



# INFLUÊNCIA DE ÁCIDOS NO PROCESSO DE CONVERSÃO DE ZINCO COM MOLIBDATO<sup>1</sup>

Cosmelina Gonçalves da Silva<sup>2</sup>

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos<sup>3</sup>

Oscar Rosa Mattos<sup>4</sup>

Oswaldo Esteves Barcia<sup>5</sup>

## Resumo

Camadas de conversão de molibdato têm sido avaliadas como possível alternativa às de cromato. O ácido utilizado no ajuste do pH dos banhos de conversão exerce grande influência nas propriedades anticorrosivas dessas camadas. O objetivo deste trabalho foi verificar o papel dos ácidos fosfórico e sulfúrico no processo de conversão de zinco com molibdato. As técnicas utilizadas foram: cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e medidas de pH interfacial. A caracterização superficial foi feita com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). Os resultados de cronopotenciometria mostraram que a influência da velocidade de rotação do eletrodo no processo de conversão depende do ácido: o ácido influencia o transporte de massa durante a conversão. As medidas de EIE sugeriram que o mecanismo de conversão não varia com o ácido, sendo as camadas mais espessas quando  $H_2SO_4$  é usado do que as obtidas com  $H_3PO_4$ . Os resultados de pH interfacial mostraram um aumento de pH mais significativo para o banho com  $H_2SO_4$ , indicando uma cinética de dissolução do zinco mais rápida. Foi identificada a presença de Mo em todas as camadas analisadas, para ambos os ácidos, e P naquelas obtidas com  $H_3PO_4$ .

**Palavras-chave:** Camadas de conversão; Molibdato; Zinco; Impedância.

## INFLUENCE OF ACIDS ON THE ZINC CONVERSION PROCESS WITH MOLYBDATE

### Abstract

Molybdate conversion coatings have been evaluated as possible alternative to the chromate ones. The acid used in the pH adjustment of the conversion baths exerts great influence on the anticorrosive properties of these coatings. The aim of this work was to verify the role of phosphoric and sulfuric acids on the zinc conversion process with molybdate. The techniques used were: chronopotentiometry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and interfacial pH measurements. The surface characterization was made with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX). The chronopotentiometry results have shown that the influence of the variation of the electrode rotation speed on the conversion process is acid-dependent: the acid influences the mass transport during the conversion. The EIS measures have suggested that the conversion mechanism does not change with the acid, being the coatings thicker when  $H_2SO_4$  is used than the obtained with  $H_3PO_4$ . The pH interfacial results have shown a pH increase more significant for the bath with  $H_2SO_4$ , indicating a fastest kinetic of zinc dissolution. It was identified the presence of Mo in all analyzed coatings, for both acids, and P in those obtained with  $H_3PO_4$ .

**Key words:** Conversion coatings; Molybdate; Zinc; Impedance.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Doutora-Químico Industrial, Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem/EE/PEMM/COPPE/UFRJ.

<sup>3</sup> Doutora-Professora, Departamento de Processos Inorgânicos/Escola de Química/PEMM/UFRJ.

<sup>4</sup> Doutor-Professor, Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem/EE/PEMM/COPPE/UFRJ.

<sup>5</sup> Doutor-Professor, Departamento de Físico-Química/Instituto de Química/UFRJ.



## 1 INTRODUÇÃO

As camadas (ou revestimentos) de conversão são originárias de tratamentos químicos feitos nas superfícies metálicas, daí também serem conhecidas como camadas de conversão química. Acredita-se que, ao contato da superfície metálica com o banho, o processo se inicia por um ataque ácido, que resulta na oxidação do metal e reações de redução, com elevação do pH na interface metal/banho que promove a precipitação de uma camada na superfície do metal. A camada assim formada consiste de uma mistura de produtos de corrosão do substrato e espécies reduzidas dos íons presentes no banho de conversão, atuando como barreira contra a corrosão e aumentando, desse modo, o tempo de vida útil de materiais metálicos. Além disso, as camadas de conversão formam a base para a aplicação posterior de tintas em substratos com baixa aderência, sendo frequentemente usadas sobre superfícies zincadas, pela sua ampla utilização industrial.

