

ESTUDO DO EFEITO DE IMPUREZAS NA ELETRORECUPERAÇÃO DE ZINCO USANDO-SE AS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA E VOLTAMETRIA CÍCLICA¹

V. F. C. Lins²
M. M. R. Castro²
C. R. Araújo³
A. R. A. R. Starling⁴
B. F. Barczewski⁴
F. A. C. Pedersoli⁴
F. Barros⁴
M. V. Lara⁴
F. T. R. Kenoshita⁴
D. D. Pereira⁵

Resumo

A recuperação de zinco pela eletrólise é consequência da aplicação de uma corrente elétrica através de eletrodos insolúveis, causando uma decomposição do eletrólito de sulfato de zinco, contendo ou não impurezas, e a deposição de zinco metálico no catodo, que neste trabalho é um eletrodo de alumínio. O processo de eletrólise de zinco sofre o efeito de impurezas presentes em quantidades mínimas, de difícil eliminação por meios ordinários, que podem causar uma redução da eficiência de corrente no processo, e um aumento no gasto de energia elétrica. Além disto, as impurezas de caráter mais nobre que o zinco afetam a pureza da camada eletrodepositada, já que estas também são reduzidas ao estado atômico. Neste trabalho, a influência do manganês no processo de eletrodeposição do zinco foi estudada usando-se as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) e deposição galvanostática (DG). A presença de manganês como impureza da solução não alterou significativamente a quantidade de zinco depositada na eletrólise realizada por deposição galvanostática, a uma densidade de corrente de 50,05 mA/cm². Entretanto, esta impureza pode acarretar um aumento de gasto energético e de custos operacionais devido à formação de óxido de manganês no anodo que atua como uma resistência extra no processo. A presença do manganês na solução de sulfato de zinco modificou a morfologia do depósito de zinco.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Voltametria cíclica; Zinco eletrolítico; Manganês.

STUDY OF THE EFFECT OF IMPURITIES ON ZINC ELECTROWINNING BY CYCLIC VOLTAMMETRY AND GALVANOSTATIC DEPOSITION TECHNIQUES

Abstract

Zinc electrowinning is performed with a current application through insoluble electrodes, causing the electrolysis of zinc sulfate with the presence or absence of impurities, and zinc deposition on the cathode of aluminum. The impurities on zinc electrolysis can reduce the current efficiency and increase the energy consumption. The impurities more noble than zinc can be reduced and deposited on cathode. In this work, the effect of manganese on the zinc electrodeposition was studied using electrochemical techniques of cyclic voltammetry and galvanostatic deposition. The presence of manganese in solution did not change the zinc mass deposited on cathode using galvanostatic deposition with a current density of 50.05 mA/cm². Manganese can produce an increase of the energy consumption due to manganese oxide deposition on anode, which is an additional electric resistance of process. Manganese in solution modified the zinc morphology.

Key words: Electrodeposition; Electrolysis; Cyclic voltammetry; Electrolytic zinc

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Sc.D., Membro da ABM, Professor, Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG

³ M. Sc., Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG

⁴ Graduandos do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais

⁵ M.Sc., Engenheiro Químico, VOTORANTIM Metais, Três Marias, Minas Gerais

1 INTRODUÇÃO

Indicado para proteger superfícies metálicas contra a corrosão, o zinco é aplicado nos processos de galvanização por imersão a quente ou por eletro galvanização. Os principais segmentos consumidores de aço galvanizado são a indústria automobilística, de construção civil, de ferragens, e de eletrodomésticos. Já o óxido de zinco é utilizado em diversas aplicações industriais, como na vulcanização de borrachas, cosméticos, medicamentos, polímeros, entre outros.⁽¹⁾ Um dos processos possíveis de obtenção do zinco eletrolítico é através da recuperação por eletrólise de soluções sulfatadas, contendo ou não impurezas, em uma célula eletrolítica. Esta recuperação de zinco pela eletrólise é consequência da aplicação de uma corrente elétrica através de eletrodos insolúveis causando uma decomposição do eletrólito de sulfato de zinco e a deposição de zinco metálico no catodo.⁽²⁾ A literatura descreve em detalhes as variáveis que afetam o processo de eletrólise e seu controle.⁽³⁾

