

UTILIZAÇÃO DA CÉLULA DE HULL PARA O ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NAOH E DOS ADITIVOS INDUSTRIAIS EM ELETRODEPÓSITOS DE ZINCO

Francisco Belmino Romero*, Moisés Albuquerque de Araújo, Laís Helena e Sousa Vieira,
Roger Almeida Gomes, Fábio Junior Melo Mesquita

Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará,
Campus do Pici, Fortaleza, CE 60450-000 Brasil

RESUMO

A galvanoplastia consiste no recobrimento metálico de um substrato condutor de modo a conferir ao material base melhor aparência e maior resistência à corrosão. O zinco é bastante utilizado no revestimento do ferro e de suas ligas, pois confere excelente proteção catódica. Os aditivos empregados em banhos eletrolíticos foram desenvolvidos com o objetivo de proporcionarem melhorias nos aspectos dos eletrodepósitos, tais como brilho, uniformidade e propriedades mecânicas. Neste trabalho foi feito um controle de qualidade para os eletrodepósitos obtidos em banhos de zinco livres de cianeto por meio de inspeção visual, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia de raios X. A influência da concentração de hidróxido de sódio e de aditivos industriais foi verificada utilizando a célula de Hull. O banho com maior concentração de hidróxido de sódio favoreceu a obtenção de um eletrodepósito homogêneo e uniforme. Os aditivos industriais possuem funções específicas. Uma vez combinados, resultam na fusão de suas funções individuais, propiciando melhores acabamentos. As micrografias mostraram mudanças na morfologia dos eletrodepósitos na presença dos aditivos combinados, enquanto que os espectros de dispersão de energia de raios X indicaram um aumento no teor de zinco eletrodepositado quando adicionado todos os aditivos.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Galvanoplastia; Corrosão; Célula de Hull.

*E-mail: belmino@ufc.br

USING HULL CELL TO STUDY THE INFLUENCE OF NaOH CONCENTRATION AND INDUSTRIAL ADDITIVES OF ZINC ELECTRODEPOSITS

ABSTRACT

Electroplating consists of a metallic recovering of a conductor substrate in order to enhance its appearance and corrosion resistance. As a result of cathodic protection, zinc is widely used in the iron coating and its alloys. The additives used in the electroplating baths were developed to improve the aspect of the zinc coatings, such as brightness, uniformity and mechanical properties. In this paper, it was made a quality control for the electrodeposits obtained from cyanide free alkaline zinc bath by visual inspection, scanning electron microscopic, energy-dispersive X-ray spectroscopy. The influence of sodium hydroxide concentration and the industrial additives were studied in a Hull cell. The plating bath with higher sodium hydroxide concentration presented a homogeneous and uniform coating. The industrial additives have unique function. Once combined, it results in the fusion of the individual features. The micrographs showed that the morphology of electrodeposited zinc coatings have changed in the presence of the all additive combined; and the energy-dispersive X-ray spectroscopy data, shows an increase in zinc percentage coatings when added all the additives.

Keywords: Electrodeposition; Electroplating; Corrosion; Hull cell.

INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas encontrados no setor industrial, diz respeito ao processo de corrosão. O principal problema nas indústrias baseia em perdas econômicas no reparo ou substituição de tubulações metálicas corroídas ou obstruídas pelos produtos de corrosão. Além disso, os óxidos metálicos oriundos deste fenômeno natural podem contaminar produtos industriais ou até mesmo as fontes hídricas, tornando-as impróprias para o consumo humano.¹

Desta forma, a corrosão figura como um grande obstáculo operacional para o sucesso na produção. Periodicamente, faz-se necessário a aplicação de medidas eficazes de gerenciamento no intuito de garantir a qualidade e segurança das operações, buscando ainda, minimizar os custos de produção. Atento a esta problemática, diversos pesquisadores vêm buscando alternativas eficientes e de baixos custos, no intuito de somar esforços para minimizar os impactos ocasionados pelo referido problema.²⁻⁶

A partir do conhecimento adquirido com o estudo da eletroquímica, métodos de tratamentos de superfície foram desenvolvidos e aperfeiçoados com o objetivo de alterar as propriedades das superfícies metálicas, possibilitando o recobrimento das mesmas com diferentes metais, tais como cobre, cromo, estanho, níquel, ouro, prata e zinco, agregando ao material um maior valor comercial além de proporcionar um aumento na resistência à corrosão.⁷ Dentre os métodos de tratamento de superfície, a eletrodeposição de metais destaca-se pela versatilidade, assim sendo muito utilizada nas indústrias de galvanoplastia. A eletrodeposição do zinco como proteção contra corrosão estabeleceu-se a partir de 1920. Devido sua grande facilidade de combinação com outros metais, o zinco possui uma gama de aplicações: na fabricação de ligas; proteção contra a corrosão; na indústria automobilística e de eletrodomésticos; na construção civil; em torres de energia e telefonia celular; insumo para os setores de borracha, química e eletroquímica, agricultura, tintas, farmacêutica, alimentícia e de componentes eletrônicos.⁸ Em virtude da diferença entre os potenciais padrões eletroquímicos do ferro e zinco, este último tende a oxidar preferencialmente; favorecendo assim uma proteção catódica ao ferro catódica.⁹ Além disso, o eletrodeposito de zinco reage com CO₂ formando uma camada insolúvel de carbonatos aderentes em toda superfície do material e, assim, provocando um efeito barreira que reduz a velocidade da reação de oxidação do próprio zinco.¹⁰

Uma das formas de avaliar a qualidade dos banhos eletrolíticos é utilizando a célula de Hull; sendo esta constituída por uma cuba de vidro ou porcelana, em formato trapezoidal com capacidades variando de 250 a 1000 mL. Seu formato garante uma área de alta e de baixa densidade de corrente na peça, simulando exatamente o comportamento do depósito em banhos de escala industrial. Através desta célula, é possível avaliar os efeitos causados pelas variações das concentrações dos componentes químicos do eletrólito e aditivos industriais

utilizados. Os aditivos industriais empregados muitas vezes possuem sua composição protegida por patentes e seus métodos de determinação são raramente disponíveis, sendo o ensaio na célula de Hull o método mais simples de avaliar a concentração ótima dos aditivos industriais nos banhos, através de análise visual da camada aderida levando em consideração o brilho, uniformidade e aderência.