As propriedades físicas e químicas das camadas de conversão dependem da composição do banho e de parâmetros, tais como: pH, temperatura, tempo de conversão, concentração de aditivos e condições superficiais do substrato.<sup>(1-4)</sup> A composição química das camadas ainda não é bem conhecida: as dificuldades na análise química são principalmente devido à baixa espessura que tais camadas apresentam.

Entre os tratamentos de conversão a cromatização e a fosfatização são os mais conhecidos, sendo que o primeiro oferece a vantagem de uma melhor proteção anticorrosiva.<sup>(5-8)</sup> Contudo, o cromo hexavalente, principal componente dos banhos de cromatização, é classificado como composto mutagênico e carcinogênico em animais.<sup>(9)</sup> Em decorrência disso, tem-se buscado possíveis alternativas aos banhos de cromato.

Nosso grupo tem uma linha de pesquisa dedicada a este tema há alguns anos. Inicialmente, foi desenvolvida metodologia eletroquímica para caracterização da qualidade de camadas de cromatização. Essa metodologia foi validada com ensaios clássicos de corrosão.<sup>(1)</sup> Em seguida, aplicou-se tal metodologia na seleção das melhores condições operacionais para a conversão com molibdato.<sup>(10)</sup> Em paralelo, aprofundou-se o conhecimento sobre aspectos cinéticos relacionados à conversão com cromato.<sup>(11,12)</sup> O principal objetivo era propor reações, caracterizando o tempo de conversão, variação de pH interfacial, aspectos de transporte de massa na solução e através da camada de conversão, assim como características estruturais do filme formado. Foram usadas cronopotenciometria, impedâncias eletroquímica e eletrohidrodinâmica, medidas de pH interfacial, microbalança a quartzo e admitância eletroacústica.

No estudo da conversão com molibdato,<sup>(10)</sup> foi visto que a morfologia, a estrutura e as propriedades anticorrosivas dessas camadas são extremamente dependentes do tipo de ácido utilizado para acidificar os banhos, sendo as camadas obtidas a partir de banhos com  $H_3PO_4$  as que apresentaram melhor desempenho contra a corrosão. Entretanto, não foi possível obter informações conclusivas de como esses ácidos atuam nas propriedades anticorrosivas dessas camadas.

Mais recentemente, foi feita uma caracterização cinética bastante detalhada da conversão de zinco em banhos de molibdato acidificados com  $H_3PO_4$ .<sup>(13,14)</sup> Foram utilizadas técnicas eletroquímicas e técnicas de caracterização superficial, sendo evidenciados aspectos do mecanismo de conversão. Os resultados experimentais mostraram significantes diferenças em função do pH do banho, possivelmente devido ao papel do fosfato proveniente do ácido.

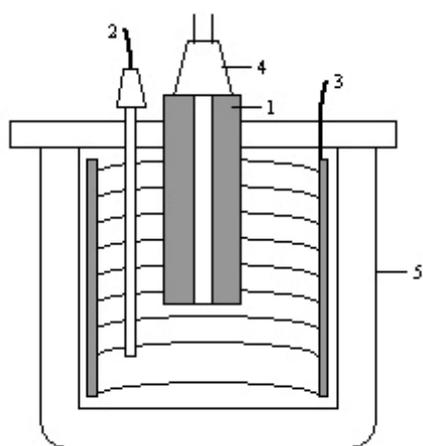
Portanto, dando continuidade as trabalhos anteriormente desenvolvidos em nosso grupo, o objetivo deste trabalho foi melhor caracterizar o papel dos ácidos fosfórico e sulfúrico no processo de conversão de zinco com molibdato.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da conversão de zinco em banhos de molibdato foi feito em  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,3 M com pH 3,00, variando-se o ácido ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados), o tempo de conversão (5 e 10 min) e a velocidade de rotação do eletrodo (250 e 500 rpm). A escolha de tais ácidos teve como base o trabalho anteriormente desenvolvido em nosso grupo por Magalhães et al.<sup>(10)</sup>

Nos experimentos eletroquímicos foram utilizados um eletrodo de sulfato mercurioso saturado (SMS) e uma malha de platina como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente.