A presença de impurezas no eletrólito é um problema fundamental na indústria de eletrodeposição do zinco.⁽⁴⁾ A célula eletrolítica de zinco sofre o efeito de impurezas presentes em quantidades mínimas, de difícil eliminação por meios ordinários, que podem causar a redução da eficiência de corrente e alterações na morfologia do depósito.⁽⁴⁾ O efeito de duas ou mais impurezas prejudiciais em combinação é muito mais danoso à eletrólise que o efeito de uma impureza isolada. Um exemplo disso é o efeito do cobalto e germânio em combinação.⁽³⁾ No entanto, informações a respeito da influência de impurezas na eletrólise do zinco são escassas, e restritas ao estudo de algumas impurezas específicas como o cádmio, ferro e cobre,⁽⁴⁾ antimônio,⁽⁵⁾ e níquel.⁽⁶⁾

A relevância acadêmica deste trabalho se deve, portanto, à escassez de dados na literatura acerca do tema em questão. A pesquisa possui, ainda, importância tecnológica, já que visa contribuir para a minimização do consumo de energia do processo de eletrólise da empresa Votorantim Metais, em Três Marias, Minas Gerais.

Um método promissor para o estudo dos processos de eletrodeposição tem sido a aplicação de técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica.^(4,7)

A voltametria cíclica, que apresenta versatilidade combinada com a facilidade de medida, tem resultado num extensivo uso nos campos da eletroquímica eletroanalítica, química inorgânica e bioquímica.^[8] O voltamograma cíclico obtido é análogo a um espectro de polarização convencional, o qual dá informações de uma determinada espécie em função de uma varredura de potencial específica. A análise da resposta em corrente pode fornecer informações tanto sobre a cinética e termodinâmica da transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito, como sobre a cinética e mecanismos das reações químicas de oxiredução.⁽⁸⁾

Como técnicas auxiliares, no estudo da eletrorecuperação de zinco na eletrólise, usou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a difração de raios-X.

O objetivo do presente trabalho é pesquisar o efeito do manganês no processo de eletrólise de zinco, usando-se as técnicas de deposição galvanostática e voltametria cíclica, tendo como eletrólito soluções de sulfato de zinco com e sem adição de sulfato de manganês.

2 METODOLOGIA

A Tabela 1 apresenta o método de preparo das soluções eletrolíticas, todas realizadas com agitação magnética, juntamente com os códigos de identificação adotados para este trabalho.

Tabela 1 – Soluções eletrolíticas

Código	Descrição	Preparo
60 Zn	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, contendo 60 g.L^{-1} de (Zn) livre	Dissolve-se 262,80 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ em cerca de 500 ml de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 ml, em um balão volumétrico
60 Zn – 2 Mn	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, contendo 60 g.L^{-1} de Zn livre + solução 0,0364 M de sulfato de Mn, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, contendo cerca de 2 g.L^{-1} de (Mn) livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ e 10,08 g $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, em cerca de 500 ml de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 ml, em um balão volumétrico
60 Zn – 6 Mn	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, contendo 60 g.L^{-1} de Zn livre + solução 0,109 M de sulfato de Mn, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, contendo cerca de 6 g.L^{-1} de (Mn) livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ e 30,25 g $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, em cerca de 500 ml de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 ml, em um balão volumétrico
60 Zn – 10 Mn	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, contendo 60 g.L^{-1} de Zn livre + solução 0,182 M de sulfato de Mn, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, contendo cerca de 10 g.L^{-1} de (Mn) livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ e 50,42 g $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, em cerca de 500 ml de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 ml, em um balão volumétrico

Para os testes eletroquímicos, foi utilizado um potenciostato Omnimetra PG-29. O pH foi registrado continuamente ao longo da deposição galvanostática, usando-se um pHmetro digital DIGIMED, em um intervalo de tempo de 5 minutos.

A célula eletroquímica de três eletrodos era composta por um anodo (Pb-Ag), um catodo (Al) e um eletrodo de referência ($Ag/AgCl_{sat}$).

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram a deposição galvanostática e a voltametria cíclica.

O zinco metálico foi eletrodepositado usando-se a técnica de deposição galvanostática, registrando-se as variações de potencial correspondentes, durante a aplicação de uma densidade de corrente de $50,05 \text{ mA/cm}^2$, próxima ao valor de trabalho industrial sugerido e igual a 500 A/m^2 (50 mA/cm^2). O tempo de ensaio foi de 3 horas.

