo, em $-1,45$ V j diminuiu de $5,52$ mA cm⁻² (sem Zn²⁺) para $1,22$ mA cm⁻² (com Zn²⁺); com manitol $0,20$ mol L⁻¹ j diminuiu de $6,93$ mA cm⁻² (sem Zn²⁺) para $2,46$ mA cm⁻² (com Zn²⁺); com EDTA $0,20$ mol L⁻¹ j diminuiu de $9,82$ mA cm⁻² (sem Zn²⁺) para $1,98$ mA cm⁻² (com Zn²⁺) e com NTA $0,20$ mol L⁻¹ j diminuiu de $6,09$ mA cm⁻² (sem Zn²⁺) para $1,84$ mA cm⁻² (com Zn²⁺). Estes resultados levam a concluir que a redução da H₂O (RHD) foi dificultada quando o eletrólito contém os íons Zn²⁺ na ausência ou presença dos aditivos.

Os valores da ϕ_e do processo de eletrodeposição são menores que 100%. Isso é devido à RDH em paralelo à eletrodeposição de zinco.

Os valores de ϕ_e obtidos na presença de manitol permaneceram constantes (q_d 2.0 C cm⁻²) ou aumentaram (q_d 10.0 C cm⁻²) no intervalo de concentração de 0 a $0,010$ mol L⁻¹. No entanto, para ambas q_d , ϕ_e diminuiu quando a concentração de manitol foi $\geq 0,10$ mol L⁻¹. As δ dos eletrodepósitos de zinco corroboraram os valores de ϕ_e . Comparando-se os valores de ϕ_e para ambas q_d e em cada concentração de manitol, pode ser inferido que o efeito da RDH na ϕ_e da deposição de zinco foi similar no intervalo de concentração de manitol de 0 a $0,010$ mol L⁻¹. A contribuição da RDH a corrente catódica na presença de manitol $\geq 0,10$ mol L⁻¹ foi mais baixa para q_d 10.0 C cm⁻², indicando que neste caso o substrato de

aço 1010 estava totalmente recoberto pelo depósito de zinco, e portanto nenhuma área do substrato de aço 1010 livre para a RDH.

Os valores da ϕ_e na presença de EDTA permaneceram constantes no intervalo de concentração de 0 a 0,010 mol L⁻¹ e diminuíram quando a concentração de EDTA foi $\geq 0,10$ mol L⁻¹ para q_d 2,0 C cm⁻². Entretanto, para q_d 10,0 C cm⁻², a ϕ_e diminuiu e logo em seguida manteve-se constante independente da concentração de EDTA. A diminuição na ϕ_e ocorreu devido a concentração de EDTA livre depois da descarga do complexo ZnY²⁻, na interface metal/solução, que dificultou a eletrodeposição de zinco. Além disso, esse impedimento foi mais significativo para q_d 10,0 C cm⁻², para todas as concentrações de EDTA. Contudo, para q_d 2,0 C cm⁻² apenas para concentração de EDTA $\geq 0,10$ mol L⁻¹ esse impedimento é significativo.

Os valores da ϕ_e na presença de NTA permaneceram constantes na presença ou ausência do mesmo para q_d 2,0 C cm⁻². Entretanto, para q_d 10,0 C cm⁻², a ϕ_e aumentou quando NTA 0,20 mol L⁻¹ foi adicionado ao banho. O aumento na ϕ_e para q_d 10,0 C cm⁻² na presença de NTA, é devido provavelmente a área ativa deste eletrodepósito de zinco ser menor que os outros eletrodepósitos. Então, a contribuição da RDH a densidade de corrente de deposição é menor.

Pode-se concluir das análises dos eletrodepósitos de zinco por MEV que os aditivos manitol, EDTA e NTA atuaram como abrillantadores dos eletrodepósitos, pois refinaram os grãos de zinco. Para o manitol, esse efeito surge quando presente nos banhos de deposição em concentrações $\geq 0,1$ mol L⁻¹ para ambas q_d , já para o EDTA, em todas as concentrações e ambas q_d , exceto para 0,20 mol L⁻¹, pois neste caso, provavelmente, houve modificação no mecanismo de nucleação e crescimento, e no caso do NTA na concentração de 0,20 mol L⁻¹ também para ambas q_d .