O potencial de circuito aberto ( $E_{oc}$ ) do eletrodo de trabalho (zinco puro, 99,5%, MERCK) usado como eletrodo de disco rotatório (EDR), com área de  $0,28 \text{ cm}^2$ , foi monitorado em função do tempo de conversão no banho, variando-se a velocidade de rotação do eletrodo. A velocidade de rotação do EDR foi controlada por um sistema (motor + controlador de velocidade) fabricado pela Asservisement Eletronique, sob licença do CNRS, França. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB<sup>®</sup> (PGSTAT30, ECO CHEMIE) e uma célula eletroquímica a três eletrodos (Figura 1). Os dados foram registrados a cada segundo por um microcomputador, utilizando o programa GPES, versão 4.9. Antes dos ensaios, o EDR foi submetido a um polimento mecânico em lixa d'água (3M) de granulometria 1500, seguido de lavagem com água bidestilada.



- 1 - Eletrodo de trabalho: EDR
- 2 - Eletrodo de referência: SMS
- 3 - Eletrodo auxiliar: Malha de platina
- 4 - Encaixe para pinça cônica que conecta o eletrodo de trabalho ao sistema (motor + controlador de velocidade) e ao potenciostato
- 5 - Célula eletroquímica

Figura 1. Célula eletroquímica a três eletrodos.

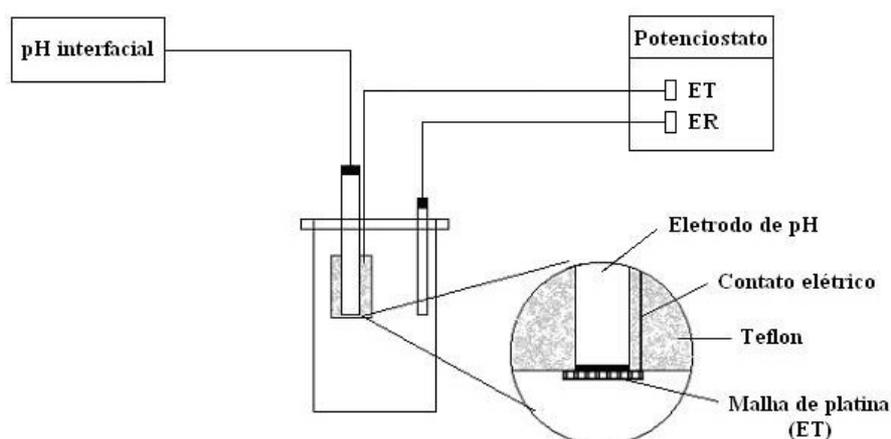
As medidas de EIE foram feitas utilizando como eletrodo de trabalho um EDR de zinco nos banhos de conversão, com regulação potenciostática no  $E_{oc}$  das amostras, variando-se o tempo de conversão e a velocidade de rotação do eletrodo. A faixa de frequência utilizada foi de 63 kHz a 10 mHz, com amplitude de perturbação de 7 mV. O instrumental utilizado foi um potenciostato (PG-19, OMNIMETRA), um analisador de função de transferência Solartron (SI 1255, SCHLUMBERGER), controlado por um microcomputador através do programa AMI, desenvolvido no próprio laboratório, o qual usa como ferramenta o LABVIEW<sup>™</sup>. Os sinais de resposta foram monitorados por um osciloscópio (54600A, HEWLETT PACKARD). Cuidados experimentais foram tomados a fim de minimizar e identificar

prováveis distorções provocadas pelo instrumental, tais como a escolha cuidadosa do eletrodo de referência e a adequação dos resistores empregados na amplificação da corrente de resposta. A célula eletroquímica foi a mesma utilizada nas medidas de cronopotenciometria (Figura 1). Antes dos ensaios, o EDR também foi submetido ao mesmo polimento mecânico descrito anteriormente.

As medidas de pH interfacial foram feitas com um eletrodo de pH de fundo chato (8135BN, Orion) acoplado a um eletrodo de trabalho na forma de malha metálica, fixo em uma peça de Teflon<sup>®</sup> em forma de luva que se encaixava à parede do eletrodo de pH (Figura 2). O eletrodo de trabalho utilizado foi uma malha de platina com fios de 0,06 mm de diâmetro, mesh 82 e tendo 64% de área aberta, de forma circular, com diâmetro igual ao da base do eletrodo de pH e com área estimada de 3,5 cm<sup>2</sup>. Um fio de cobre foi soldado à malha, passando pelo interior da peça de Teflon<sup>®</sup> de forma a não entrar em contato com o banho.<sup>(13)</sup> Zinco foi eletrodepositado sobre essa malha e após a eletrodeposição a malha foi fixada na base do eletrodo de pH. O eletrodo de pH, com a malha, foi conectado a um pH-metro microprocessado (Q - 400M2S, QUIMIS), com precisão de ± 0,01 pH, que monitorou as variações de pH ao longo do tempo no banho de conversão. Simultaneamente às medidas de pH interfacial, foi feito o monitoramento do  $E_{oc}$  utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB<sup>®</sup>. Os dados foram registrados a cada segundo por um microcomputador. Antes de cada medida, a malha foi colocada em HNO<sub>3</sub> 10% para limpeza, sendo, em seguida, lavada em água destilada e, posteriormente, foi feito um novo eletrodepósito de zinco sobre a mesma.