Tanto o anodo, quanto o catodo, que apresentam área superficial de exposição igual a 1 cm², foram fornecidos pela Votorantim Metais. Antes de cada ensaio eletroquímico, o catodo era lixado em lixa 600#, lavado em água destilada e seco com papel toalha absorvente. As medidas galvanométricas foram realizadas pelo menos com 05 réplicas e foi monitorada a variação de pH da solução eletrolítica. Após cada ensaio, o zinco depositado era removido do catodo usando-se uma espátula metálica de aço inoxidável; e a chapa metálica de zinco era pesada. Algumas amostras foram submetidas à análise por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Todas as soluções eletrolíticas listadas na Tabela 1 foram analisadas usando-se a técnica de voltametria cíclica. Trabalhou-se com uma taxa de varredura igual a 0,6 V.min⁻¹, de acordo com dados de literatura,⁽⁴⁾ em uma faixa de potencial de -1600 a 0 mV, medidos em relação ao eletrodo de referência, à temperatura ambiente do laboratório, em um total de 06 ciclos. Esta faixa de potencial foi escolhida levando-se em consideração a limitação do software e a região de interesse principal do trabalho, suficiente para obtenção do depósito metálico.⁽⁴⁾ O catodo era constituído por uma barra de alumínio na forma cúbica (com dimensões 30 x 7 x 10 mm), previamente lixada em lixa 600#, lavada em água destilada e seca com papel absorvente. A barra de alumínio teve suas faces laterais revestidas com fita Teflon®, deixando-se exposta apenas a parte do metal em contato com a garra metálica (jacaré), onde é feito o contato elétrico e a face em contato com a solução eletrolítica. Dessa forma, a área total da face exposta à solução eletrolítica foi de 0,70 cm² (1 x 0,7 cm). Os demais eletrodos usados na célula eletroquímica são: anodo de (Pb-Ag) e eletrodo de referência de prata-cloreto de prata saturado (Ag/AgCl_{sat}).

Os registros de DRX das amostras selecionadas foram realizados usando-se um difratômetro Philips, tipo PW 1710 com um tubo anódico de cobre, com a tensão e corrente de gerador de raios-X iguais a 40 kV/20 mA, respectivamente. Os feixes de radiação eletromagnética produzidos, filtrados e colimados sobre a amostra, apresentavam um comprimento de onda: K_{α1} e K_{α2} iguais a 1,54056 e 1,54439 Å e razão da intensidade relativa entre K_{α2}/K_{α1} igual a 0,500. A velocidade de varredura foi de 0,060 grau/segundo com intervalo de leitura: 5,02 a 64,96°.

As análises de MEV/EDS foram realizadas usando-se um microscópio eletrônico da marca Jeol, modelo JSM 6390A, tendo acoplado o espectrômetro de raios-X de energia dispersiva – EDS, marca Noram, modelo TN – M3050, com a finalidade de se realizar uma análise semi-quantitativa de composição da superfície da amostra de zinco e a morfologia da amostra.

Aplicando-se a lei de Faraday^(9,10) pode-se determinar a massa teórica depositada no anodo, conforme a seguinte equação:

$$m_d = \frac{(PM)_{Me} \times i \times t}{n_{ox} \times F} \quad (2.1)$$

Onde tem-se que (PM)_{Me} é o peso molecular do material depositado, em g.mol⁻¹; i é a corrente aplicada à célula eletroquímica, em Ampère, A; t é o tempo total de deposição, em horas, h; n_{ox} é o número de elétrons (ou oxidação) da espécie iônica envolvida no processo de eletrodeposição e, F, é a constante de Faraday, 96485 C. Aplicando-se ao metal zinco, com PM igual a 65,37 g.mol⁻¹ e n_{ox} igual a +2, para uma corrente igual a 50,0487 mA, por um período de tempo de 3 h, tem-se que a

massa teórica depositada é igual a **183,11 mg de Zn**. Segundo Pontes,^[10] a eficiência de deposição galvanostática pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{Massa depositada (mg)}}{\text{Massa Teórica (mg)}} \times 100 \quad (2.2)$$

Uma estimativa do consumo energético pode ser feita através da expressão sugerida por Agostinho:⁽³⁾

$$\text{Consumo de energia (kwh / ton)} = \frac{V_M \times 8,4 \times 10^5}{10 \times EC} \quad (2.3)$$

Onde se V_M é a voltagem média, em [Volts] e, EC, a eficiência de corrente, em [%].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Deposição Galvanostática