As análises dos eletrodepósitos de zinco com q_d 10,0 C cm⁻² por EDX mostraram que o EDTA dificultou a incorporação de oxigênio. No entanto, para eletrodepósitos de zinco com q_d 2,0 C cm⁻² obtidos na presença de NTA e EDTA a incorporação de oxigênio não ocorreu ou estava abaixo do limite de detecção para o manitol.

Os eletrodepósitos de zinco obtidos na presença de manitol, EDTA e NTA em q_d 10,0 C cm⁻² são refinados, não dendríticos e com baixo conteúdo de oxigênio. Então, podem possivelmente ser utilizados em baterias de zinco ou reciclagem de sucata de zinco.

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Oxford University Press, v.5, 1996.
2. GIOLITO, I. *Métodos Eletrométricos e Eletroanalíticos, Fundamentos e Aplicações*, 2ª Edição, São Paulo, 1980.
3. R. BRUCE KING. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Chief, **8**(1991) 4434..
4. LOWENHEIM, F.A. *Modern Electroplating*, Third Edition, Wiley, New York, 1974.
5. PARTHASARADHY, N. V. *Practical Electroplating Handbook*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1989.
6. PLETCHER, D. *Industrial Electroplating*, Chapman and Hall, New York, 1982.
7. BARD, A. J. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 6, Dekker, Texas, 1974.
8. VINCENT, C. A. et al, *Modern Batteries. An Introduction to Electrochemical Power Sources*. Maryland, USA, 1986.
9. BOCKRIS, J.O'M.; NAGY, Z.; DRAZIC, D. *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973), pp. 30-41.
10. CHU, M. G.; MCBREEN, J. AND ADZIC, G. *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981), pp. 2281-2286.
11. CACHET, C.; CHAMI, Z.; WIART, R. *Electrochim. Acta* **32** (1987), pp. 465-474.
12. BLINOV, V.M.; KUPRIK, A.V.; GNEDENKOV, V.L.YU.; LOSHKAREV YU.M. AND TROFIMENKO, V.V. *Soviet Electrochem.* **24** (1988), pp. 428-432.
13. BLINOV, V.M.; BUROV, L.M.; TROFIMENKO, V.V.; GNEDENKOV, L.YU.; LOSHKAREV, YU.M. *Elektrokhimiya, Soviet Electrochem.* **25** (1989), pp. 836-839.
14. LOKHANDE, C. D.; JADHAV, M. S.; PAWAR, S. H. *J. Electrochem. Soc.* **136** (9), 2757-2757 (1989).
15. CHEN, C. P.; JORNÉ, J. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (7) 2047-2051 (1990).
16. SAHOO, P.; JABAKUMAR, K. E.; MITRAGOTRI, D. S.; NARASIMHAN, S. V. *Bulletin of Electrochemistry* **9**(8-10) (1993), pp. 470-472.

17. FRANKLIN, T. C.; WILLIAMS, T.; NARAYANAN, T. S. N. S.; GUHL, R.; HAIR, G. *J. Electrochem. Soc*, **144**: (9) 3064-3066 (1997).
18. PEREIRA, M. S.; BARBOSA, L. L.; SOUZA C. A. C.; DE MORAES, A. C. M. AND CARLOS, I. A. *J. Appl. Electrochem.*, **36** (2006) 727-732.
19. INAMDAR, A. I.; MAJUWAR, S. H.; SADALE, S. B., SONAVANE, A. C.; SHELAR, M. B., SHINDE, P. S. *Solar Energy Material and Solar Cells*, **91** (10) 864-870 (2007).
20. DINI, J. W., *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC 13 Eaton Avenue, Norwich, New York, 1993.
21. WIART, R.; CACHET, C.; BOZHKOVA, C.; & RASHKOV, S. *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 381.
22. MACKINNON, D.L.; BRANNEN, J.M.; & MORRISON, R.M. *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1998) 252.
23. MACKINNON, D.L. & BRANNEN, J.M. *J. Appl. Electrochem.*, **12** (1982) 21.
24. THOMAS, B.K. & FRAY, D.J. *J. Appl. Electrochem.*, **11** (1981) 667.
25. HOSNY. A.V.; O'KEEFE, T.J.; JOHNSON, J.W & JAMES, W.J. *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 785.
26. SAFRANEK, W.H. (Ed), AESF, Florida, 1986).
27. DINI, J.W. *Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates*. Noyes Publications, New Jersey, USAm 1995.
28. KALANTARY, M.R. *Plat. Surf. Finish* **80** (1994) 80.
29. MACKINNON, D.J. & BRANNEN, J.M. *J. Appl. Electrochem.*, **7** (1977) 451.
30. ROBINSON, D.J. & O'KEEFE, T.J. *J. Appl. Electrochem.*, **6** (1976) 1.
31. MACKINNON, D.J.; BRANNEN, J.M.; & FENN, P.L. *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987) 1129.
32. GALVANI, F.; CARLOS, I. A. *Metal Finish*. **95** (1997), pp. 70-72.
33. CARLOS, I.A.; MATSUO, T.T.; SIQUEIRA, J.L.P.; DE ALMEIDA, M.R.H. *J. Power Sources* **132** (2004), pp. 261-265.
34. BROGGI, R.L.; DE OLIVEIRA, G.M.; BARBOSA, L.L.; PALLONE, E.M.J.A.; CARLOS, I.A. *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006), pp. 403-409.