As condições de eletrodeposição de zinco foram as seguintes:<sup>(13)</sup>

- solução de ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 350 g/L e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 g/L com pH 4,0, a uma temperatura controlada de 35°C sob agitação magnética;
- eletrodo auxiliar: malha de platina;
- densidade de corrente: 40 mA/cm<sup>2</sup>; e
- tempo: 32 min.



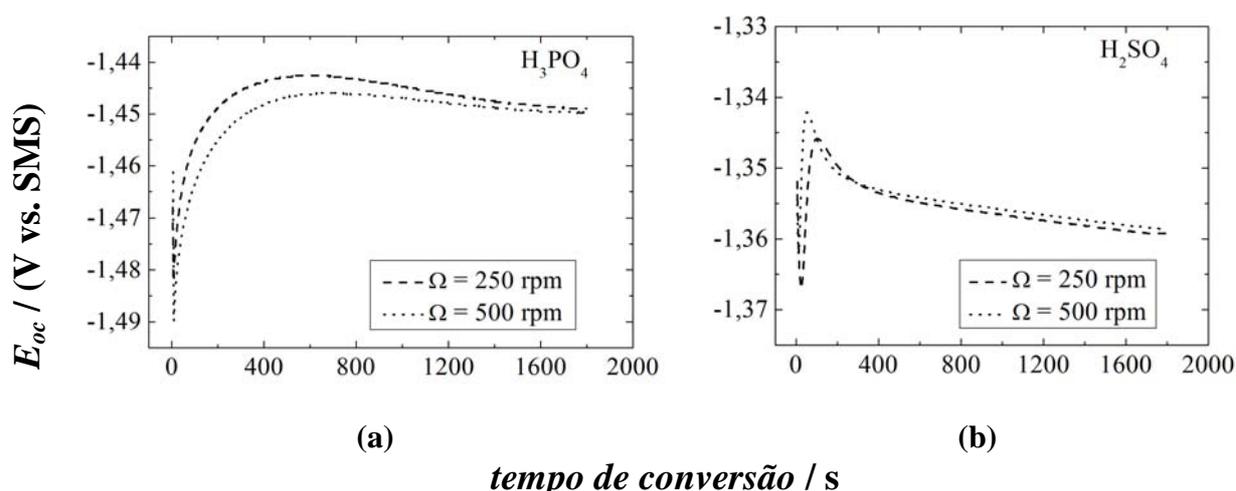
**Figura 2.** Esquema para as medidas de pH interfacial.

A caracterização das camadas foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) utilizando um microscópio eletrônico de varredura (DSM 940, Zeiss) dotado de um detector EDX Link.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta a evolução do  $E_{oc}$  em função do tempo de conversão do zinco em  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,3 M com pH 3,00, acidificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (a) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b), variando-se a velocidade de rotação do eletrodo. Para ambos os ácidos, nos primeiros instantes, verifica-se uma queda de potencial, para valores mais catódicos, que pode ser devida à dissolução de algum óxido superficial no eletrodo de zinco em paralelo com a dissolução do próprio zinco. Após 200 s, o potencial começa a estabilizar devido à deposição da camada de conversão. Nesse caso, a influência da velocidade de rotação do eletrodo sobre o potencial não é conclusiva. Com efeito, existem pelo menos dois efeitos concorrentes na superfície do eletrodo, a saber: i) desprendimento de bolhas de hidrogênio e ii) a deposição da camada de conversão.