De modo geral, as curvas potencial em função do tempo estabilizam-se em aproximadamente -2,0 V (Ag/AgCl), que corresponde a -1,78 V_{EPH} (Eletrodo padrão de hidrogênio, EPH). A Tabela 2 apresenta os valores médios para os resultados experimentais obtidos da deposição galvanostática.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos médios e massas experimentais obtidos dos ensaios de deposição galvanostática

Solução eletrolítica	$E_{\text{Equilíbrio}}$ (mV _{Ag/AgCl})	Massa depositada (mg)	Eficiência de corrente (%)	Consumo energético (kwh/ton.)
60 Zn	(2080,0 ± 41,7)	(178,83 ± 2,21)	(96,82 ± 1,20)	(1804,7 ± 131,7)
60 Zn – 2 Mn	(2050,8 ± 19,9)	(177,62 ± 2,25)	(96,16 ± 1,22)	(1791,4 ± 50,3)
60 Zn – 6 Mn	(2042,0 ± 14,5)	(177,62 ± 3,46)	(96,16 ± 1,87)	(1783,7 ± 208,0)
60 Zn – 10 Mn	(2026,9 ± 31,7)	(179,12 ± 3,10)	(96,97 ± 1,68)	(1755,7 ± 27,5)

Observa-se na Tabela 2 que a massa depositada e a eficiência de corrente não apresentam modificações significativas em função do teor de manganês.

Nota-se que o consumo energético obtido para as soluções contendo manganês oscilaram em uma média próxima ao consumo energético obtido para a solução sem adição de manganês (60 Zn). Assim, a princípio, com base nestes dados não é possível afirmar se existe alguma tendência de redução do consumo energético com a adição de manganês à solução. No entanto, parece haver uma tendência à redução no consumo energético com o aumento do teor de manganês da solução. A faixa de pH das soluções sulfatadas durante os testes de deposição galvanostática foi de 4,5 – 5.

3.2. Voltametria Cíclica

As Figuras 1 e 2 apresentam os voltamogramas obtidos nos ensaios de voltametria cíclica, para as soluções de sulfato de zinco (Figura 1) e sulfato de zinco com adição de manganês (Figura 2).

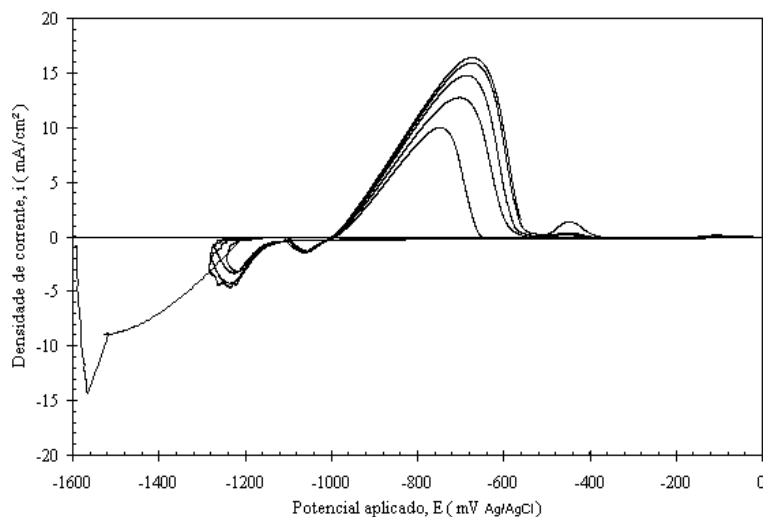


Figura 1 – Diagrama de voltametria cíclica em solução 60 Zn, à temperatura ambiente do laboratório