Até o início da década de 90, a maioria dos processos de obtenção galvânica dos revestimentos de zinco fazia uso de banhos alcalinos com cianetos. A partir de então, em função das crescentes exigências e regulamentações governamentais, tem-se procurado substituir estes banhos por alternativas capazes de minimizar os impactos ambientais. Banhos isentos de cianetos acrescidos de aditivos, tais como abrillantadores, niveladores e purificadores, são uma realidade nos dias atuais e uma alternativa aos banhos cianídricos.¹¹

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver banhos de zinco alcalinos isentos de cianetos, que possam ser alternativas aos banhos cianídricos e, apresentem eletrodepósitos de melhor qualidade por meio da variação da concentração de hidróxido de sódio e adição de diferentes aditivos industriais apresentando a célula de Hull como uma alternativa eficiente de simulação de banhos metálicos evitando gastos excessivos com reagentes, assim como, auxiliando no controle de qualidade de forma rápida e eficiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos

Os experimentos de eletrodeposição foram realizados em uma célula de Hull de porcelana com capacidade de 275 mL. A fonte retificadora de corrente elétrica utilizada foi um retificador DC *POWER SUPPLY*, modelo FA – 3050. Para a caracterização dos eletrodepósitos, utilizou uma máquina fotográfica SONY Cyber – shot, modelo DSC – W530, 14,1 mega pixels e um microscópio modelo Vega XMU (Tecsán, USA). As análises de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX) foram feitas também no mesmo microscópio.

Reagentes utilizados

Os eletrodos empregados na célula de Hull foi uma placa de ferro como catodo, 9,9 cm de comprimento x 7,0 cm de altura, e um anodo constituído de zinco com pureza de 99,9 %, 5 cm de comprimento x 8 cm de altura x 0,12 cm de espessura.

Para o preparo dos banhos eletrolíticos, utilizou hidróxido de sódio (NaOH) e óxido de zinco (ZnO). Os aditivos industriais utilizados nestes banhos foram o aditivo (A), condicionador (B) e o abrillantador (C), todos pertencentes à linha Ecobril para banhos alcalinos de zinco sem cianeto.

Procedimento experimental

Neste trabalho foram avaliados três banhos cujas proporções de ZnO e NaOH foram 10:70; 10:100; 10:130 g/L respectivamente. Sendo estes denominados de banhos B1, B2 e B3 conforme a ordem apresentada anteriormente. O preparo de cada um destes banhos baseou-se em inicialmente dissolver o NaOH em água para em seguida adicionar o ZnO. As concentrações dos aditivos industriais A, B, e C utilizadas foram 0,7, 7,5 e 18 mL/L, respectivamente. Sendo estas concentrações selecionadas de acordo com as respectivas guias técnicas. Para estudar o efeito dos aditivos industriais nos banhos, os mesmos foram adicionados isoladamente e em conjunto, em cada banho estudado.

Antes dos experimentos de eletrodeposição, os painéis foram imersos em ácido clorídrico 30 % v/v. E ao final foram passivados em ácido nítrico 2 % v/v, enxaguados, secos e caracterizados por fotografias, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDX. A intensidade de corrente aplicada foi 2,00 A com tempo de eletrodeposição de 5,0 minutos. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse estudo, foram avaliados três banhos de zinco (B1, B2, e B3) com diferentes concentrações de NaOH e três aditivos industriais denominados A, B e C. Em cada banho estudou-se os eletrodepósitos obtidos para cada aditivo em individual e por fim analisou a

ação conjunta de todos os aditivos. Inicialmente foram obtidos eletrodepósitos dos banhos em estudo na ausência de aditivo e seus aspectos visuais podem ser vistos na Figura 1.

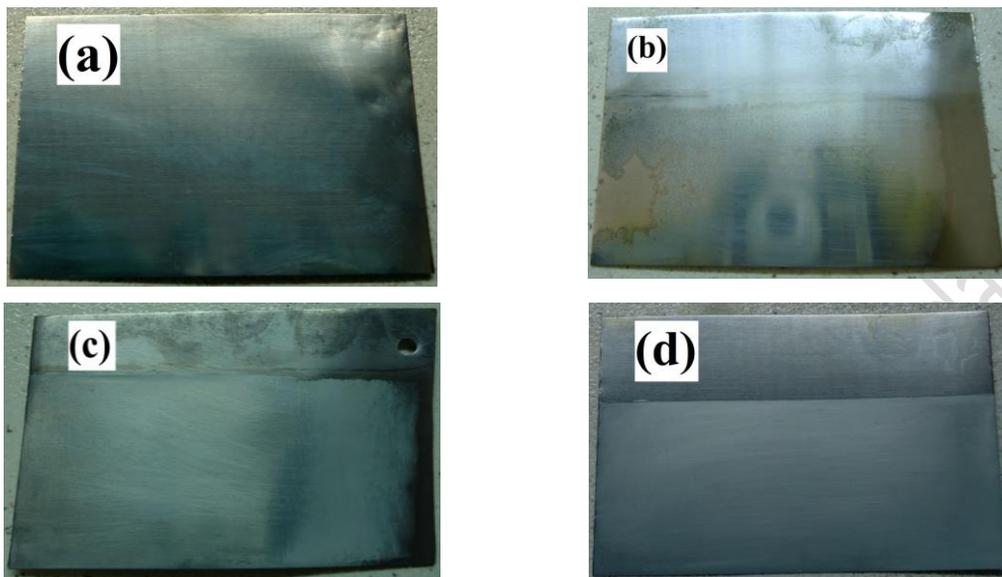


Figura 1 – Fotografias dos eletrodepósitos na ausência de aditivos; (a) painel sem eletrodepósito, (b) painel B1, (c) painel B2, (d) painel B3.

Observa-se para estes resultados iniciais que a concentração do hidróxido tem influência marcante nos eletrodepósitos. Para o banho B1 com a menor concentração de soda estudada, Figura 1b, observou-se que a eletrodeposição de zinco não foi uniforme e sem aderência. Nota-se também para essa amostra, que não houve eletrodeposição nas regiões de alta densidade de corrente (extremidade à esquerda do painel que está mais próxima do anodo na célula de Hull) e baixa densidade de corrente (extremidade à direita do painel que está mais distante do anodo na célula de Hull), permitindo a exposição do substrato base, no caso o ferro. O banho B2, Figura 1c, mostrou depósito de zinco na região de alta densidade de corrente, mas não houve depósito regular na região de baixa e o banho B3 com maior concentração de soda estudada, Figura 1d, apresentou uma deposição visualmente homogênea em toda a extensão do painel. Além disso, as amostras dos banhos B1 e B2 apresentaram manchas esbranquiçadas e camadas foscas, enquanto que, no banho B3 não houve a presença de manchas. Com base nesses resultados, presume-se que a quantidade de íons zinco eletrodepositados e a concentração de soda são diretamente proporcionais, como se pode

observa na Figura 1. Tal fenômeno ocorre graças ao aumento da mobilidade iônicas destes íons em solução proporcionada pela elevação da concentração de hidróxido de sódio.¹²

Ao adicionar nos banhos o aditivo A, nota-se um avanço na qualidade dos eletrodepósitos oriundos dos banhos B1 e B2, Figura 2b e 2c respectivamente. No entanto, não houve progresso no que tange a remoção de manchas e do aspecto fosco dos eletrodepósitos. Em comparação a Figura 1, o eletrodepósito do banho B1 apresentou maior recobrimento apenas na região de alta densidade de corrente, a região de baixa densidade de corrente continua exposta. Já o eletrodepósito do banho B2 apresentou completo recobrimento na região de baixa densidade de corrente. Para o último banho não houve modificação.

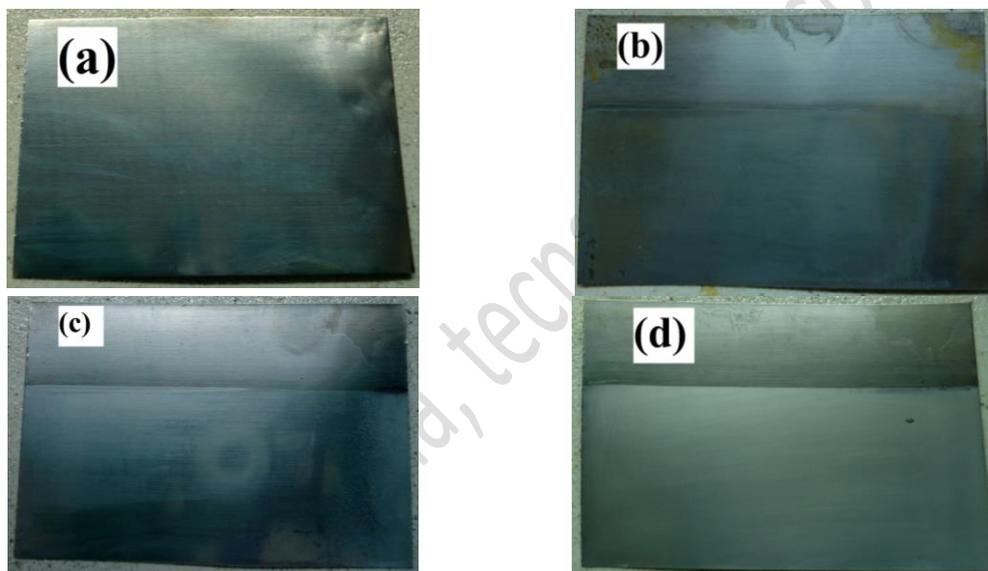


Figura 2 – Fotografias dos eletrodepósitos com a presença do aditivo A; (a) painel sem eletrodepósito, (b) painel B1, (c) painel B2, (d) painel B3.

A Figura 3 mostra os resultados do efeito apenas do aditivo B nos banhos estudados. Para esse aditivo, observa-se que o recobrimento foi mais intenso do que aquele apresentado pelo aditivo anterior para os banhos B1 e B2, Figura 3b e 3c, e que as manchas inexistem. Por outro lado, essas amostras continuam apresentando um aspecto fosco. Portanto, provavelmente a função do aditivo B é remover manchas que possam existir nos e eletrodepósitos, tornando-os assim mais homogêneos, e facilitar a eletrodeposição dos íons zinco sobre o metal base,

similar ao aditivo A. Para o terceiro banho, nenhum dos aditivos anteriores influenciou no aspecto visual da amostra, como pode ser visto na Figura 3d. Evidenciando que a concentração de soda no banho, também é um fator importante para a obtenção de um eletrodepósito de qualidade.

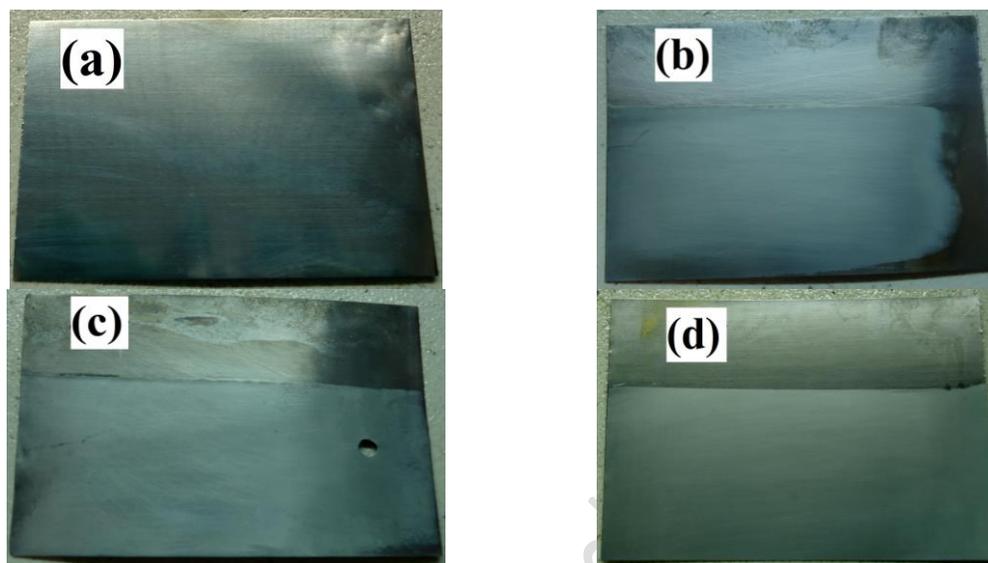


Figura 3 – Fotografias dos eletrodepósitos com a presença do aditivo B; (a) painel sem eletrodepósito, (b) painel B1, (c) painel B2, (d) painel B3.

Para o aditivo C, observa-se que todas as amostras apresentaram brilho. Porém, as amostras dos banhos B1 e B2 também apresentaram manchas esbranquiçadas e eletrodepósitos irregulares na região de baixa densidade. Portanto, a função desse aditivo é conferir brilho aos eletrodepósitos de zinco, como pode ser visto na Figura 4.

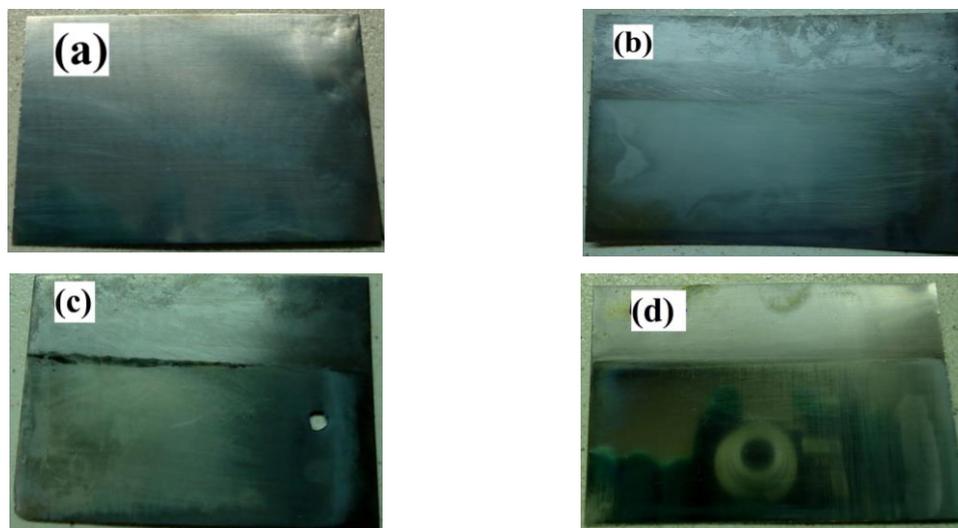


Figura 4 – Fotografias dos eletrodepósitos com a presença do aditivo C; (a) painel sem eletrodepósito, (b) painel B1, (c) painel B2, (d) painel B3.

Por fim, o efeito da combinação dos aditivos nos banhos de zinco pode ser observado na Figura 5. Com a presença de todos os aditivos, nota-se uma combinação das características observadas individualmente. A Figura 5 apresenta eletrodepósitos espessos, brilhosos e uniformes para quase todos os banhos avaliados. A única exceção foi para o primeiro banho, Figura 5b, já que este não se apresentou totalmente uniforme, isto se deve provavelmente a quantidade insuficiente de soda nesse banho.

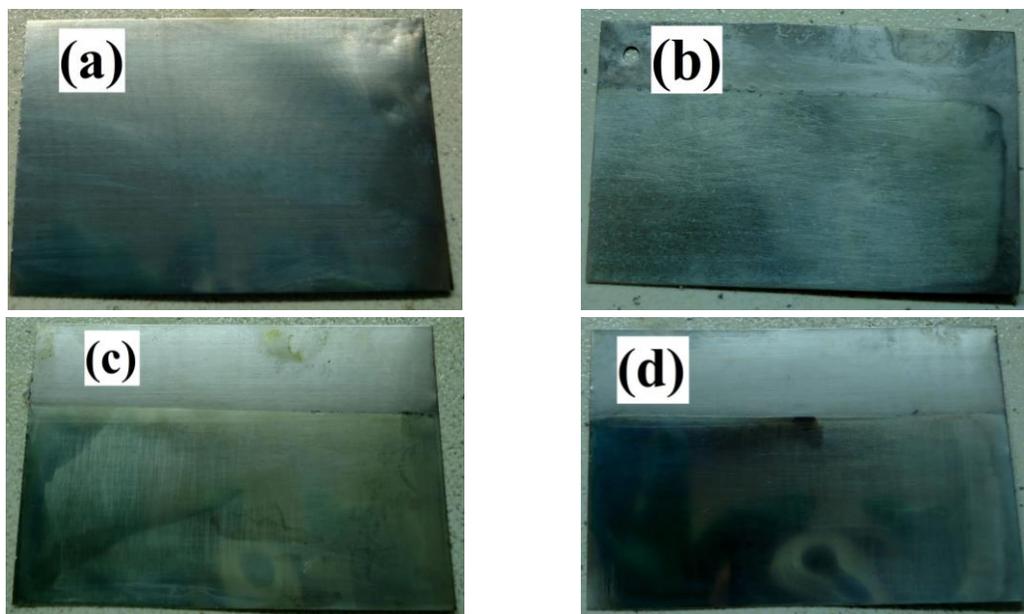


Figura 5 – Fotografias dos eletrodepósitos com a presença dos aditivos A, B e C; (a) painel sem eletrodepósito, (b) painel B1, (c) painel B2, painel B3.

Com intuito de estudar com maior detalhe os eletrodepósito obtidos, utilizou-se a técnica MEV para observar em um nível microscópico a influência da soda e dos aditivos nos banhos de zinco. Os resultados obtidos por esta técnica mostram na Figura 6, a presença de poros nos eletrodepósitos e o aumento na quantidade de poros à medida que a concentração de soda aumenta.

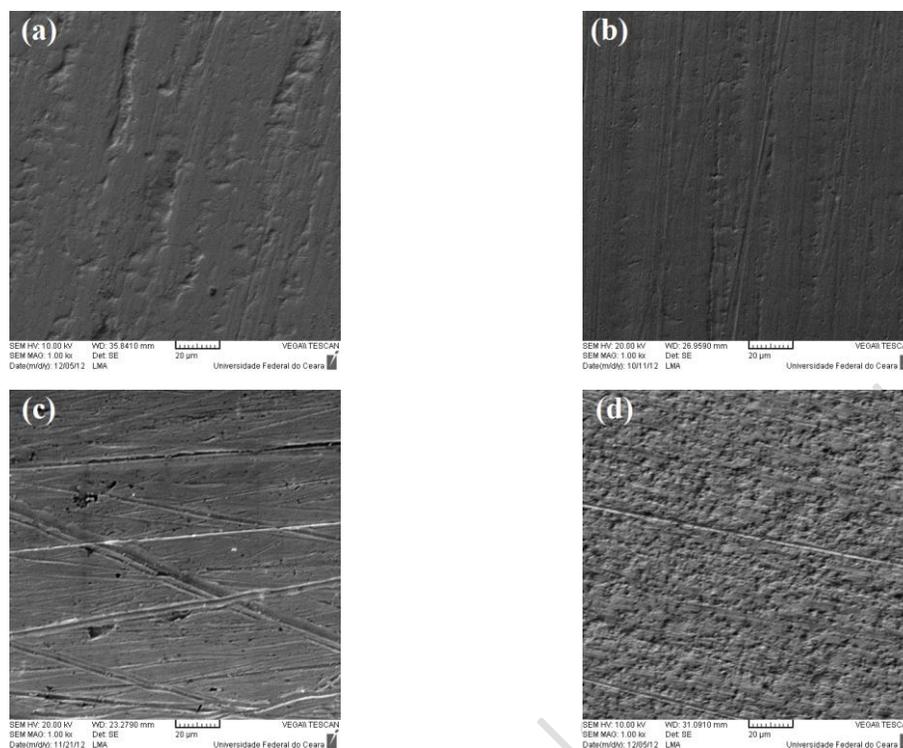


Figura 6 – Micrografias dos eletrodepósitos na ausência de aditivos; (a) sem eletrodepósito, (b) B1, (c) B2, (d) B3.

A origem de poros pode se dar por pré-tratamento ineficiente ao substrato ou principalmente a uma grande evolução de gás hidrogênio no catodo. Tal evento é possível ocorrer pela redução da água em meio básico ou neutro.¹² E tal fenômeno intensifica-se à medida que aumenta a concentração de soda, meio mais alcalino, como se pode observar na Figura 6d. Os resultados relacionados à adição do aditivo A, mostram na Figura 7, que a presença do mesmo não soluciona o problema aparente da presença de poros. De fato, por exemplo, comparando a Figura 7b com a Figura 6b, observa-se que este aditivo acarreta em uma maior formação de poros do que em um banho livre de aditivos. Mesmo fenômeno foi observado em todos os banhos.

Trabalhos na literatura reportam mecanismos de eletrodeposição dos íons zinco na presença dos aditivos.^{13,14} No entanto, em virtude da composição complexa dos aditivos, muito pouco ainda se pode concluir no que tange o efeito dos aditivos. Boto reporta que as moléculas orgânicas típicas dos aditivos empregado em banho de zinco alcalino livre de

cianeto são aldeídos aromáticos ou heterocíclicos, polímeros, trietanoamina, gelatina, sal de EDTA, dentre outros.¹³ Em relação ao mecanismo de ação dos aditivos, reporta-se que durante a eletrodeposição moléculas orgânicas oriundas dos aditivos adsorvem fortemente na superfície metálica. Impedindo assim o fenômeno de eletrodeposição nos sítios ocupados do metal base.¹³ Com base nesta hipótese, acreditava-se que o aumento de poros no eletrodepósito obtido na presença do aditivo A, Figura 7B, em comparação a sua ausência, Figura 6B, deve-se provavelmente a inexistência de zinco eletrodepositado nos locais onde as moléculas orgânicas adsorveram.

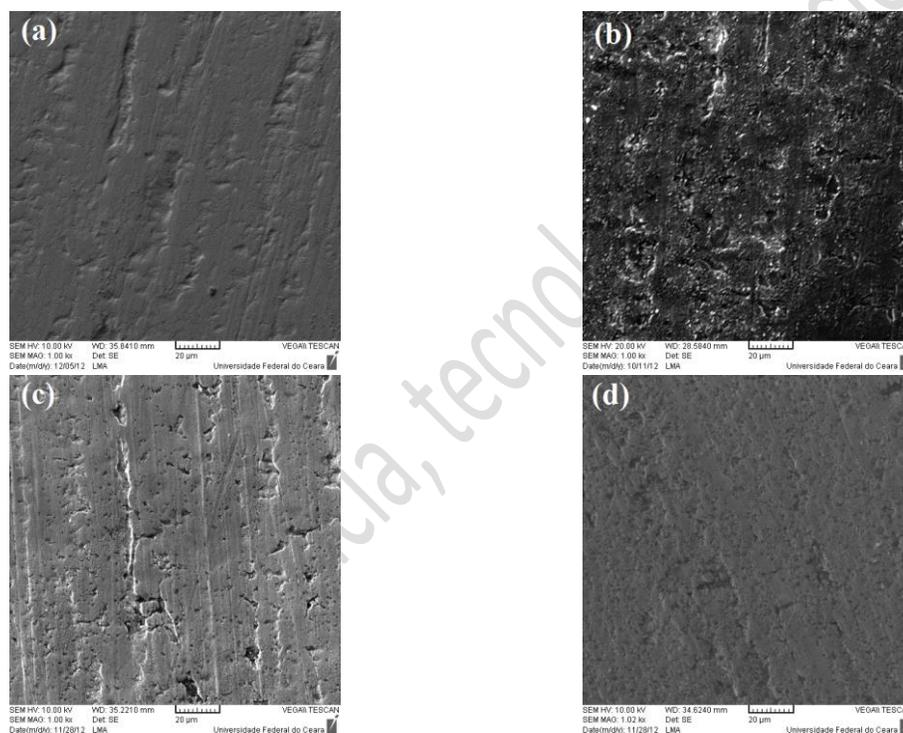


Figura 7 – Micrografia dos eletrodepósitos com a presença do aditivo A; (a) sem eletrodepósito, (b) B1, (c) B2, (d) B3.

A Figura 8 mostra uma diminuição do grau de porosidade na presença do aditivo B, como pode ser visto nas Figuras 8b e 8c. Já para o último banho, Figura 8d, não houve muita alteração comparando-se com as imagens anteriores. Resultado semelhante ao ensaio visual, quando a adição dos aditivos A e B não influenciaram no aspecto visual do eletrodepósito em relação a aquele apresentado pelo banho B3 sem a presença dos aditivos.

Muito provavelmente a propriedade que este aditivo possui que diferente do aditivo A, contribui para a redução do grau de porosidade observado nas Figuras 8b e 8c seria o aumento da mobilidade iônica dos íons zinco em solução; favorecendo assim, maior número de íons zinco eletrodepositado. Este mesmo fenômeno ocorre para meios mais alcalinos. Portanto, possivelmente deve existir um efeito sinérgico do aditivo B e da concentração de NaOH sobre a mobilidade iônica do zinco.

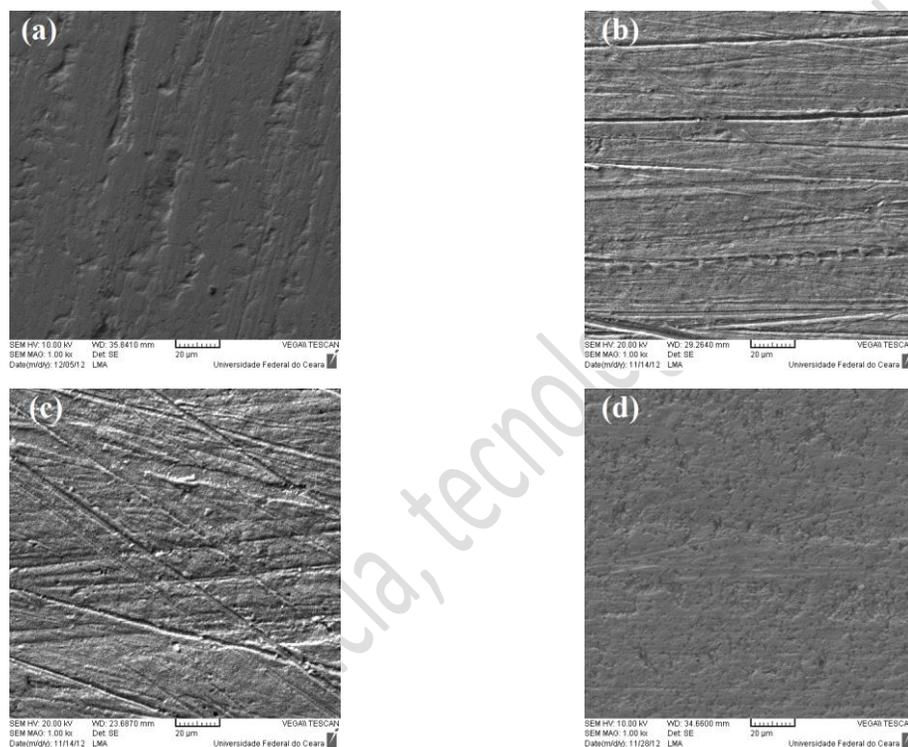


Figura 8 – Micrografias dos eletrodepósitos com a presença do aditivo B; (a) sem eletrodepósitos, (b) B1, (c) B2, (d) B3.

As imagens referentes ao aditivo C, Figura 9, revela o completo recobrimento da superfície eletródica e aparente ausência de poros. Entretanto, a presença do aditivo C provoca a formação de grãos sobre a superfície do eletrodeposito. Estes grãos, provavelmente, devem-se a presença de moléculas adsorvidas no eletrodeposito, atribuindo ao mesmo um aspecto brilhoso observado no ensaio com a célula de Hull. Observa-se ainda, Figura 9c, uma aparente deposição de cristais na superfície do painel. Percebe-se então que, este aditivo além de conferir brilho, também evita a formação de poros.

Segundo informações da literatura, o aspecto brilhoso nos eletrodepósitos remete ao crescimento provavelmente orientado dos cristais do eletrodepósito. No entanto, não há ainda uma teoria que explique claramente este fenômeno.¹³

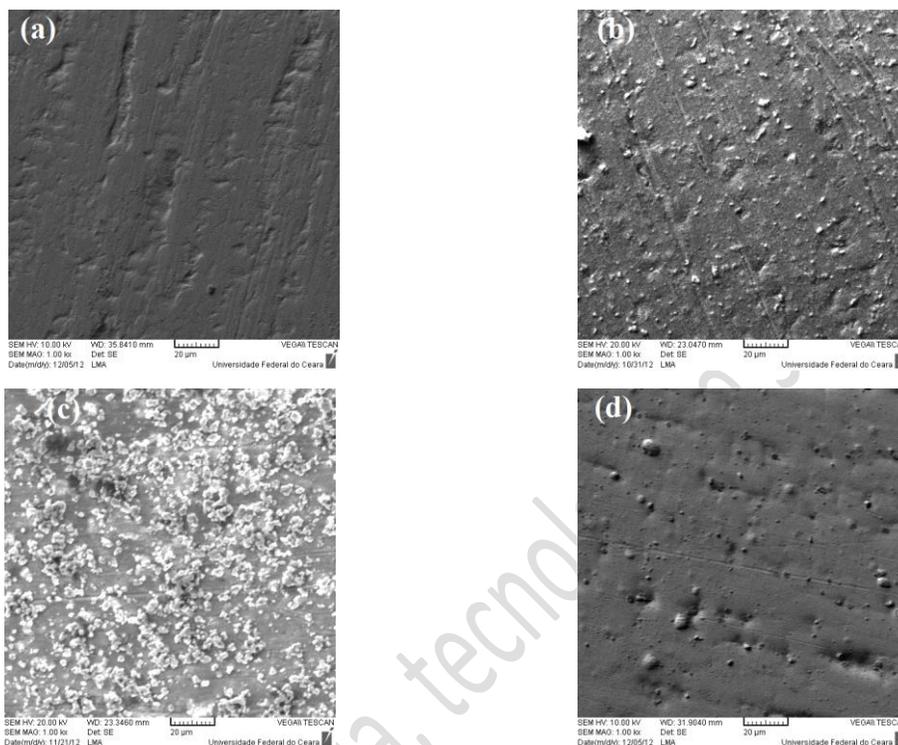


Figura 9 – Micrografias dos eletrodepósitos com a presença do aditivo C; (a) sem eletrodepósito, (b) B1, (c) B2, (d) B3.

Ao combinar todos os aditivos nos banhos estudados, nota-se a fusão das características individuais destes aditivos como já observado nas fotografias. As imagens da Figura 10 revelam a ausência de poros nos eletrodepósitos, homogeneidade e diminuição nos grãos, portanto, a quantidade de grãos na superfície também pode estar relacionada com as manchas apresentadas pelas amostras dos banhos B1 e B2 na presença deste aditivo.

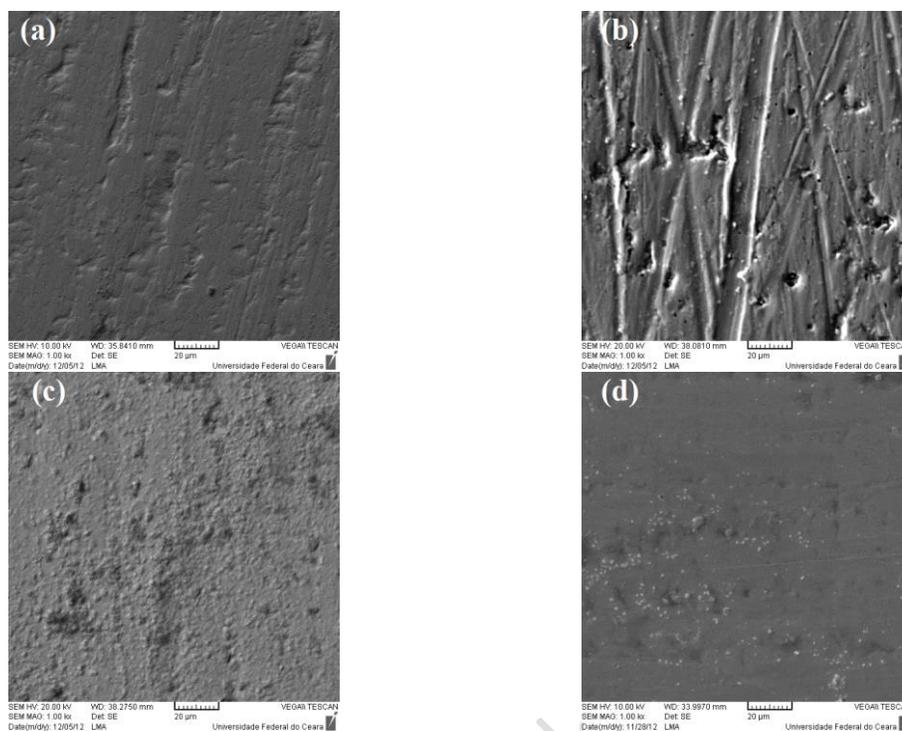


Figura 10 – Micrografias dos eletrodepósitos com a presença dos aditivos A, B e C; (a) sem eletrodepósito, (b) B1, (c) B2, (d) B3.

Realizou-se também uma avaliação semi-quantitativa por meio de EDX dos eletrodepósitos obtidos. Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos para as amostras imersas em todos os banhos ausentes de aditivos. Os resultados mostram que para o banho mais alcalino, banho B3, os eletrodepósitos obtidos apresentaram alto teor de zinco e um baixo teor de ferro. Enquanto que os eletrodepósitos obtidos dos banhos B1 e B2, o recobrimento de zinco foi inferior ao banho B3 devido ao baixo teor de soda. Este resultado ratifica a influência da concentração de soda no banho, ou seja, quanto maior a concentração de soda maior a mobilidade iônica do zinco e, portanto, maior o grau de recobrimento.

Tabela 1 – Composição dos eletrodepósitos na ausência de aditivos.

Banho	Elemento	Composição (%)
B1	Ferro	70,91
	Oxigênio	13,26
	Zinco	15,83
B2	Ferro	68,61
	Oxigênio	7,88
	Zinco	23,52
B3	Ferro	0,24
	Oxigênio	14,73
	Zinco	85,03

Os dados da Tabela 2 mostram uma elevação nos teores de zinco das amostras oriundas dos banhos B1 e B2 em comparação com os mesmos na ausência de aditivos, Tabela 1. No entanto, para a amostra do banho B3 contendo todos os aditivos combinados, Tabela 2, houve pouca alteração no teor de zinco em relação ao mesmo banho na ausência dos aditivos, Tabela 1.

Tabela 2 – Composição dos eletrodepósitos na presença de todos os aditivos combinados.

Banho	Elemento	Composição (%)
B1	Ferro	29,83
	Oxigênio	13,60
	Zinco	56,57
B2	Ferro	4,63
	Oxigênio	40,25
	Zinco	55,13
B3	Ferro	7,30
	Oxigênio	4,93
	Zinco	87,78

A presença dos aditivos favoreceu mudanças na composição elementar do eletrodepósito obtido no banho B3, mas de uma forma menos representativa que os obtidos nos banhos B1 e B2, principalmente em relação ao zinco. Como já foi discutido nas micrografias, o efeito mais significativo dos aditivos nos eletrodepósitos do banho B3 foi à morfologia. Bem como para os outros banhos, a presença dos aditivos influenciou significativamente na morfologia dos eletrodepósitos.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos na célula de Hull, eletrodepósitos decorrentes dos banhos de zinco alcalinos isentos de cianeto sofrem forte influência da concentração de NaOH e dos aditivos. Os aditivos individualmente possuem função e características diferentes, assim, proporcionam uma melhoria específica aos eletrodepósitos de zinco de acordo com suas respectivas funções. Entretanto, quando combinados modificam significativamente o aspecto visual, morfológico e a composição dos eletrodepósitos de zinco.

REFERÊNCIAS

- [1] GENTIL, V.; **Corrosão**, 3a ed., Livraria Técnicos Científicos: Rio de Janeiro, 1996.
- [2] BARROS, J. T. F.; **Fundamentos e procedimento em uma indústria de galvanoplastia**. 46 f. Monografia (Graduação em Química Bacharelado com Habilitação em Química Industrial) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- [3] ALOBAIDY, A. H. et al. **Eco-friendly corrosion inhibitor: experimental studies on the corrosion inhibition performance of creatinine for mild steel in HCl complemented with quantum chemical calculations**. Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 10, pp. 3961-3972, 2015.
- [4] PRABHU, R. A. et al. **Inhibition effect of *Azadirachta indica*, a natural product, on the corrosion of zinc in hydrochloric acid solution**. Trans. Indian Inst. Met. 67 (5): 675-679, 2014.

- [5] ALSABAGH, A. M. et al. **Utilization of green tea as environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media**. Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 10, pp. 1855-1872, 2015.
- [6] RAJA, P. B. et al. **Natural corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete – a review**. Surface Review and Letters. Vol. 22. No 3, pp. 1550040-1 – 1550040-8, 2015.
- [7] GEMELLI, E.; **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**, Livraria Técnicos Científicos: Rio de Janeiro, 2001.
- [8] KAJIMOTO, Z.; **Proteção de metais por revestimentos metálicos**, IPT: São Paulo, 1992.
- [9] MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI, E. J.; STANITSKI, C. L. **Princípios de química**, 6a ed., Livraria Técnicos Científicos: Rio de Janeiro, 1990.
- [10] Disponível em:
<www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zinco.pdf> Acessado em Dezembro de 2014.
- [11] SILVA, G. P. et al. **Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco livre de cianetos**. Química Nova. Vol. 29, No 1, pp. 15-19, 2006.
- [12] Martins, D. F.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [13] BOTO, K. **Organic additives in zinc electroplating**. Electrodeposition and Surface Treatment. Vol. 3, pp. 77-95, 1975.
- [14] SHANMUGASIGAMANI; PUSHPAVANAM, M. **Role of additives in bright zinc deposition from cyanide free alkaline baths**. Journal of Applied Electrochemistry. 36: 315-322, 2006.