Para o banho com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , verifica-se que aumentando a velocidade de rotação o potencial tende a diminuir. Uma hipótese para justificar essa variação final seria algum efeito mecânico da velocidade de rotação sobre a camada de conversão. Para o banho com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o potencial aumenta com o aumento da velocidade de rotação.



**Figura 3.** Evolução do  $E_{oc}$  do eletrodo de zinco com rotações de 250 e 500 rpm em função do tempo de conversão em  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,3 M com pH 3,00, acidificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (a) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b).

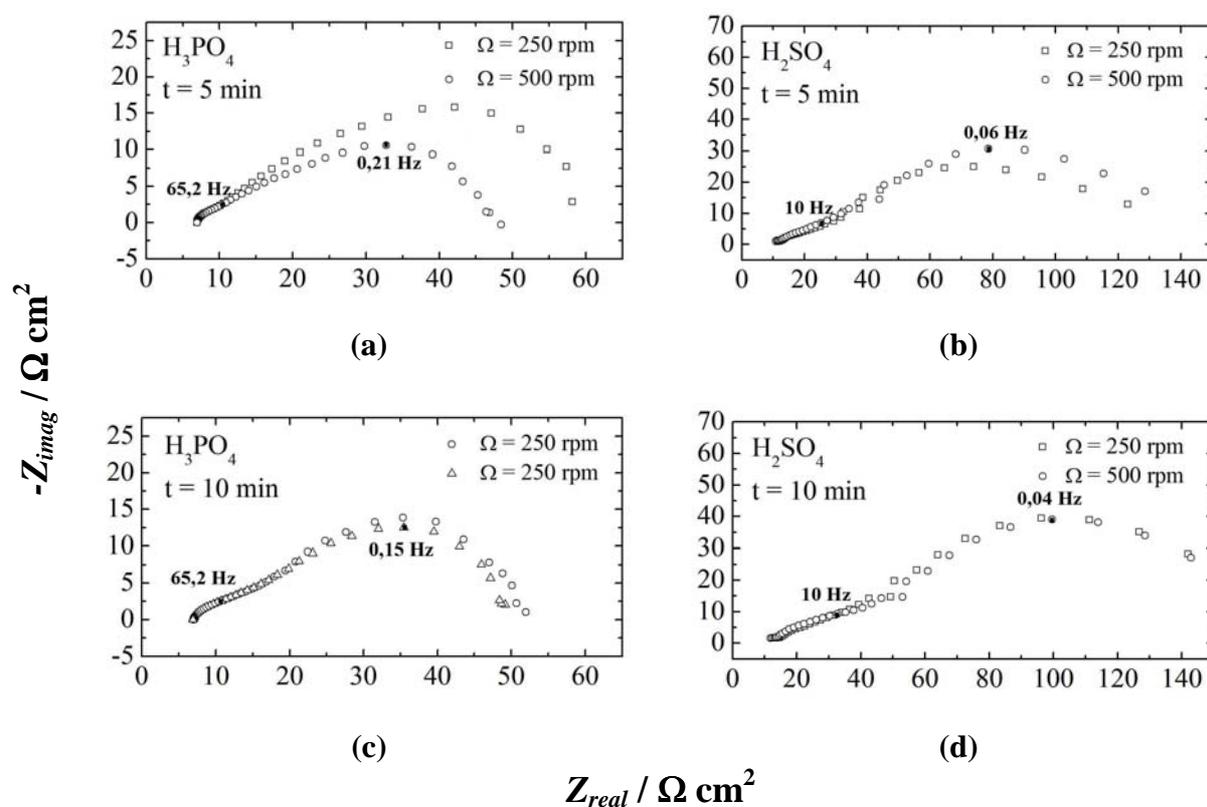
Analisando os resultados acima, verifica-se que a influência da velocidade de rotação do eletrodo no processo de conversão depende do ácido, ou seja, o ácido influencia o transporte de massa durante a conversão.

Na Figura 4 estão apresentados os diagramas de impedância do eletrodo de zinco, variando-se a velocidade de rotação do eletrodo, em função do tempo de conversão em  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,3 M com pH 3,00, acidificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (a e c) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b e d), onde são verificados dois arcos capacitivos, para ambos os ácidos. O primeiro arco capacitivo, na faixa de altas frequências, pode ser atribuído à resistência de transferência de carga em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica. Enquanto o segundo arco capacitivo, na faixa de médias e baixas frequências, pode ser relacionado a um processo de difusão. Fazendo analogia com o mecanismo de cromatização, essa difusão ocorre na camada de difusão de Nernst e na camada de conversão.<sup>(11)</sup> Daí a pouca influência da velocidade de rotação na



dimensão do segundo arco capacitivo, sugerindo que, neste caso, a difusão ocorre preferencialmente na camada de conversão.