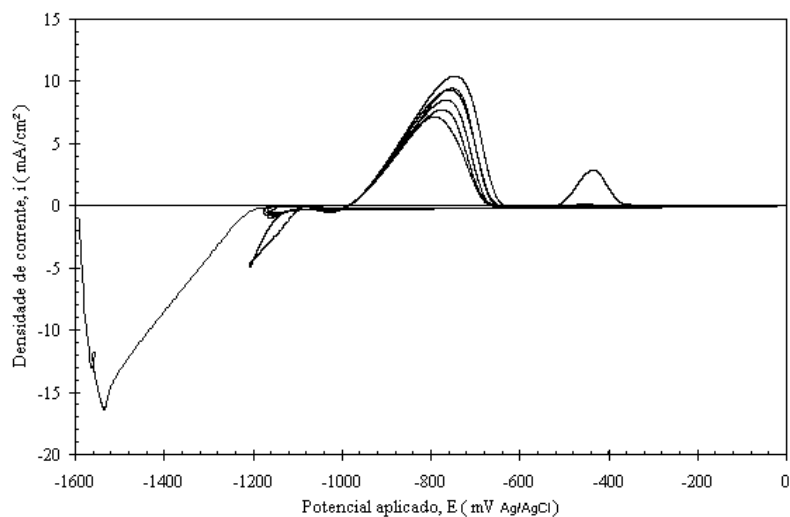


Figura 2 - Diagrama de voltametria cíclica em solução 60 Zn – 10 Mn, à temperatura ambiente do laboratório.

Os picos anódicos (densidades de corrente positivas) são referentes à dissolução do zinco eletrodepositado e os picos catódicos (densidades de corrente negativas) são relativos ao processo de redução eletroquímica dos cátions.

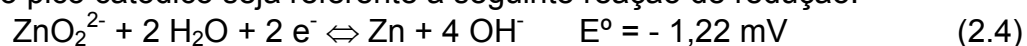
A Tabela 3 apresenta os parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos.

Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos, obtidos à temperatura ambiente

Solução eletrolítica	Região catódica				Região anódica			
	1º pico		2º pico		1º pico		2º pico	
	E_p	I_p	E_p	I_p	E_p	I_p	E_p	I_p
60 Zn	-1227,2	-3,41	-1054,2	-1,40	-702,4	12,7	-446,8	0,30
60 Zn – 2 Mn	-1194,6	-1,97	-1049,3	-1,06	-723,7	11,1	-446,7	0,04
60 Zn – 6 Mn	-1199,6	-3,62	-1058,8	-1,90	-668,0	16,9	-451,7	0,24
60 Zn – 10 Mn	-1156,0	-1,02	-1016,9	-0,29	-775,8	7,72	-448,5	0,10

* E_p = potencial de pico, em mV_{Ag/AgCl}; I_p = densidade de corrente de pico, em mA/cm²

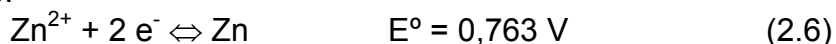
Os resultados experimentais foram comparados com os valores dos potenciais padrão de redução das espécies químicas dados na literatura.⁽¹¹⁾ Uma hipótese é de que o primeiro pico catódico seja referente à seguinte reação de redução:



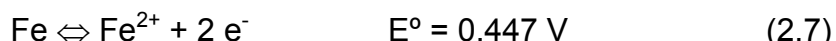
À medida que o manganês é adicionado na solução aumentam-se as possibilidades de ocorrência da seguinte reação, com a deposição simultânea de zinco e óxido de manganês.



Analisando-se o segundo pico da região catódica não foi possível associar um potencial de redução correspondente. Por outro lado, o primeiro pico anódico pode ser interpretado como sendo a dissolução do Zn eletrodepositado na superfície do eletrodo de Al, pela reação:

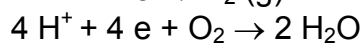
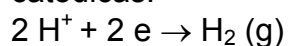


E, finalmente, o segundo pico na região anódica pode ser interpretado como a dissolução de ferro (impureza presente no reagente usado no preparo da solução) eletrodepositado conjuntamente com o Zn, segundo a seguinte reação eletroquímica:



De uma maneira geral, pode-se perceber no decorrer dos ciclos uma tendência à elevação dos valores medidos de densidade de corrente (aumento da altura dos picos). Essas elevações eram esperadas já que, a cada ciclo, maior a quantidade de zinco é depositada, o que implica a necessidade de uma maior densidade de corrente para a dissolução do depósito. Apesar desta tendência, nos ensaios (60Zn 6Mn) e (60Zn 10 Mn) percebe-se que o primeiro ciclo voltamétrico fornece picos mais elevados de densidade de corrente do que os demais. Esse fato deve-se possivelmente às elevadas densidades de correntes requeridas à nucleação inicial.