35. BARBOSA, L.L.; DE ALMEIDA, M.R.H.; CARLOS, R.M.; YONASHIRO, M.; DE OLIVEIRA, G.M.; CARLOS, I.A. *Surf. Coat. Tech.* **192** (2005), pp. 145-153.
36. DE ALMEIDA, M.R.H.; CARLOS, I.A.; BARBOSA, L.L.; CARLOS, R.M.; LIMA-NETO, B.S.; PALLONE, E.M.J.A. *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002), pp. 763-773.
37. OLIVEIRA, E.M.; CARLOS, I.A. *J. Appl. Electrochem.* (2009) DOI: 10.1007/s10800-009-9888-0.
38. OLIVEIRA, E.M.; RUBIN, W.; CARLOS, I.A. *J. Appl. Electrochem.* **39** (2009) pp. 1313-1321.
39. <http://www.setor1.com.br/aditivos/adocantes/manitol.htm>, Acessado em 30/07/09.
40. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Manitol>, Acessado em 30/07/09.
41. http://www.mapric.com.br/anexos/boletim627_21052008_111726.pdf, Acessado em 30/07/09.
42. <http://en.wikipedia.org/wiki/EDTA>, Acessado em 30/07/09.
43. http://www.lookfortherapy.com/mesh_info.php?term=%C3%81cido+Nitriolotriac%C3%A9tico&lang=3, Acessado em 30/07/09.
44. ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 5ª Ed., Oxford University Press, 1994.
45. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7ª ed., Orlando, Saunders College Publishing, 1996.
46. VOGEL, A.I.; *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th edn, New York, John Wiley & Sons, 1989.
47. VOGEL, A. I.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981.
48. GOLDSTEIN, H. J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMING Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C. & LIFSHIN, E.; *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2nd Edn., New York, Plenum Press, 1992.
49. HARRIS, C.D. *Quantitative Chemical Analysis*, New York. W. H. Freeman and Company, Fourth Edition, 1995.
50. RIVEROS, G.; LINCOT, D.; GUILLEMOLES, J.F.; HENRÍQUEZ, R.; SCHREBLER, R.; CORDOVA, R. & GOMEZ, H. *J. Electroanal. Chem.*, **558**: 9-17, 2003.

-
51. KOTRLÝ, S.; SUCHA, L. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Ltd, John Wiley & Sons, 605 Third Edition, New York, USA, 1985.

 52. TÚLIO, P.C.; CARLOS, I.A. *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009), pp. 283-291.

 53. FLIS-KABULSKA, I.; ZAKROCZYMSKY, T.; FLIS, J. *Electrochim. Acta* **52** (2007), pp. 2966–2977.

 54. ZAKROCZYMSKY, T.; KLESHNYA, V.; FLIS, J. *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998), pp. 1142-1148.

 55. SIQUEIRA, J.L.P.; CARLOS, I.A. *J. Power Sources* **166** (2007) pp. 519–525.