Com o aumento do tempo de conversão, não se observam mudanças significativas nos diagramas de impedância, entretanto os arcos capacitivos ficam mais separados. Como o limite a baixa frequência de impedâncias associadas à difusão é diretamente proporcional à espessura de um filme ou camada,<sup>(15)</sup> pode-se dizer que a espessura da camada não varia com o aumento do tempo de conversão. Com o aumento da velocidade de rotação, também não se observam mudanças significativas nos diagramas de impedância, sugerindo que a espessura da camada também não varia. Variando-se o ácido, observa-se que o módulo da impedância, em todas as faixas de frequência, é maior para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, incluindo o limite a baixa frequência, sugerindo que a camada fica mais espessa para esse banho.



**Figura 4.** Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 250 e 500 rpm em função do tempo de conversão (5 e 10 min) em Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,3 M com pH 3,00, acidificado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a e c) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b e d).

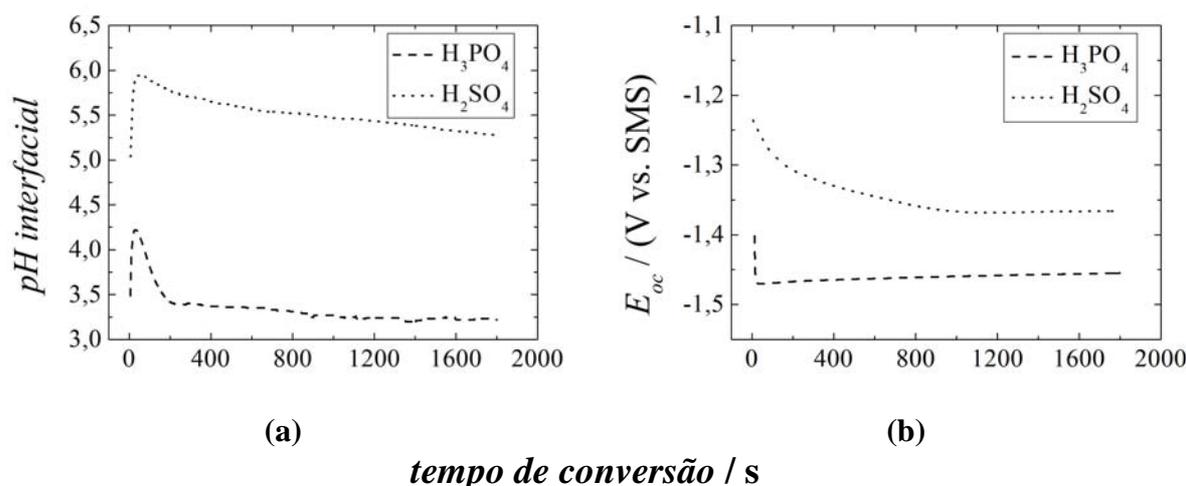
Como os diagramas de impedância apresentam o mesmo perfil, para ambos os ácidos, com dois arcos capacitivos, acredita-se que o mecanismo de conversão não varia com o ácido, mas depende da disponibilidade de H<sup>+</sup> na interface, o que é função da constante de dissociação do próprio ácido.

A Fig. 5 apresenta o comportamento do pH interfacial (a) e do E<sub>oc</sub> (b) do zinco eletrodepositado sobre uma malha de platina em função do tempo de conversão em Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,3 M com pH 3,00, acidificado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para ambos os ácidos, ao contato do zinco com o banho de conversão, observa-se um aumento inicial do pH, seguido por uma diminuição do mesmo até atingir um patamar, a partir de 200 s de conversão, cujo valor é superior ao pH no seio dos banhos (3,00). O aumento dos valores de pH, relacionado ao consumo de H<sup>+</sup> na



interface, promoveria a precipitação de produtos de molibdato na superfície do zinco, como já observado com banhos de cromato.<sup>(11)</sup>

Para o banho com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  os valores de pH foram muito superiores aos observados para o banho com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sugerindo maior consumo de  $\text{H}^+$  e, conseqüentemente, maior velocidade na dissolução do zinco. Isso é coerente com os resultados de impedância que sugerem maior espessura da camada de conversão com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As variações do  $E_{oc}$ , registradas simultaneamente às medidas de pH interfacial, mostram uma queda dos valores de potencial nos instantes iniciais até atingir um patamar de estabilização, a partir de 200 s de conversão, para ambos os ácidos. Esse comportamento do potencial é similar àquele discutido na Figura 3 para o EDR de zinco.

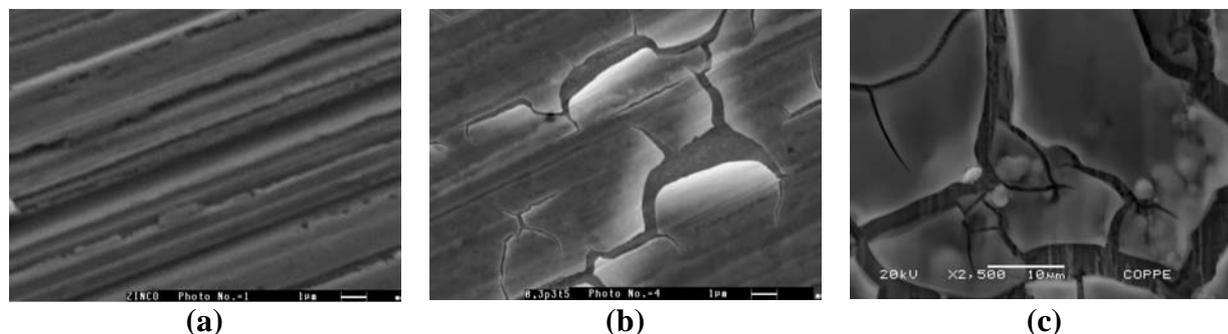


**Figura 5.** Evolução do pH interfacial (a) e do  $E_{oc}$  (b) do zinco eletrodepositado sobre uma malha de platina em função do tempo de conversão em  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,3 M com pH 3,00, acidificado com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A caracterização das camadas por MEV e EDS foi feita para todas as condições estudadas, ou seja, variando-se o ácido, o tempo de conversão e a velocidade de rotação do eletrodo. Entretanto, apenas algumas condições foram escolhidas para efeito de apresentação dos resultados. A Figura 6 apresenta as micrografias obtidas por MEV do eletrodo de zinco antes (a) e após conversão em  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,3 M com pH 3,00, acidificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (b) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c), durante 5 min e com velocidade de rotação de 250 rpm. Para ambos os ácidos, variando-se o tempo de conversão e a velocidade de rotação, foi observado que as camadas apresentam uma morfologia fissurada. Contudo, tais fissuras não devem ser interpretadas como defeitos nas camadas, segundo resultados recentemente publicados.<sup>(13,14)</sup> Com efeito, as fissuras anteriormente observadas em camadas de molibdato não puderam ser reproduzidas por microscopia eletroquímica de varredura (SECM), sendo atribuídas ao procedimento de secagem feito ao final do processo de conversão ou ao vácuo imposto no MEV.

Nenhum efeito do tempo de conversão ou da velocidade de rotação sobre a morfologia do eletrodo foi encontrado. Também foi observado que o aspecto superficial do zinco, com os riscos de polimento, ainda foi visto nas amostras convertidas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . O mesmo não ocorreu para o banho com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , coerente com os resultados de pH interfacial e de impedância, sugerindo cinética mais rápida de dissolução do zinco e maior espessura da camada de conversão, para este ácido.

Os espectros de EDS para o eletrodo de zinco após conversão nos banhos de molibdato identificaram a presença de Mo em todas as camadas analisadas, para ambos os ácidos, e P naquelas obtidas a partir do banho com  $H_3PO_4$ . A presença de P poderia ser justificada pela precipitação de algum fosfato em consequência das condições na interface, ou seja, com elevação do pH e presença de  $Zn^{2+}$ .



**Figura 6.** Micrografias do eletrodo de zinco antes (a) e após conversão em  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  0,3 M com pH 3,00, acidificado com  $H_3PO_4$  (b) e  $H_2SO_4$  (c), durante 5 min e com velocidade de rotação de 250 rpm.

As medidas eletroquímicas evidenciaram a cinética mais rápida de dissolução do zinco e, conseqüentemente, maior espessura das camadas obtidas com  $H_2SO_4$ . Contudo, embora tais camadas sejam mais espessas que as obtidas com  $H_3PO_4$ , foram estas últimas as que tiveram melhor desempenho anticorrosivo conforme verificado em trabalho já desenvolvido em nosso grupo [10]. Essa aparente contradição pode estar relacionada com as propriedades mecânicas dessas camadas. Por serem mais espessas, as camadas obtidas com  $H_2SO_4$  podem ser também mais frágeis.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados das medidas eletroquímicas sugerem que a constante de dissociação do ácido pode funcionar como reguladora da disponibilidade de  $H^+$  na interface. Portanto, a cinética de dissolução do zinco fica dependente dessa constante. A conversão com  $H_3PO_4$ , ácido fraco, é mais lenta, gerando camadas menos espessas e menos frágeis em comparação às camadas obtidas com  $H_2SO_4$ , ácido forte. A participação do ânion do ácido na camada de conversão só foi identificada para as camadas obtidas com  $H_3PO_4$ , possivelmente, devido à precipitação de algum fosfato propiciada pelas condições na interface.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro e ao Laboratório Multi-usuário de Microscopia Eletrônica (LABMIC) do PEMM pelas micrografias e análises de EDS.

#### REFERÊNCIAS

- 1 MAGALHÃES, A. A. O.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. *Electrochimica Acta*, Oxford, v. 44, n. 24, p. 4281-4287, jul. 1999.

- 2 EL HAJJAJI, S. et al. Effect of treatment baths nature on the characteristics of conversion coatings modified by electrolytic alumina deposits. *Corrosion Science*, Oxford, v. 42, n. 6, p. 941-956, jun. 2000.
- 3 EL HAJJAJI, S. et al. Optimization of conversion coatings: study of the influence of parameters with experimental designs. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 165, n. 2/3, p. 184-192, set. 2000.
- 4 FEDRIZZI, L. et al. Effect of chemical cleaning on the corrosion behaviour of painted aluminium alloys. *Electrochimica Acta*, Oxford, v. 47, n. 13/14, p. 2159-2168, maio 2002.
- 5 ZHAO, J.; FRANKEL, G.; McCREERY, R. L. Corrosion protection of untreated AA-2024-T3 in chloride solution by a chromate conversion coating monitored with Raman spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 145, n. 7, p. 2258-2264, jul. 1998.
- 6 RAMSEY, J. D.; McCREERY, R. L. In situ Raman microscopy of chromate effects on corrosion pits in aluminum alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 146, n. 11, p. 4076-4081, nov. 1999.
- 7 LI, Y. et al. Chromate passivation of hot dipped Zn25Al alloy coatings. *British Corrosion Journal*, London, v. 36, n. 1, p. 56-58, 2001.
- 8 RAMANAUSKAS, R. et al. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits. *Surface & Coatings Technology*, Lausanne, v. 140, n. 2, p. 109-115, maio 2001.
- 9 INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: chromium, nickel and welding. Lyon, 1990. v. 49, p. 49.
- 10 MAGALHÃES, A. A. O.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 572, p. 433-440, 2004.
- 11 MAGALHÃES, A. A. O. et al. Chromate conversion coatings formation on zinc studied by electrochemical and electrohydrodynamical impedances. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 150, n. 1, p. B16-B25, jan. 2003.
- 12 GABRIELLI, C. et al. Study of chromate-zinc conversion process through microbalance/electroacoustic impedance coupling measurements. *Electrochemistry Communications*, v. 6, n. 5, p. 492-498, maio 2004.
- 13 DA SILVA, C. G. et al. Study of molybdate-zinc conversion process by EIS, interfacial pH measurements, EQCM and SECM. In: *International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 7., 2007, Argelès-sur-Mer. Book of Abstracts... Argelès-sur-Mer: INP - SAIC INPACT, 2007. Abstract 198.*
- 14 DA SILVA, C. G. et al. The molybdate-zinc conversion process. *Corrosion Science*, Oxford, v. 51, n. 1, p. 151-158, jan. 2009.
- 15 GABRIELLI, C. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Technical report number 004/83, Schulumberger Technologies, 1983.