Nas condições do teste, onde o pH está na faixa de 4,5 a 5 e o potencial da célula varia entre -1,6 V e 0 V_{Ag/AgCl}, o diagrama de Pourbaix para o sistema Zn-H₂O⁽¹²⁾ indica a presença de cátions Zn²⁺ que sofrerão redução, com as seguintes reações catódicas:



Poderia ter ocorrido um aumento localizado de pH no catolito, que, associado a um pico de potencial, geraria os íons ZnO_2^{2-} ,⁽¹²⁾ que sofreriam redução a Zn, de acordo com a eq. 2.4, conforme hipótese previamente levantada. De acordo com o diagrama de Pourbaix para o sistema Mn-H₂O,⁽¹²⁾ nas condições de pH e potencial estudadas, as espécies existentes seriam Mn reduzido e Mn²⁺. O cátion Mn²⁺ pode formar MnO₂ no anodo, conforme a Eq. 2.5, o que é observado na planta industrial. A deposição do manganês, na forma de óxido no anodo, introduz uma resistência adicional ao sistema, polarizando o anodo e aumentando o consumo energético.

3.3 Análises Estruturais, Químicas e de Superfície

A Figura 3 apresenta uma fotografia do material depositado no catodo, após um período de 3 horas, após deposição galvanostática a partir de solução de sulfato de zinco.

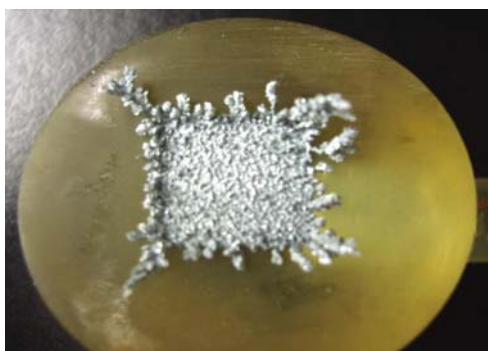


Figura 3. Zn eletrodepositado no catodo

O crescimento de diversos núcleos na superfície metálica dão origem à formação de grãos, com morfologia final do filme metálico eletrodepositado granular, ao centro do catodo e, de árvores dendríticas, nas bordas do catodo, conforme mostra a Figura 3, corroborando com as observações teóricas.⁽³⁾

A Figura 4 apresenta fotomicrografias, obtidas por MEV, da superfície do depósito de zinco obtido nos ensaios de deposição galvanostática, para as soluções 60 Zn (Figura 4a) e 60 Zn -10 Mn (Figura 4b).

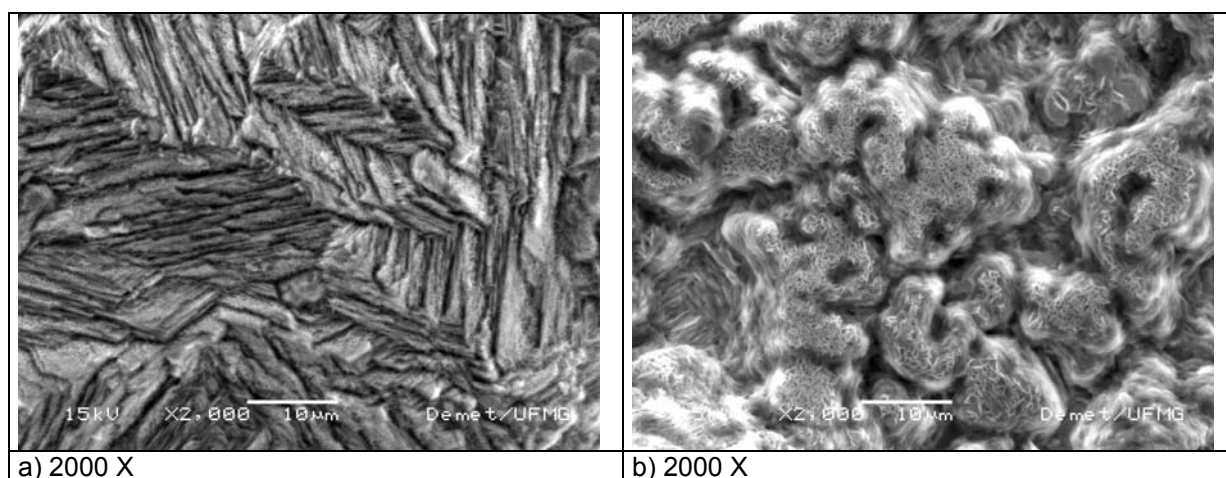


Figura 4. Fotomicrografia usando-se Microscopia Eletrônica de Varredura dos depósitos de Zn, obtidos nos ensaios de deposição galvanostática, com 3 h de duração, em (a) solução 60 Zn e (b) solução 60 Zn 10 Mn

Na Figura 4a) nota-se que o zinco é depositado pela superposição de multicamadas, características da estrutura cristalina do sistema hexagonal. Podem ser observadas diferentes orientações dos cristais de Zn. Na Figura 4b), observa-se que o depósito apresenta diversos poros, e não se distinguem os cristais hexagonais característicos da deposição de zinco puro. A superfície do zinco analisada foi aquela em contato com o eletrólito.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos da análise química semi-quantitativa do depósito de Zn, realizada usando-se EDS.

Tabela 4 - Composição química do depósito de Zn, obtido em solução 60 Zn e 60 Zn 10 Mn, à temperatura ambiente

Elemento	Solução 60 Zn		Solução 60 Zn- 10 Mn	
	%(m/m)	% At.	%(m/m)	% At.
O	10,92	32,71	17,02	43,68
S	2,57	3,85	6,07	7,77
Mn	-	-	2,06	1,54
Zn	86,51	63,44	74,85	47,01

A Tabela 4 mostra que o depósito metálico apresenta uma maior concentração de zinco para a solução 60 Zn. A presença de enxofre se deve à composição inicial da solução de sulfato. O oxigênio pode ser justificado por eventuais oxidações durante a eletrodeposição ou mesmo devido a exposição do depósito de zinco ao ar. Os resultados experimentais também evidenciam que o manganês não é significativamente depositado simultaneamente com o zinco, conforme nota-se pelos baixos teores registrados pela EDS.

Através de difração de raios-X, observou-se que a amostra analisada apresenta um espectro característico do elemento Zn indicando que, nas condições da realização do ensaio de deposição galvanostática, aparentemente, somente o zinco foi depositado.

4 CONCLUSÕES

- A presença de manganês como impureza da solução não alterou significativamente a eficiência de corrente, nem a quantidade de zinco depositada na eletrólise realizada por deposição galvanostática, com uma densidade de corrente de 50,05 mA/cm².
- Entretanto, esta impureza pode acarretar um aumento no gasto energético e nos custos operacionais devido à formação de óxido de manganês no anodo que atua como uma resistência adicional no processo.
- Além disso, a presença do manganês na solução modificou a morfologia do depósito de zinco.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e ao Grupo VOTORANTIM, pela concessão de bolsas de Iniciação Científica e Mestrado; à FUNDEP, pelo gerenciamento dos recursos concedidos pela empresa Votorantim Metais, e ao Grupo Votorantim pelo financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 4^a Edição. 342p. 2003.
- 2 GUMEN, S., EMRE, M., Minerals Engineering, v.16, 2003.
- 3 AGOSTINHO, S. M. L. Introdução à Engenharia Eletroquímica. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 267p. 1987.
- 4 MURESAN, L. et. Al. Hydrometallurgy, v. 34, p. 345-354, 1996.
- 5 IVANOV, I., STEFANOV, Y., Hydrometallurgy, v. 64, 2002.
- 6 TRIPATH, B. C., DAS, S. C., MISRA, V.N., Hydrometallurgy, v. 69, 2003.
- 7 CACHET, C., WIART, R. J. Electrochemical Society, v.141, n. 1, p. 131-139, 1994.
- 8 BARD, A. J; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Application. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. 833p. 2001.
- 9 ARAÚJO, J. A. M. Produção de bióxido de manganês eletrolítico. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. In: Disciplina “Novos Materiais”. Monografia. 51p. 2002.
- 10 PONTES, H. A. Fundamentos de Eletrodeposição: Introdução. [On-line]. Curitiba: Departamento de Engenharia Química da UFPR – Universidade Federal do Paraná – Setor de Tecnologia. Monografia. (Disciplina “Eletroquímica Aplicada à Corrosão”). Disponível em <<http://www.gea.ufpr.br/Lea/Material/Fundamentos da Eletrodeposicao.pdf>>. Acesso em <01/Ago/2006>. 28p. 2006.
- 11 LATIMER, W. M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution. 2nd Edition. New York: Prentice-Hall Inc. 392p. 1952.
- 12 ROBERGE, P.R. Handbook of Corrosion Engineering. New York: McGraw Hill Professional, 1999.