

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

THIAGO KENDY TONEGAWA

ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Mn A PARTIR DE MATERIAIS  
ELETROLÍTICOS RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS PARA PROTEÇÃO A  
CORROSÃO

PONTA GROSSA  
2020

THIAGO KENDY TONEGAWA

ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn–Mn A PARTIR DE MATERIAIS  
ELETROLÍTICOS RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS PARA PROTEÇÃO A  
CORROSÃO

Dissertação apresentada para a obtenção do título de  
Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-  
Graduação em Química Aplicada da Universidade  
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia  
Co-Orientador: Prof. Dr. Álvaro Fontana

PONTA GROSSA  
2020

T664                    Tonegawa, Thiago Kendy  
                          Eletr deposição de ligas Zn-Mn a partir de materiais eletrolíticos recuperados de pilhas alcalinas para a proteção a corrosão: reaproveitamento de resíduos para proteção ao processo corrosivo / Thiago Kendy Tonegawa. Ponta Grossa, 2020.  
                          83 f.

                          Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

                          Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.  
                          Coorientador: Prof. Dr. Álvaro Fontana.

                          1. Reciclagem. 2. Eletr deposição. 3. Corrosão. I. Garcia, Jarem Raul. II. Fontana, Álvaro. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

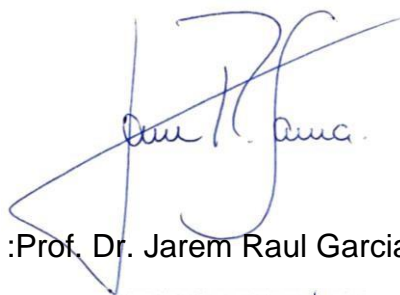
CDD: 540

## TERMO DE APROVAÇÃO

**THIAGO KENDY TONEGAWA**

### **“ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Mn A PARTIR DE MATERIAIS ELETROLÍTICOS RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS PARA A PROTEÇÃO A CORROSÃO”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Orientador :Prof. Dr. Jarem Raul Garcia UEPG/PR



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho UEPG/PR



Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes UNICENTRO/PR

**Ponta Grossa, 05 de março de 2020**

Dedicado à minha mãe Ariete Maria Fernandes Tonegawa que sempre me apoiou em todas as decisões e ao meu pai Sadaioshi Tonegawa que sempre foi um exemplo quanto a humildade e simplicidade. Dedicado também as minhas avós Reclê Fernandes e Mysako Tonegawa que nos deixaram durante esse período.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família, pois sem eles nada disso seria possível.

Ao Prof. Dr. Jarem Raul Garcia pela confiança e orientação durante a realização da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Álvaro Fontana pela orientação e ajuda em diversos experimentos realizados.

Aos meus amigos Bruno Rovere e Reyner Parreiras que me incentivaram a dar início nessa jornada.

A todos meus companheiros de laboratório, Vitor, Rodolfo, Alex, Tadashi, Gustavo, João que me acolheram e me ajudaram no que era preciso, além de deixarem o ambiente do laboratório mais descontraído.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Os metais zinco e manganês, provenientes de resíduos de pilhas alcalinas descartadas, através de um processo de reciclagem, foram utilizados em processos de eletrodeposição visando formar revestimentos de liga Zn–Mn para melhorar a resistência frente ao processo corrosivo. A metodologia proposta utilizou de lixiviação ácida dos componentes das pilhas alcalinas, preparo dos banhos eletrolíticos com as soluções lixiviadas e análise de técnicas eletroquímicas, para obtenção de parâmetros otimizados para a eletrodeposição da liga Zn–Mn e aferindo os revestimentos frente ao processo de corrosão. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas na janela de potencial de 0,0 a – 1,8 V e foi possível estudar a ocorrência de reações de redução e oxidação, com o aparecimento de picos catódicos e anódicos nos voltamogramas. Os picos dos voltamogramas auxiliaram na escolha dos valores de potencial utilizados nos processos de eletrodeposição, realizados nos valores de –1,4; –1,6 e –1,75 V. Os revestimentos obtidos foram caracterizados através do uso de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de raios X. Analisando os revestimentos e visando uma melhor uniformidade da morfologia de crescimento de grãos e uma maior quantidade de Manganês na proporção da liga Zn–Mn, novos processos de eletrodeposição foram realizados no potencial de –1,6 V com a utilização de aditivos, polietilenoglicol (PEG) e tiocarbamida (TIO), na formulação dos banhos eletrolíticos. As caracterizações dos revestimentos obtidos frente ao processo corrosivo foram realizadas por técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmicas, utilizando uma solução NaCl 3% (m/V). De uma maneira geral as curvas de polarização mostraram resultados muito semelhantes no comportamento de proteção contra corrosão da liga estudada utilizando-se os aditivos separadamente ou misturados.

**Palavras chave:** Reciclagem. Eletrodeposição. Corrosão

## ABSTRACT

Zinc and manganese metals, from waste alkaline batteries disposed through a recycling process, were used in electroplating processes to form Zn–Mn alloy coatings, to improve resistance against corrosive process. The proposed methodology used acid leaching of alkaline battery components, preparation of electrolytic baths with the bleached solutions and analysis of electrochemical techniques, to obtain optimized parameters for the Zn–Mn alloy electrodeposition and gauging the coatings against the corrosion process. Cyclic voltammetry measurements were performed in the 0 to –1.8 V potential window and it was possible to study the occurrence of reduction and oxidation reactions, with the appearance of cathodic and anodic peaks in the voltammograms. The voltammogram peaks helped to choose the potential values used in the electrodeposition processes, performed at –1.4; –1.6 and –1.75 V. The coatings obtained were characterized by the use of scanning electron microscopy and x–ray scattering spectroscopy. Analyzing the coatings and aiming at a better uniformity of grain growth morphology and a higher amount of Manganese in the Zn–Mn alloy ratio, new electrodeposition processes were performed at –1.6 V potential with the use of additives, Polyethylene Glycol (PEG) and Thiocarbamide in the formulation of electrolytic baths. The characterizations of the coatings obtained from the corrosive process were performed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves using a 3% (m/V) NaCl solution. In general, the polarization curves showed very similar results in the corrosion protection behavior of the alloy studied using separately or mixed additives.

**Keywords:** Recycling. Electrodeposition. Corrosion



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação do processo corrosivo, relacionado à equação (1), na interface do metal.....	24
FIGURA 2 – Corrosão do Aço Carbono em ambiente úmido na presença de oxigênio.....	26
FIGURA 3 – Diagrama de Pourbaix para o Ferro a temperatura de 25°C.....	27
FIGURA 4 – Diagrama de Pourbaix simplificado para o Ferro.....	28
FIGURA 5 – Componentes formadores da Pilha Alcalina.....	30
FIGURA 6 – Componentes da pilha alcalina separados após o processo de desmantelamento.....	38
FIGURA 7 – Sistema utilizado no processo de filtração das soluções lixiviadas.....	39
FIGURA 8 – Ajuste do pH da solução lixiviada.....	40
FIGURA 9 – Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 302N acoplado à célula eletroquímica.....	41
FIGURA 10 – Componentes utilizados no Processo de Eletrodeposição (a) Eletrodo de Calomelano, (b) Contra eletrodo de platina, (c) Eletrodo de trabalho de aço com O– ring e (d) célula eletroquímica.....	42
FIGURA 11 – Suporte para os Eletrodos e a Célula Eletroquímica.....	43
FIGURA 12 – a) Variação do potencial com o tempo. b) Curva resultante da corrente por potencial em um experimento de voltametria cíclica.....	44
FIGURA 13 – Fluxograma com etapas e metodologia do processo aplicado.....	46

FIGURA 14 – MEV (aumento: 1200x) e EDS do eletrodo de trabalho.....	49
FIGURA 15 – Voltamograma obtido utilizando a solução BEP 1 como banho eletrolítico.....	49
FIGURA 16 – Voltamograma obtido utilizando a solução BEP 2 como banho eletrolítico.....	50
FIGURA 17 – Voltamograma obtido utilizando a solução lixiviada 0,5 mol L <sup>-1</sup> de HCl, como banho eletrolítico .....	51
FIGURA 18 – Voltamograma obtido utilizando a solução lixiviada 1,0 mol L <sup>-1</sup> de HCl, como banho eletrolítico .....	51
FIGURA 19 – Voltamograma obtido utilizando a solução lixiviada 1,0 mol L <sup>-1</sup> de HCl com aditivos a) PEG, b) TIO e c) PEG e TIO, como banho eletrolítico .....	52
FIGURA 20 – Cronoamperometria da solução lixiviada com HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> nos potenciais de -1,4V; -1,6V e -1,75v.....	53
FIGURA 21 – Cronoamperometria da solução lixiviada com HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> nos potenciais de -1,4V; -1,6V e -1,75v.....	53
FIGURA 22 – Cronoamperometria da solução lixiviada com HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> utilizando aditivos no potencial de -1,6V .....	54
FIGURA 23 – (1) MEV (aumento: 150x); (2) MEV (aumento: 1000x) e (3) EDS do eletrodeposição do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> no potencial - 1,4V.....	55
FIGURA 24 – (4) MEV (aumento: 150x); (5) MEV (aumento: 1000x) e (6) EDS do eletrodeposição do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> no potencial - 1,6V.....	56

FIGURA 25 – (7) MEV (aumento: 150x); (8) MEV (aumento: 1000x) e (9) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> no potencial – 1,75V.....	57
FIGURA 26 – (10) MEV (aumento: 150x); (11) MEV (aumento: 1000x) e (12) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> no potencial – 1,4V.....	58
FIGURA 27 – (13) MEV (aumento: 150x); (14) MEV (aumento: 1000x) e (15) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> no potencial – 1,6V.....	59
FIGURA 28 – (16) MEV (aumento: 150x escala 200µm); (17) MEV (aumento: 1000x, escala 50µm) e (18) EDX do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> no potencial – 1,75V.....	60
FIGURA 29 – (19) MEV (aumento: 2000x); (20) MEV (aumento: 5000x) e (21) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> no potencial –1,6V, utilizando PEG como aditivo .....	61
FIGURA 30 – Mapeamento elementar do revestimento obtido com a solução lixiviada 1,0M HCl no potencial –1,6V, utilizando PEG como aditivo .....	62
FIGURA 31 – Difratoograma de raios-x do revestimento obtido em –1,6 V utilizando PEG como aditivo na solução lixiviada.....	62
FIGURA 32 – (22) MEV (aumento: 2000x); (23) MEV (aumento: 5000x) e (24) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> no potencial –1,6V, utilizando TIO como aditivo.....	63
FIGURA 33 – Mapeamento elementar do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> no potencial –1,6V, utilizando TIO como aditivo.....	64

FIGURA 34 – Difratoograma de raios-x do revestimento obtido em -1,6 V utilizando TIO como aditivo na solução lixiviada.....	64
FIGURA 35 – (25) MEV (aumento: 2000x); (26) MEV (aumento: 5000x) e (27) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> no potencial -1,6V, utilizando PEG e TIO juntos como aditivo.....	65
FIGURA 36 – Mapeamento elementar do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> no potencial -1,6V, utilizando PEG e TIO juntos como aditivo...	66
FIGURA 37 – Difratoograma de raios-x do revestimento obtido em -1,6 V utilizando PEG e TIO em conjunto como aditivos na solução lixiviada.....	66
FIGURA 38 – Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	68

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Tipos de Pilhas.....	29
TABELA 2 – Estimativa da demanda mundial de pilhas alcalinas.....	31
TABELA 3 – Principais Metais Componentes nas Pilhas e Seus Efeitos à Saúde.....	33
TABELA 4 – Concentração dos Banhos Eletrolíticos Padrões.....	41
TABELA 5 – Concentrações dos metais da lixiviação realizada com HCl 0,5 M.....	47
TABELA 6 – Concentrações dos metais da lixiviação realizada com HCl 1 M.....	47
TABELA 7 – Concentrações dos metais da lixiviação realizada com HCl 1 M, com agitação e aquecimento.....	47
TABELA 8 – Composição dos Banhos Eletrolíticos.....	48
TABELA 9 – Análise quantitativa do eletrodo de trabalho.....	48
TABELA 10 – Peso dos revestimentos.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS

BEP1	Banho Eletrolítico Padrão 1
BEP2	Banho Eletrolítico Padrão 2
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de raios x
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
V	Volts
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PEG	Polietilenoglicol
pH	Potencial Hidrogeniônico
TIO	Tiocarbamida
Zn–Mn	Zinco/Manganês

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO SOBRE MECANISMOS DE ELETRODEPOSIÇÃO UTILIZANDO-SE MATERIAIS OBTIDOS DE PILHAS EXAURIDAS E ALGUNS ADITIVOS PARA MELHORIA DE PARÂMETROS REFERENTES À PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE METAIS</b> .....	17
1.1 ELETRODEPOSIÇÃO .....	19
1.2 MECANISMOS DE ELETRODEPOSIÇÃO .....	19
1.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO .....	20
1.4 ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS ZN-MN .....	22
<b>CAPÍTULO 2 - DISCUSSÃO SOBRE CORROSÃO E SEUS MECANISMOS, IMPACTOS AMBIENTAIS GERADOS POR RESÍDUOS DE PILHAS EXAURIDAS, RECICLAGEM E CLASSIFICAÇÃO DE PILHAS ALCALINAS</b> .....	24
2.1 CORROSÃO .....	24
2.2 PILHAS .....	29
2.2.1 Classificação das Pilhas .....	29
2.2.2 Pilhas Alcalinas .....	30
2.2.3 Impactos Gerados Pelos Resíduos .....	32
2.2.4 Legislação Brasileira .....	34
2.2.5 Reciclagens de Pilhas Alcalinas .....	35
<b>CAPÍTULO 3 - APRESENTAÇÃO DA JUSTIFICATIVA DO TRABALHO PROPOSTO E REALIZADO E DOS OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b> .....	37
3.1 JUSTIFICATIVA .....	37
3.1.1 Objetivo Geral .....	37
3.1.2 Objetivos Específicos .....	37

<b>CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO, A PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES COM E SEM OS ADITIVOS NA APLICAÇÃO CONTRA CORROSