

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

*Contribuição ao estudo da influência  
do cianeto em soluções alcalinas para  
eletrodeposição de zinco*

*por*

*JANE ZOPPAS*

*Bacharel em Química*

*- Porto Alegre -*

*- 1 9 8 2 -*

*Contribuição ao estudo da influência  
do cianeto em soluções alcalinas para  
eletrodeposição de zinco*

*Dissertação*

*Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM  
como parte dos requisitos para obtenção do título de*

*MESTRE EM ENGENHARIA METALÚRGICA*

*por*

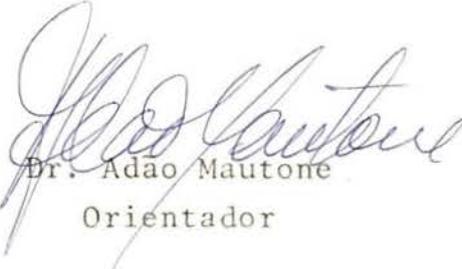
*JANE ZOPPAS*

*Bacharel em Química*

*- Porto Alegre -*

*- 1 9 8 2 -*

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação

  
Dr. Adão Mautone  
Orientador

Banca Examinadora:

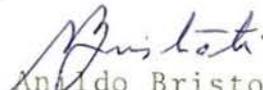
Dra. Ione Maluf Baibich

Dra. Iduvirges Lourdes Müller

Dr. Adão Mautone

Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM

Coordenador:

  
Anído Bristoti  
Doutor em Engenharia

## AGRADECIMENTOS

- Às colegas Maria Dolores F. Trevisan e Virgínia C. Kieling pelo constante estímulo, amizade e companherismo demonstrados.
- Ao Prof. Adão Mautone, orientador, que através do Laboratório de Corrosão e Proteção de Metais (LACOR) tornou possível a execução deste trabalho.
- À Prof.<sup>a</sup> Yeda Pinheiro Dick cuja colaboração foi decisiva para a conclusão deste trabalho.
- À Prof.<sup>a</sup> Iduvirges Lourdes Müller, bem como ao Prof. Anildo Bristoti, pelo constante incentivo e sugestões apresentadas.
- À equipe de bolsistas do LACOR, em especial às pessoas de Régis J.A. Serrat, Denise M. Friedrich, André M.G. Mautone, Paulo R. Tomazelli, João B. Beck Pinto, Paulo C. Fernandes, pelo auxílio prestado durante a realização deste trabalho.
- Aos funcionários do LACOR nas pessoas de Ivone A. Dadalt, Claudio Silva, Ronaldo S. da Rosa, Carlos E. Lima e Marino A. Benites pelo constante auxílio na execução deste trabalho.
- Aos colegas do PPGEMM e a todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram para a realização dos objetivos propostos.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

À minha família,  
pelo carinho, apoio  
e estímulos recebidos.

## RESUMO

A eletrodeposição de zinco em soluções alcalinas a base de cianeto e na ausência do mesmo foi estudada através de medidas potenciométricas e de curvas de polarização catódica sob condições galvanostáticas.

O equilíbrio entre as formas complexas zincato e zinco-cianeto foi determinado através da relação molar  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , que exerce influência no mecanismo de deposição do zinco.

O papel do cianeto foi considerado crítico, atuando como um aditivo, inicialmente, ou como um inibidor do processo de deposição do zinco, se sua concentração for excessiva em relação a de hidroxila.

Foi confirmada a hipótese de que a deposição do zinco se dá através da espécie zinco-hidroxila, embora a espécie zinco-cianeto esteja presente.

Determinações de eficiências de corrente catódica foram feitas buscando a comprovação da influência do cianeto no processo.

O estudo das soluções contendo apenas a espécie zinco-hidroxila sugere a formação de outras espécies além da ...  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

Foi encontrada uma concordância entre os resultados obtidos da relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  com aquela usada em processos de deposição de zinco comerciais.

## ABSTRACT

Zinc electrodeposition in alkaline solutions based on cyanide and its absence was studied through potentiometric measurements and cathodic polarization experiments under galvanostatic conditions.

The chemical equilibrium between the complex zincate and zinc-cyanide was determined by the molar relation  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , which influences the mechanism of zinc deposition.

The cyanide role was considered critical: it actuates like an additive at the beginning, or like an inhibitor of the zinc deposition process if its concentration is high when compared to the hydroxide.

The hypothesis that zinc deposition occurred from zinc-hydroxide species was confirmed, although zinc-cyanide can be also present.

Determination of cathodic current efficiency was performed to confirm the cyanide influence in the process.

The study of solutions with zinc-hydroxide species suggests the formation of other species beyond  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

Agreement between the obtained values from the molar relation  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  and those used in commercial zinc deposition processes was found.

## ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS .....	IV
RESUMO .....	VI
ABSTRACT .....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
ÍNDICE DE TABELAS .....	XIV
SIMBOLOGIA .....	XV
INTRODUÇÃO .....	17

### I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO .....	19
1.1.1. Generalidades .....	19
1.1.2. Soluções Ácidas .....	22
1.1.3. Soluções Alcalinas .....	26
1.2. COMPOSTOS COMPLEXOS .....	32
1.2.1. Generalidades .....	32
1.2.2. Estabilidade de compostos complexos ...	36
1.2.3. Complexos zinco-hidroxila .....	44
1.2.4. Complexos zinco-cianeto .....	50
1.3. INFLUÊNCIA DE COMPOSTOS COMPLEXOS NA ELETRODE- POSIÇÃO .....	55
1.3.1. Generalidades .....	55
1.3.2. Deposição de zinco a partir do complexo zinco-hidroxila (zincato) .....	59
1.3.3. Deposição de zinco a partir do complexo zinco-cianeto .....	66

### II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS UTILIZADOS .....	71
2.1.1. Preparação dos corpos de prova .....	71
2.1.2. Soluções eletrolíticas .....	72
2.1.3. Equipamentos .....	74

2.2. MÉTODOS EMPREGADOS	
2.2.1. Ensaio potenciométricos .....	76
2.2.2. Ensaio potenciométricos com aplicação de densidade de corrente catódica constante .....	77
2.2.3. Determinação de Eficiência de corrente catódica .....	77
2.2.4. Curvas de Polarização Catódica .....	78

### III - RESULTADOS

3.1. ENSAIOS POTENCIOMÉTRICOS	
3.1.1. Ensaio em soluções de zincato .....	81
3.1.2. Ensaio em solução contendo o complexo zinco-cianeto .....	86
3.1.3. Ensaio em soluções contendo os complexos zincato e zinco-cianeto .....	88
3.2. ENSAIOS POTENCIOMÉTRICOS COM APLICAÇÃO DE CORRENTE CATÓDICA CONSTANTE .....	92
3.3. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE CATÓDICA .....	96
3.4. CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA .....	101
3.4.1. Ensaio em soluções contendo zincato ..	101
3.4.2. Ensaio em soluções contendo zincato e zinco-cianeto .....	105
3.4.3. Curvas de Polarização Parciais .....	107

### IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. ENSAIOS EM SOLUÇÕES CONTENDO ZINCATO .....	112
4.1.1. Ensaio Potenciométricos .....	112
4.1.2. Curvas de Polarização .....	117
4.2. ENSAIOS EM SOLUÇÕES CONTENDO O COMPLEXO ZINCO-CIANETO .....	119
4.3. ENSAIOS EM SOLUÇÕES CONTENDO AS ESPÉCIES ZINCATO E ZINCO-CIANETO .....	120
4.3.1. Ensaio Potenciométricos .....	120

4.3.2. <i>Determinação de Eficiência de Corrente           Catódica</i> .....	125
4.3.3. <i>Curvas de Polarização Catódica</i> .....	126
4.4. <i>CONSIDERAÇÕES FINAIS</i> .....	128
V - CONCLUSÕES .....	131
VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	133
BIBLIOGRAFIA .....	134

## ÍNDICE DAS FIGURAS

Fig. 1	- Distribuição dos íons $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$ em soluções alcalinas .....	46
Fig. 2	- Dissolução de ZnO em NaOH .....	47
Fig. 3	- Distribuição dos complexos zinco-hidroxila em função do pH .....	47
Fig. 4	- Domínio da estabilidade do hidróxido de zinco a diferentes níveis de pCN .....	53
Fig. 5	- Solubilidade do óxido de zinco em função da concentração de cianeto .....	54
Fig. 6	- Distorção do ânion pelo campo eletrostático na vizinhança do cátodo .....	56
Fig. 7	- Influência da concentração do íon zincato na eletrocristalização do zinco .....	60
Fig. 8	- Efeito da concentração de Zn e NaOH sobre a eficiência catódica em soluções de zincato .....	62
Fig. 9	- Efeito da concentração de cianeto de sódio sobre a eficiência catódica de soluções de zinco baixo-cianeto .....	68
Fig. 10	- Efeito da razão Zn:NaCN sobre a eficiência catódica de soluções de zinco convencionais .....	69
Fig. 11	- Conjunto de aparelhos utilizados nos diferentes ensaios .....	75
Fig. 12	- Variação do potencial do eletrodo de zinco com a concentração do íon zincato, em solução de NaOH 2,00 M .....	82
Fig. 13	- Variação do potencial do eletrodo de zinco com a concentração do íon zincato, em solução de NaOH 7,01 M .....	83
Fig. 14	- Potencial do eletrodo de zinco em função das atividades dos íons hidroxila e zincato, tendo como eletrólito suporte NaOH 2,00 M .....	84

Fig. 15 - Potencial do eletrodo de zinco em função das atividades dos íons hidroxila e zincato, tendo como eletrólito suporte NaOH 7,01 M .....	85
Fig. 16 - Variação do potencial com a concentração do íon complexo zinco-cianeto, em solução de NaCN 1,45 M .....	87
Fig. 17 - Variação do potencial com relação molar $CN^-/OH^-$ em solução de zinco 0,25 M .....	89
Fig. 18 - Variação do potencial com relação molar $CN^-/OH^-$ a diversas concentrações de zinco .....	90
Fig. 19 - Determinação do ponto de equilíbrio através da derivada do potencial em relação a $C_{CN^-}/C_{OH^-}$ ..	91
Fig. 20 - Variação do potencial com a concentração do íon zincato, em solução de NaOH 2,00 M, com aplicação de corrente catódica constante .....	93
Fig. 21 - Variação do potencial com a concentração do íon zincato, em solução de NaOH 7,01 M, com aplicação de corrente catódica constante.....	94
Fig. 22 - Variação do potencial com relação molar $CN^-/OH^-$ em solução de zinco 0,25 M, com aplicação de corrente catódica constante .....	95
Fig. 23 - Influência da relação molar $CN^-/OH^-$ sobre a eficiência de corrente catódica .....	99
Fig. 24 - Influência da densidade de corrente catódica sobre a eficiência de corrente catódica .....	100
Fig. 25 - Curvas de polarização catódica galvanostáticas de soluções de hidróxido de sódio 2,00 M contendo diferentes concentrações de zincato .....	103
Fig. 26 - Curvas de polarização catódica galvanostáticas de soluções de hidróxido de sódio 7,01 M contendo diferentes concentrações de zincato .....	104
Fig. 27 - Curvas de polarização catódica galvanostáticas de soluções de zinco 0,25 M a diferentes relações molares $CN^-/OH^-$ .....	106

<i>Fig. 28 - Curvas de polarização parciais para a deposição de zinco e evolução de hidrogênio da solução de zinco 0,25 M com a relação molar <math>CN^-/OH^-</math> igual a 0,10 .....</i>	108
<i>Fig. 29 - Curvas de polarização parciais para a deposição de zinco e evolução de hidrogênio da solução de zinco 0,25 M com a relação molar <math>CN^-/OH^-</math> igual a 0,34 .....</i>	109
<i>Fig. 30 - Curvas de polarização parciais para a deposição de zinco e evolução de hidrogênio da solução de zinco 0,25 M com a relação molar <math>CN^-/OH^-</math> igual a 0,65 .....</i>	110
<i>Fig. 31 - Curvas de polarização parciais para a deposição de zinco e evolução de hidrogênio da solução de zinco 0,25 M com a relação molar <math>CN^-/OH^-</math> igual a 1,10 .....</i>	111

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	- Soluções de Sulfato de Zinco .....	23
Tabela 2	- Formulação otimizada .....	24
Tabela 3	- Soluções de cloreto de zinco .....	24
Tabela 4	- Distribuição estimada de eletrólitos de zinco nos Estados Unidos .....	26
Tabela 5	- Banhos de zinco à base de cianeto .....	28
Tabela 6	- Banhos de zincato .....	31
Tabela 7	- Constantes de formação das espécies zinco-hidroxila .....	44
Tabela 8	- Constantes de Formação Sucessiva ( $K_n$ ) e Cumulativa ( $\beta_n$ ) das espécies zinco-cianeto .....	51
Tabela 9	- Composição das soluções .....	73
Tabela 10	- Resultados obtidos de Eficiência de Corrente Catódica .....	97
Tabela 11	- Relação $C_{CN^-}/C_{OH^-}$ em banhos de eletrodeposição de zinco comerciais .....	122

## SIMBOLOGIA

A	Coeficiente de Debye-Hückel
a	Atividade
$a_{\pm}$	Atividade iônica média
$\alpha$	Coeficiente das reações paralelas
B	Constante
$\beta$	Constante de estabilidade cumulativa
C	Concentração em mols $\ell^{-1}$
$\gamma_{\pm}$	Coeficiente de atividade iônica média
E	Potencial
$E^{\circ}$	Potencial padrão
$E_c$	Potencial de circuito aberto (ou de repouso)
$E_{fc}$	Eficiência de corrente catódica
$ecs$	Eletrodo de calomelano saturado
F	Constante de Faraday
$\Delta G^{\circ}$	Variação de energia livre padrão
$\Delta H^{\circ}$	Variação de entalpia padrão
I	Força iônica
$I_c$	Corrente aplicada
$i_c$	Densidade de corrente catódica
K	Constante de estabilidade sucessiva
$K'$	Constante de estabilidade condicional
L	Ligante
$M^{+y}$	Cátion do metal M
$\bar{M}$	Massa atômica

$m_T$	Massa teórica depositada
$m_o$	Massa depositada
NC	Número de coordenação
$\nu$	Número de móis
R	Constante dos gases
$\Delta S^o$	Variação de entropia padrão
T	Temperatura absoluta
t	Tempo
z	Número de oxidação
$z_+$	Carga do cátion
$z_-$	Carga do ânion

## INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de zinco é um processo amplamente utilizado na indústria metalúrgica no que diz respeito à proteção e decoração de peças de aço comum. Um revestimento de zinco sobre uma peça de aço exposta a meios agressivos corroe preferencialmente, protegendo catodicamente o metal base.

Dos diversos tipos de soluções empregadas na eletrodeposição de zinco, as mais usadas são as que utilizam eletrólitos alcalinos e, dentre estas, as que contêm cianeto.

Entretanto, o problema causado pela poluição dessas soluções e as medidas anti-poluição adotadas tem aumentado o interesse em encontrar alternativas para a substituição do cianeto. Para isso, é preciso que se conheça exatamente o mecanismo com que se processa a deposição do zinco a partir dessas soluções.

Pesquisas tem sido feitas no sentido de elucidar a influência do cianeto na eletrodeposição do zinco. Há uma concordância geral na afirmação de que a deposição ocorre a partir da forma zinco-hidroxila, mesmo estando presente a forma complexa zinco-cianeto e sendo esta a mais estável.

O presente trabalho tem a finalidade de dar uma contribuição a esse estudo dando maior ênfase ao equilíbrio



cuja constante de equilíbrio deve exercer alguma influência no mecanismo de deposição do zinco.

São, portanto, analisadas soluções contendo as duas espécies concomitantemente e cada uma em separado, procurando-se fazer analogias entre elas.

# I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO

### 1.1.1. Generalidades

Com tantas descobertas recentes sobre a natureza e desenvolvimento dos eletrólitos de zinco é surpreendente ter-se o conhecimento de que este metal tem sido depositado há aproximadamente 150 anos. Já em 1829, Dr. John W. Revere apresentou no Liceu de História Natural de Nova Iorque amostras de pequenas chapas de aço zincado ligadas a pedaços de madeira, que ficaram submersas em água do mar por um período de dois anos, mostrando a excelente proteção que o zinco ofereceu ao aço. As referências de Revere ao processo empregado na aplicação do zinco dão a entender que houve eletrodeposição<sup>1</sup>.

As primeiras patentes sobre eletrodeposição de zinco aparecem em 1852, na Inglaterra, sendo que a primeira solução de complexo zincato-cianeto foi patenteada três anos mais tarde, porém só adquiriu importância industrial em 1916. Diversos processos foram desenvolvidos durante vários anos, tais como o processo Meaker, o Taiton e o Herman, todos com eletrólito ácido de sulfato de zinco, tanto na América como na Alemanha<sup>2</sup>.

A eletrodeposição de zinco industrial como revestimento decorativo tomou impulso quando, no período de 1937 a 1945, um grupo de pesquisadores na Du Pont Corporation de Nova Iorque - Wernlund, Wetsbrook, Hull, e outros<sup>1</sup> - desenvolveram um processo de zinco brilhante empregando soluções de cianeto e uma combinação de aditivos metálicos tais como molibdênio e mercúrio e aditivos orgânicos tais como piperonal e heterocíclicos. Na primeira década após a 2.<sup>a</sup> Guerra Mundial este processo e outros, então desenvolvidos, expandiram-se de tal maneira que,

modernamente, a eletrodeposição de zinco é um dos processos industriais mais importantes de proteção e decoração de peças de aço comum não polido.

Revestimentos de zinco são empregados industrialmente na proteção de ferros fundidos e aços comuns expostos aos meios usuais: atmosferas, águas e solos.

Inicialmente, o aspecto decorativo do zinco era secundário; atualmente, a aplicação de tratamentos posteriores, como cromatização e/ou lacas transparentes, realçou o seu aspecto decorativo e melhorou a sua resistência à corrosão. Em muitos meios, os revestimentos de zinco apresentam uma relação linear com o tempo; entretanto, a velocidade de corrosão varia com o meio a que estão expostos. Assim, em atmosferas rurais forma-se, geralmente, um filme protetor de carbonato de zinco de maneira que a velocidade de corrosão é pequena, da ordem de 0,7 micra/ano. Em atmosferas industriais, devido à presença de gases de enxofre, a velocidade é bem mais alta (5,1 micra/ano). Em atmosferas tropicais - temperaturas acima de 30°C e umidades relativas maiores que 70% - a velocidade de corrosão é intermediária às apresentadas, formando-se produtos de corrosão brancos e volumosos. Para estas condições, tratamentos de cromatização e de lacas transparentes são especialmente indicados:

Por possuir um potencial bastante ativo<sup>3</sup>, ( $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$  V) um revestimento de zinco sobre uma peça de aço, por exemplo, corrói preferencialmente, protegendo catodicamente o metal base<sup>4</sup>.

Os vários processos de eletrodeposição de zinco e suas aplicações que vem se desenvolvendo há meio século são caracterizados pelas composições das soluções empregadas, também chamadas de "banhos". De uma maneira geral, há dois tipos de banhos de zinco: os que utilizam eletrólitos ácidos e aqueles que usam eletrólitos alcalinos. A escolha do tipo usado baseia-se numa série de fatores como, por exemplo, a alta taxa de deposição e o baixo custo de operação dos banhos ácidos que são con-

trabalhados pelo poder de penetração superior dos banhos al  
calinos. Por isso, os banhos ácidos são utilizados amplamente  
para revestimento de fios e tiras enquanto que os alcalinos po  
dem ser usados em objetos de forma irregular.

### 1.1.2. Soluções Ácidas

Até 1964, 99% dos eletrodepósitos de zinco decorativo eram obtidos de soluções alcalinas contendo cianeto; as soluções ácidas eram reservadas para eletrodeposição em produtos siderúrgicos, como arames, tubos, fios, etc., e na obtenção de zinco eletrolítico. Isso era devido a seu baixo poder de penetração e à dificuldade de obter eletrodepósitos brilhantes. Pesquisas foram feitas para eliminar este problema, e modernamente já existem soluções ácidas capazes de fornecer depósitos brilhantes e de espessura uniforme.

Das soluções ácidas, a de sulfato é ainda a mais usada para produtos siderúrgicos, embora soluções de cloreto e mistas de cloreto-sulfato têm sido empregadas. Soluções de fluorborato têm recebido alguma atenção e outras como as de sulfamato, acetato e sílico-fluoreto de zinco são ocasionalmente utilizadas<sup>1,5</sup>.

Variações típicas na composição de soluções de sulfato de zinco são mostradas na Tabela 1. Embora o sulfato de zinco seja um condutor razoavelmente bom, cloretos de sódio, amônio, zinco ou alumínio são adicionados ao banho para melhorar um pouco a condutividade<sup>6</sup>. Acetatos, sais de alumínio e ácido bórico tem sido usados como tampão, regulando o pH do banho. Os agentes de adição mais comuns são: dextrina, licorice, glucose, e gelatina; outros como glicerina, fenóis, tiouréia, bisulfito de sódio e produtos de condensação orgânica têm sido usados.

Tabela 1 - Soluções de Sulfato de Zinco

COMPOSIÇÃO (g/l)	Ref.6	Ref.1	Ref.5
Sulfato de zinco	240	350-600	300
Sulfato de amônio	-	-	20
Sulfato de alumínio	30	10	-
Cloreto de amônio	15	30	-
Ácido bórico	-	30	23
Aditivos	1	1-5	Sim
<u>Condições operacionais:</u>			
pH	3,5-4,5	1,5-4,0	4,0
Temperatura (°C)	24-30	25-60	21-36
Densidade de corrente catódica (A/dm <sup>2</sup> )	1-3	Até 60	3-32

As soluções de sulfato possuem uma resistividade específica entre 18-23 ohm-cm. a 25°C, e a polarização catódica (sem aditivos para brilho) em geral é baixa, menor que 100mV<sup>6</sup>.

A Tabela 2 mostra uma formulação desenvolvida por Saubestre e colaboradores<sup>6</sup> que, segundo ele, oferece um bom poder de penetração e uniformidade de espessura assim como boa aparência decorativa.

As soluções de cloreto de zinco são caracterizadas por apresentarem alta condutividade e alta permissibilidade de densidade de corrente catódica, com velocidade de deposição elevada. Uma das desvantagens dessas soluções é a alta corrosividade, requerendo tanques e equipamentos com proteção especial para a eletrodeposição.

Tabela 2 - Formulação Otimizada<sup>6</sup>

COMPOSIÇÃO (g/l)	Ref.6
Sulfato de Zinco	180
Cloreto de Zinco	14
Ácido Bórico	12
<u>Condições operacionais:</u>	
pH	2,5-4,5
Temperatura (°C)	25-40
Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )	0,5-7,5

Tabela 3 - Soluções de Cloreto de Zinco

COMPOSIÇÃO (g/l)	Ref.7	Ref. 5
Cloreto de Zinco	71 - 105	7,5 - 75
Cloreto de Potássio	225 - 205	-
Cloreto de Amônio	-	100 - 250
Ácido Bórico	34 - 20	-
Abrilhantador (ml/l)	2,5	Sim
Nivelador (ml/l)	30 - 40	-
<u>Condições operacionais:</u>		
pH	5,5	5,5
Temperatura (°C)	1 - 4	1 - 6,5
Dens. corrente catódica (A/dm <sup>2</sup> )	26	18 - 30

A Tabela 3 mostra algumas composições típicas de soluções de Cloreto de Zinco.

Devido à presença de grandes concentrações do íon amônio, começaram a surgir problemas nos tratamentos das águas re

siduais devido a seu poder complexante (forma complexos solúveis) e por ser tóxico aos peixes por reduzir o oxigênio disponível<sup>1</sup>. Assim, pesquisas começaram a ser feitas no sentido de reduzir o teor de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para 8-10 g/l ou substituí-lo por sais de sódio ou potássio (os de potássio são preferidos por serem mais condutores que os de sódio).

Uma formulação recente de banho de zinco decorativo, mostrada na Tabela 3, é fornecida pela Tecnorevest<sup>7</sup>. Trata-se de um processo de zinco ácido cujo depósito possui brilho superior ao de banhos alcalinos, com aparência de cromado, e com ótimo nivelamento. Ele opera com 95% de eficiência catódica, em meio levemente ácido (pH 5,5) e sem a presença de íons amônio.

Na escolha do tipo de solução ácida para eletrodeposição de zinco, muitos fatores devem ser considerados. Se a densidade de corrente catódica requerida é baixa, o banho de sulfato convencional é preferível. Na deposição rápida em lâminas de aço, fios e tiras, a escolha pode ficar entre um eletrólito de baixa condutividade, tal como o sulfato, que possui boas características operacionais e é relativamente não corrosivo, e uma solução de alta condutividade, mas corrosiva, como a de cloreto.

### Quimismo

Em soluções ácidas, em presença de ânion sulfato que possui baixa capacidade de coordenação, o íon zinco existe sob a forma de aquo-cátion  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ <sup>8</sup>. Em presença de cloretos, pode formar complexos aniônicos tipo  $[\text{ZnCl}_3]^-$  e  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , pouco estáveis<sup>8</sup>. Portanto, o potencial do zinco nessas soluções é próximo de seu valor padrão ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ )<sup>3</sup>.

Nas soluções contendo o íon  $\text{NH}_4^+$ , porém, forma-se o complexo  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  baixando o potencial para  $E^0 = -1,04 \text{ V}$ .

Desta forma, nas soluções de sulfato o zinco eletrodeposita com eficiência catódica mais elevada que nas soluções de cloreto<sup>5</sup>, devido a seu baixo sobrepotencial.

### 1.1.3. Soluções Alcalinas

A solução alcalina para eletrodeposição de zinco amplamente utilizada é a solução de zincato-cianeto complexo.

Porém, imposições de medidas anti-poluição tem sido a principal razão para o crescente interesse em encontrar alternativas para os banhos de zinco à base de cianeto. Tem sido propostas formulações baseadas em pirofosfato, polifosfato, sulfato, complexo cloreto de amônio, aminas, gluconato e zincato de sódio<sup>1,9-12</sup>. Entretanto, muitas dessas soluções tem inconvenientes de requerer variações nos equipamentos, anodos ou processos de pré-tratamento diferentes dos banhos convencionais. Soluções alcalinas baseadas em zincato de sódio contendo pequenas quantidades de cianeto, ou mesmo sem cianeto, tem a vantagem de empregar equipamentos e condições de operação similares aos banhos de cianeto convencionais.

Um estudo estimativo dos tipos de soluções empregadas nos Estados Unidos, em 1975, para a eletrodeposição de zinco é apresentado na Tabela 4<sup>5</sup>.

Tabela 4 - Distribuição estimada de eletrólitos de zinco nos Estados Unidos<sup>5</sup>

TIPO DE SOLUÇÃO	CONC. DE NaCN (g/l)	%
Alto cianeto (convencional)	acima de 45	36
Médio Cianeto	15 - 45	25
Baixo Cianeto	3 - 11	15
Micro Cianeto	0,75 - 1,0	8
Zincato	0	7
Ácido	0	9

O uso extensivo das soluções alcalinas contendo cianeto na eletrodeposição decorativa do Zinco deve-se a quatro fatores principais:

- 1 - Soluções não corrosivas ao aço comum.
- 2 - Facilidade de operação e controle.
- 3 - Eletrodeposição rápida com boa uniformidade de espessura e boa penetração.
- 4 - Eletrólitos e aditivos para brilho de baixo custo.

Desde 1917, quando Proctor reconheceu o valor tecnológico dessas soluções e elaborou formulações, até 1941, diversos pesquisadores como Blum, Liscomb, e Carson<sup>5</sup>, Hull e Wernlund<sup>13</sup> dedicaram-se a estudar o seu quimismo e elaborar recomendações sobre sua composição e condições operacionais, estudando também o índice de uniformidade de espessura e eficiência catódica. A partir de 1941 as pesquisas foram dedicadas a reduzir a concentração de zinco e cianeto nas soluções para amenizar os problemas de poluição hídrica e a descoberta de novos aditivos para brilho.

As soluções de zincato-cianeto complexo são classificadas em três tipos, de acordo com a quantidade de cianeto que contém. A Tabela 5 mostra os três tipos juntamente com as composições e condições operacionais usuais.

Essas soluções possuem dois tipos de complexos de zinco - o zincato  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  e o complexo zinco-cianeto\*, ....  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , que serão discutidos detalhadamente mais adiante e, embora o zinco possa ser depositado de soluções contendo cada um dos complexos independentemente, tem sido verificado que, para aplicações práticas, nenhum deles é tão satisfatório quanto uma mistura dos dois. Estudos têm sido feitos evidenciando a forma de zincato como predominante nos banhos comerciais<sup>14</sup>.

\* Esta é a nomenclatura usual dos dois complexos de zinco, sendo a oficial: tetrahidroxi zincato II e tetraciano zincato II, respectivamente.

Tabela 5 - Banhos de Zinco à base de Cianeto<sup>5</sup>

COMPOSIÇÃO (g/l)	ALTO CIANETO	MÉDIO CIANETO	BAIXO CIANETO
Zinco metálico	30 - 40	15 - 20	6 - 11
Cianeto de sódio	75 - 105	35 - 50	9 - 17
Hidróxido de sódio	66 - 90	66 - 90	60 - 80
Razão NaCN/Zn	2,0-2,8	2,0-3,0	1,2-2,0
<u>Condições operacionais:</u>			
Temperatura (°C)	24 - 36	24 - 36	24 - 36
Dens. corrente catódica (A/dm <sup>2</sup> )	1 - 10	1 - 10	1 - 10

Considerando que o zinco deve estar em equilíbrio si multaneamente com ambos os complexantes, cianeto e hidroxila, é evidente que as relações entre os componentes do banho é muito complexa e que interações entre eles é de grande importância. Para o controle do banho, métodos analíticos convencionais, co mo volumetria, tem sido satisfatórios. Assim, as concentrações de zinco, cianeto e hidróxido totais são determinadas, respec tivamente, por soluções padrões de EDTA, AgNO<sub>3</sub> e HCl<sup>15</sup>.

As soluções de alto cianeto ainda são usadas, embora a concentração de cianeto seja elevada, devido à excelente qua lidade dos eletrodepósitos, à simplicidade de operação e à fa cilidade de controle. Somente 30 anos após as soluções de alto cianeto terem largo emprego industrial é que foi verificado que, reduzindo as concentrações de zinco e cianeto de sódio pela me tade (mantendo a mesma razão NaCN/Zn), a solução resultante o perava em condições semelhantes às convencionais, empregava os mesmos abrillantadores, necessitando apenas de análises quími cas mais frequentes e controle operacional um pouco mais cuida doso. Verificou-se, também, que essas soluções, ditas de médio

cianeto, apresentavam eficiência catódica levemente superior e sua penetração - deposição em região de baixa densidade de corrente - era um pouco melhor.

As soluções de baixo cianeto apresentam algumas desvantagens, como controle analítico mais cuidadoso, solução mais sensível a variações de temperaturas, baixa tolerância a impurezas metálicas e faixa de densidade de corrente catódica reduzida.

As soluções alcalinas sem cianeto contendo apenas zinco, sem aditivos, eletrodepositam zinco pulverulento, sem adesão e de coloração negro escuro, na faixa de densidades de correntes comumente empregada na indústria. Embora pesquisadores tenham informado que soluções de zinco possuem boa eficiência de corrente e boa uniformidade de espessura, a qualidade dos depósitos é considerada inadequada para fins decorativos<sup>9</sup>.

Através do desenvolvimento de aditivos patenteados tem sido possível superar os problemas originários do banho de zinco. Esses aditivos, usados em baixas concentrações, refinam e abrilhantam o depósito para torná-lo similar, em extensão e aparência, àqueles obtidos em operações convencionais. Um trabalho publicado por Hajdu e Zehnder<sup>9</sup> mostra que aditivos orgânicos tem influência significativa sobre a eficiência catódica, diminuindo a eficiência a baixas densidades de corrente e aumentando a mesma a altas densidades.

Estudos têm se centralizado em encontrar soluções para 3 problemas:<sup>1</sup>

- 1 - Complexantes ou quelantes específicos para o zinco que possam substituir o NaCN sem serem tóxicos e sejam capazes de degradação durante o tratamento de efluentes.
- 2 - Aditivos para brilho que possuam estabilidade até 55°C, já que os atuais agem mal quando se eleva a temperatura.

- 3 - Aditivos que permitam a obtenção de eletrodepósitos nivelados nas soluções de zincato brilhante. Esta propriedade é bastante deficiente.

Na procura de substitutos para o NaCN, outros agentes complexantes e quelantes como o EDTA, trietanolamina e gluconato<sup>11</sup>, usados em quantidades de até 30 g/l junto com abrilhantes convencionais, como aldeídos aromáticos, gelatina, etc., tem sido testados com sucesso no que tange a eletrodepósitos brilhantes<sup>1, 16</sup>.

Estas soluções, entretanto, apresentam alguns problemas:

- 1 - Inicialmente funcionam bem, porém quando o ferro complexado pelo sistema alcança concentrações de 100 a 150 ppm, uma liga ferro-zinco de coloração azul a cinza-escuro é eletrodepositada, tornando o depósito inaceitável<sup>1</sup>.
- Em instalações que eletrodepositam diversos metais, a presença de grandes quantidades de complexantes ou quelantes nos efluentes dificulta a precipitação dos íons metálicos que devem ser eliminados, como Cu e Ni. Isso fica sendo, então, não uma solução, mas uma troca de problema<sup>16</sup>.

A Tabela 6 apresenta a composição típica e condições operacionais de uma solução comercial de zincato.

Tabela 6 - Banho de Zincato<sup>5</sup>

COMPOSIÇÃO (g/l)	
Zinco metálico	6 - 19
Hidróxido de sódio	75 - 150
Aditivos	Sim
<u>Condições operacionais:</u>	
Temperatura (°C)	24 - 42
Dens. corrente catódica (A/dm <sup>2</sup> )	1 - 10

A influência dos constituintes dos banhos de zinco na aparência dos eletrodepósitos tem sido estudada por diversos pesquisadores<sup>9, 17, 18</sup>, bem como o efeito de impurezas metálicas ou orgânicas<sup>19</sup>.

Estas últimas exercem influências muito sensíveis na qualidade dos depósitos; tanto que modernas técnicas eletroanalíticas tem sido desenvolvidas para detecção das mesmas<sup>20</sup>.

## 1.2. COMPOSTOS COMPLEXOS

### 1.2.1. Generalidades

De acordo com a teoria de Sidgwick e Lowry<sup>21</sup>, uma ligação coordenada consiste na união de um átomo, molécula ou íon capaz de aceitar um par de elétrons de outro átomo, molécula ou íon apto a doar esse par de elétrons. O resultado é um par de elétrons compartilhados entre dois átomos, moléculas ou íons. Nos compostos de coordenação, um íon metálico é o receptor do par de elétrons e normalmente está apto a aceitar mais do que um par. O átomo doador, geralmente não metálico, é muitas vezes parte de uma molécula capaz de existir independentemente. Estes são chamados de ligantes e podem ser neutros ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ), negativamente carregados ( $CN^-$ ,  $Cl^-$ ) ou, ocasionalmente, positivos ( $N_2H_5^+$ )<sup>21</sup>. O complexo resultante pode ser de carga positiva, negativa ou uma molécula neutra, dependendo do balanço de cargas (soma algébrica) entre o íon metálico e os ligantes.

O número de pares de elétrons usados na ligação é chamado número de coordenação (NC). Uma definição prática do número de coordenação pode ser dita como o número de grupos capazes de se acomodarem ao redor de um íon metálico; é uma característica do metal a sua capacidade de acomodar pares de elétrons em termos de número e distribuição espacial de seus orbitais de ligação disponíveis. Frequentemente coincide com o número de elétrons que dão ao metal a configuração eletrônica do gas inerte mais pesado que lhe está próximo, porém depende do tamanho do íon, e dos ligantes presentes.

Os compostos complexos podem ser relacionados com o conceito de Lewis de ácidos e bases, o qual se fundamenta na ligação covalente coordenada ou semipolar<sup>22</sup>. Para ele, uma base é um doador de um par de elétrons e um ácido é um receptor de um par de elétrons. Então, um cátion metálico sendo deficiente de um par de elétrons pode ser considerado um ácido capaz

de reagir com grupos de caráter básico, os ligantes, de acordo com seu número de coordenação.

Quanto à natureza das ligações nos complexos, estas podem ser covalentes, envolvendo a sobreposição de orbitais do ligante e do íon metálico, mas às vezes a coordenação implica em interação extensamente iônica<sup>15</sup>.

Entre os fatores principais que influem na formação de complexos destacam-se<sup>23</sup>:

- 1 - "Acidez" do metal: quanto maior a tendência elétron-receptora, mais estável o complexo e maior a tendência a formá-lo;
- 2 - "Basicidade" do ligante (tendência elétron-doadora): tendência de alguns ligantes na formação de complexos.

Exemplos:



- 3 - Fatores relacionados com a configuração espacial do complexo resultante: o íon metálico deve ter orbitais de ligação disponíveis para o par ou pares eletrônicos que aceita. Os orbitais envolvidos afetam não só a força de ligação mas também o arranjo estereoquímico do complexo.

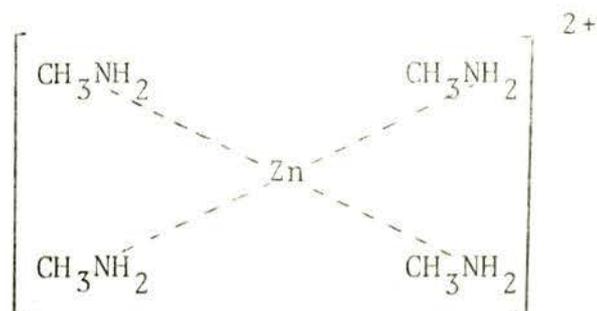
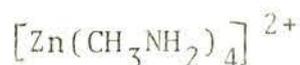
Os distintos tipos de complexos podem ser classificados da seguinte forma:

a) Complexos de coordenação simples:

O ligante compartilha apenas um par de elétrons com o metal. O ligante desse tipo é denominado monodentado.



Exemplo: Complexo zinco-metilamina

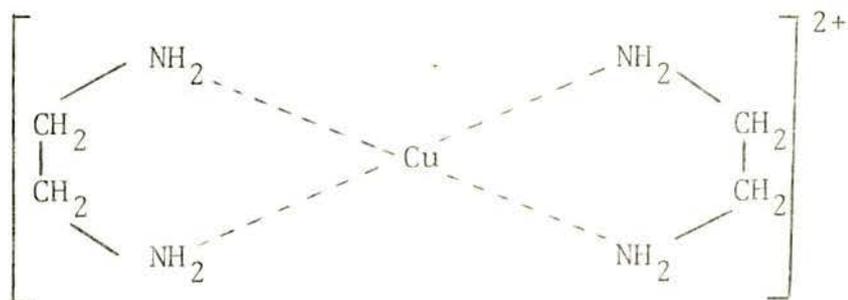
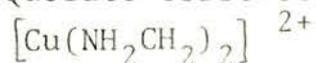


b) Quelatos

O ligante é polidentado, ou seja, contém dois ou mais grupos doadores, que se ligam ao íon metálico com formação de anéis estáveis, resultando uma estrutura cíclica.

Metal  $\longleftrightarrow$  ligante polidentado

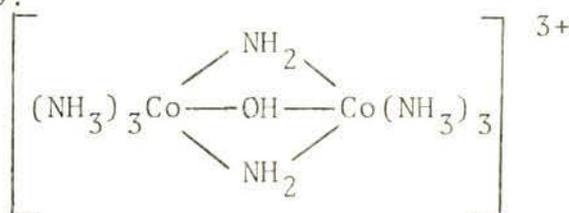
Exemplo: Quelato cobre-etilenodiamina



c) Complexos polinucleares

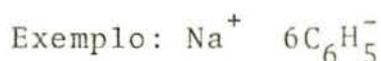
Resultam quando os ligantes são capazes de atuar à maneira de pontes unindo dois ou mais íons centrais.

Exemplo:



d) Complexos de associação iônica

São eletricamente neutros, formados por associação de pares iônicos de carga oposta, onde a atração é de caráter físico (atração coulombiana) e não química.



A teoria de ligação covalente de Sidgwick foi interpretada por Pauling<sup>3</sup> em termos de suscetibilidade magnética e mecânica quântica, a fim de explicar melhor as ligações dos complexos metálicos, principalmente dos metais de transição. Então, surgiu uma nova classificação de compostos complexos, dependendo do tipo de hibridização dos orbitais ligantes. Assim, se a hibridização envolver orbitais d internos de número quântico mais baixo ( $3d^2 4s 4p^3$ ), o complexo é dito interno (ou de penetração); por outro lado, se a hibridização incluir um ou mais orbitais d externos ( $4s 4p^3 4d^2$ ), o complexo é chamado externo (ou normal).

Como exemplos de complexos internos pode-se citar  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$  (o-phen = o-fenantrolina), enquanto que os externos são  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Os complexos internos não apresentam evidência de se dissociarem. As suas ligações são fortes e suas energias livres de estabilização são elevadas. O contrário ocorre com os complexos externos, ou seja, nestes os ligantes são substituídos por meio de reações de dissociação. Estes são geralmente menos estáveis. Este critério de classificação tornou-se discutível a partir da década de 60, com o desenvolvimento das teorias do Campo Cristalino, do Campo Ligante e dos Orbitais Moleculares aplicadas aos Compostos de Coordenação. Com isso, a teoria das ligações de valência de Pauling tornou-se ultrapassada, embora ainda seja utilizada por pesquisadores, especialmente metalurgistas, no auxílio de explicações para determinados fenômenos como, por exemplo, eletrodeposição a partir de compostos complexos.

### 1.2.2. Estabilidade de Compostos Complexos

A estabilidade dos complexos é caracterizada pela constante de estabilidade ou formação, que define a proporção do íon complexo metálico em equilíbrio com o íon metálico livre em solução. Conseqüentemente, quanto maior o valor da constante, maior será a estabilidade do complexo metálico.

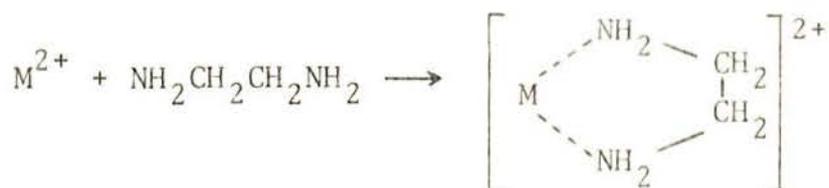
Em solução aquosa, quase todos os íons metálicos se encontram "hidratados", ou seja, na forma de aquocomplexos em que a água é o ligante, tendo lugar a coordenação por doação de um par de elétrons do oxigênio. Por exemplo, o cátion cobre (II) em água está sob a forma de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ . A formação de outros complexos se verifica por deslocamento da água de coordenação por outro ligante e a reação tem lugar por etapas. Por exemplo, se  $\text{M}^{+y}$  representa um cátion com número de coordenação  $n$  e  $\text{L}$  representa um ligante distinto da água,



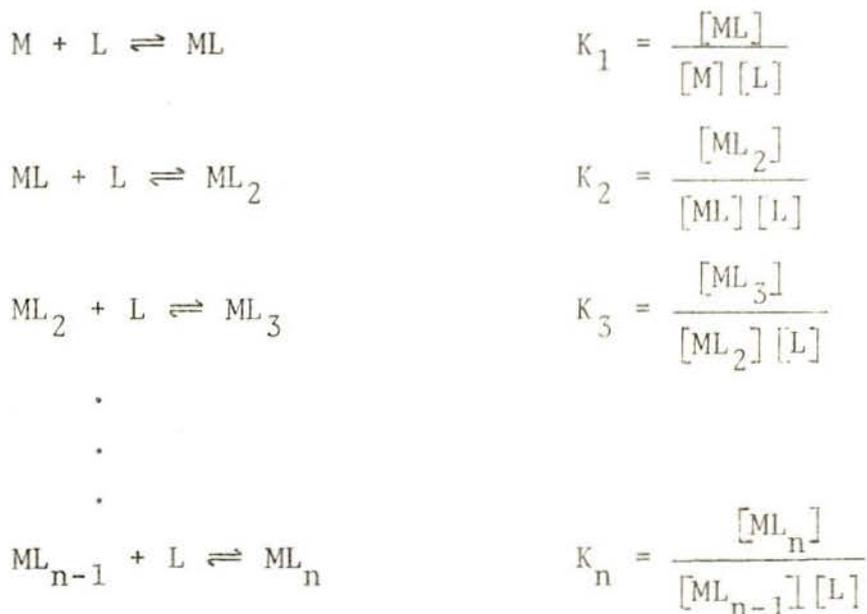
e do mesmo modo tem lugar a formação de complexos com número de coordenação mais alto,  $\text{ML}_n$ . Para simplificar as equações, omite-se normalmente a água dos aquocomplexos. Como  $\text{M}$  pode ser monovalente, divalente, etc., e  $\text{L}$  pode ser neutro ou portador de carga líquida, as cargas iônicas se omitem também no tratamento geral.

Dois conceitos aplicados universalmente ao equilíbrio de coordenação são: "formação sucessiva" e "estabilidade do quelato"<sup>21</sup>. No primeiro se verifica que um íon complexo é formado por adições sucessivas de ligantes e, usualmente, a primeira associação é mais forte que a segunda, esta é mais forte que a terceira, etc. Com relação aos agentes quelantes, experimentos tem mostrado que as estruturas de coordenação simples não são tão estáveis como as estruturas queladas. Então, dos dois equilíbrios abaixo, apenas o segundo deve ser considerado pois o

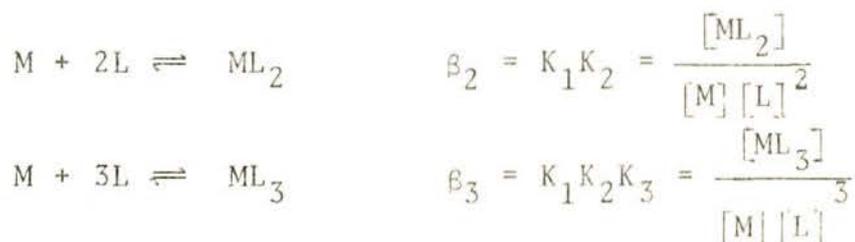
produto da reação é muito mais estável.

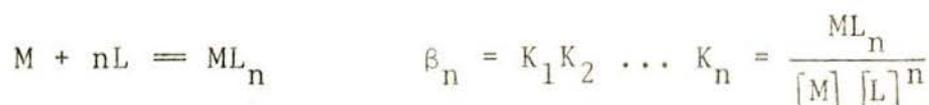


Cada etapa de coordenação tem uma constante de formação ou de estabilidade característica (K); sua recíproca é a constante de dissociação ou de instabilidade do complexo. Assim,



A constante de formação global  $\beta$  de um dado estado de complexação é representada pelo produto dos sucessivos valores de K:





Portanto, há duas formas de se representar a estabilidade de uma reação de complexação: através da constante de estabilidade sucessiva  $K$  ou da constante de estabilidade cumulativa  $\beta$ .

Uma maneira útil de expressar constantes de equilíbrio é em termos da variação de energia livre padrão,  $\Delta G^\circ$ . Esta é a diferença de energia livre entre os produtos e reagentes no estado padrão e está relacionada com a constante de equilíbrio pela expressão:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

onde  $\Delta G^\circ$  é expressa em cal/mol;  $R$  é a constante dos gases (1,987 cal/grau.mol);  $T$  é a temperatura absoluta; e  $K$  é a constante de equilíbrio.  $\Delta G^\circ$  é a medida da tendência da reação se processar na direção escrita e é composta de dois termos: a variação de entalpia padrão  $\Delta H^\circ$  e a variação de entropia padrão  $\Delta S^\circ$ . A relação entre estas quantidades é dada por:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (sob temperatura constante)}$$

Quando  $\Delta G^\circ$  é negativa, a reação tende para a direção escrita; quando positiva, na direção oposta.  $\Delta H^\circ$  tem unidades de cal/mol enquanto que  $\Delta S^\circ$  é expresso em cal/grau.mol.  $\Delta H^\circ$  é a quantidade de calor liberado ou consumido por mol de produto e está relacionada com a energia das ligações metal-ligante comparada a das ligações metal-solvente. Quando é negativa, calor é liberado. A variação de entropia,  $\Delta S^\circ$ , relaciona a "ordem" dos produtos com a dos reagentes. Quando positiva, contribui para uma maior energia livre e os produtos são menos ordenados que os reagentes.

O calor de reação pode ser medido diretamente ou pode ser determinado pela variação da constante de equilíbrio com a temperatura. A expressão abaixo permite o cálculo de  $\Delta H^{\circ}$  dos valores de K a duas temperaturas. (Equação de Van't Hoff)

$$\ln(K_2/K_1) = (\Delta H^{\circ}/R)(T_2 - T_1)/T_2 T_1$$

Valores de  $\Delta G^{\circ}$  e  $\Delta H^{\circ}$ , então, podem ser obtidos experimentalmente, e destes valores pode ser calculado  $\Delta S^{\circ}$ .

Embora o conceito de constante de formação é, a princípio, simples, há muitas dificuldades experimentais envolvidas na obtenção precisa de seus valores. A maior dificuldade parece ser causada pela determinação das espécies presentes e seus coeficientes de atividade ( $\gamma_{\pm}$ ).

Na realidade, a constante de formação é derivada das atividades dos íons e não de suas concentrações. Então, a maneira correta de expressar a constante de formação da reação



$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}$$

Desde que a atividade (a) é determinada como o produto do coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) pela concentração, a constante de equilíbrio torna-se:

$$K_1 = \frac{\gamma_{ML} [ML]}{\gamma_M [M] \gamma_L [L]}$$

Na maioria das situações experimentais as concentrações das espécies podem ser determinadas, mas os coeficientes de atividade não podem. Diversas maneiras de superar esta dificuldade são usadas:<sup>21, 24, 25.</sup>

- 1 - Determinação da constante de equilíbrio a várias concentrações e extrapolação de K a concentração zero. Isto é baseado no fato de que os coeficien-

tes de atividade se aproximam da unidade quando a concentração tende a zero, e então a constante de equilíbrio de concentração é igual a constante de equilíbrio de atividade (constante Termodinâmica de equilíbrio).

- 2 - Cálculo dos coeficientes de atividade usando a equação ampliada de Debye-Hückel<sup>26</sup>.
- 3 - Determinação da constante de equilíbrio em grande excesso (0,1 a 1,0 M) de sal inerte tal como  $\text{NaClO}_4$ . Devido à concentração do sal não se altera nas diversas posições de equilíbrio, os coeficientes de atividade permanecem inalterados. Então, obtêm-se constantes de estabilidade aproximadas, porém estabelecidas a uma força iônica constante, de modo que comparações entre complexos de vários metais ou ligantes podem ser feitas. Infelizmente, entretanto, uma comparação com outro meio iônico não é possível porque os coeficientes de atividade não serão os mesmos.

O outro problema - a determinação das fórmulas das espécies presentes - é muitas vezes mais fácil de ser solucionado. Não se pode determinar uma constante de equilíbrio para uma reação a menos que a estequiometria da mesma seja conhecida. Algumas vezes a inalterabilidade da constante de formação experimental pode ser usada como uma evidência de que um determinado equilíbrio seja o apropriado. Na maioria dos casos, entretanto, evidências de outros métodos experimentais devem ser usados para estabelecer quais dos equilíbrios possíveis são importantes.

Os métodos para determinação das constantes de estabilidade de compostos complexos são vários e dependem do tipo de reação de complexação. Dentre os mais comuns citam-se: método de solubilidade, da espectrofotometria, da força eletromotriz, da troca iônica, da condutividade, calorimetria e polarografia. Todos estes e alguns mais específicos podem ser encontrados na literatura<sup>21-25</sup>.

A aplicação da teoria do equilíbrio químico às reações de complexação é principalmente dificultada pela ocorrência de possíveis reações paralelas. Na química analítica o interesse se concentra no grau com que se completa a reação principal. Para tanto, Ringbom<sup>2,3</sup> introduziu o conceito de "constante de estabilidade condicional". Considerando a formação de um complexo ML a partir de seus componentes, o metal M e o ligante L, a constante de estabilidade condicional ( $K'$ ) é definida por

$$K' = K_{M'L'} = \frac{[ML]}{[M'] [L']}$$

em que  $[M']$  é a concentração não apenas do íon metálico livre, mas ainda a de todo metal presente na solução sem ter reagido com o agente complexante considerado; semelhantemente,  $[L']$  é não somente a concentração do ligante livre, mas também as concentrações de todas as espécies do agente complexante não ligado ao metal. Por exemplo, na titulação de zinco com EDTA ( $H_4Y$ ) - ácido etilenodiamino tetracético - em solução amoniacal tem-se as reações paralelas de  $NH_3$  e  $OH^-$  com  $Zn^{2+}$  e de  $H^+$  com  $Y^{4-}$ . Então,

$$\begin{aligned} [Zn'] &= [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + \dots + [Zn(OH)^+] + \dots \\ [Y'] &= [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] \end{aligned}$$

e a constante condicional é representada por

$$K' = \frac{[ZnY]}{[Zn'] [Y']}$$

A constante  $K'$  relaciona a concentração do produto formado,  $[ML]$ , à concentração do metal não complexado (de acordo com a reação principal),  $[M']$ , e à concentração total do ligante não complexado,  $[L']$ . Assim,  $K'$  não é propriamente uma

constante, pois ela depende das condições experimentais. Qualquer agente capaz de provocar a ocorrência de reações paralelas afeta o valor da constante condicional.

O cálculo das constantes de estabilidade condicionais pode ser feito com facilidade, através do coeficiente  $\alpha$ , introduzido por Schwarzenbach<sup>23</sup> que expressa a extensão das reações paralelas. Estes coeficientes são definidos pelas seguintes equações:

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad \text{e} \quad \alpha_L = \frac{[L']}{[L]}$$

Quando M reage tão somente com L, então  $\alpha_M = 1$ ; porém, quando M participa de reações paralelas com outras espécies presentes,  $\alpha_M > 1$ . Semelhantemente, quando L participa de reações paralelas,  $\alpha_L > 1$ .

As constantes condicionais podem ser calculadas a partir dos valores dos coeficientes  $\alpha$ . Assim,

$$K'_{M'L'} = \frac{K_{ML}}{\alpha_M \alpha_L}$$

Os coeficientes  $\alpha_L$  e  $\alpha_M$  são funções das constantes de equilíbrio das reações paralelas. No caso de um ligante interferente A capaz de formar vários complexos mononucleares com M, é válida a expressão

$$\alpha_{M(A)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [MA] + \dots + [MAn]}{[M]}$$

ou então,

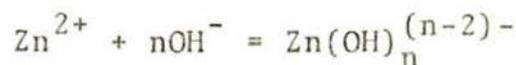
$$\alpha_{M(A)} = 1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_n [A]^n$$

Portanto,  $\alpha_{M(A)}$  é um coeficiente que reflete a influ-

ência que as reações paralelas entre M e A têm sobre a reação principal entre M e L. As constantes  $\beta_n$  são as constantes de estabilidade cumulativas, e os termos do lado direito da equação acima se referem às concentrações relativas dos vários complexos, dadas em termos de  $[M]$  tomado como unidade.

### 1.2.3. Complexo Zinco-Hidroxila

Quando o óxido de zinco (ZnO) é dissolvido em solução alcalina (NaOH ou KOH) as seguintes espécies podem estar presentes:  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)^+$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ , .....  $Zn(OH)_n^{(n-2)-}$ , as quais são formadas de acordo com a equação geral



A constante de formação para o equilíbrio acima é representada por

$$\beta_n = \frac{[Zn(OH)_n^{(n-2)-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^n}$$

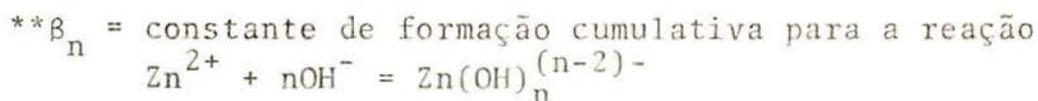
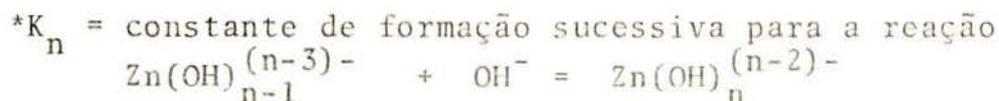
As constantes de formação das distintas espécies de complexos zinco-hidroxila têm sido determinadas por diferentes métodos. Sillen e Martell<sup>28</sup> compilaram trabalhos de vários autores evidenciando as diferenças dos valores encontrados por cada um para uma mesma espécie. A Tabela 7 mostra valores das constantes de formação de complexos zinco-hidroxila sucessivas ( $K_n$ ) e cumulativas ( $\beta_n$ ), fornecidos por Butler<sup>29</sup>.

Tabela 7 - Constantes de Formação das espécies Zinco-Hidroxila

ESPÉCIE	$\log K_n^*$	$\log \beta_n^{**}$
$Zn(OH)^+$	4,15	4,15
$Zn(OH)_2$	6,0	10,15
$Zn(OH)_3^-$	4,1	14,25
$Zn(OH)_4^{2-}$	1,26	15,51

\*

\*\*



Dirkse<sup>30</sup>, através de medidas de potencial de eletrodo indicou que, em soluções fortemente alcalinas, o zinco está sob a forma de  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , sendo esta a mais alta espécie hidroxilada. Estes resultados são confirmados por estudos de infravermelho<sup>31</sup> e ressonância nuclear magnética<sup>32</sup>. Entretanto, Okinada<sup>33</sup> e Jost<sup>34</sup> não excluíram a presença de  $\text{Zn(OH)}_3^-$  em soluções diluídas.

Um estudo de solubilidade do óxido de zinco em soluções alcalinas<sup>35</sup> assume que todo o zinco dissolvido em soluções alcalinas diluídas estará na forma de  $\text{ZnO}$  ou  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . Foi feita uma distribuição dos dois íons,  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , nas soluções alcalinas, indicando a dependência dos mesmos com a concentração dos íons hidroxila (Fig. 1). Pode ser observado na Fig. 1 que, acima de 3 mols por litro de  $\text{OH}^-$ , a percentagem de  $\text{Zn(OH)}_3^-$  é extremamente pequena.

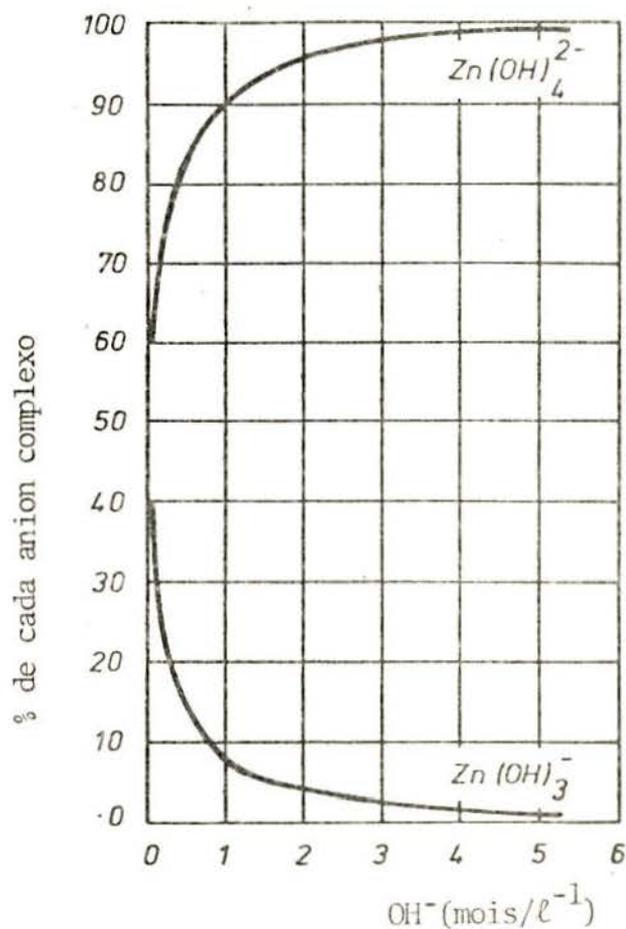


Fig. 1 - Distribuição dos íons  $Zn(OH)_3^-$  e  $Zn(OH)_4^{2-}$  em solução alcalina<sup>35</sup>

Scholder<sup>36</sup> estudou a solubilidade do ZnO em NaOH a 20°C e 100°C. Seus estudos indicaram que a dissolução do ZnO em NaOH aumenta com a concentração da álcali, em ambas as temperaturas, (20 e 100°C) como mostra a Fig. 2.

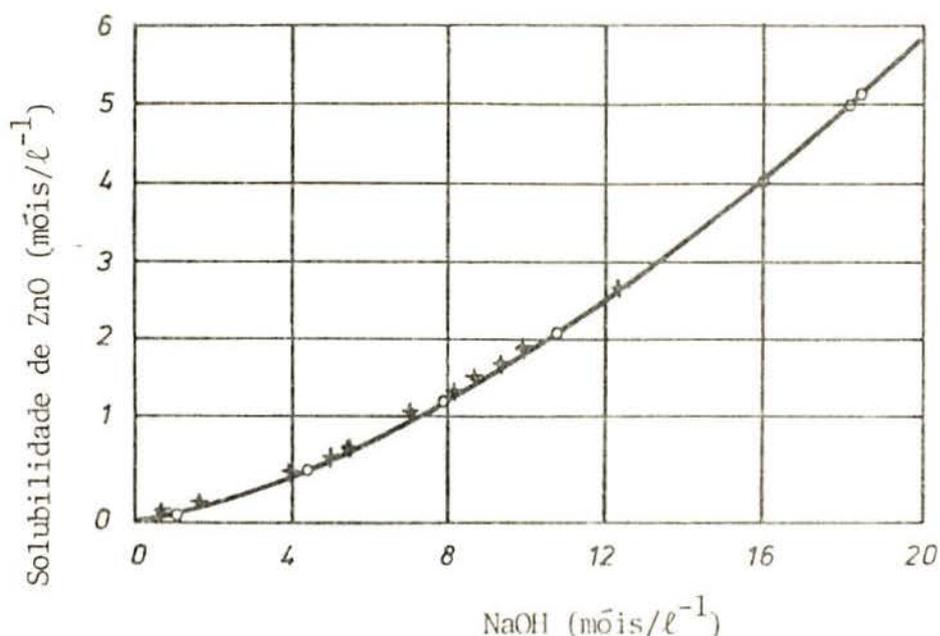


Fig. 2 - Dissolução de ZnO em NaOH<sup>36</sup> o 100°C  
+ 20°C

A evidência da espécie  $Zn(OH)^+$  não tem sido comprovada. Sekine<sup>37</sup> estudou a hidrólise do zinco pelo método de extração por solvente e determinou valores de  $\beta_n$  para as distintas espécies de zinco hidroxiladas. O valor encontrado para  $\beta_1$  (formação de  $ZnOH^+$ ) foi nulo, indicando que  $ZnOH^+$  é desprezível na região de pH estudada, dentro da precisão experimental do trabalho. Baseado nas constantes de hidrólise obtidas, o autor elaborou uma curva de distribuição das espécies de zinco hidroxiladas como função do pH. A Fig. 3 ilustra esta distribuição.

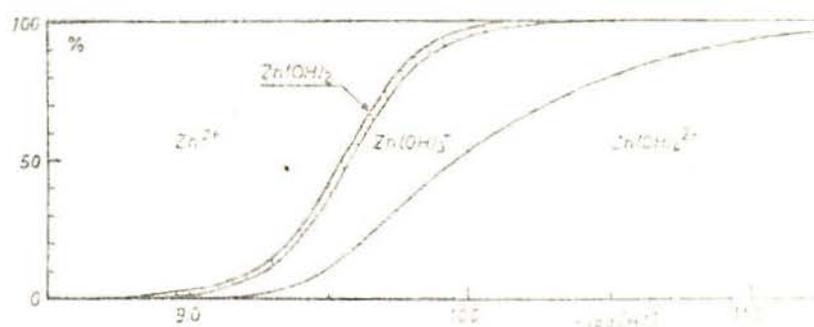
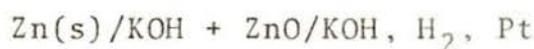


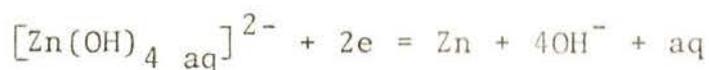
Fig. 3 - Distribuição dos complexos zinco-hidroxila em função do pH<sup>37</sup>

Alguns autores<sup>38</sup> têm determinado estabilidades relativas das fases sólidas obtidas no sistema  $Zn^{2+} - H_2O$ . Estas fases são designadas por  $\beta-Zn(OH)_2$ ,  $\gamma-Zn(OH)_2$ ,  $\delta-Zn(OH)_2$ ,  $\epsilon-Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$  amorfo e  $ZnO$  ativo e inativo

O potencial do eletrodo de zinco em soluções alcalinas tem sido estudado, mas não há ainda uma concordância geral no que diz respeito as espécies iônicas às quais o eletrodo é reversível. Dirkse<sup>30</sup>, através de medidas potenciométricas em células tipo



concluiu que a espécie existente em solução era o íon  $Zn(OH)_4^{2-}$  e que a água participava na reação para formar o íon zincato aquotetrahidroxi. Esta conclusão foi baseada na observação de que gráficos de  $E \times \log a_{(OH^-)}$ , a concentração de zinco constante, mostravam uma curvatura a altas concentrações do íon  $OH^-$ . Essa curvatura foi confirmada por Hampson, Herdman e Taylor<sup>39</sup> os quais estudaram o eletrodo de zinco amalgamado em soluções de  $KOH$  contendo o íon zincato. Essa curvatura foi também explicada por eles como sendo causada pela participação da água como um produto na reação do eletrodo. Portanto, a curvatura poderia ser reduzida permitindo-se a participação de 2 a 4 moléculas de água na reação, embora uma relação completamente linear não tenha sido obtida. Foi sugerido, então, que a espécie de zinco eletroativa em solução era o íon, de número de coordenação 6, zincato diaquotetrahidroxi. Foi observado também que o potencial de eletrodo foi insensível a concentrações do íon zincato de 0,2 a 1,0 M, o que levou-os a propor que, a altas concentrações de íon zincato, a espécie de zinco torna-se  $[ZnO_2]_{aq}^{2-}$ , ou seja, a reação inicial

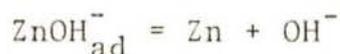
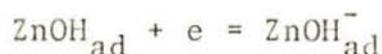
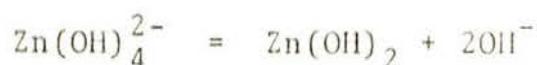


é trocada para



Boden, Wylie e Spera<sup>27</sup> mediram o potencial de eletrodo de zinco amalgamado em função das concentrações dos íons hidroxila e zincato. A curvatura no gráfico de  $E \times \log [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  foi observada e explicada ser devido à dependência da atividade dos íons zincato e  $\text{OH}^-$  da concentração dos mesmos em soluções altamente alcalinas.

A cinética da reação de troca que ocorre em eletrodo sólido numa solução alcalina tem sido estudada<sup>40, 41</sup> a potenciais próximos de seus valores de equilíbrio. O mecanismo preferido é:

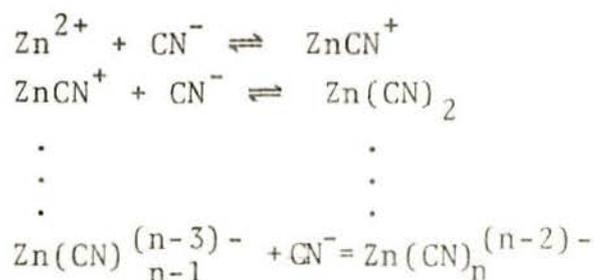


A última etapa, que é a difusão do adátomo, é a etapa determinante da velocidade da reação e é considerado que os átomos adsorvidos são estabilizados pelos  $\text{OH}^-$  que são extensivamente adsorvidos no eletrodo de zinco<sup>42</sup>.

Através de medidas de impedância com eletrodo de zinco amalgamado, Hampson e Farr<sup>41</sup> confirmaram ser a reação controlada por transferência de carga e envolver formação de complexos. Dados cinéticos mostraram a facilidade com que a espécie neutra  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  atravessa a dupla camada.

#### 1.2.4. Complexo zinco-cianeto

Estudos do sistema zinco-cianeto demonstram que várias espécies de complexos estão envolvidas:  $\text{ZnCN}^+$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , ...,  $\text{Zn}(\text{CN})_n^{(n-2)-}$ . O equilíbrio entre as distintas espécies presentes pode ser escrito de forma sucessiva



cuja constante de formação é dada sob a fórmula geral

$$K_n = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_n^{(n-2)-}]}{[\text{Zn}(\text{CN})_{n-1}^{(n-3)-}] [\text{CN}^-]}$$

ou seguindo a equação geral



que fornece a constante de formação de complexo cumulativa

$$\beta_n = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_n^{(n-2)-}]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{CN}^-]^n}$$

A Tabela 8 fornece os valores dessas constantes obtidos na literatura<sup>43</sup>

Tabela 8 - Constantes de Formação Sucessiva ( $K_n$ ) e Cumulativa ( $\beta_n$ ) das espécies zinco-cianeto<sup>4</sup>

ESPÉCIE	$\log K_n$	$\log \beta_n^*$
$ZnCN^+$	5,40	5,40
$Zn(CN)_2$	5,67	11,07
$Zn(CN)_3^-$	4,93	16,01
$Zn(CN)_4^{2-}$	3,60	19,60

\*Os valores de  $\beta_n$  foram obtidos considerando que

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

As constantes  $K_n$  e  $\beta_n$  têm sido determinadas e os valores encontrados são variados<sup>28</sup>.

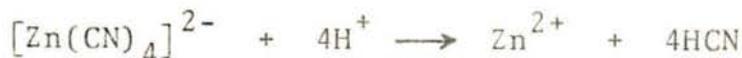
Estudos têm sido feitos no sentido de elucidar os tipos de espécies encontradas no sistema zinco-cianeto. Osterud e Prytz<sup>44</sup>, baseados em estudos de polarografia, mostraram a presença de  $Zn(CN)_2$ ,  $Zn(CN)_3^-$ , e  $Zn(CN)_4^{2-}$ . Esses mesmos autores declararam que uma onda, provavelmente correspondente à formação de  $Zn(CN)_5^{3-}$ , aparece quando a razão cianeto total/zinco excede 8:1. Eles observaram outra onda a uma razão de 60:1 que foi atribuída a  $Zn(CN)_6^{4-}$ .

A evidência de  $Zn(CN)_4^{2-}$  tem sido mostrada através de determinações calorimétricas de  $\Delta H_4^{0,45,46}$ .

A espécie  $ZnCN^+$  não tem sido evidenciada. Izatt e colaboradores<sup>45</sup> comprovam a sua ausência através de estudos polarográficos do sistema.

Ao que tudo indica a espécie não se forma, ou, se ela existir, ocorre em quantidades não detectáveis. O complexo mono-ciano de zinco parece ser estável apenas a baixíssimas concentrações de cianeto - aproximadamente  $10^{-8}$  M, ou  $pCN8^{47}$ .

Os complexos de zinco-cianeto são estáveis somente a pH alcalinos, já que em soluções ácidas o complexo se decompõe segundo



A decomposição dos complexos pode ser realizada também por meio de aldeídos (normalmente formaldeído), fornecendo íons zinco e cianidrinás<sup>8</sup>, ou por adição de peroxoácidos orgânicos ou inorgânicos que possuam o grupo -OOH dentro da molécula, oxidando o cianeto a cianato<sup>4,7</sup>.

Essa dependência do pH permite dizer que, em soluções contendo cianeto, o zinco poderá existir sob a forma de íons simples, complexos zinco-cianeto e zinco-hidroxila. Então, o balanço de massa para o zinco pode ser escrito como

$$C_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnCN}^+] + [\text{Zn}(\text{CN})_2] + [\text{Zn}(\text{CN})_3^-] + [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] + \\ + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

onde  $C_{\text{Zn}}$  é a quantidade total de zinco em solução. Foi assumido que nenhuma espécie de coordenação mais alta que  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  e  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  existe em solução.

Nakahiro<sup>4,7</sup> estudou a influência da concentração de cianeto na precipitação do hidróxido de zinco,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . A relação entre  $C_{\text{Zn}}$  (concentração de zinco em solução) e o pH como um parâmetro de pCN encontrada pelo autor é vista na Fig. 4. O domínio de estabilidade é reduzido grandemente com um acréscimo na concentração de cianeto. A altas concentrações de cianeto a formação de um precipitado de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  torna-se mais difícil.

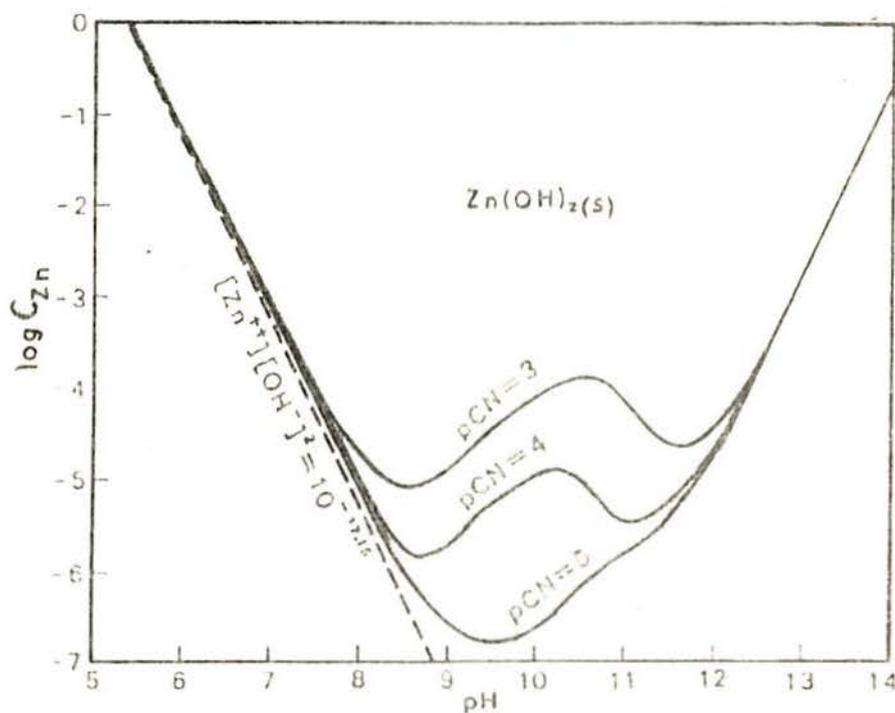


Fig. 4 - Domínio da estabilidade do hidróxido de zinco a diferentes níveis de  $pCN$ .<sup>4,7</sup>

Azefor, Kesler e Shergold<sup>4,8</sup> estudaram a solubilidade do óxido de zinco a diferentes concentrações de cianeto. Uma comparação das solubilidades experimental e teórica é mostrada na Fig. 5. As solubilidades teóricas estão representada entre os valores máximo e mínimo obtidos da constantes de equilíbrio.

Através de cálculos feitos, foi indicado que a espécie de zinco solúvel predominante na dissolução de  $ZnO$  foi o complexo tetraédrico  $Zn(CN)_4^{2-}$ .

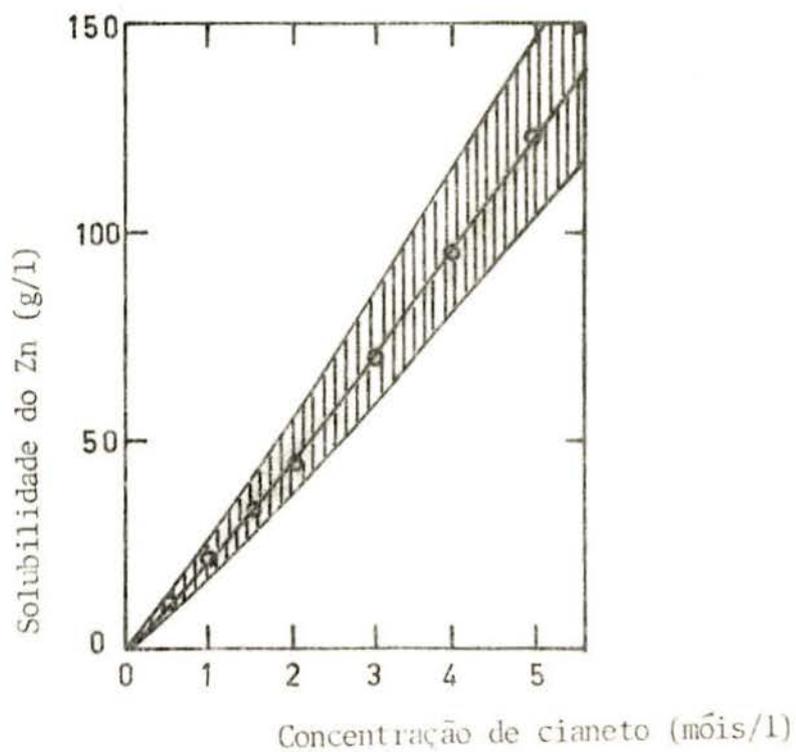


Fig. 5 - Solubilidade do óxido de zinco em função da concentração de cianeto.<sup>48</sup>

o Solubilidade experimental  
 IIII Limites de solubilidade teórica

### 1.3. INFLUÊNCIA DE COMPOSTOS COMPLEXOS NA ELETRODEPOSIÇÃO

#### 1.3.1. Generalidades

Um eletrodo metálico imerso numa solução assume um potencial que é determinado pela dupla camada elétrica formada entre o mesmo e as espécies adsorvidas. Quando um potencial externo é aplicado, o eletrodo é dito estar polarizado e essa diferença de potencial é chamada sobrepotencial. Se o potencial aplicado for negativo (o metal torna-se mais "ativo") surge uma corrente catódica correspondente à deposição do metal.

O mecanismo de eletrodeposição tem sido estudado, sendo que a maioria dos investigadores admitem que a eletrodeposição deve seguir um mecanismo semelhante àquele da deposição de um revestimento cristalino por condensação de um vapor<sup>49</sup>. O íon metálico solvatado aproxima-se e adsorve sobre o cátodo, perdendo algumas de suas camadas de solvatação tal como o cátodo recebe os eletrons requeridos. O adíon, que é móvel, difunde sobre a superfície catódica até alcançar uma posição estável na rede, onde ele é adsorvido e libera mais água de solvatação, sendo então imobilizado. Outros adíons seguem o mesmo passo e, assim, a coordenação com a água no eletrólito é trocada pela coordenação com os íons metálicos na rede.

Em soluções aquosas, os cátions metálicos se encontram solvatados por moléculas de água. Na presença de complexantes essas moléculas de água são substituídas pelos mesmos formando ions complexos mais estáveis que os aquocátions equivalentes. Portanto, o potencial de deposição é sempre mais negativo para um íon complexo do que para um íon simples equivalente. Então, para o equilíbrio entre o aquocátion M e o ligante L formando o complexo  $ML_n$ , o potencial abaixo do qual a deposição torna-se possível é

$$E = (E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ML_n}}{a_L^n}$$

onde  $E^0$  é o potencial de eletrodo padrão para o equilíbrio do íon metálico simples,  $K$  é a constante de estabilidade do íon complexo,  $n$  é o número de coordenação e  $a_{MLn}$  e  $a_L$  são as atividades do complexo e ligante, respectivamente.

Os complexantes usados em eletrodeposição são, normalmente, anions. O cátodo, sendo negativo, tende a repelí-los e seu transporte é inteiramente por difusão. Inversamente, o campo próximo do cátodo auxilia o transporte do cátion. Por exemplo, a eletrodeposição da prata através de soluções de cianeto ocorre a partir do complexo aniônico  $[Ag(CN)_2]^-$ . Quando um íon com essa estrutura difunde nas proximidades do cátodo, o íon é distorcido pelo campo e torna-se polarizado, com a prata, positiva, mais próxima do cátodo (Fig. 6).

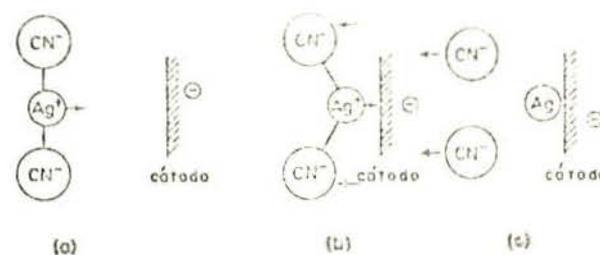


Fig. 6 - Distorção do ânion pelo campo eletrostático na vizinhança do cátodo. (a) difusão do ânion ao cátodo, (b) difusão e migração do complexo distorcido e (c) liberação dos íons  $CN^-$  e incorporação da  $Ag$  na rede<sup>49</sup>.

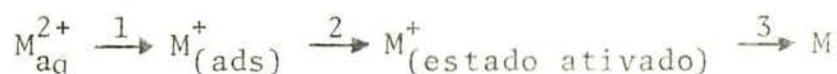
A uma certa distância crítica, o campo pode ajudar no transporte do complexo distorcido, descarregar a prata, e finalmente, repelir os anions cianeto liberados. O impedimento na difusão do complexo aniônico, a energia necessária para polarizar e reduzir o ânion, e a "barreira" de difusão produzida

pela alta concentração de cianeto próximo ao cátodo, contribuem para um alto sobrepotencial para a eletrodeposição e, conseqüentemente, os depósitos obtidos são refinados e uniformes.

Em resumo, a presença de complexantes numa solução de cátions metálicos provoca os seguintes fenômenos, em termos de eletrodeposição:

- a) Como o complexo formado é mais estável, há um decréscimo na energia livre que provoca uma variação do potencial reversível na direção de potenciais mais ativos.
- b) o sobrepotencial de ativação aumenta, em consequência do alto grau de covalência entre o cátion metálico central e os ligantes.

Adotando a classificação dos compostos complexos, segundo o conceito de Pauling de orbitais ligantes hibridizados, Lyons<sup>3</sup> propôs um mecanismo para a eletrodeposição de ions complexados<sup>3</sup>. Ele admitiu que, se a eletrodeposição é um processo de dissociação, deveria estar confinada apenas a complexos de orbitais externos (Seção 1.2.1). Sua proposição é de que o íon complexo perde um de seus ligantes (o mais próximo da superfície catódica) e, por meio do que denominou de mecanismo "ponte ligante", adsorve no plano externo de Helmholtz (teoria da dupla camada elétrica) do cátodo. Quando a configuração eletrônica do ion complexo no seu estado transicional ( $M_{(ads)}^+$ ) se assemelha àquela de um átomo no metal, a descarga ocorre com baixo sobrepotencial. Por outro lado, se a redistribuição de orbitais eletrônicos é necessário para alcançar o estado metálico, a deposição ocorre irreversivelmente, isto é, com elevado sobrepotencial. A seqüência de descarga seria



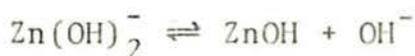
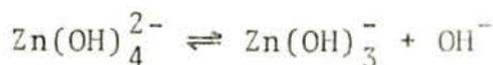
onde o estágio 2 seria a redistribuição de orbitais.

A literatura indica que sobrepotenciais de ativação e levados estão associados a depósitos refinados e/ou brilhantes, enquanto que baixos sobrepotenciais originam depósitos não aderentes e pulverulentos<sup>3,50</sup>.

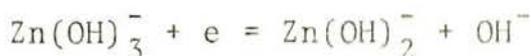
A hipótese de Lyons apesar de negligenciar o possível papel da dupla camada elétrica na interface metálica, serve para dar correspondência razoável entre o sobrepotencial e crescimento dos depósitos em termos do comportamento ligante. É interessante que a configuração da superfície, possa influenciar na deposição não tanto por fatores entrópicos ou estéricos, mas por ligações (covalente) favoráveis devido a diferenças na ordenação.

1.3.2. Deposição de zinco a partir do complexo zinco-hidroxila (zincato)

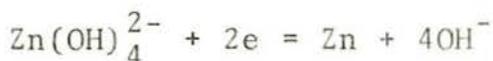
O mecanismo de deposição do zinco em soluções alcalinas tem sido descrito por Bockris, Nagy e Damjanovic<sup>51</sup> como sendo um mecanismo que consiste de 4 reações de dissociação consecutiva dos complexos de zinco-hidroxila, sendo que duas delas incorporam uma transferência de carga de um elétron. A sequência mais provável é:



sendo que a etapa determinante de velocidade é



estes autores mostraram, então, que a deposição do zinco em soluções alcalinas se processa a partir do complexo  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , que é a espécie predominante em solução. A reação geral pode ser escrita como



sendo seu potencial padrão  $E^0 = -1,214 \text{ V}^{52}$ .

A eletrodeposição de zinco em meio alcalino fornece depósitos esponjosos, compactos e dendríticos quando se aumenta a densidade de corrente. Esta propriedade tem sido estudada<sup>53,55</sup> através de medidas de impedância e curvas de polarização a estado es

tacionário e é mostrada ser devido a uma etapa autocatalítica no mecanismo de reação que conduz a estados estacionários múltiplos e a sobreintensidades locais que dão surgimento a um crescimento irregular dos depósitos. Essa afirmação é feita baseada na forma de S que possuem as curvas de polarização a estado estacionário revelando 3 diferentes densidades de corrente para um mesmo valor de potencial catódico.

Epelboin, Ksouri e Wiart<sup>56</sup> mostraram que a impedância indutiva de um eletrodo, onde um processo de eletrocristalização tem lugar, pode ser explicada pela variação, com o potencial, da cobertura parcial do eletrodo por espécies intermediárias adsorvidas. O envolvimento destas espécies numa etapa autocatalítica pode dar surgimento a estados estacionários múltiplos. Eles explicaram a morfologia dos eletrodepósitos levando em conta a competição entre reações interfaciais e a difusão superficial da espécie adsorvida durante a eletrocristalização.

A influência da concentração dos ions zincato na eletrocristalização do zinco foi estudada por Epelboin et ali<sup>57</sup>. A Fig. 7 mostra as curvas de polarização por eles obtidas. Através da análise das curvas eles concluíram que estados estacionários múltiplos ocorrem a altas concentrações de zincato (curva 1 em forma de S) e desaparecem com o decréscimo da concentração (curvas 3 e 4).

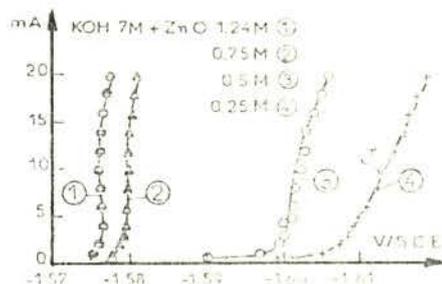


Fig. 7 - Influência da concentração do ion zincato na eletrocristalização do zinco. Velocidade de rotação: 3000 rpm (curvas 1 e 2); 3600 rpm (curva 3); 5000 rpm (curva 4).<sup>57</sup>

Certos aditivos, como o acetato de chumbo, foram observados exercerem efeito inibidor sobre o crescimento irregular dos eletrodepósitos de zinco, alterando a cinética da reação<sup>5 8</sup>. O desaparecimento dos estados estacionários múltiplos e a alteração observada a baixas frequências nos diagramas de impedância provaram que o aditivo modifica as taxas de algumas reações elementares que se verificam na interface e parece diminuir a importância da etapa autocatalítica no mecanismo de reação.

As soluções alcalinas a base de zincato depositam zinco com alta eficiência de corrente a baixas densidades de corrente. As concentrações de zinco e hidróxido de sódio tem influência na eficiência catódica. Hajdu e Zehnder<sup>9</sup> estudaram essas soluções e verificaram que um acréscimo na concentração de zinco provoca um aumento na eficiência catódica, o contrário ocorrendo em relação a concentração de NaOH (Fig. 8).

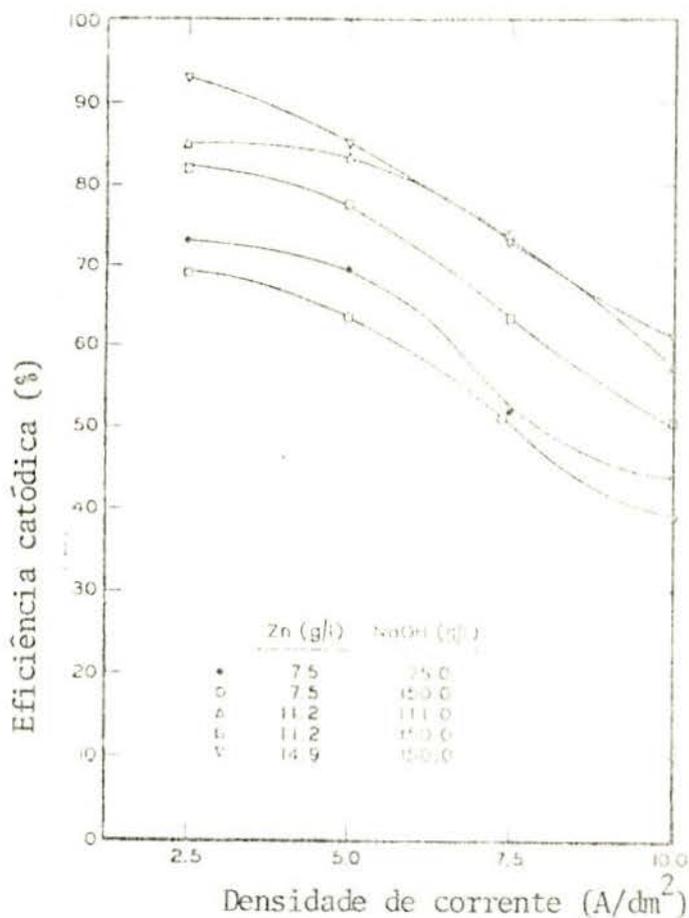
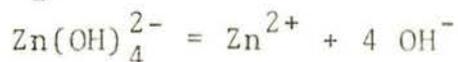
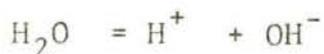
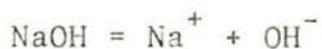


Fig. 8 - Efeito da concentração de Zn e NaOH sobre a eficiência catódica em soluções alcalinas (temp = 25°C).<sup>9</sup>

Na faixa de concentrações estudadas eles observaram que uma razão mínima de Zn para NaOH de 1:10 teve de ser mantida a fim de manter um conteúdo de metal relativamente constante e evitar a precipitação de compostos insolúveis de zinco.

Em uma solução alcalina de zinco em hidróxido de sódio existem os seguintes equilíbrios químicos:

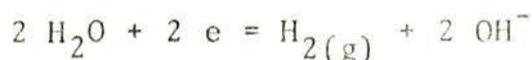


Ao se aplicar uma f.e.m. nesta solução, certas reações são permitidas ocorrerem no cátodo a um potencial determinado pela equação de Nernst. Então, as reações catódicas podem ser assim representadas:

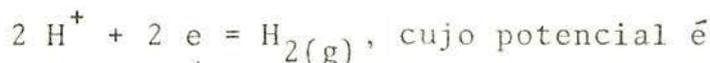
1 - Eletrodeposição do zinco a partir do complexo zincato:



2 - Redução da água:

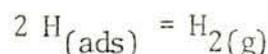
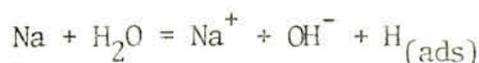


A descarga de hidrogênio é governada pela reação



$$E_{\text{H}^+/\text{H}} \cong -0,826 \text{ a pH } 14 \quad (E_{\text{H}^+/\text{H}} = -0,059 \text{ pH})^3$$

Porém, em soluções alcalinas para metais polarizados catodicamente, a reação acima não é possível diretamente, devido a baixa atividade do ion hidrogênio (em pH 14,  $a_{\text{H}^+} \cong 10^{-14}$  ion.g/l). Então, a reação é dita proceder via cátion alcalino<sup>3</sup>:



3 - Descarga do ion sódio:



O sódio metálico, porém, não é estável em meio aquoso, pois possui potencial muito ativo.

Sob o ponto de vista termodinâmico, a reação catódica mais favorável deveria ser a reação de descarga de hidrogênio. Entretanto, como o sobrepotencial para a descarga do  $\text{H}_2$  sobre

o zinco é elevado (0,72 V para 0,1 A/dm<sup>2</sup>, chegando a 1,06V para 10 A/dm<sup>2</sup>)<sup>26</sup>, a reação preferencial torna-se a de nº 1, ou seja, a eletrodeposição do zinco a partir do íon zincato. Porém, dependendo do sobrepotencial aplicado e, conseqüentemente, da densidade de corrente, as duas reações se verificam concomitantemente. Variações na composição e condições operacionais que favoreçam a cinética da reação nº 1 aumentam a eficiência catódica para a deposição de zinco, como pode ser visto na Fig. 7, mostrada anteriormente.

Quanto às reações anódicas que se verificam na eletrodeposição do zinco em soluções alcalinas empregando-se ânodos solúveis cita-se:

1 - Corrosão do zinco:



Em geral, o potencial de corrosão ( $E_{\text{COR}}$ ) do zinco é mais ativo nas soluções alcalinas, pois a atividade dos íons zinco ( $a_{\text{Zn}^{2+}}$ ) é bem menor que 1.

2 - Oxidação da água:



Sob o ponto de vista termodinâmico, a reação mais favorável é a de nº 1, ou seja, a corrosão do zinco que, face a grande diferença de potencial, realiza-se com 100% de eficiência anódica. Esta eficiência, entretanto, pode ser reduzida:

- a) quando se formam produtos insolúveis sobre o ânodo, devido à baixa concentração de NaOH e/ou aplicação de elevadas densidades de corrente anódica;
- b) quando se empregam ligas de zinco, com a finalidade de polarizar a reação de corrosão do zinco.

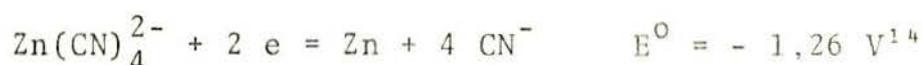
Quando se empregam ânodos insolúveis a única reação possível é a oxidação da água. Neste caso, a redução da concentra

ção de zinco e aumento da acidez devem ser compensados através da adição de compostos básicos de zinco.

A eficiência anódica deve superar a catódica no processo de eletrodeposição, para compensar as perdas de íon zinco por arraste de solução. Entretanto, quando a diferença é muito grande, aumenta a concentração do íon zinco na solução, desbalanceando a composição. Para correção, pode-se substituir uma percentagem de ânodos solúveis por insolúveis, ou então empregar ligas de zinco, que operam com eficiência anódica menor<sup>59</sup>. Essa diferença entre as eficiências anódica e catódica tem influência, também, na concentração de NaOH e pH. Se a eficiência catódica é mais baixa, hidrogênio é liberado, íons hidroxila são formados resultantes da dissociação da água provocando um aumento da concentração de NaOH e, conseqüentemente, do pH.

1.3.3. Deposição de zinco a partir do complexo zinco-cianeto

A eletrodeposição de zinco a partir do complexo zinco-cianeto ocorre segundo a reação



Porém, numa solução contendo apenas esse complexo, o zinco deposita a uma eficiência catódica de até 15%<sup>9</sup>, indicando que a reação de descarga de hidrogênio, possivelmente, seja a mais favorável.

Observações de que soluções de cianeto de zinco depositam eficientemente apenas em presença de um excesso de hidróxido de sódio fizeram com que os estudos se voltassem ao mecanismo de deposição do zinco em soluções contendo ambos cianeto de sódio e hidróxido de sódio.

As soluções em estudo continham, então, dois tipos de complexos de zinco: o complexo zinco-cianeto -  $\text{Zn(CN)}_4^{2-}$  - e o complexo zincato -  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  -, sendo o equilíbrio mais provável:



Interpretando o mecanismo do processo eletroquímico, Thompson<sup>60</sup>, Hull e Wernlund<sup>13</sup> salientaram a importância da concentração de NaOH como uma fonte primária para a formação de íons zincato.

Há indicações de que em soluções de cianeto, de composição usual, 75 a 90% do zinco está presente sob a forma de zincato<sup>13</sup> e que o zinco é depositado parcialmente ou totalmente a partir deste complexo<sup>60</sup>. A função do cianeto de sódio parece ser, de acordo com Hull e Wernlund<sup>13</sup>, a de fornecer um controle do meio para a aparência do depósito. Soluções contendo gran

des concentrações de cianeto permitirão bons depósitos em uma ampla faixa de densidades de corrente, enquanto que a eficiência catódica será mais baixa. Uma solução de zincato, sem cianeto, embora muito eficiente, depositará zinco escuro e esponjoso, ao passo que uma solução contendo apenas cianeto de zinco e NaCN, sem NaOH, terá eficiências baixíssimas e depósitos de coloração leitosa-fosca.

Gerischer<sup>61</sup> propôs um mecanismo de deposição do zinco em que a transformação completa do complexo zinco-cianeto a complexo zincato ocorre na superfície catódica e que realmente depósitos de zinco tomam lugar de complexos zincato. Essa explicação se deve mais a fatores cinéticos do que termodinâmicos. As constantes de estabilidade dos complexos zincato e zinco-cianeto indicam que o último é mais estável e, portanto, tem o potencial de eletrodo mais negativo; conseqüentemente o zinco estaria presente quase que inteiramente como ciano complexo, desde que suficiente cianeto estivesse presente. Mesmo com cianeto em excesso, entretanto, a deposição a baixas densidades de corrente ocorre do complexo zinco-hidroxila, aparentemente  $Zn(OH)_2$ . Esta espécie pode existir somente na superfície catódica, já que no seio da solução ela deve ser convertida a complexo zinco-cianeto (a questão de sua solubilidade na dupla camada é ambígua). Evidentemente, taxas de transformação à espécie  $Zn(OH)_2$  e sua subsequente eletro-redução são suficientemente grandes que pouca redução do complexo cianeto ocorre.

Um trabalho feito por Weber<sup>62</sup> indica que o efeito dos íons cianeto na deposição do zinco é de adsorção na superfície catódica permitindo amplas faixas de densidades de corrente. Esta adsorção tem, também, o efeito de reduzir a eficiência catódica.

Hajdu e Zehnder<sup>9</sup> consideram o cianeto como um aditivo primário no processo de eletrodeposição, já que ele influencia na distribuição de espessura dos depósitos. Nos banhos de cianeto convencionais o abrillantador e o cianeto atuam de manei-

ra complementar, tanto que os abrilhantadores requerem a presença do cianeto e um decréscimo na concentração deste reduzirá a faixa de densidades de corrente que se obtêm depósitos brilhantes. As Fig. 9 e 10 mostram a influência da concentração de cianeto de sódio sobre a eficiência catódica. As curvas indicam que, para uma dada concentração de zinco, um aumento na concentração de cianeto causa uma diminuição da eficiência catódica<sup>9</sup>.

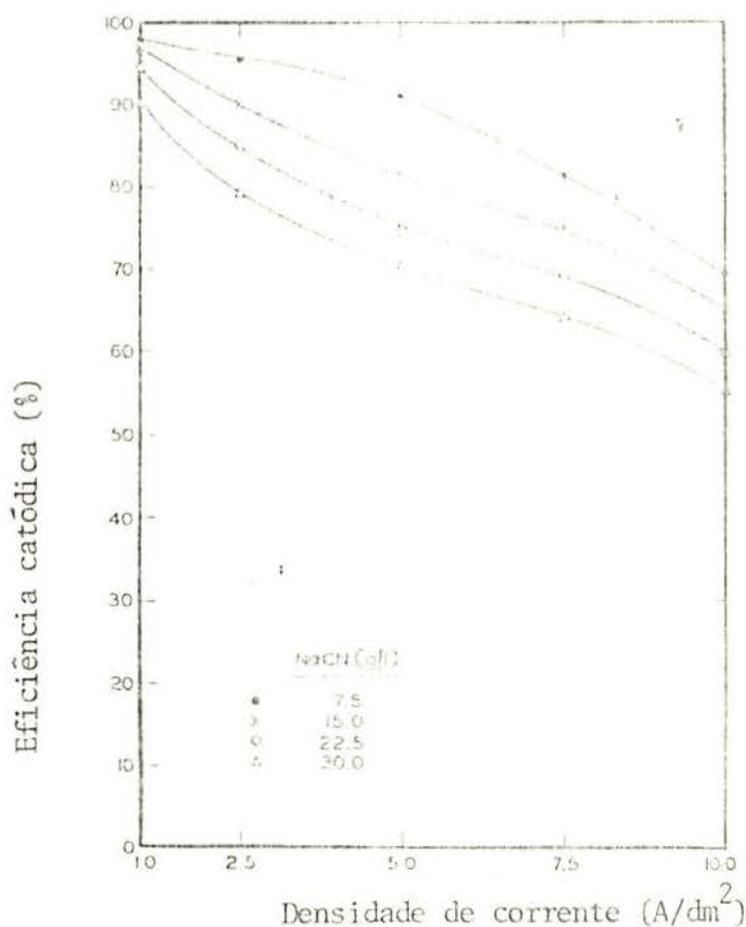


Fig. 9 - Efeito da concentração de NaCN sobre a eficiência catódica de soluções de zinco baixo-cianeto (Zn - 15,0 g/l, NaOH - 75 g/l, temp. 25°C).<sup>9</sup>

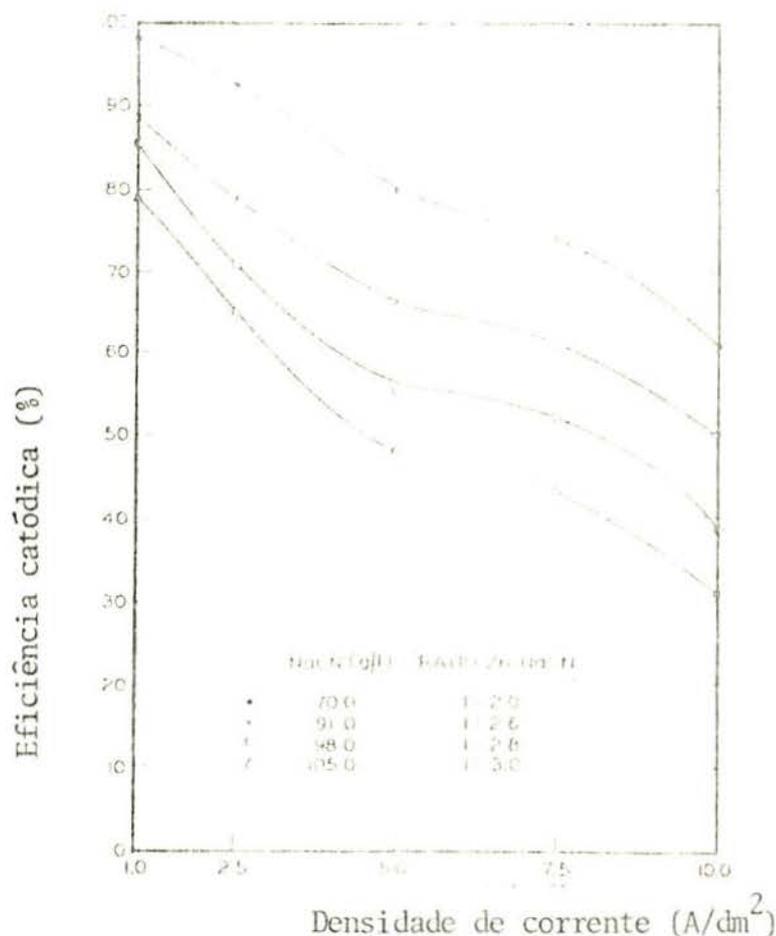


Fig. 10 - Efeito da razão Zn:NaCN sobre a eficiência catódica de soluções de zinco convencionais (Zn - 35 g/l, NaOH - 75 g/l, Temp. 25°C).<sup>9</sup>

Estes resultados sobre a influência da concentração de cianeto na eficiência catódica foram confirmados por outros autores<sup>14,17</sup>.

Estudos feitos por Haskó<sup>6,3</sup> evidenciam a influência da polarização provocada pelo cianeto na estrutura dos eletrodepósitos de zinco.

As reações catódicas que ocorrem na eletrodeposição de zinco em soluções de cianeto parecem ser, portanto, iguais às que se verificam nas soluções de zincato (seção 1.3.2), com adição, talvez, da deposição do zinco a partir do complexo ...  $Zn(CN)_4^{2-}$  (inviável segundo trabalhos já citados).<sup>9,13,62</sup>

Um estudo de soluções alcalinas de zinco contendo cianeto realizado por Mautone<sup>17</sup> demonstra, através de curvas de polarização e medidas de eficiência catódica, a influência da densidade de corrente nas reações catódicas. Ele observou que na faixa de baixas densidades de corrente ( $0 - 1 \text{ A/dm}^2$ ), uma variação linear ocorre, a polarização catódica é pequena e a eficiência é alta, demonstrando que a reação preponderante é a de descarga do zinco. Na região de altas densidades de corrente (de  $\sim 2$  a  $10 \text{ A/dm}^2$ ) a polarização é elevada, a eficiência catódica é bastante reduzida e a variação é também linear, demonstrando que a polarização de ativação do hidrogênio deve ser o fator predominante. Na região de densidades de corrente intermediária (de  $1$  a  $2 \text{ A/dm}^2$ ) ocorrem variações periódicas de potencial indicando, possivelmente, alternância das duas reações catódicas. O abaixamento da eficiência catódica e a elevação da polarização indicam que a polarização da reação do hidrogênio contribui acentuadamente para a polarização global e que a polarização de concentração da reação de descarga do zinco começa a se manifestar.

Quanto às reações anódicas, a predominante é a corrosão do zinco (discutida na seção 1.3.2).

## II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIAIS UTILIZADOS

#### 2.1.1. Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova empregados foram discos de zinco de alta pureza (99,99%), tipo SHG\*, produzidos pela Cia. Mineira de Metais, com 3 cm de diâmetro. Estes foram lixados mecanicamente até lixa 600, desengraxados e polidos quimicamente\*\*, sendo após lavados com água destilada e secos sob jato de ar quente. A seguir foram adaptados a um suporte de acrílico conectado a um elo condutor de cobre encapado, de modo que a área exposta foi de 5 cm<sup>2</sup>. Eram, a seguir, colocados na célula de trabalho para a execução dos ensaios.

Na determinação da eficiência catódica foram utilizados os discos de aço comum ABNT 1010 com 3 cm de diâmetro, os quais foram previamente desengraxados eletroliticamente\*\*\*, aplicando-se 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 5 minutos, lavados com água destilada, secos com jato de ar quente e pesados. Adaptados ao mesmo suporte de acrílico anterior eram colocados na célula de trabalho para proceder à eletrodeposição, ao término da qual eram novamente lavados, secos e pesados.

---

\* Zinco "Special High Grade", fornecido com a seguinte análise química: Fe: 0,0008%; Pb: 0,0020%; Cd: 0,0004%; Cu: 0,0004%; Zn: 99,9964%.

\*\* Desengraxe químico: metassilicato de sódio (19 g/l) e tripolifosfato de sódio (19 g/l) - temperatura: 80°C. Polimento químico: 2,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 22% CrO<sub>3</sub>, 1,5% CH<sub>3</sub>COOH, 74% H<sub>2</sub>O - tempo = 2 min. Após, imersão em NaOH 10% durante 10 seg.

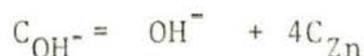
\*\*\* Desengraxe eletrolítico anódico: 50 g/l NaOH, 10 g/l de gluconato de sódio, 0,1 ml de tenso-ativo não iônico.

### 2.1.2. Soluções Eletrolíticas

Foram investigadas, basicamente, três tipos de soluções eletrolíticas: tetra-hidroxi-zincato,  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , tetraciano-zincato,  $\text{Zn(CN)}_4^{2-}$ , e as duas espécies juntas.

Os reagentes químicos utilizados foram: óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e cianeto de sódio ( $\text{NaCN}$ ), todos de alta pureza, p.A., das marcas comerciais Merck, Reagen, Ecibra e Carlo Erba, respectivamente.

As soluções do complexo tetra-hidroxi-zincato, ....  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , chamados simplesmente de zincato, foram preparadas por dissolução de  $\text{ZnO}$  em  $\text{NaOH}$  de modo a obter-se um excesso conhecido de  $\text{NaOH}$  livre, segundo a equação<sup>27</sup>



na qual  $C_{\text{OH}^-}$  e  $C_{\text{Zn}}$  são as concentrações analíticas do íon hidroxila e zinco, respectivamente, e  $\text{OH}^-$  é a concentração de  $\text{OH}^-$  livre.

O complexo tetraciano-zincato,  $\text{Zn(CN)}_4^{2-}$ , chamado de zinco-cianeto, foi obtido mediante precipitação do  $\text{Zn(CN)}_2$ , produto da adição de uma solução de  $\text{NaCN}$  a uma solução de  $\text{ZnSO}_4$ , e sua posterior solubilização em  $\text{NaCN}$  suficiente para a formação estequiométrica do complexo, mais um excesso conhecido. Da mesma forma que para o hidróxido,



As soluções foram padronizadas segundo métodos volumétricos usuais, determinando-se as concentrações de  $\text{Zn}$ ,  $\text{NaCN}$  e  $\text{NaOH}$  com  $\text{EDTA}$ ,  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , respectivamente<sup>64</sup>.

A Tabela 9 mostra a composição das soluções utilizadas no presente trabalho. (As concentrações correspondem aos

valores encontrados nas análises).

Para o levantamento das curvas de polarização foram utilizadas soluções derivadas daquelas listadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição das Soluções

SOLUÇÃO N°	C O M P O S I Ç Ã O
1	Zincato 1,054 M + NaOH 7,01 M
2	Zincato 1,011 M + NaOH 2,00 M
3	Zincato 0,10 M + NaOH 2,00 M
4	Zincato 0,25 M + NaOH 2,00 M
5	Zincato 0,50 M + NaOH 2,00 M
6	Zinco-cianeto 1,018 M + NaCN 1,45 M
7	Zinco-cianeto 0,10 M + NaCN 1,82 M
8	Zinco-cianeto 0,25 M + NaCN 1,77 M
9	Zinco-cianeto 0,50 M + NaCN 1,49 M
10	NaOH 7,01 M
11	NaOH 2,00 M
12	NaCN 1,45 M

### 2.1.3. Equipamentos

A célula de trabalho utilizada foi uma célula cilíndrica de acrílico de 55 mm de diâmetro interno em que o compartimento do eletrodo de referência estava a ela adaptado por meio de um capilar de Luggin. A mesma pode ser vista na Fig. 11.

Para a determinação das eficiências catódicas foi utilizada uma célula idêntica, nas mesmas dimensões, porém sem o capilar de Luggin.

Os aparelhos e instrumentos de medida utilizados foram os seguintes:

- Fonte de corrente ajustável, corrente máxima de 1A, excursão máxima de 20V, com ondulação menor do que 1%.

- Milivoltímetro digital de 4 1/2 dígitos, impedância de  $10^8$  Ohms, resolução de 0,1 mV, precisão de 0,02%.

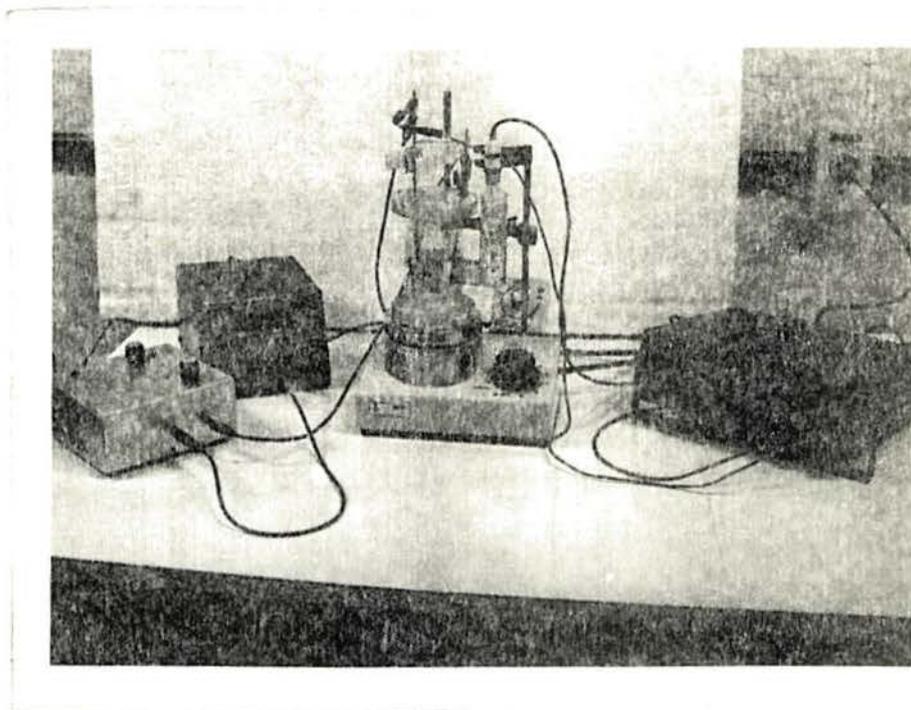
- Miliamperímetro digital "auto-range", de 3 1/2 dígitos, precisão de 0,2%, escala até 1 A.

Obs.: Os aparelhos até aqui mencionados foram construídos no Setor de Eletrônica do Laboratório de Corrosão da UFRGS.

- Agitador magnético - Fisaton.

- Eletrodo de referência de calomelano saturado, Imbracrios.

- Balança analítica Sartorius, modelo 2842, leitura 0,1 mg, carga máxima 160 g.



*Figura 11 - Conjunto de aparelhos utilizados nos diferentes ensaios.*

## 2.2. MÉTODOS EMPREGADOS

Todos os ensaios descritos a seguir foram realizados sob agitação constante de - 400 rpm, e a temperatura ambiente. Cada ensaio foi repetido de uma a duas vezes, conforme reprodutibilidade dos resultados. Para cada caso foi apresentada apenas uma curva, já que a dispersão obtida entre os ensaios repetidos foi pequena.

### 2.2.1. Ensaio potenciométrico

Volumes definidos (desde 1 até 140 ml) da solução em estudo foram adicionados à célula de trabalho contendo 100 ml do eletrólito suporte, variando-se, dessa forma, a concentração das espécies químicas interessadas. O potencial entre o eletrodo de zinco e o de referência foi lido com um milivoltímetro (0,1 mV) a cada adição, após um período de 5 minutos.

Dessa forma, os seguintes sistemas foram estudados (soluções referentes à Tabela 9):

Eletrólito Suporte	Solução Adicionada	Espécie(s) Variada(s)
10	1	$Zn(OH)_4^{2-}$
11	2	$Zn(OH)_4^{2-}$
12	6	$Zn(CN)_4^{2-}$
3	7	$OH^-$ , $CN^-$
4	8	$OH^-$ , $CN^-$
5	9	$OH^-$ , $CN^-$

2.2.2. Ensaio Potenciométrico com aplicação de densidade de corrente constante

O mesmo procedimento dos ensaios potenciométricos - (2.2.1) foi realizado, porém com aplicação de uma densidade de corrente catódica constante durante o experimento.

2.2.3. Determinação da eficiência catódica

A eficiência catódica ( $E_{fc}$ ) foi determinada considerando-se a massa teórica que é depositada de uma solução, de acordo com a Lei de Faraday:

$$m_T = \frac{\bar{M} I_c t}{z F}$$

onde  $m_T$  é a massa teórica depositada (g);  $\bar{M}$  é a massa atômica do metal a ser depositado  $g(\text{mol de átomos})^{-1}$ ;  $I_c$  é a corrente aplicada (A);  $t$  é o tempo de duração do ensaio (s);  $z$  é o número de oxidação e  $F$  é a constante de Faraday ( $96500 \text{ C equiv}^{-1}$ ).

Os corpos de prova de aço foram pesados antes e depois da eletrodeposição e a eficiência catódica calculada segundo a expressão:

$$E_{fc} (\%) = \frac{m_o}{m_T} \times 100$$

onde  $m_o$  é a massa obtida e  $m_T$  é a massa teórica.

#### 2.2.4. Curvas de Polarização Catódica

O traçado das curvas de polarização catódica sob condições galvanostáticas foi realizado segundo a montagem da Fig. 11. Foram aplicadas densidades de corrente desde 0,01 até 10,0 A/dm<sup>2</sup>, em intervalos regulares dentro de faixas estreitas:

De 0 a 0,1 A/dm<sup>2</sup> - intervalo de 0,05  
De 0,1 a 1 A/dm<sup>2</sup> - intervalo de 0,2  
De 1 a 4 A/dm<sup>2</sup> - intervalo de 0,5  
De 4 a 10 A/dm<sup>2</sup> - intervalo de 1

O intervalo de variação da corrente com o tempo foi mantido em 5 minutos.

O contra-eletrodo utilizado foi do tipo ânodo solúvel de zinco de alta pureza, tipo SHG, com uma área de 20 cm<sup>2</sup>, tendo sido posicionado na célula acavalado ao Luggin, de modo a ficar frontal ao corpo de prova (cátodo).

### III - RESULTADOS

#### 3.1. ENSAIOS POTENCIOMÉTRICOS

##### 3.1.1. Ensaaios em soluções de zincato

Nestes ensaios, o potencial do eletrodo de zinco foi medido em função da concentração do ion zincato.

Foi admitido, para tanto, que a única espécie de zinco presente em solução é o complexo tetra-hidroxi-zincato, ...  $Zn(OH)_4^{2-}$ .

Como os coeficientes de atividade dos ions zincato e hidroxila na presença um do outro não são conhecidos, eles foram calculados a partir da equação de Davis<sup>65</sup> que tem a forma:

$$- \log \gamma_{\pm} = A |Z_+ Z_-| \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - B I \right]$$

Esta equação tem sido usada<sup>27</sup> com sucesso no cálculo de coeficientes de atividade de diversos eletrólitos a concentrações relativamente altas. Aqui, A é o coeficiente usual de Debye-Hückel 0,509 (para a água como solvente, a 25°C); I é a força iônica expressa em moles  $l^{-1}$ ;  $Z_+$  e  $Z_-$  são as cargas do cátion e ânion, respectivamente; B é uma constante arbitrária, que depende do sistema. O valor de B foi determinado aplicando-se a equação de Davis aos coeficientes de atividade tabelados por Robinson e Stokes<sup>66</sup>. Os valores encontrados foram 0,145 para a região de NaOH 2M e 0,165 para a região de NaOH 7M. Encontrou-se, também que, até aproximadamente 4M de NaOH, há uma boa aproximação entre molalidade e molaridade, sendo necessário uma correção apenas para a região de 7M<sup>67</sup>. Como o fator predominante da força iônica é a concentração de NaOH, admitiu-se ser possível o cálculo dos coeficientes de atividade das soluções de zincato através da mesma equação, utilizando-se os mesmos valo-

res de B.

A força iônica da solução foi calculada considerando que as espécies químicas presentes em solução são  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$  e  $\text{NaOH}$ , segundo a fórmula geral.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

sendo  $C_i$  a molaridade de cada espécie iônica e  $Z_i$  suas cargas respectivas.

As atividades iônicas médias dos ions zincato e hidroxila foram, então, calculadas considerando que

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{\pm}$$

onde  $C_{\pm}$  é a molaridade iônica média, definida por

$$C_{\pm} = C (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$$

em que  $v_+$  e  $v_-$  são os números de mols de cátions e ânions, respectivamente, sendo  $v = v_+ + v_-$ .

A Fig. 12 mostra a variação do potencial do eletrodo de zinco com a concentração do íon zincato, utilizando  $\text{NaOH}$  ... 2,00 M (solução 11) como eletrólito suporte. A concentração de zincato foi variada pela adição da solução 2 (zincato 1,01 M +  $\text{NaOH}$  2,00 M). Dessa forma, a concentração de  $\text{NaOH}$  foi mantida constante durante todo o experimento. Observa-se uma região linear com inclinação de 19 mV por década de acréscimo na concentração, na faixa de baixas concentrações de zincato. A concentrações mais altas o gráfico apresenta uma curvatura, passando por um máximo na região de concentrações entre 0,2 e 0,25 M.

Observação semelhante pode ser feita na análise da curva da Fig. 13. O eletrólito suporte foi  $\text{NaOH}$  7,01 M (solução 10) ao qual se adicionou a solução 1, variando-se a concentração de zincato e mantendo-se a concentração de  $\text{NaOH}$  constante.

A inclinação da região linear é também de 19 mV/década e o ponto de máximo se encontra na região de aproximadamente 0,54 M de zincato. Os potenciais apresentam valores mais negativos do que no caso anterior.

A fim de se verificar se a curvatura obtida seria devida à variação nas atividades dos íons zincato e hidroxila com a concentração, os coeficientes de atividade de ambas as espécies foram calculados pela equação de Davis, conforme exposto anteriormente e os resultados são mostrados nas figuras 14 e 15.

Pode ser observado que não houve a linearidade esperada em toda a faixa de concentrações estudada. A inclinação obtida na região de baixas concentrações foi conservada em 19 mV por década de acréscimo da concentração. A altas concentrações de zincato aparece também uma curvatura, porém alterada em relação às Figuras 12 e 13, mostrando a dependência do potencial com a atividade dos íons hidroxila além de com os íons zincato.

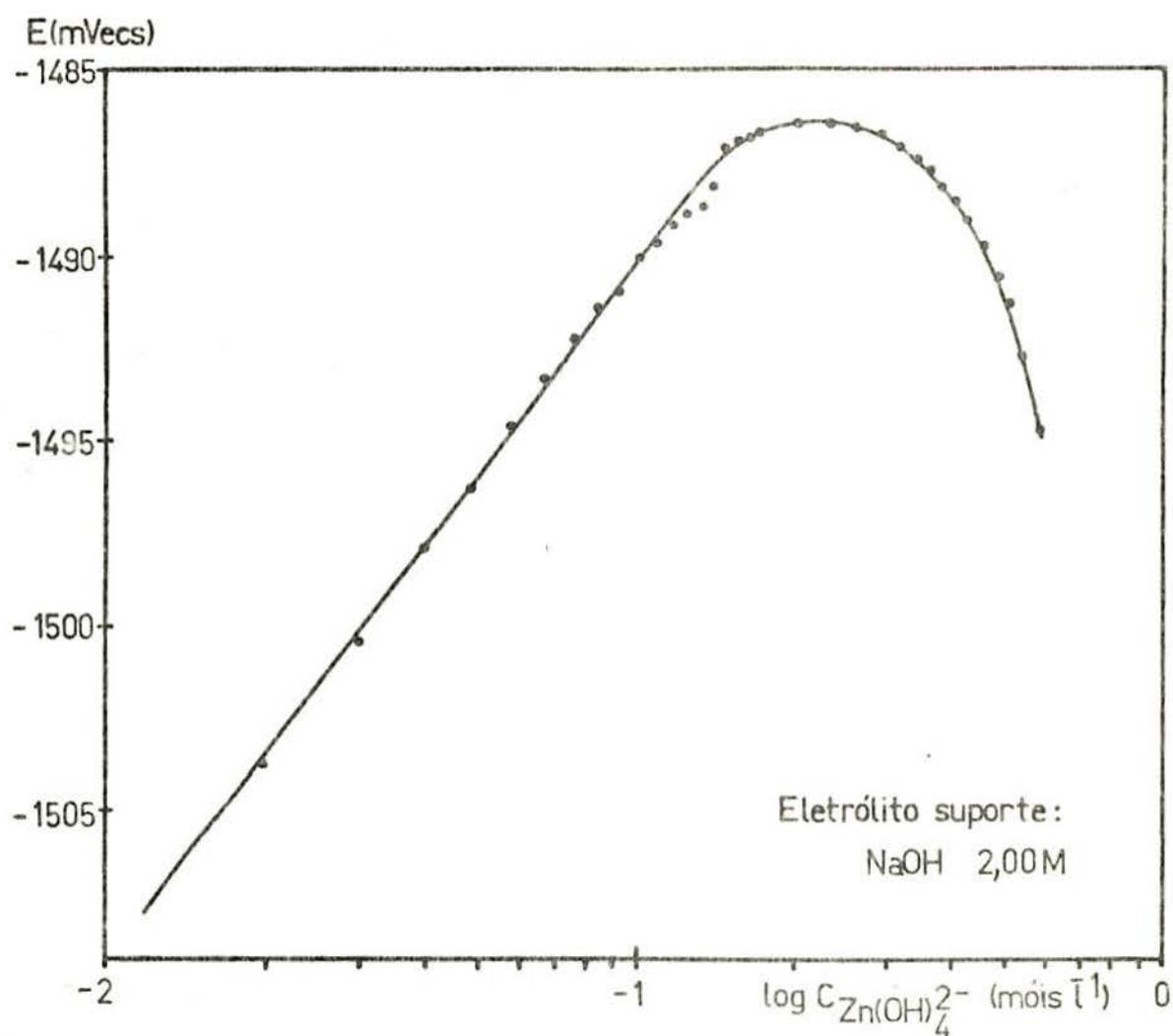


Fig. 12 - Variação do potencial do eletrodo de zinco com a concentração do íon zin-cato, em solução de NaOH 2,00 M.

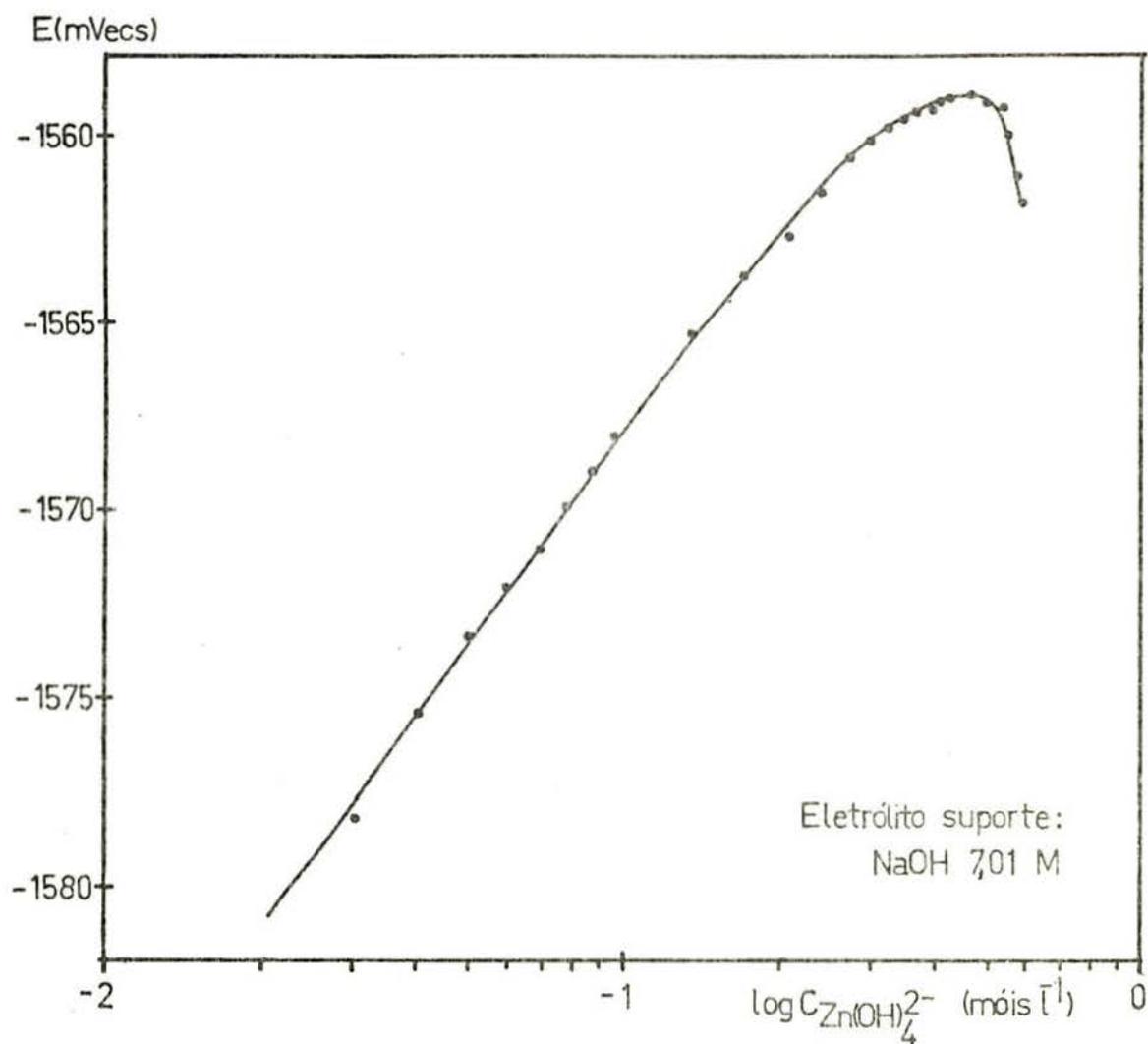


Fig. 13 - Variação do potencial do eletrodo de zinco com a concentração do íon zincoato, em solução de NaOH 7,01 M.

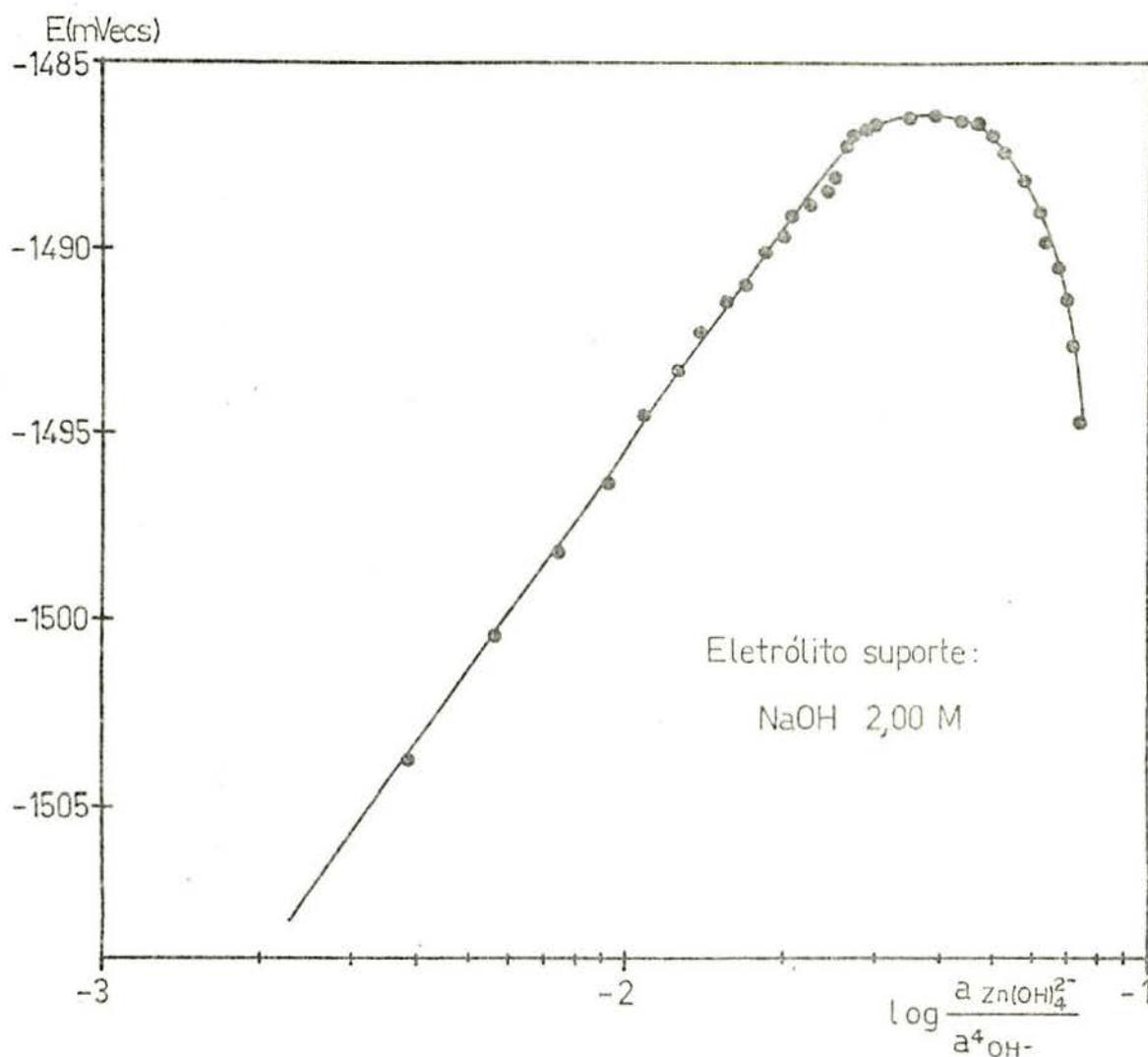


Fig. 14 - Potencial do eletrodo de zinco em função das atividades dos íons hidroxila e zincato, tendo como eletrólito suporte NaOH 2,00 M.

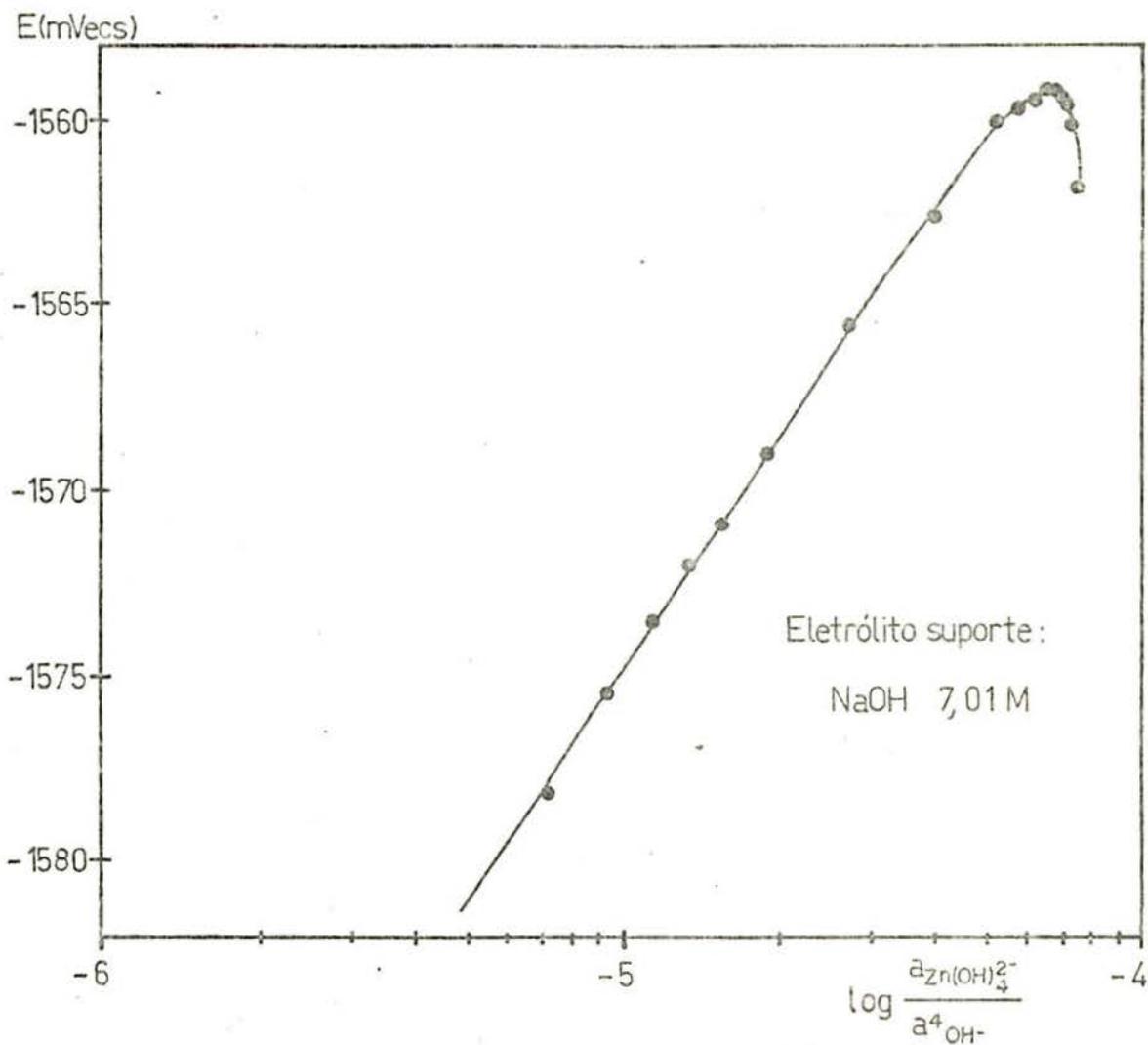


Fig. 15 - Potencial do eletrodo de zinco em função das atividades dos íons hidroxila e zincato, tendo como eletrólito suporte NaOH 7,01 M.

3.1.2. Ensaio em solução contendo o complexo zinco-cianeto

A variação do potencial do zinco com a concentração do íon complexo  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  é mostrada na Figura 16. A concentração do complexo foi variada mediante adição da solução 6 ao eletrólito suporte de NaCN 1,45M (solução 12). Assim, a concentração de NaCN foi mantida constante durante o experimento. A curva inicia de modo relativamente constante até a concentração de 0,05M de  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , quando, então, ascende linearmente com uma inclinação de 0,1 V. Em concentrações mais altas, a curva apresenta uma região de máximo (platô) entre as concentrações de 0,15 e 0,25M, decrescendo após a potenciais mais ativos. A certas concentrações, os potenciais apresentaram amplas variações que estão registradas no gráfico citado.

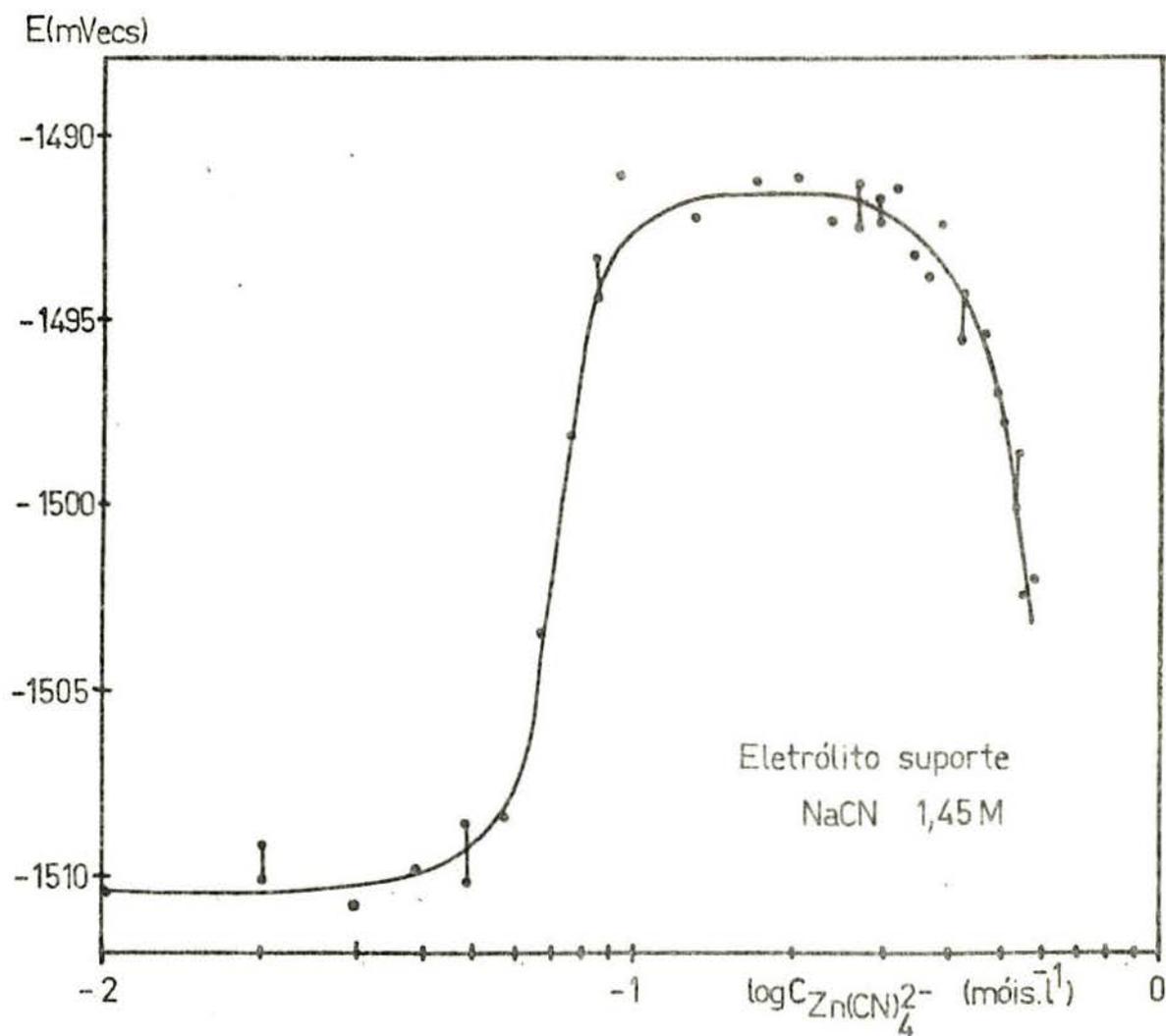


Fig. 16 - Variação do potencial com a concentração do íon complexo zinco-cianeto, em solução de NaCN 1,45 M.

3.1.3. Ensaaios em soluções contendo os complexos zinco e zinco-cianeto

A Figura 17 mostra a curva de variação do potencial com relação molar  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ . Neste caso, a solução 8 foi adicionada à solução 4. Dessa forma, manteve-se constante a concentração de zinco (0,25 M) e fizeram-se variar as concentrações de NaOH e NaCN. A curva obtida é uma curva típica de uma titulação potenciométrica, a qual inicia praticamente constante e, à medida que a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  aumenta, o potencial cai bruscamente até atingir uma nova região onde se mantém próximo a um valor constante, o que acontece a uma relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^- > 2$ .

O mesmo procedimento foi realizado com os pares de soluções 3-7 e 5-9 mantendo-se constantes as concentrações de zinco em 0,10 e 0,50M, respectivamente. A Figura 18 mostra a comparação dessas duas curvas com a da Figura 17. Pode-se observar o mesmo tipo de comportamento, sendo que a curva correspondente à concentração de zinco de 0,10 M coincide com a de 0,25 M.

O ponto de inflexão dessas curvas deve corresponder ao equilíbrio da reação



e é determinado pela derivada naquele ponto. É o que nos mostra a Figura 19, indicando o valor 0,34 para a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  no provável ponto de equilíbrio, para as soluções contendo zinco nas concentrações de 0,10 e 0,25 M. Para a concentração de 0,50 M em zinco, o valor encontrado foi 0,6.

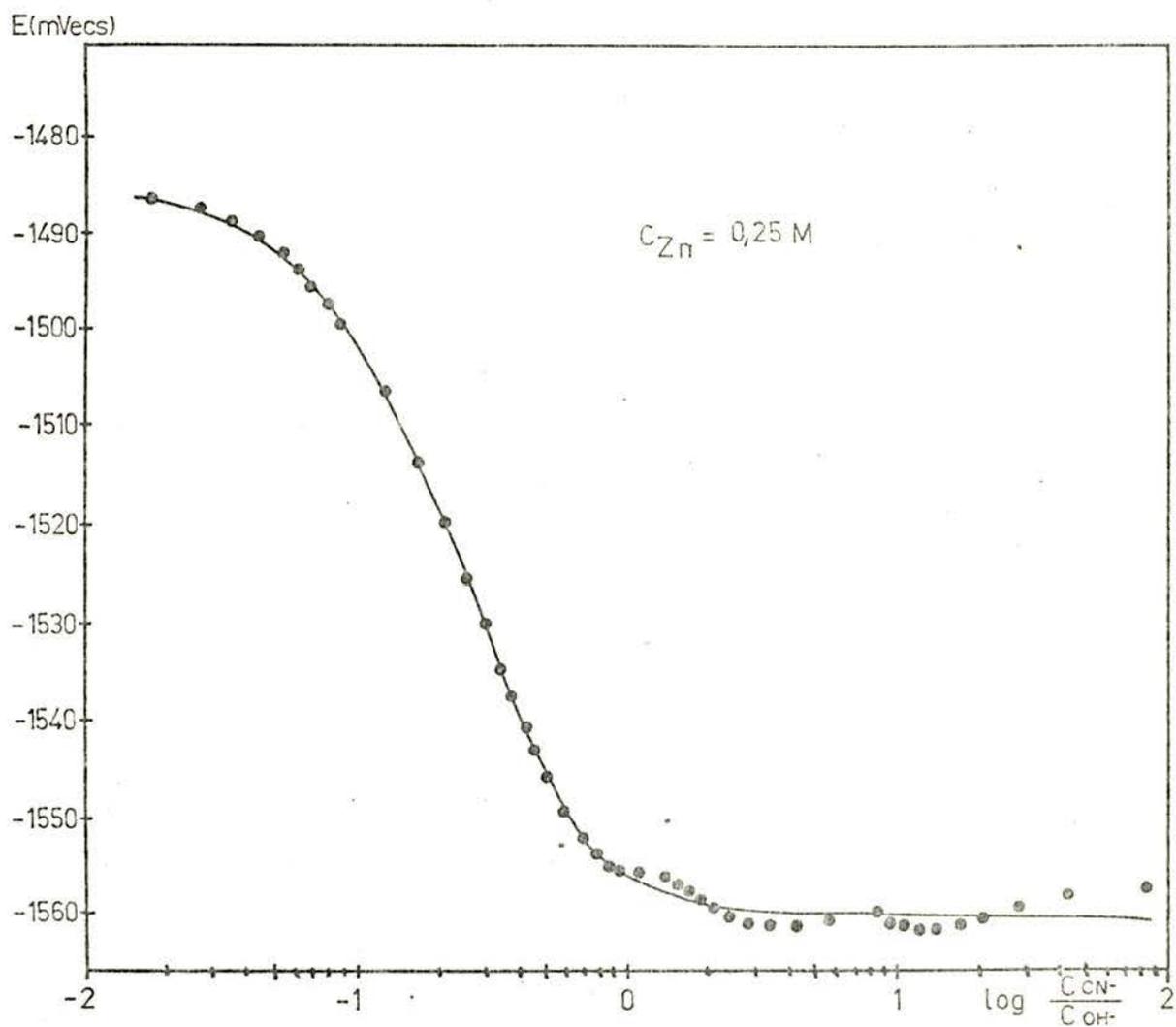


Fig. 17 - Variação do potencial com a relação molar  $C_{CN^-}/C_{OH^-}$ , em solução de zinco 0,25 M.

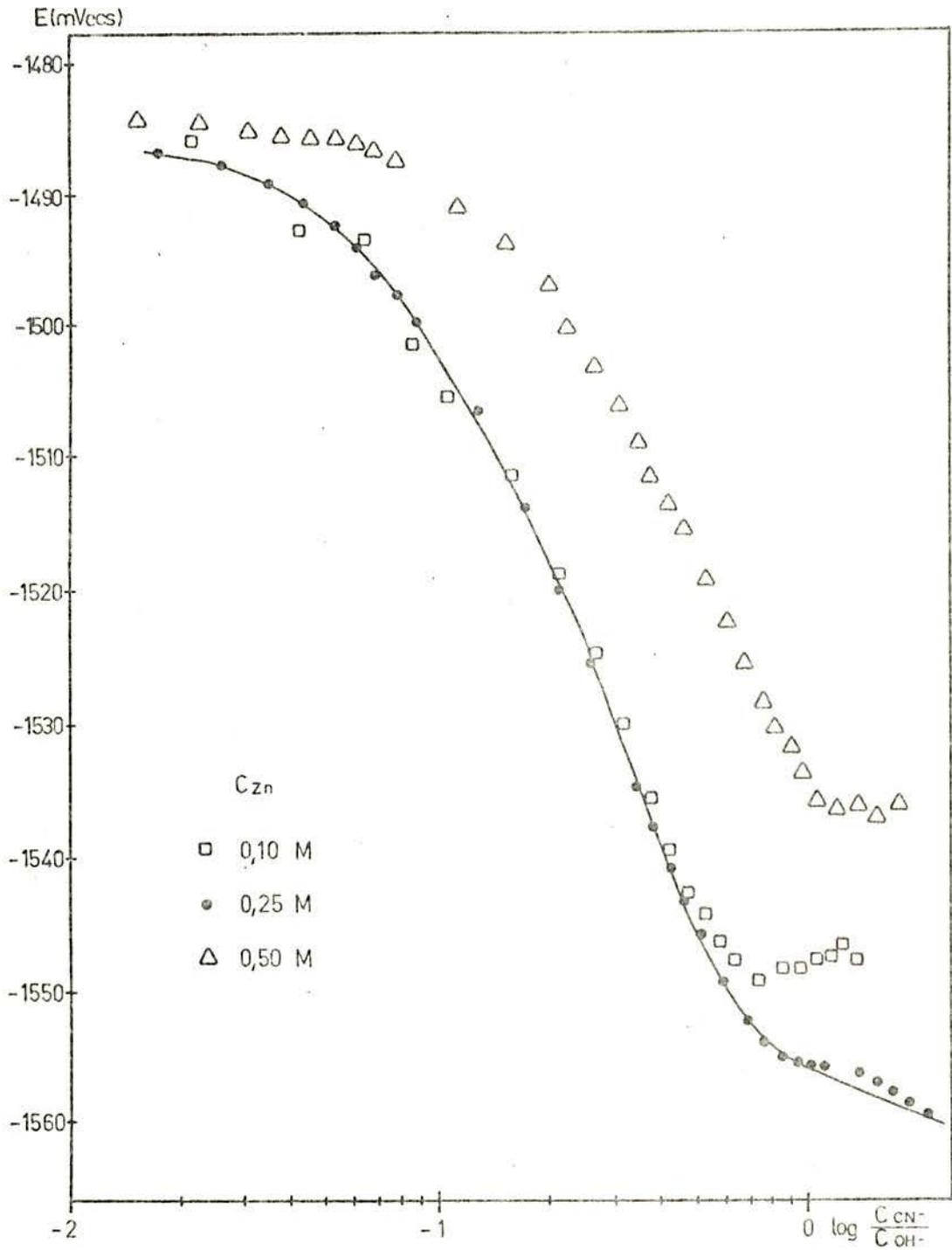


Fig. 18 - Variação do potencial com a relação molar  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , a diversas concentrações de zinco.

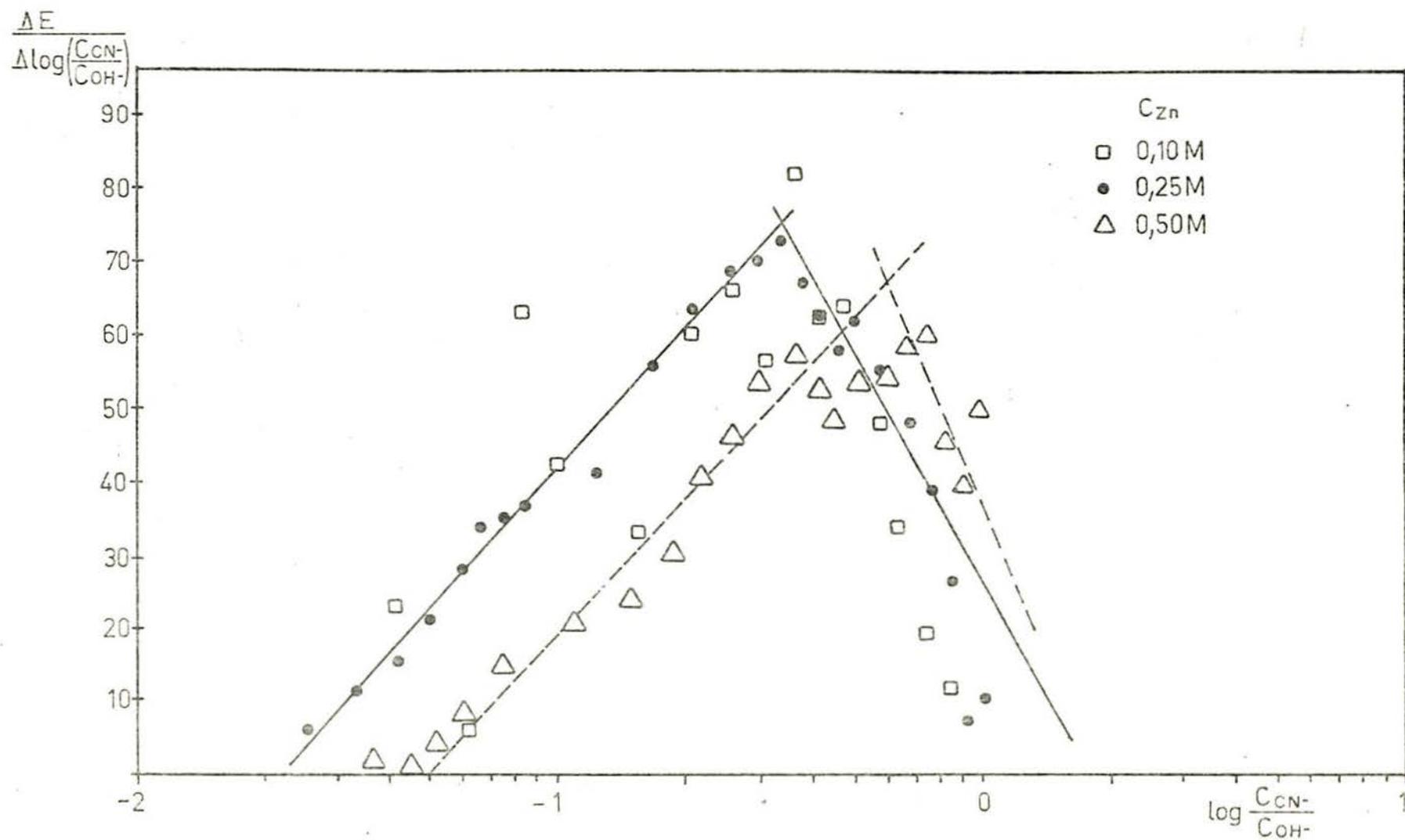


Fig. 19 - Determinação do ponto de equilíbrio através da derivada do potencial em relação a  $C_{CN^-}/C_{OH^-}$

### 3.2. ENSAIOS POTENCIOMÉTRICOS COM APLICAÇÃO DE CORRENTE CATÓDICA CONSTANTE

Com o objetivo de verificar a influência da cinética da eletrodeposição nos fenômenos observados, foram realizados ensaios nas mesmas condições anteriores, porém com aplicação de uma densidade de corrente constante durante o experimento.

As Figuras 20 e 21 mostram as curvas correspondentes as variações de potencial com a concentração de zincato nos eletrólitos suporte de 2,00 M e 7,01 M, respectivamente. Pode-se observar o mesmo tipo de curvatura obtida nas curvas das Figuras 12 e 13, sem aplicação de corrente, indicando, possivelmente, que a cinética da eletrodeposição não afetou este fenômeno nas condições do ensaio.

A Figura 22 ilustra a curva da experiência realizada nas mesmas condições que a da Figura 17, porém com aplicação de uma corrente catódica constante. A curva obtida possui o mesmo formato, sendo, porém, deslocada a concentrações mais altas. Foi observada a evolução do hidrogênio a partir do potencial de - 1800 mV sendo que após os - 2000 mV a solução se encontrou completamente turva.

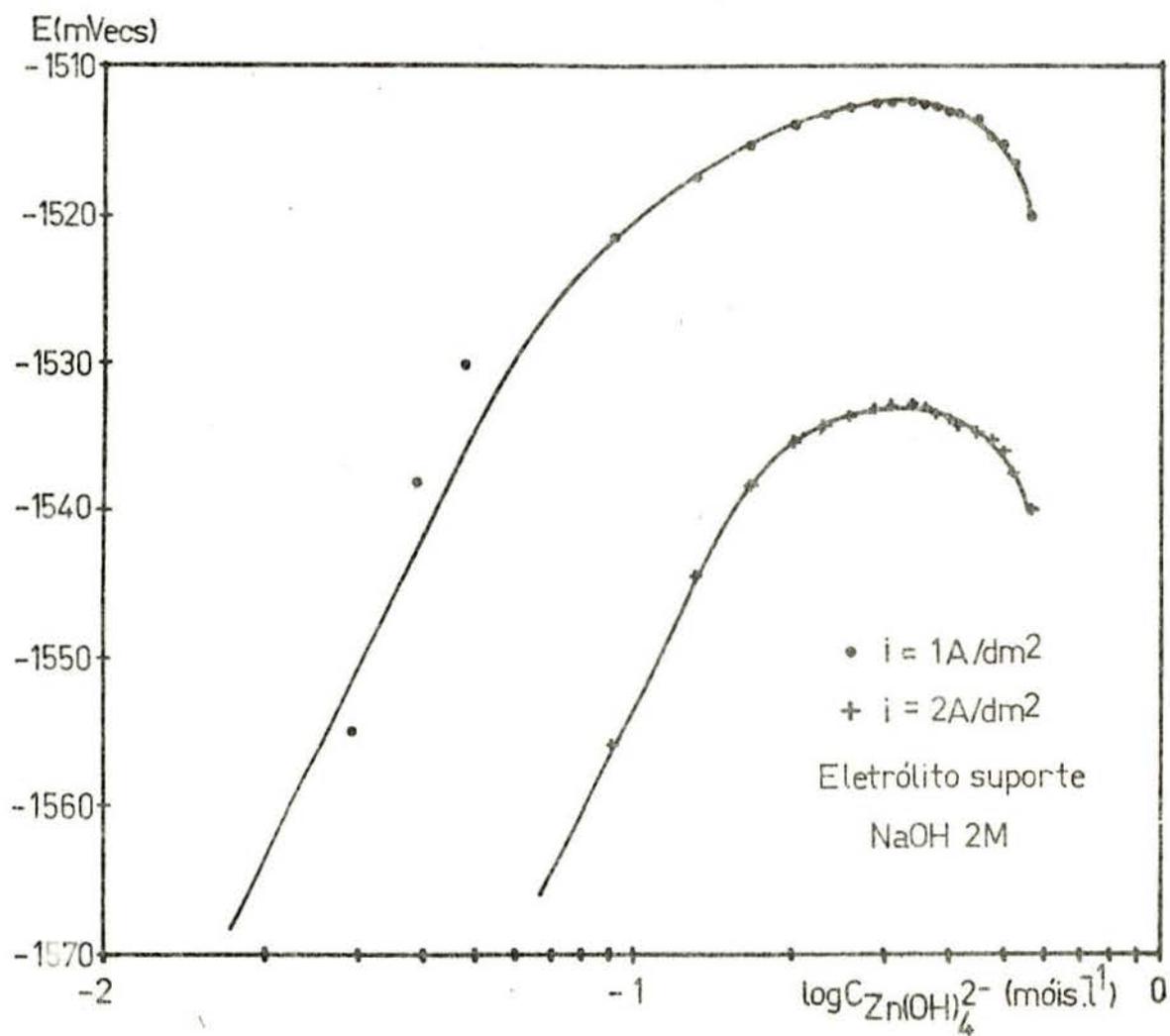


Fig. 20 - Variação do potencial com a concentração do íon zincato, em solução de NaOH 2,00 M, com aplicação de corrente catódica constante.

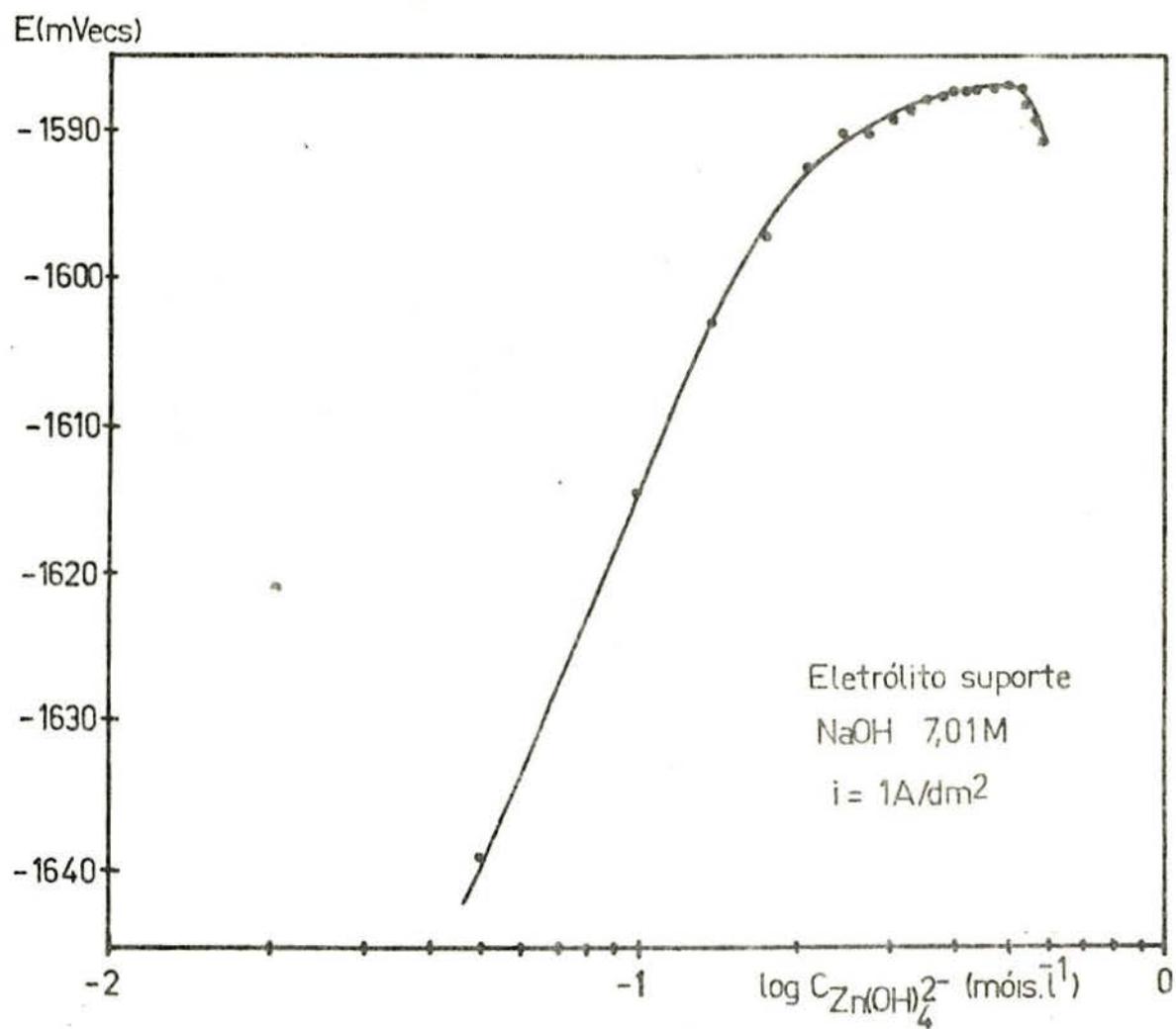


Fig. 21 - Variação do potencial com a concentração do íon zincato, em solução de NaOH 7,01 M, com aplicação de corrente catódica constante.

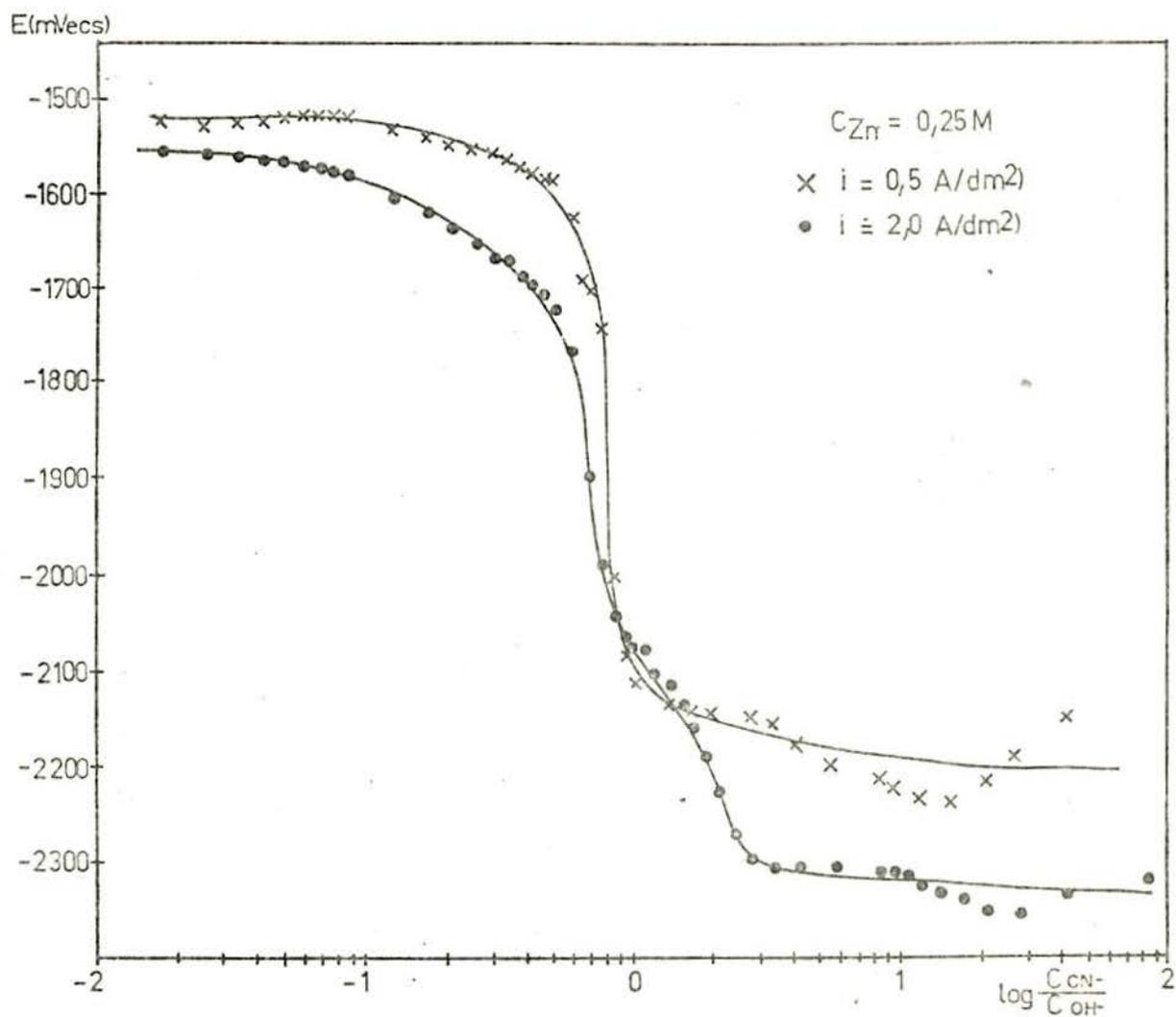


Fig. 22 - Variação do potencial com a relação molar  $C_{CN^-}/C_{OH^-}$  em solução de zinco 0,25 M, com aplicação de corrente catódica constante.

### 3.3. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE CATÓDICA ( $E_{fc}$ )

A eficiência de corrente catódica foi determinada a quatro densidades de corrente nas soluções de zincato e zinco-cianeto preparadas a partir das soluções 4 e 8, de modo a obter-se a relação  $CN^-/OH^-$  desejada, sendo a concentração dos dois complexos mantida em 0,25 M. A escolha baseou-se em pontos determinados na curva da Figura 17. As condições utilizadas, bem como os resultados obtidos se encontram na Tabela 10. Os tempos utilizados foram mantidos para cada densidade de corrente em todos os ensaios, sendo 90, 90, 50 e 20 minutos para 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 A/dm<sup>2</sup>, respectivamente.

A Figura 23 mostra a influência da densidade de corrente na eficiência catódica.

As eficiências das soluções A e B não foram graficadas por apresentarem depósitos pulverulentos. Para se ter uma idéia, pode-se ver, na tabela acima referida, um ensaio feito com a solução B, a 0,5 A/dm<sup>2</sup>, apresentando 85% de eficiência catódica. Isso mostra que as  $E_{fc}$  nessas soluções devem ser altas, porém não se conseguiram resultados perfeitamente reprodutíveis devido ao aspecto do depósito já mencionado.

Também não foi graficado o ensaio com a solução G, por apresentar eficiência catódica extremamente baixa (1,7% a 1 A/dm<sup>2</sup>). O corpo de prova praticamente não apresentou depósito e a evolução de hidrogênio foi intensa, turvando completamente a solução durante o ensaio.

Tabela 10 - Resultados obtidos de eficiência de corrente catódica ( $C_{Zn} = 0,25 M$ )

SOLUÇÃO	RELAÇÃO $CN^-/OH^-$	DENSIDADE DE CORRENTE (A/dm <sup>2</sup> )	EFICIÊNCIA CATÓDICA (%)
A	0	0,5	-
		1,0	-
		2,0	-
		5,0	-
B	0,042	0,5	85
		1,0	-
		2,0	-
		5,0	-
C	0,10	0,5	85
		1,0	91
		2,0	95
		5,0	94
D	0,34	0,5	91
		1,0	92
		2,0	95
		5,0	79
E	0,65	0,5	80
		1,0	92
		2,0	92
		5,0	41
F	1,10	0,5	33
		1,0	50
		2,0	27
		5,0	13
G	4,2	0,5	-
		1,0	1,7
		2,0	-
		5,0	-

A análise da Figura 23 mostra uma eficiência catódica praticamente constante no intervalo de densidades de corrente estudado, no que diz respeito à solução C. Os depósitos obtidos apresentaram-se ásperos e de coloração leitosa fosca. A curva correspondente à solução D também não apresenta grandes variações de eficiência catódica, sendo a mínima encontrada a 5 A/dm<sup>2</sup>, de 79%. Os depósitos apresentaram-se com a mesma coloração que os anteriores, porém com a aspereza notavelmente diminuída.

Já na curva correspondente à solução E observa-se e

ficiências catódicas altas (acima de 80%) apenas até  $2 \text{ A/dm}^2$ , baixando bruscamente a 41% na densidade de corrente de  $5 \text{ A/dm}^2$ , onde se observou forte evolução de hidrogênio, chegando a turvar a solução durante o ensaio. Os depósitos obtidos nessa solução tiveram coloração cinza, tendo um aspecto dourado no ensaio a  $2 \text{ A/dm}^2$ . A solução F apresentou eficiências muito baixas em todo o intervalo de densidades de corrente utilizado. A evolução de hidrogênio foi intensa em todos os ensaios com essa solução, ficando a mesma completamente turva durante o experimento. Os depósitos apresentaram-se com coloração cinza escuro.

A Figura 24 mostra a variação da eficiência catódica com relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , a diferentes densidades de corrente. Observa-se que até uma relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  de aproximadamente 0,6 a eficiência catódica permanece praticamente constante, baixando sensivelmente a relações maiores. A  $5 \text{ A/dm}^2$ , entretanto, a faixa constante é diminuída sensivelmente.

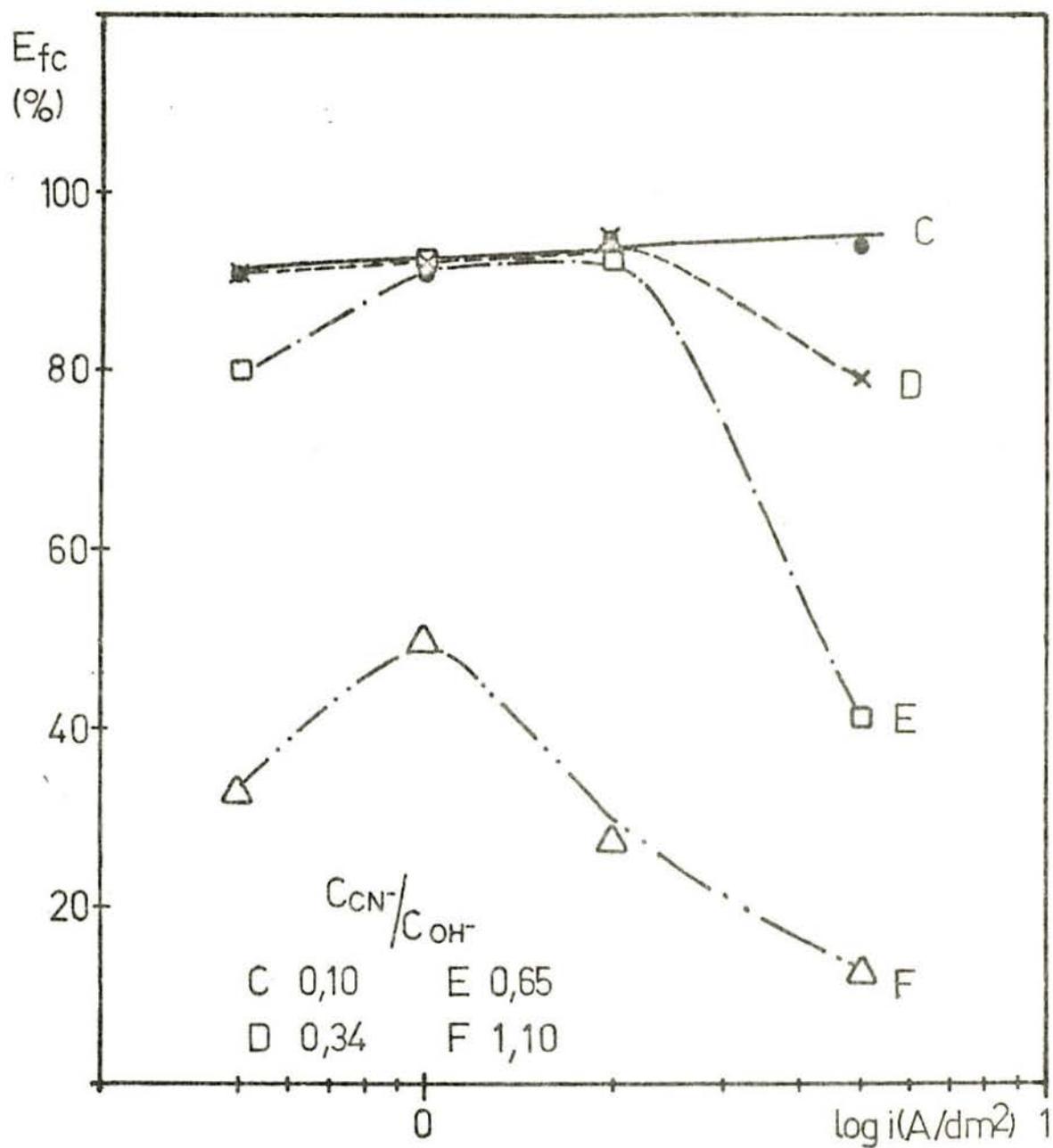


Fig. 23 - Influência da relação molar  $CN^-/OH^-$  sobre a eficiência de corrente catódica.

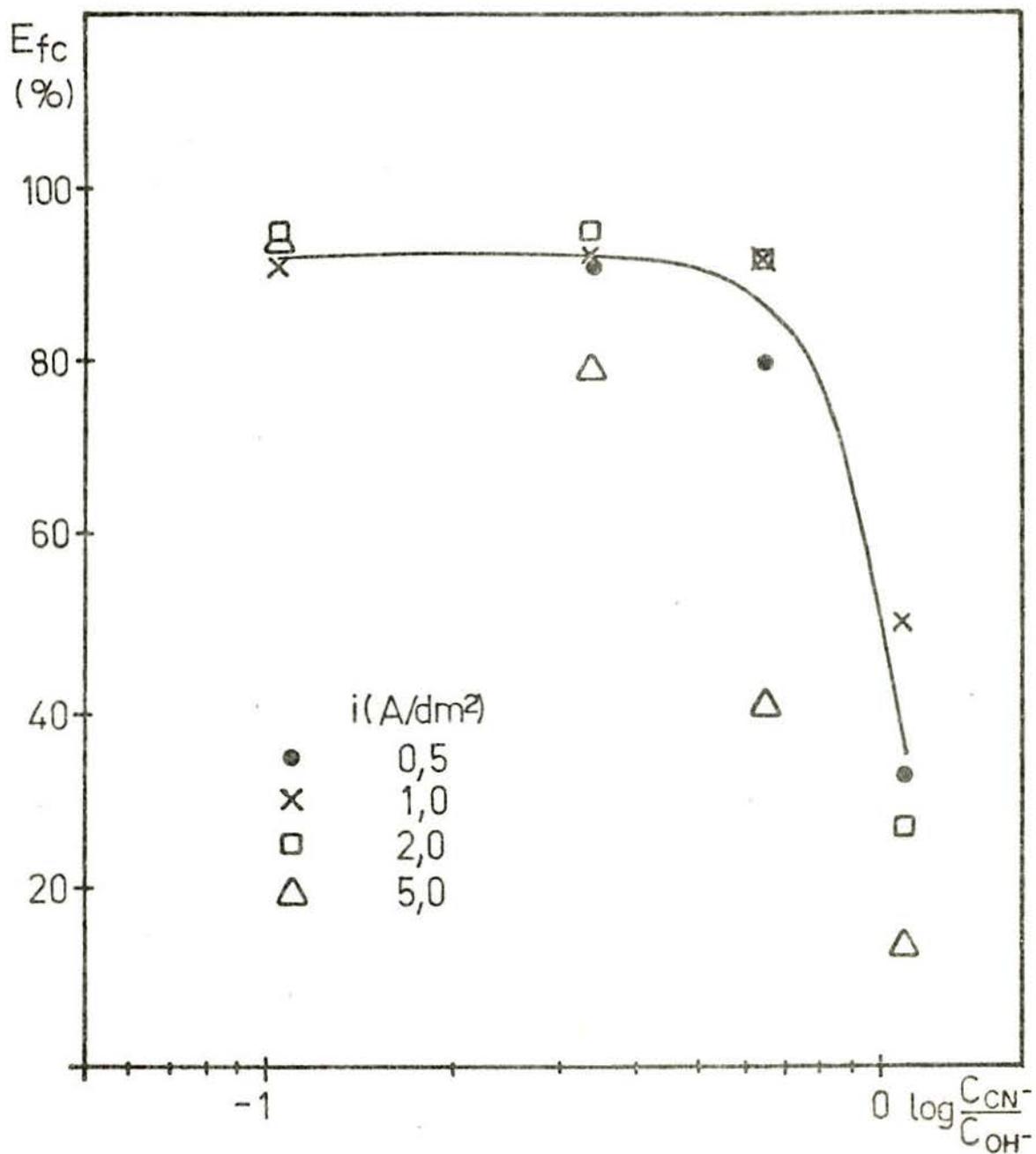


Fig. 24 - Influência da densidade de corrente catódica sobre a eficiência de corrente catódica.

### 3.4. CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA

Com o objetivo de verificar a influência da concentração das espécies  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  e relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  na cinética da eletrodeposição do zinco foram realizadas curvas de polarização catódica sob condições galvanostáticas.

#### 3.4.1. Ensaíos em soluções contendo zincato

As soluções utilizadas nesses ensaios correspondem a pontos determinados das curvas das Figuras 12 e 13, localizados antes, depois e na região de máximo.

A Figura 25 mostra as curvas de polarização catódica obtidas em solução de NaOH 2,00 M a diferentes concentrações de zincato. As curvas apresentam uma região linear inicial com baixo sobrepotencial, desviando-se da mesma com o acréscimo da densidade de corrente. Elas tendem novamente a uma linearidade na região de altas densidades de corrente (sobrepotenciais mais altos).

A solução mais diluída em relação ao zincato (0,092M) apresenta uma polarização mais acentuada, tendendo a uma densidade de corrente limite na região de 2,5 A/dm<sup>2</sup>.

A deposição, em todos os casos, começou a ser observada somente a densidades de corrente além de 0,5 A/dm<sup>2</sup>, na forma de pontos escuros. O depósito se apresentou cinza e pulverulento em todos os ensaios. Este fato, porém, não impediu a reprodutibilidade dos ensaios. Todas as curvas da citada figura apresentam uma onda na região de densidades de corrente de 0,1 a 0,3 A/dm<sup>2</sup>.

A Figura 26 ilustra as curvas obtidas em soluções de NaOH 7,01 M contendo diferentes concentrações de zincato. Observa-se um comportamento idêntico entre elas, no que diz respeito à polarização. Como no caso anterior, o potencial catódico mantém-se praticamente constante até por volta de 0,5 A/dm<sup>2</sup>,

quando aparece uma curvatura, tendendo novamente a uma linearidade a densidades de corrente mais altas.

Aqui também a solução mais diluída em relação ao zinco (0,093 M) tende a alcançar uma densidade de corrente limite na região de  $3 \text{ A/dm}^2$ . A evolução de hidrogênio foi observada ser intensa, chegando a turvar a solução no momento do ensaio.

As curvas apresentam ondas pronunciadas na região de densidades de corrente de  $2 \text{ A/dm}^2$ .

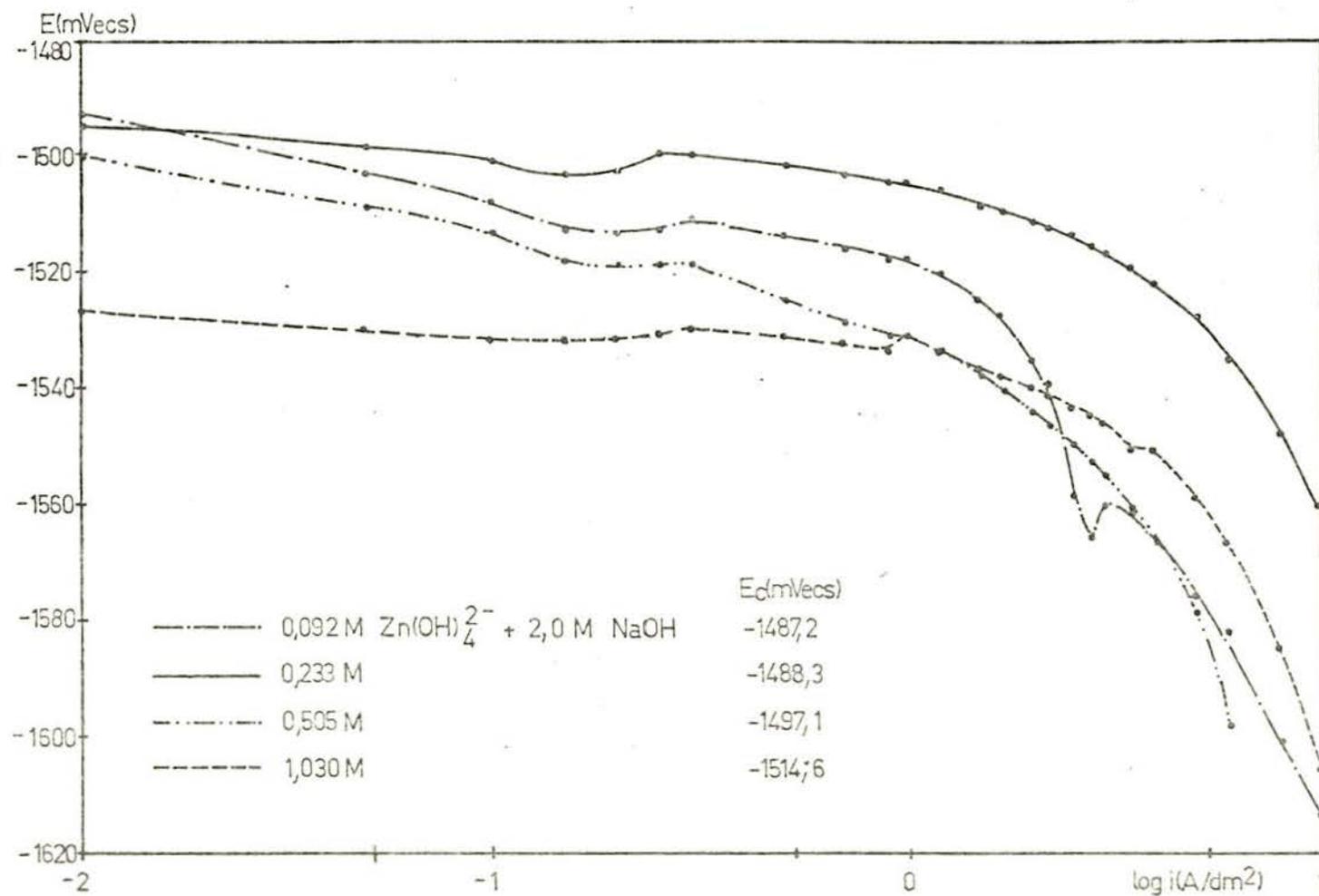


Fig. 25 - Curvas de polarização catódica galvanostáticas de soluções de hidróxido de sódio 2,00 M contendo diferentes concentrações de zincato.

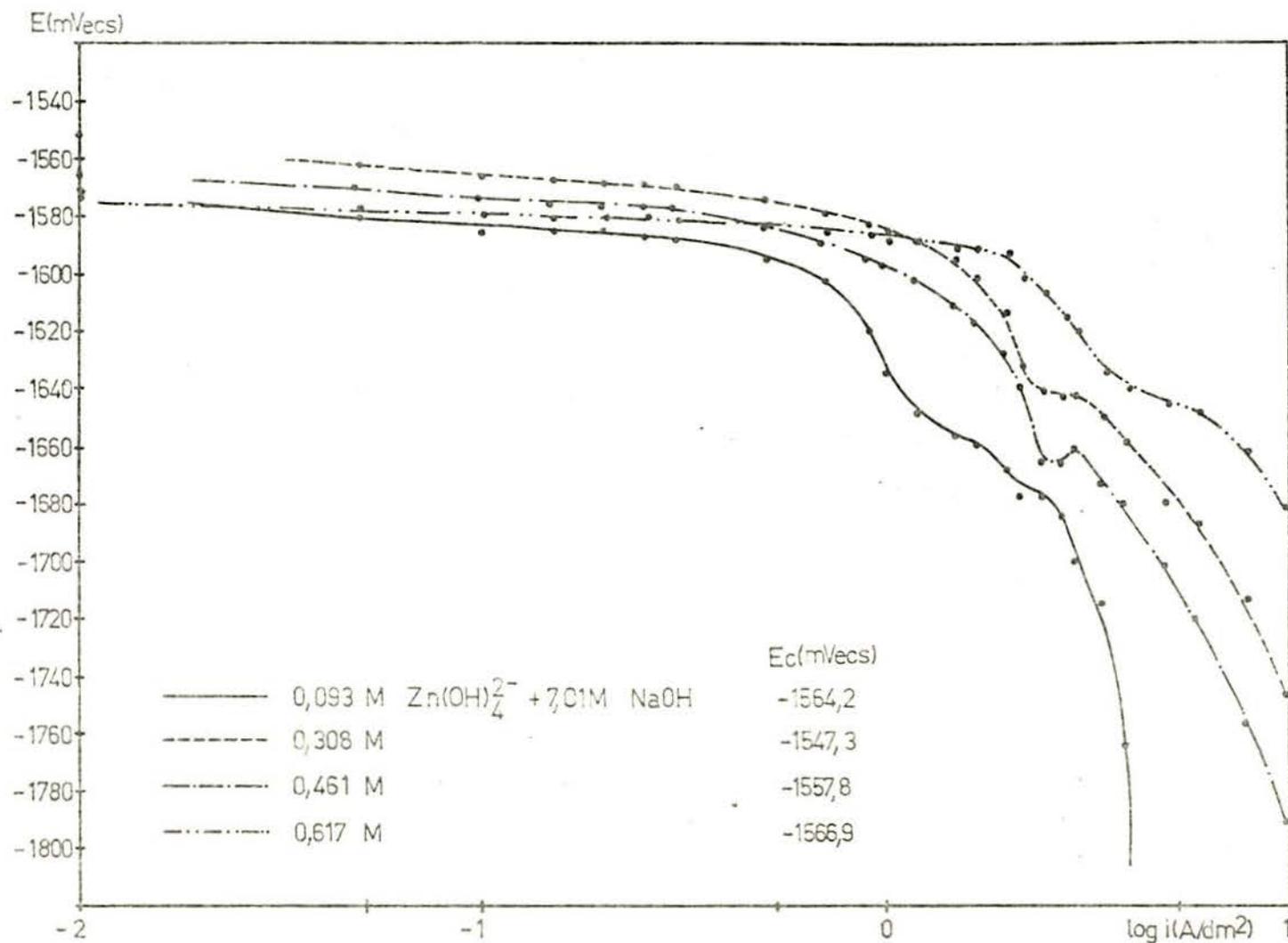


Fig. 26 - Curvas de polarização catódica galvanostáticas de soluções de hidróxido de sódio 7,01 M contendo diferentes concentrações de zincato.

### 3.4.2. Ensaíos em soluções contendo zinco e zinco-cianeto

O traçado das curvas de polarização catódica sob condições galvanostáticas foi realizado com as soluções apresentadas na Tabela 10 (seção 3.3), todas elas contendo as espécies de zinco,  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  e  $\text{Zn(CN)}_4^{2-}$ , na concentração de 0,25 M. As soluções diferem entre si na relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , expressa em termos de concentração (móis  $\ell^{-1}$ ). Como já foi visto, essas soluções correspondem a pontos escolhidos da curva da Figura 17.

A Figura 27 mostra as curvas de polarização catódica das soluções acima referidas. De uma maneira geral, observa-se o aumento da polarização com o acréscimo da relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ .

A curva A corresponde à solução contendo apenas zinco 0,25 M e NaOH 2 M. Observa-se uma quase que total linearidade, afastando-se da mesma a densidades de corrente mais elevadas. A curva B encontra-se paralela à curva A, indicando não haver alteração notável com a pequena adição de cianeto. O aumento da razão  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  para 0,10 eleva um pouco a polarização, porém não é tão significativo, conforme se vê na curva C. Porém, esse efeito é acentuado a relações ainda maiores de  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , como mostram as curvas D e E, chegando essa última a alcançar uma densidade de corrente limite entre 3,5 a 4,0  $\text{A/dm}^2$ .

As curvas F e G apresentam um comportamento diferente das anteriores, verificando-se a potenciais bastante mais ativos. A liberação de hidrogênio foi intensa, chegando a turvar a solução a partir de 0,5  $\text{A/dm}^2$ , no caso da curva F, e desde o início da aplicação de corrente, na solução G.

Os depósitos de zinco obtidos com as soluções A e B foram pulverulentos, sem adesão. A solução C produziu um depósito um pouco mais coeso, porém áspero. Já as soluções D e E produziram depósitos cinzas, uniformes e com adesão. A solução F produziu depósito dourado e a solução G praticamente não depositou zinco.

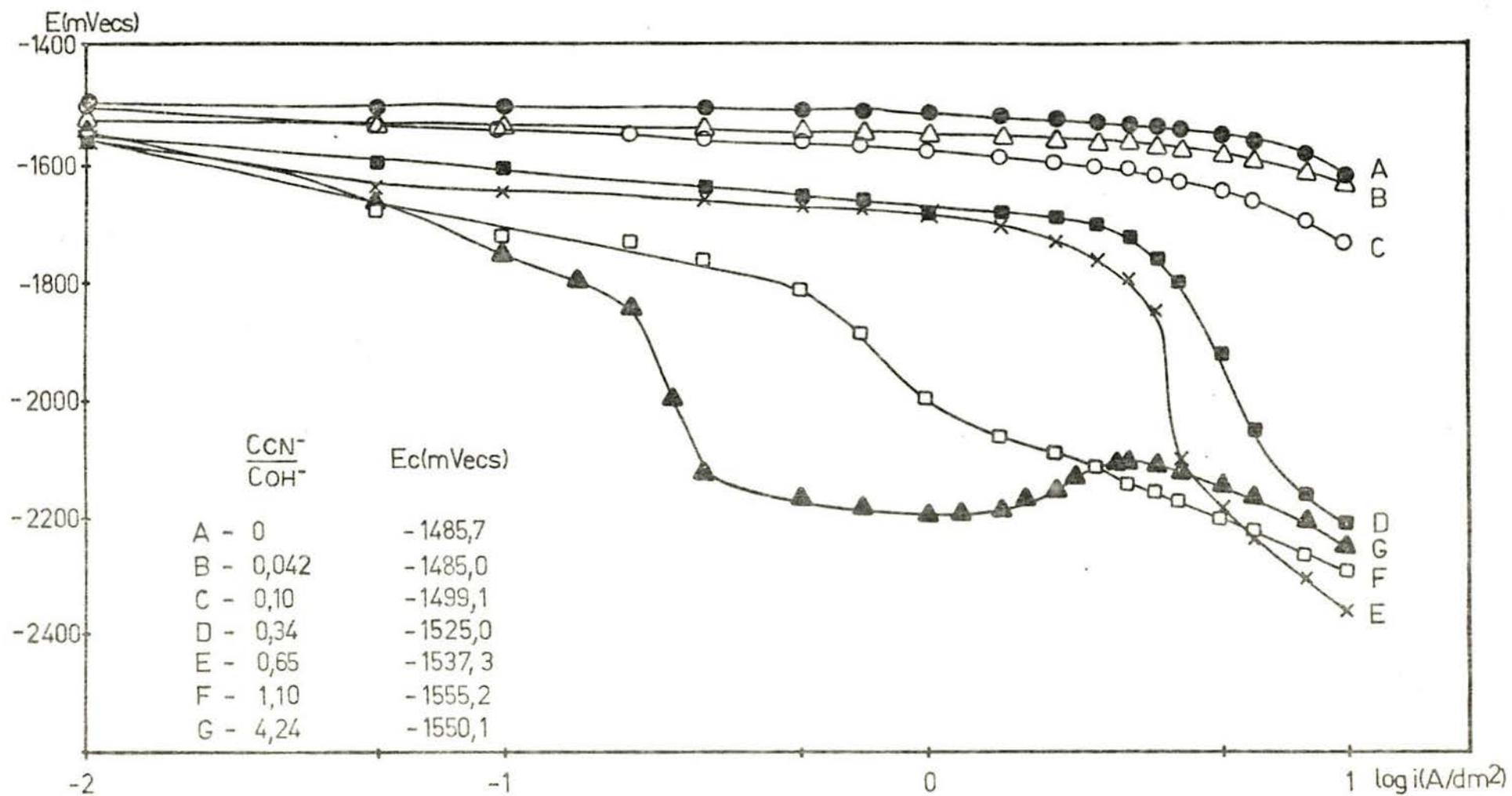


Fig. 27 - Curvas de polarização catódica galvanostáticas de soluções de zinco 0,25 M a diferentes relações molares  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ .

### 3.4.3. Curvas de Polarização Parciais

Para as soluções em que se determinou a eficiência de corrente catódica (Tabela 10) foi realizada uma decomposição da curva de polarização da eletrodeposição do zinco.

As densidades de corrente parciais foram calculadas pela decomposição da densidade de corrente total para a redução de  $H^+$  e  $Zn^{2+}$ . Foi considerado que toda corrente que não foi empregada na eletrodeposição do zinco foi usada para a evolução de hidrogênio. A eficiência catódica, então, corresponde à fração de corrente utilizada para a deposição do zinco. Desse modo, o valor de  $i_c$  para o zinco é determinado e sua diferença da  $i_c$  total corresponde a  $i_c$  empregada para reduzir o íon hidrogênio. Assim,

$$i_c(\text{total}) = i_c(\text{Zn}) + i_c(\text{H})$$

Para cada solução os valores  $i_c(\text{Zn})$  e  $i_c(\text{H})$  foram associados aos potenciais correspondentes às densidades de corrente totais.

As Figuras 28 a 31 mostram estas relações para cada solução. Elas estão apresentadas na seqüência conforme o aumento da relação  $CN^-/OH^-$ .

As Figuras 28 e 29 mostram a deposição do zinco como sendo a reação predominante. A Figura 30 apresenta uma densidade de corrente limite para a deposição do zinco, mostrando que a partir desta ( $2 \text{ A/dm}^2$ ) a evolução do hidrogênio torna-se a maior responsável pela corrente total. Na Figura 31 a situação é invertida, indicando que a densidades de corrente além de  $1 \text{ A/dm}^2$  o zinco deposita muito pouco.

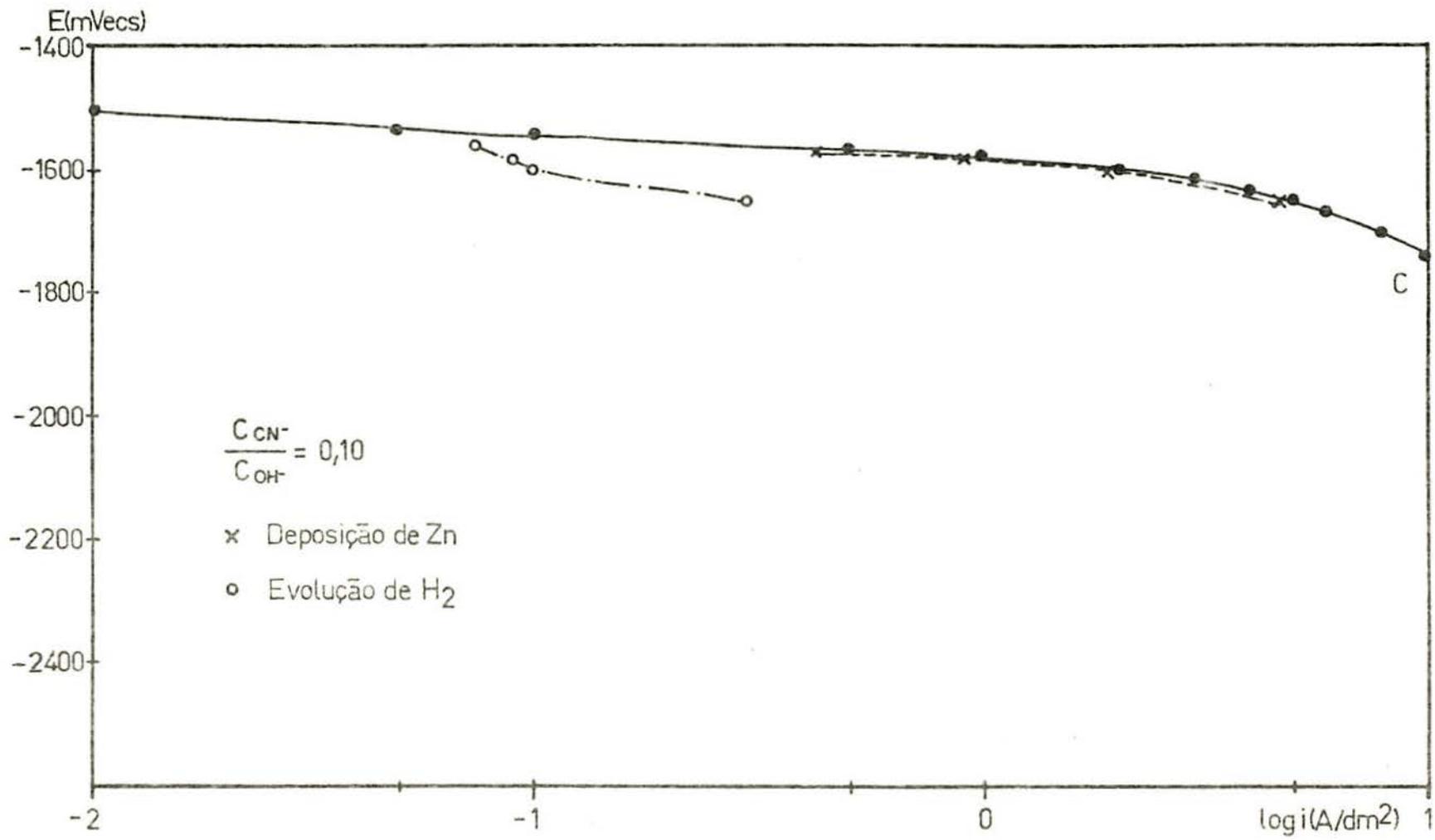


Fig. 28 - Curvas de polarização parciais para a deposição de zinco e evolução de hidrogênio da solução de zinco 0,25 M com a relação molar CN<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> igual a 0,10.

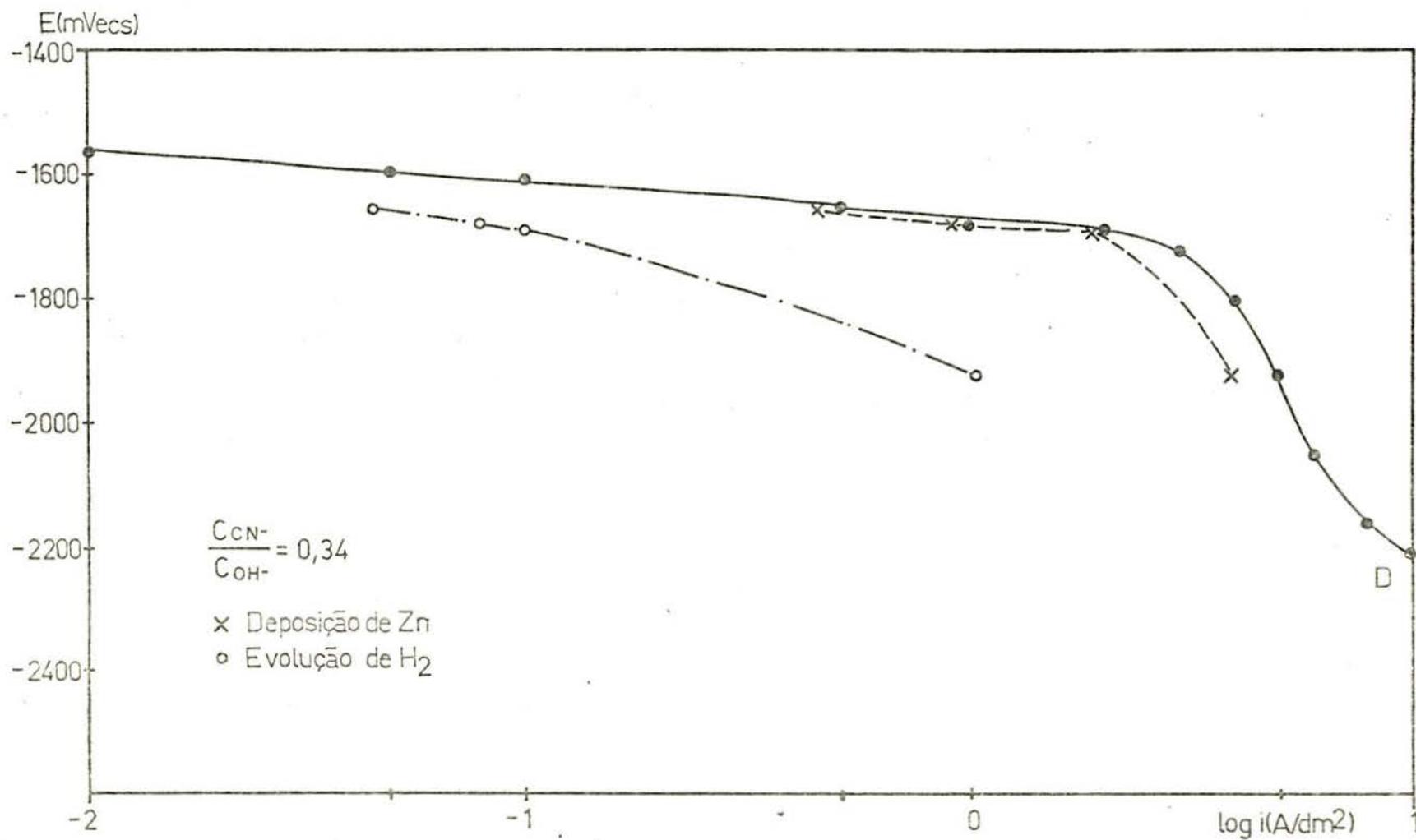


Fig. 29 - Curvas de polarização parciais para a deposição de zinco e evolução de hidrogênio da solução de zinco 0,25 M com a relação molar  $CN^-/OH^-$  igual a 0,34.

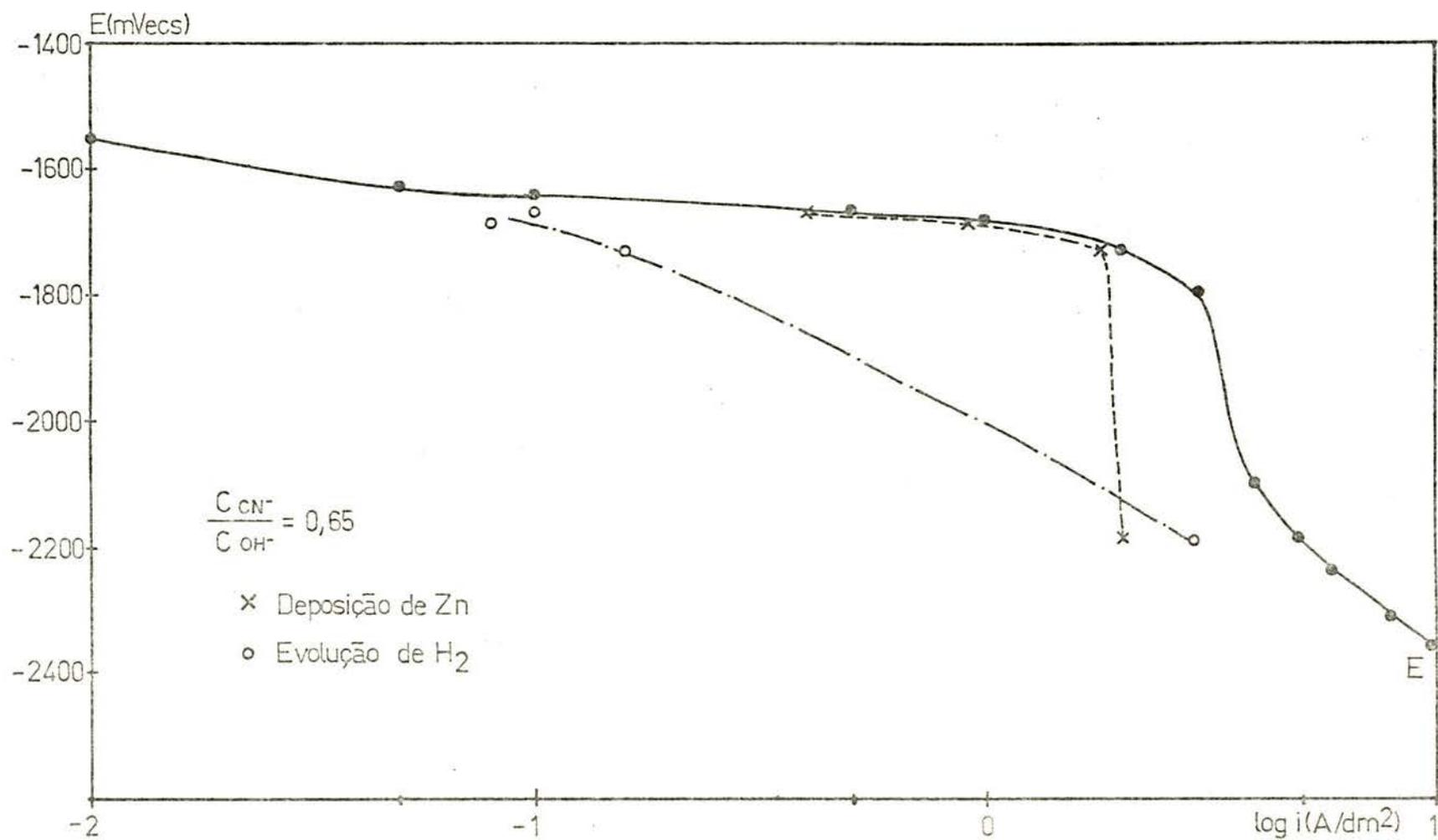


Fig. 30 - Curvas de polarização parciais para a deposição de zinco e evolução de hidrogênio da solução de zinco 0,25 M com a relação molar  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  igual a 0,65.

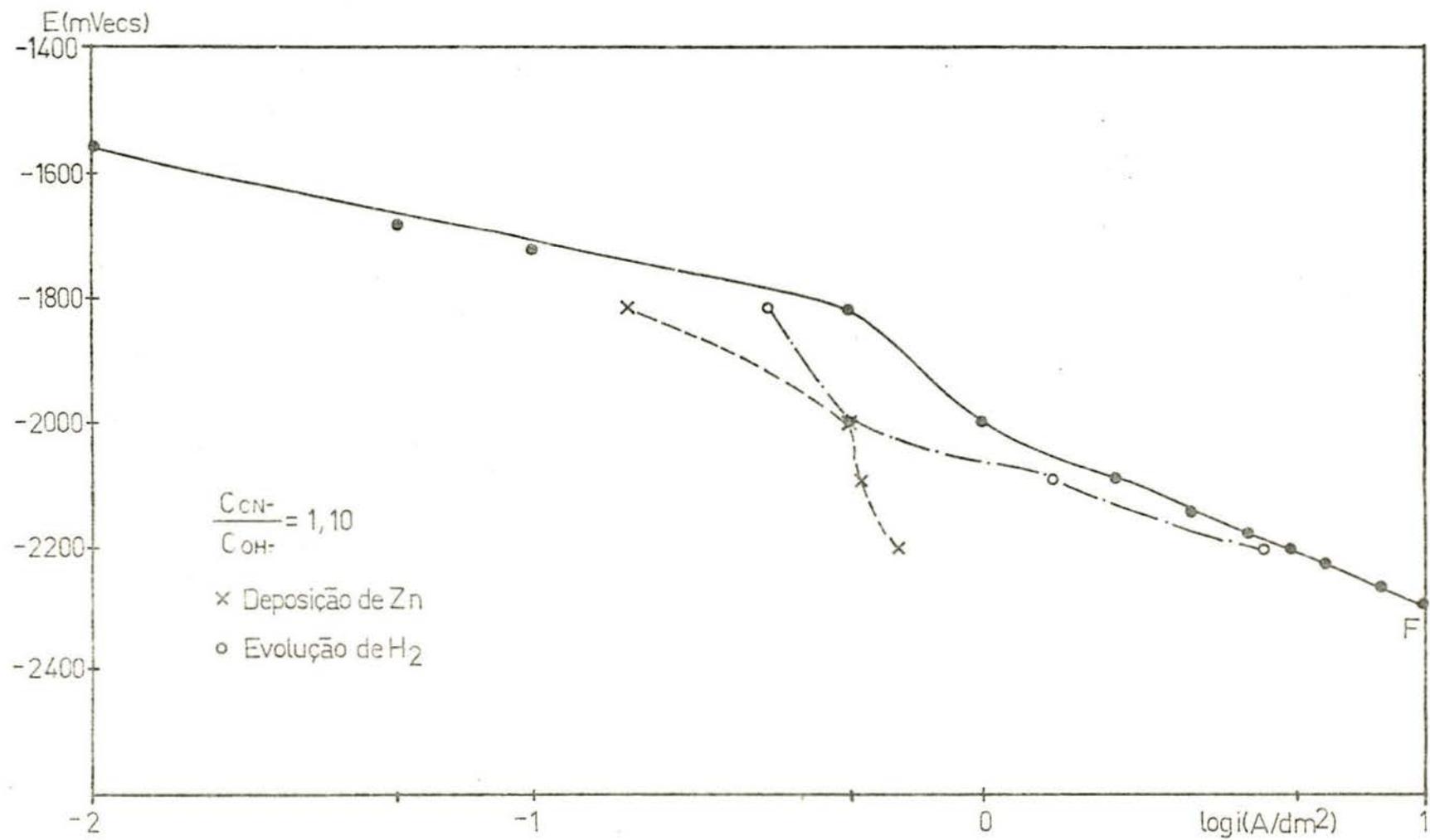


Fig. 31 - Curvas de polarização parciais para a deposição de zinco e evolução de hidrogênio da solução de zinco 0,25 M com a relação molar  $C_{CN^-}/C_{OH^-}$  igual a 1,10.

## IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1. ENSAIOS EM SOLUÇÕES CONTENDO ZINCATO

#### 4.1.1. Ensaios Potenciométricos

A curvatura obtida nos gráficos que mostram a variação do potencial do eletrodo de zinco com a concentração do íon zincato,  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , está de acordo com os resultados de outros pesquisadores<sup>27, 39, 30</sup>. Estes, porém, trabalharam apenas em soluções fortemente alcalinas, da ordem de 7 M, e em hidróxido de potássio. Não se encontraram trabalhos semelhantes em hidróxido de sódio e tampouco em soluções mais diluídas, como no caso de NaOH 2 M, utilizada no presente trabalho.

Dirkse<sup>30</sup> estudou a natureza das espécies de zinco em soluções fortemente alcalinas e concluiu que a espécie existente era  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  e que a água participava da reação para formar o íon zincato aquotetrahidroxi. A curvatura obtida no gráfico de  $E_{\text{Zn}} \times \log a_{\text{OH}^-}$  foi explicada ser devida à participação da água na reação. A baixas concentrações de  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  (abaixo de .. 0,1 M) uma relação linear com inclinação de - 29 mV por década de acréscimo da concentração foi obtida. Nenhum ponto mínimo ou máximo, porém foi reportado.

Hampson e colaboradores<sup>39</sup> encontraram a mesma inclinação obtida por Dirkse através de medidas potenciométricas, em solução de KOH 7 M a diversas concentrações de zincato. Eles encontraram que o potencial do eletrodo de zinco amalgamado foi insensível a concentrações de íon zincato de 0,2 a 1,0 M, a mais alta concentração estudada. Explicaram o fenômeno, propondo que, a altas concentrações de zincato, a espécie de zinco torna-se  $[\text{ZnO}_2 \text{ aq}]^{2-}$  que seria eletroativa.

Já Boden e colaboradores<sup>27</sup> explicam a curvatura como sendo devida à dependência da atividade dos íons zincato e hi-

droxila da concentração em soluções de hidróxido de potássio 7,03 M. Num gráfico de potencial  $\times \log C_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}$ , sendo o eletrodo de zinco amalgamado, é evidenciado um possível ponto de máximo, localizado a potenciais mais nobres, à concentração de zincato 0,568 M, que desaparece no gráfico de potencial  $\times \log \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{a_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}}$

As curvas das Figuras 12 e 13 mostram uma curvatura e evidenciando, porém, uma região de máximo nítida. Ambas possuem uma região linear a baixas concentrações de zincato, com inclinação de 19 mV indicando não haver alteração, nesta faixa de concentrações, com a concentração de NaOH (2 M e 7 M). O fato da curva correspondente a NaOH 7 M (Figura 13) estar a potenciais mais negativos que a de NaOH 2 M (Figura 12) é esperado, pois, de acordo com a equação de Nernst,

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{a_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}}$$

quanto maior a concentração de  $\text{OH}^-$ , mais negativo o potencial.

O valor obtido da inclinação das curvas (19 mV) difere daquele obtido por Dirkse e Hampson (29 mV) indicando haver variações nas atividades de outras espécies além da de  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . De fato, a equação considerada no presente estudo foi



Esta reação pode ser considerada ocorrer em dois estágios, sendo



seguida de



A constante de equilíbrio da reação (2) é

$$K_e = \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{OH^-}^4}{a_{Zn(OH)_4^{2-}}} \quad (4)$$

que vem a ser o inverso da constante de estabilidade  $\beta$ .

No equilíbrio, o potencial da reação (3) é

$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - 0,0295 \log \frac{1}{a_{Zn^{2+}}} \quad (5)$$

admitindo que a atividade do zinco metálico é unitária.

Substituindo o valor de  $a_{Zn^{2+}}$  obtido da equação (4), na equação (5), esta se torna

$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - 0,0295 \log \frac{a_{OH^-}^4}{K_e \cdot a_{Zn(OH)_4^{2-}}} \quad (6)$$

Admitindo que as atividades possam ser trocadas pelas concentrações de cada espécie e que a concentração de  $OH^-$  foi mantida constante durante o experimento, a equação (6) pode ser escrita como

$$E = E^{O*} - 0,0295 \log \frac{1}{C_{Zn(OH)_4^{2-}}} \quad (7)$$

ou ainda

$$E = E^{O*} + 0,0295 \log C_{Zn(OH)_4^{2-}}$$

onde  $E^{O*} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - 0,0295 \log C_{OH^-}^4 - 0,0295 \log \beta$ .

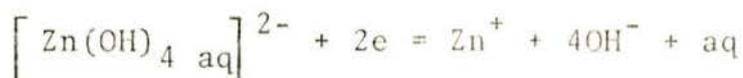
A equação (7) indica que um gráfico  $E \times \log C_{Zn(OH)_4^{2-}}$  deve dar uma reta com inclinação de 0,0295 V por década de  $\underline{a}$  crêscimo da concentração.

No presente trabalho, a linearidade foi obtida, porém com inclinação de 0,019 V, na região de baixas concentrações de zincato. Neste caso, duas hipóteses podem ser feitas: a primeira é que deve haver alteração na atividade de outros componentes, no caso  $\text{OH}^-$ , e a segunda é que haveria um coeficiente para o íon zinco na equação (2) Poderia ser sugerido, também a participação da água na equação citada.

Ao se traçar o gráfico  $E \times \log C_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}$ , algumas suposições foram feitas: primeiro, que as atividades das espécies podem ser trocadas pelas concentrações das mesmas e, segundo, que a atividade do íon hidroxila permaneceu constante durante o experimento. A primeira hipótese é razoável em se tratando de concentrações baixas de zincato, porém não pode ser esperada em toda faixa de concentrações estudadas. É incorreto admitir, também, que a atividade do íon hidroxila permaneça constante, visto que, com a adição de zincato, a força iônica da solução é alterada, embora a concentração do íon hidroxila não se altere.

Para se determinar se a curvatura resulta da dependência da concentração dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , os coeficientes de atividade dos mesmos foram calculados a partir da equação de Davis. Não foi obtida, porém, uma completa linearidade, como mostram as Figuras 14 e 15. A inclinação da região linear foi mantida mostrando não haver influência nessa faixa de concentrações. Modificação, entretanto, foi observada na região de concentrações mais elevadas de zincato, tornando a curvatura mais fechada. A Figura 14 mostra uma faixa de insensibilidade ao potencial bem definida, como proposta por Hampson<sup>39</sup>. Há a seguir, porém, uma queda de potencial, não reportada pelos autores já citados.

Se for aceita a hipótese de Hampson de que, a concentrações superiores a 0,2 M de zincato a reação no eletrodo muda de



para



na qual um complexo contendo dois grupos "oxo" está envolvido, ficaria explicada uma parte da curva das figuras citadas. É interessante observar aqui que outros pesquisadores<sup>13,60</sup> consideram que o íon zincato em solução, sob o ponto de vista de eletrodeposição, se encontra na forma de  $\text{ZnO}_2^{2-}$ . Entretanto, deve ser lembrado que em soluções diluídas, a evidência é esmagadoramente a favor do complexo tetrahidroxi-zincato<sup>30,35</sup>. Um fator adicional, um pouco mais complexo, é a tendência para a formação coloidal, a qual deve remover o zinco de uma solução molecular eletroativa para uma dispersão coloidal eletroinativa.

Aceita essa hipótese, o gráfico deveria permanecer constante, já que a espécie proposta não responde a variações de potencial. A queda de potencial observada após a região de insensibilidade deveria ser, portanto, responsabilizada apenas pela alteração da atividade dos íons hidroxila, o que, realmente, fornece potenciais mais negativos, de acordo com a equação de Nernst.

A aplicação de uma densidade de corrente catódica constante não afeta o tipo de curvatura obtida, confirmando a sua existência mesmo perante o fenômeno de eletrodeposição (Figuras 20 e 21). A região de insensibilidade é ampliada nesses ensaios, confirmando o fato de que acréscimos na concentração de zincato não contribui para uma variação no potencial.

#### 4.1.2. Curvas de Polarização

As curvas de polarização obtidas com as soluções de zinco não apresentam variações notáveis. Evolução de hidrogênio foi observada em todos os casos e, portanto, as densidades de corrente catódica empregadas eram gastas tanto na deposição do zinco como na evolução de  $H_2$ . A agitação utilizada não foi suficiente para impedir completamente a influência da reação de redução de  $H^+$  sobre as medidas de potenciais correspondentes à eletrodeposição do zinco.

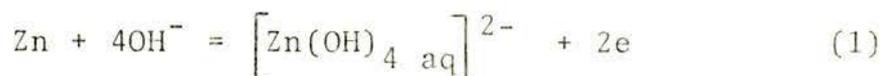
As ondas observadas na Figura 25 na região de densidades de corrente entre 0,1 e 0,3 A/dm<sup>2</sup> devem corresponder à redução do oxigênio, já que as curvas foram realizadas em meio aerado.

A Figura 26 apresentou ondas pronunciadas na região de 2 A/dm<sup>2</sup>. Uma analogia deste fenômeno pode ser feita com as curvas em forma de S obtidas por Epelboin e colaboradores<sup>57</sup>, as quais são explicadas pelos autores serem devidas a estados estacionários múltiplos oriundos de uma etapa autocatalítica que envolve adsorção de espécies intermediárias na superfície do eletrodo. Esse fenômeno daria surgimento a depósitos esponjosos, resultantes de reações interfaciais e da difusão superficial da espécie adsorvida durante a eletrodeposição.

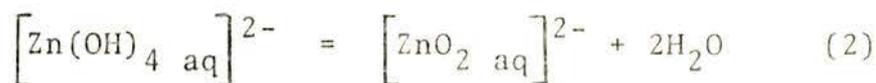
O fato das curvas de polarização não apresentarem alterações significativas com a variação da concentração de zinco é ilustrado por outros pesquisadores<sup>39, 40</sup>.

A interpretação pode ser feita em termos de adsorção dos reagentes na interface<sup>40</sup>, tendo sido evidenciada a adsorção de  $OH^-$ , ou mesmo baseada na presença da espécie eletroinativa de zinco acima de um valor limite, como sugerido anteriormente. De acordo com Hampson<sup>39</sup>, uma possível implicação deste efeito sobre a cinética da reação de deposição do zinco pode ser explicada se for admitido que o eletrólito contém ambas as espécies

em solução,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4 \text{ aq}]^{-2}$  e  $[\text{ZnO}_2 \text{ aq}]^{2-}$  (das quais apenas a primeira é eletroativa). Estas espécies devem ser formadas via sequência anódica



seguida de



A redução catódica a altas concentrações de zincato requer a produção de  $[\text{Zn}(\text{OH})_4 \text{ aq}]^{2-}$  através da reação (2) que é vagarosa. Assim, a concentração da espécie  $[\text{Zn}(\text{OH})_4 \text{ aq}]^{2-}$  na interface deve permanecer constante em toda faixa de concentração. Sob estas condições, mudanças na concentração de zinco não teriam efeito nos gráficos  $E \times \log i$ , como de fato foi observado na prática.

As Figuras 25 e 26 mostram que as curvas que apresentaram uma diferenciação das outras, em ambos os casos, foram as correspondentes a concentração de zincato mais baixa, que correspondem à região linear das curvas das Figuras 12 e 13, respectivamente. Segundo o raciocínio anterior deve-se supor que nesta faixa de concentração não há formação da espécie eletroativa, não acontecendo, portanto, a reação (2). Por isso, há uma variação na forma da curva de polarização referente à concentração de zincato anterior à região de insensibilidade em relação ao potencial.

#### 4.2. ENSAIOS EM SOLUÇÕES CONTENDO O COMPLEXO ZINCO-CIANETO

A curva obtida do ensaio potenciométrico na solução contendo apenas a espécie  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  (Figura 16) não foi de todo reprodutível, devido a variações de potencial observadas para uma dada concentração do complexo. Há, entretanto, regiões de provável insensibilidade: a baixas concentrações do complexo (0,01 a 0,05 M) e na faixa de 0,1 a 0,3 M.

Nenhum trabalho semelhante foi encontrado na literatura. Em vista disso, não foi proposto um mecanismo para o presente estudo.

Pode ser sugerido, porém, a formação de outras espécies além de  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , considerada a única presente neste ensaio.

Convém lembrar aqui que o cianeto é um ligante que possui um campo muito intenso, tornando o complexo de difícil dissociação. Assim, para se estudar as reações que ocorrem entre o eletrodo de zinco e as espécies complexas zinco-cianeto existentes em solução devem ser empregados experimentos mais detalhados e específicos para o caso, que serão sugeridos posteriormente.

### 4.3. ENSAIOS EM SOLUÇÕES CONTENDO AS ESPÉCIES ZINCATO E ZINCO-CIANETO

#### 4.3.1. Ensaio Potenciométrico

A escolha inicial da concentração de 0,25 M em relação ao zinco para a execução dos ensaios baseou-se no fato de que as curvas das Figuras 12 e 16 apresentam uma região de pequena variação de potencial envolvendo essa concentração. Além disso, é a concentração utilizada usualmente nos banhos de eletrodeposição de zinco dito de "médio cianeto" (Tabela 5), que são os que funcionam com melhores resultados.

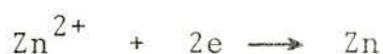
Admitiu-se que o equilíbrio existente entre as espécies de zinco presentes em solução é



cuja constante de equilíbrio é representada por

$$K = \frac{a_{\text{Zn(CN)}_4^{2-}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4}{a_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} \cdot a_{\text{CN}^-}^4}$$

Considerando que o íon zinco é originado da dissociação de ambos os complexos e que a deposição ocorre da forma



cujo potencial, no equilíbrio, é dado por

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - 0,0295 \log \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

pode-se seguir o mesmo raciocínio feito na seção 4.1.1., chegando-se à expressão geral

$$E = E^{O^{**}} + 0,0295 \log \frac{a_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} a_{\text{OH}^-}^4}{a_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} a_{\text{CN}^-}^4}$$

em que

$$E^{O^{**}} = 0,0295 \log \frac{\beta_{\text{OH}^-}}{\beta_{\text{CN}^-}}$$

sendo  $\beta_{\text{OH}^-}$  e  $\beta_{\text{CN}^-}$  as constantes de estabilidade cumulativas dos complexos  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  e  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , respectivamente.

Nos ensaios foi admitido que a concentração de zinco foi mantida constante, sendo, então, a variação de potencial originada pela alteração na relação  $\text{OH}^-/\text{CN}^-$ .

A curva da Figura 17 poderia, então ser interpretada em termos da reação geral



O platô inicial deveria corresponder à presença da espécie  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . A reação acima deveria estar deslocada completamente para a esquerda devido ao grande excesso de  $\text{OH}^-$  no meio.

À medida que se aumenta a quantidade de cianeto, ou melhor, da relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , a reação começa a se deslocar para a direita, provocando uma variação do potencial até que a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  torna-se tão grande que a reação se encontra no sentido da formação do complexo  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  e um potencial constante é novamente alcançado. O ponto de inflexão da curva deveria corresponder à situação de equilíbrio. Esta análise é feita em analogia às curvas obtidas na formação de complexos através de titulação potenciométrica<sup>15,26</sup>, onde um complexante é adicionado ao íon livre em solução.

Este ponto de inflexão foi determinado pela derivada da curva, representada na Figura 19, mostrando ser aproximada-

mente 0,34. Isto significa que o equilíbrio da reação acima proposta seria alcançado quando a relação  $C_{CN^-}/C_{OH^-}$  atingisse o valor 0,34, tomado relativo às concentrações em  $m\ddot{o}is.l^{-1}$ .

A Figura 18 mostra o mesmo tipo de experimento realizado a concentrações de zinco de 0,1 e 0,5 M que correspondem a concentrações anterior e posterior à região de insensibilidade de potencial. Os pontos de inflexão não puderam ser determinados com precisão devido a variações no potencial, como mostra a Figura 19. Com uma estimativa razoável foram encontrados situarem-se por volta de 0,3 e 0,6 para as concentrações de 0,1 e 0,5 M, respectivamente. É interessante reportar aqui os valores da relação  $C_{CN^-}/C_{OH^-}$  utilizados na prática em banhos de eletrodeposição de zinco à base de cianeto. A Tabela 11 compara os valores utilizados com os obtidos no presente trabalho.

*Tabela 11 - Relação  $C_{CN^-}/C_{OH^-}$  em banhos de eletrodeposição de zinco comerciais*

TIPO DE BANHO	CONCENTRAÇÃO DE ZINCO ( $m\ddot{o}is.l^{-1}$ )	RELAÇÃO MOLAR $C_{CN^-}/C_{OH^-}$	
		UTILIZADA NA PRÁTICA	PONTO DE EQUILÍBRIO CALCULADO
Baixo cianeto	0,1 - 0,15	0,1 - 0,2	0,3
Médio cianeto	0,2 - 0,3	0,3 - 0,45	0,34
Alto cianeto	0,4 - 0,6	0,6 - 0,9	0,6

Observa-se uma excelente concordância no que diz respeito as soluções de médio e alto cianeto. Essas soluções funcionam muito bem na prática, sem requerer cuidados muito especiais, ou uso de aditivos sofisticados. A relação  $C_{CN^-}/C_{OH^-}$  encontrada para a solução de baixo cianeto é superior à utilizada na prática.

Convém ressaltar, porém, que essa solução apresenta alguns problemas e desvantagens em relação às outras duas podendo-se citar o controle analítico mais cuidadoso, solução mais sensível a variações de temperatura, baixa tolerância a impurezas metálicas e faixa de densidade de corrente catódica reduzida. Os depósitos apresentam-se pulverulentos com o acréscimo da densidade de corrente, para as soluções sem aditivos. Essas deficiências podem, portanto, serem explicadas pela falta de cianeto em condições ótimas, no banho de eletrodeposição, já que a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  utilizada na prática é inferior ao ponto de equilíbrio obtido no presente estudo.

Os ensaios realizados com aplicação de densidade de corrente catódica constante mostram a influência da cinética da eletrodeposição sobre o equilíbrio entre as formas complexas zincato e zinco-cianeto (Figura 22). A forte evolução de hidrogênio observada indica que a reação de deposição do zinco é inibida, o que ocorre a relações de  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  superiores a 0,6. Pode-se supor que, a relações  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  muito elevadas, a corrente aplicada deve ser utilizada quase que totalmente na evolução de hidrogênio, tal foi a turvação da solução. Na região onde o potencial torna-se praticamente constante o zinco já não deposita mais, ou se o faz é a taxas muito pequenas. Essa região corresponde ao deslocamento total da reação



para a direita. Isso vem ao encontro dos trabalhos de outros pesquisadores<sup>9, 14, 17, 63</sup> que indicam que a altas concentrações de cianeto o zinco não deposita de modo satisfatório.

Esse tipo de experimento é muito utilizado para se observar a influência de um aditivo na eletrodeposição de um dado elemento metálico<sup>68</sup>.

Um potencial catódico constante aplicado a uma solução na qual é adicionado um aditivo provoca alteração da cor-

rente total empregada na eletrodeposição. Num gráfico densidade de corrente total x concentração haverá uma queda marcante na densidade de corrente com o acréscimo da concentração na faixa em que o aditivo inibe a deposição do metal em estudo.

No presente trabalho esse efeito foi observado na curva potencial catódico x concentração, com a aplicação de uma densidade de corrente constante, como mostra a Fig. 22 citada anteriormente. Uma elevada relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  pode, então ser considerada como inibidora da deposição do zinco.

Para comprovar o exposto acima foram realizadas curvas de polarização e determinação de eficiência de corrente catódica para soluções contendo diferentes relações  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ .

#### 4.3.2. Determinação da eficiência de corrente catódica

As Figuras 23 e 24 evidenciam a influência da relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  na eficiência catódica para a eletrodeposição do zinco.

Diversos pesquisadores<sup>9,14,17</sup> têm demonstrado que um aumento na concentração de cianeto causa uma diminuição da eficiência catódica relativa à deposição do zinco, enquanto que um acréscimo na concentração de NaOH melhora a eficiência a baixas densidades de corrente.

As soluções contendo a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  com um valor até o ponto de equilíbrio estimado na seção anterior - 0,34 para  $C_{\text{Zn}} = 0,25 \text{ M}$  - apresentam eficiências catódicas altas em todo o intervalo de concentrações estudado, como mostra a Figura 23. Quando a relação é um pouco aumentada provoca influência na eficiência apenas a densidades de corrente mais altas. Porém, quando essa relação alcança a faixa de potencial constante da Figura 17 a deposição do zinco é sensivelmente diminuída, para qualquer  $i_c$ . Isso vem reforçar a hipótese sugerida anteriormente de que a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  provoca um efeito inibidor na deposição do zinco. A Figura 24 mostra mais claramente o exposto acima.

A aparência dos depósitos obtidos nesse ensaio sugere que um aumento na relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  melhora a qualidade do depósito, passando de pulverulento e sem adesão para um depósito uniforme e aderente.

#### 4.3.3. Curvas de Polarização Catódica

As curvas de polarização catódica sob condições galvanostáticas realizadas com as soluções contendo diferentes relações  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  apresentaram o comportamento esperado de acordo com as hipóteses sugeridas até aqui.

Este resultado concorda com o trabalho de outros pesquisadores<sup>6,3,17</sup> que mostram um aumento da polarização com o a crêscimo na concentração de cianeto.

O efeito inibidor da relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  pode ser observado mais claramente na seqüência das Figuras 28 a 31, que apresentam as curvas de polarização catódica parciais da deposição do zinco e evolução de hidrogênio juntamente com a curva de polarização total. Observa-se que, à medida que aumenta a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , a curva para a deposição do zinco vai se afastando da curva total, dando lugar à evolução de hidrogênio. É de se esperar, portanto, que a relações  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  ainda maiores, a deposição do zinco praticamente não ocorra, fato esse comprovado pela determinação da eficiência catódica da solução G ( $\text{CN}^-/\text{OH}^- = 4,2$ ) que mostrou ser de 1,7% a 1 A/dm<sup>2</sup>.

Se forem consideradas as constantes de estabilidade cumulativas de ambos os complexos,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  ( $\beta_4 = 10^{15,5}$ ) e  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  ( $\beta_4 = 10^{19,6}$ ), pode-se afirmar que o último é o mais estável. Portanto,



e, dessa forma, a eletrodeposição de zinco a partir do complexo de cianeto deve se verificar a potenciais mais ativos.

Isso é verificado nas curvas de polarização mostradas na Figura 27, onde se observa que, à medida que a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  aumenta, as curvas de polarização correspondentes se encontram a potenciais cada vez mais ativos.

Porém deve-se levar em conta que, conforme já foi visto, a deposição do zinco da forma de complexo zinco-cianeto praticamente não ocorre.

De fato, o campo criado quando da complexação do cianeto com o zinco é muito intenso, considerando que o cianeto é um dos ligantes de campo mais forte, sendo colocado na série espectroquímica<sup>6 9</sup> em segundo lugar, somente sendo suplantados pela carbonila. Deste modo o complexo formado é de difícil dissociação. Assim, para que isso ocorra e permita o processo de deposição, deve ser fornecida uma energia muito alta. Isso, porém, ultrapassa a sobrevoltagem do hidrogênio sobre o zinco, tornando prioritária a reação de descarga do hidrogênio.

Desse modo, então, é explicado o fato de que, a altas concentrações de cianeto (relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^- > 1$ ), observa-se forte liberação de hidrogênio quando do processo de eletrodeposição e o zinco praticamente não deposita.

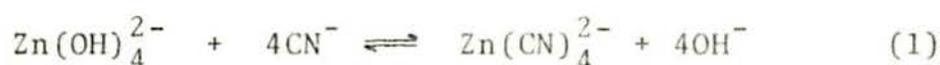
Na sobreposição das curvas de polarização parciais do hidrogênio observa-se que elas também são deslocadas para a esquerda à medida que a relação  $\frac{\text{CN}^-}{\text{OH}^-}$  é aumentada. Isso indica que a reação de descarga de hidrogênio também é inibida.

A literatura indica que o cianeto é um "envenenador" da reação de descarga de hidrogênio. Dessa forma pode ser explicado o fato de a reação de  $\text{H}_2$  também ter sido inibida, pelo aumento da concentração de  $\text{CN}^-$ .

## 4.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nos diferentes ensaios sobre a influência da relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  na eletrodeposição do zinco está de acordo com os trabalhos reportados na literatura.

Assim, as soluções utilizadas para a eletrodeposição de zinco em meio alcalino contendo cianeto deve seguir o equilíbrio.



cuja constante de equilíbrio é

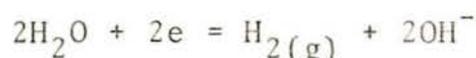
$$K = \frac{a_{\text{Zn(CN)}_4^{2-}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4}{a_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} \cdot a_{\text{CN}^-}^4}$$

Uma deposição satisfatória (boa eficiência catódica e depósitos uniformes e aderentes) é controlada por esta constante de equilíbrio. Um valor de 0,34 para a relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$ , expresso em termos de concentração e a uma mesma concentração das espécies  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  e  $\text{Zn(CN)}_4^{2-}$ , foi encontrado. Esse valor mostrou ser praticamente independente da concentração das espécies até um certo valor da mesma, a partir do qual ele se modifica, conforme se alteram as concentrações das espécies. Há uma concordância dos valores encontrados com os utilizados comercialmente em processos de eletrodeposição usuais.

A deposição do zinco ocorre a partir do complexo zinco, já que de uma solução contendo apenas a espécie  $\text{Zn(CN)}_4^{2-}$  não se obteve deposição.

Todo processo é acompanhado de evolução de hidrogênio, o que provoca uma alcalinização, na região catódica, se

gundo a reação\*

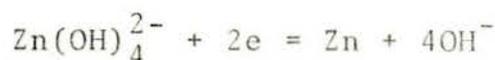


Essa alcalinização seria responsável pelo deslocamento da reação (1) para a esquerda, ou seja, para a formação de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ; isso na superfície catódica (ou católito), já que no seio da solução o zinco estaria principalmente na forma  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , com plexo mais estável. Isso explicaria o fato de se obter algum depósito na solução G ( $\text{CN}^-/\text{OH}^- = 4,24$ ), onde a reação (1) estaria completamente deslocada para a direita.

Tal fato vem ao encontro do mecanismo proposto por Gerischer<sup>6,1</sup> através do qual explica a deposição do zinco em termos da transformação completa do complexo zinco-cianeto a zincato na superfície catódica, afirmando que realmente os depósitos de zinco são obtidos através do zincato.

O papel do cianeto pode ser explicado como sendo um aditivo no processo de eletrodeposição do zinco concordando, assim, com os resultados obtidos por Hajdu e Zehnder<sup>9</sup>. Devido à formação de um complexo muito estável com o zinco, o cianeto impõe uma polarização providenciando depósitos uniformes e aderentes. Há, entretanto, uma concentração ótima caracterizada pela relação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  que, quando ultrapassada em demasia, começa a atuar como inibidor da reação de deposição do zinco.

Portanto, a reação para a deposição do zinco é



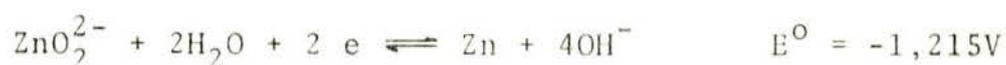
a qual se processa em etapas. O mecanismo proposto por Bockris

---

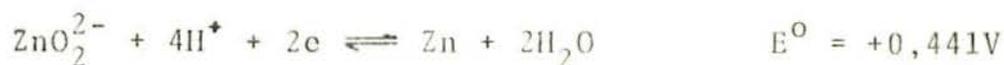
\*Segundo West<sup>3</sup>, a evolução de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) se processa via cátion alcalino, já que em meio fortemente alcalino a  $a_{\text{H}^+}$  é muito baixa (seção 1.3.2).

e colaboradores<sup>51</sup> consiste de quatro reações de dissociação consecutiva dos complexos de zinco-hidroxila, sendo que duas delas incorporam uma transferência de carga de um elétron (seção 1.3.2). Esse mecanismo, portanto, deve ocorrer na superfície catódica.

Os ensaios potenciométricos nas soluções de zincato evidenciam uma região de insensibilidade ao potencial, que foi explicada, segundo Hampson e colaboradores<sup>39</sup>, ser devido a uma provável formação de uma espécie eletroinativa de zinco,  $[\text{ZnO}_2]^{2-}$ . Alguns pesquisadores consideram essa como sendo a forma do íon complexo zincato<sup>13,60</sup> e a literatura apresentava valores de potencial para as reações<sup>52</sup>



e



## V - CONCLUSÕES

- O ensaio potenciométrico desenvolvido no presente trabalho mostrou-se satisfatório para a determinação do ponto de equilíbrio da reação



- A eletrodeposição de zinco a partir de soluções contendo ambos os complexos zincato e zinco-cianeto é dependente do equilíbrio entre as duas espécies.
- Há uma concentração ótima de cianeto, caracterizada pela reação  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  e obtida através do ensaio potenciométrico que, quando ultrapassada em demasia, começa a atuar como inibidora da reação de deposição de zinco.
- O aumento da relação molar  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  provoca um acréscimo na polarização e a deposição ocorre a potenciais mais ativos, concordando, dessa forma, com as observações da literatura<sup>9, 17, 63</sup>.
- Quando a relação molar  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  ultrapassa o ponto de equilíbrio determinado no presente trabalho, a eficiência de corrente catódica é sensivelmente diminuída para as diversas densidades de corrente.
- Os valores da relação molar  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  determinado experimentalmente no ponto de equilíbrio correspondem aos valores da mesma relação utilizados comercialmente nos processos de eletrodeposição usuais.

- Relações  $\text{CN}^-/\text{OH}^-$  elevadas inibem a reação de deposição do zinco bem como a de descarga de hidrogênio, como mostram as curvas de polarização parciais desenvolvidas para o presente estudo.
- O zinco não deposita em solução que contenha apenas o complexo zinco-cianeto sendo, nesse caso, a corrente utilizada apenas para a liberação de hidrogênio.
- A eletrodeposição do zinco ocorre através da forma zinco-hidroxila, mesmo estando presente a forma zinco-cianeto, o que vem ao encontro dos trabalhos de outros pesquisadores<sup>13, 60, 61</sup>.
- O ensaio potenciométrico para solução de zincato confirmou a relação linear entre o potencial e a concentração de ...  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  na região de baixas concentrações do mesmo, conforme trabalhos de Dirkse<sup>30</sup>, Hampson<sup>39</sup> e Boden<sup>27</sup>.
- A região de insensibilidade ao potencial a certas concentrações de zincato é devido a formação de outras espécies de zinco-hidroxila, de acordo com o trabalho de Hampson e colaboradores<sup>39</sup>.
- O ensaio potenciométrico de soluções de zincato em hidróxido de sódio 2,00 M realizados nesse trabalho mostrou comportamento semelhante aos ensaios realizados em NaOH 7 M por outros pesquisadores<sup>27, 30, 39</sup>.

## VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Levantamento das curvas potenciométricas através de polarografia.

- Levantamento das curvas de polarização com cátodo giratório para evitar a influência da liberação de hidrogênio e da polarização de concentração do zinco sobre as medidas de potencial.

- Investigar outros complexantes e/ou aditivos que atuem de modo similar ao cianeto.

- Ampliar a faixa de concentração de zinco estudada.

- Determinar a concentração das espécies estudadas na superfície catódica.

- Estudar a cinética da deposição do zinco em soluções contendo cianeto.

- Levantar curvas anódicas a fim de determinar a densidade de corrente de troca e verificar a influência da reação de hidrogênio sobre o potencial de repouso.

## B I B L I O G R A F I A

1. GEDULD, H. Bright zinc plating 1975; the platers' choice. *Plating and Surface Finishing*, East Orange, N.J., 7:687-93, July 1975.
2. HORVICK, E.W. Zinc in the world of electroplating. *Plating Magazine*, June 1959.
3. WEST, J.M. *Electrodeposition and corrosion processes*. 2.ed. London, Van Nostrand Reinhold, 1970.
4. FAIRWEATHER, W. Zinc plating today (1). *Electroplating and Metal Finishing*, Teddington, 26(9):29-30,33, Sept. 1973.
5. CREUTZ, H.G. & MARTIN, S. Zinc plating: present technology and future trends. *Plating and Surface Finishing*, East Orange, N.J., 7:681-6, July 1975.
6. MCGRAW, L.D. Acid zinc. In: LOWENHEIM, F.A. *Modern electroplating*. 3.ed. New York, John Wiley, 1974. Cap.16, p.442-60.
7. TECNOREVEST Produtos Químicos S.A. *Processo de zincagem brilhante sem amônia*. São Bernardo do Campo, 1978. 2f. (Boletim 0015)
8. FASNSWORTH, M. & KLINE, C.H. *Zinc chemicals*. London, Zinc Development Association, 1973. p.186-92.

9. HAJDU, J. & ZEHNDER, J.A. Bright zinc electroplating from low cyanide and cyanide-free alkaline solutions. *Plating*, East Orange, N.J., 58(5):458-63, May 1971.
10. SUCCESS without cyanide. *Plating and Surface Finishing*, East Orange, N.J., 64(1):20-2, 1977.
11. HAYASHI, T. Electrodeposition of zinc from zinc gluconate bath. *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*, Tokyo, 20(3):123-8, 1969; Chemical Abstracts 71:26925.
12. BARKIN, E. A practical approach to low-cyanide and non-cyanide zinc plating. *Plating and Surface Finishing*, East Orange, N.J., 62(8):748-54, Aug. 1975.
13. HULL, R.O. & WERNLUND, C.J. Cyanide zinc plating bath. *Transactions of the Electrochemical Society*, New York, 80:407-19, 1941.
14. MACKEY, R.W. Cyanide zinc plating. In: LOWENHEIM, F.A. *Modern electroplating*. 3.ed. New York, John Wiley, 1974. Cap.16, p.418-35.
15. OHLWEILER, O.A. *Química analítica quantitativa*. 2.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976. v. 1 e 2.
16. MEACE, E.A. Which zinc plating solution? *Product Finishing*, London, 28(9):76-9, Sept. 1975.
17. MAUTONE, A. *Estudo da eletrodeposição do zinco a partir de soluções que contêm baixas concentrações deste metal e de cianeto*. 220f. Porto Alegre, Departamento de Metalurgia da UFRGS, 1976. Tese livre docência.

18. BAIR, R.R. Cyanide zinc plating today. *Metal Progress*, Metals Park, Ohio, June 1970.
19. JOHNSON, B. High, medium and low cyanide zinc plating solutions. *Electroplating and Metal Finishing*, Teddington, (6):10-7, June 1974.
20. ROTHSTEIN, M.L. & PETERSON, A.P. Análise de banhos de galvanoplastia; técnicas eletroanalíticas. *Noticiário de Galvanoplastia e Proteção Superficial*, (40):7-13, jan/fev., s.d.
21. MURMANN, R.K. *Inorganic complex compounds*. New York, Reinhold, 1964.
22. AYRES, G.H. Iones complejos. In: \_\_\_\_\_. *Análisis químico cuantitativo*. São Paulo, Harla, 1978. Cap.7, p.115-27.
23. BURGER, K. *Organic reagents in metal analysis*. Oxford, Pergamon Press, 1973.
24. DWYER, F.P. & MELLOR, D.P. *Chelating agents and metal chelates*. New York, Academic Press, 1964.
25. ROSSOTTI, F.J.C. & ROSSOTTI, H. *The determination of stability constants*. New York, McGraw-Hill, 1961.
26. PILLA, L. *Físico-química*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1980. v.2.
27. BODEN, D.P.; WYLIE, R.B.; SPERA, V.J. The electrode potential of zinc amalgam in alkaline zincate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, New York, 118(8): 1298-301, 1971.

28. SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E. *Stability constants of metal-ion complexes*. London, Chemical Society, 1964. p.61-3, 111.
29. BUTLER, J.N. *Ionic equilibrium - a mathematical approach*. New York, Addison-Wesley, 1964.
30. DIRKSE, T.P. The nature of the zinc-containing ion in strongly alkaline solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, New York, 101(6):328-31, June 1954.
31. FORDYCE, J.S. & BAUM, R.L. *Journal of Chemical Physics*, New York, 43:843, 1965 apud HAMPSON, N.A., HERDMAN, G.A.; TAYLOR, R. Some kinetics and thermodynamic studies of the system Zn/Zn(II), OH<sup>-</sup>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, 25:9-18, 1970.
32. NEWMAN, G.H. & BLOMGREN, G.E. *Journal of Chemical Physics*, New York, 43:2744, 1965 apud HAMPSON, N.A.; HERDMAN, G.A.; TAYLOR, R. Some kinetics and thermodynamic studies of the system Zn/Zn(II), OH<sup>-</sup>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, 25:9-18, 1970.
33. OKINADA, Y. Trabalho apresentado ao Electrochemical Society Meeting, Philadelphia, Oct. 9-14, 1966 apud BODEN, D.P.; WYLIE, R.B.; SPERA, V.J. The electrode potential of zinc amalgam in alkaline zincate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, New York, 118(8): 1298-301, 1971.
34. JOST, E. Trabalho apresentado ao Electrochemical Society Meeting, Philadelphia, Oct. 9-14, 1966 apud BODEN, D.P.; WYLIE, R.B.; SPERA, V.J. The electrode potential of zinc amalgam in alkaline zincate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, New York, 118(8):1298-301, 1971.

35. DIRKSE, T.P.; POSTMUS Jr., C.; VANDENBOSCH, R. A study of alkaline solutions of zinc oxide. *Journal of the American Chemical Society*, Easton, PA., 76(23):6022-4, Dec. 1954.
36. SCHOLDER, R. & HENDRICH, G. *Zeitschrift fur Anorganische und Chemie*, Leipzig, 241:76, 1939 apud FASNSWORTH, M. & KLINE, C.H. *Zinc chemicals*. London, Zinc Development Association, 1973.
37. SEKINE, T. Study on the hydrolysis of metal ions. *Acta Chemica Scandinavica*, Copenhagen, 19(7):1527-38, 1965.
38. SCHINDLER, P.; ALTHAUS, H.; FEITKNECHT, W. Löslichkeitsprodukte und Freie Bildungsenthalpien von Zinkoxid, amorphen Zinkhydroxid,  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Zinkhydroxid. *Helvetica Chimica Acta*, Basel, 47(4):982-91, 1964.
39. HAMPSON, N.A.; HERDMAN, G.A.; TAYLOR, R. Some kinetic and thermodynamic studies of the system Zn/Zn(II), OH<sup>-</sup>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, 25: 9-18, 1970.
40. FARR, J.P.G. & HAMPSON, N.A. Evaluation of the characteristics of exchange reactions. I. Exchange reaction at a solid zinc electrode in alkali. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, 15:433-41, 1967.
41. \_\_\_\_\_. The exchange reaction Zn(II)/Zn(Hg) in alkali. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, 18: 407-11, 1968.
42. The DIFFERENTIAL capacitance of zinc in aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, 17: 421-4, 1968. Short Communications.

43. KRAGTEN, J. Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solution. New York, John Wiley, 1978. p.747 apud NAKAHIRO, Y. *Study on the removal of some heavy metal cyanide complexes from synthesized waste by the precipitation-flotation method.* Trabalho apresentado ao Joint Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, 1980. p.37-52.
44. OSTERUD, T. & PEYTZ, M. *Acta Chemica Scandinavica*, Copenhagen, 4:1250, 1950.
45. IZATT, R.M. et alii. Thermodynamics of metal cyanide coordination. *Inorganic Chemistry*, Easton, PA., 4(5): 718-21, May 1965.
46. GUZZETTA, F.H. & HADLEY, W.B. Crystal field effect in coordination compounds. A calorimetric study of some hexacyano metal complexes. *Inorganic Chemistry*, Easton, PA., 3(2):259-64, Feb. 1964.
47. NAKAHIRO, Y. *Study on the removal of some heavy metal cyanide complexes from synthesized waste by the precipitation-flotation method.* Trabalho apresentado ao Joint Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, 1980, p.37-52.
48. AZEFOR, A.; KESLER, S.; SHERGOLD, H.L. *The hydrometallurgical treatment of zinc oxide minerals by solvents which form soluble zinc complexes.* Trabalho apresentado ao 13<sup>o</sup> International Mineral Processing Congress, Warszawa, 1979, p.45-67.
49. SHREIR, L.L. Corrosion control. In: \_\_\_\_\_. *Corrosion*. London, Newnes - Butterworths, 1977. v.2., cap.13.

50. LYONS Jr., E.H. Fundamental principles. In: LOWENHEIM, F.A. *Modern Electroplating*. 3.ed. New York, John Wiley, 1974. Cap.1, p.1-45.
51. BOCKRIS, J.O'M.; NAGY, Z.; DAMJANOVIC, A. On the deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, New York, 119(3):285-95, Mar. 1972.
52. MILAZZO, G.; CAROLI, S. *Tables of Standard Electrode Potentials*. New York, John Wiley, 1978, p.94-95.
53. EPELBOIN, I. et alii. *Kinetics of zinc electrocrystallization: correlated with the deposit morphology*. London, Chemical Society, 1977.
54. \_\_\_\_\_. On a model for the electrocrystallization of zinc involving a autocatalytic step. *Journal of the Electrochemical Society*, New York, 122(9):1206-14, 1975.
55. KSOURI, M. & WIART, R. Origine de la formation de certains dépôts électrolytiques spongieux ou dendritiques. *Oberfläche-Surface*, 18(3), 1977.
56. EPELBOIN, I.; KSOURI, M.; WIART, R. Intermédiaires adsorbés et électrocristallisation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, 65:373-89, 1975.
57. EPELBOIN, I. et alii. A study of the elementary steps of electron-transfer during the electrocrystallization of zinc. *Electrochimica Acta*, Oxford, 20:603-5, 1975.

58. BRESSAN, J. & WIART, R. Use of impedance measurements for the control of the dendritic growth of zinc electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, London, 7:505-10, 1977.
59. HAJDU, J. & SAUBESTRE, E.B. Alkaline zinc plating. In: LOWENHEIM, F.A. *Modern electroplating*. 3.ed. New York, John Wiley, 1974. Cap.16, p.436-41.
60. THOMPSON, M.R. Cyanide plating baths. *Transactions of the Electrochemical Society*, New York, 79:417-33, 1941.
61. GERISCHER, H. Kinetic der Entladung einfacher und Komplexer Zink-Ionen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Leipzig, 202(3/4):302-17, 1953.
62. WEBER, J.A. Metalwissenchaft und Technik, 6:576-81, 1972 apud FAIRWEATHER, W. Zinc plating today. *Electroplating and Metal Finishing*, Teddington, 26(9):29-30, 33, Sep. 1973.
63. HASKÓ, F. Einflüsse der Zusammensetzung von cyanidischen Zinkelektrolyten auf die Struktur des Übersuges. *Galvanotechnik*, Saulgau, 60(6):433-7, 1969.
64. FOULKE, D.G. & CRANE, F.E. *Electroplaters' Process control Handbook*. Chapman & Hall Ltda, 1963, p. 230-231.
65. DAVIS, C.W. *Electrochemistry*. London, George Newnes Limited, 1967. Cap.5.
66. ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H. *Electrolyte Solutions*. 2.ed. London, Butterworths, 1970. p.492 e 504.

67. WEAST, R.C. *Handbook of Chemistry and Physics*. 62.ed. Florida, CRC Press Inc., 1982. p.D-236.
68. ROGERS, G.T. & TAYLOR, K.J. The reactions of Coumarin, Cinnamyl Alcohol, Butynediol and Propargyl Alcohol at an electrode on which nickel is depositing. *Electrochimica Acta*, Ireland, 11:1685-96, 1966.
69. HUHEEY, J.E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. London, Harper & Row, Publishers, 1975, p. 307.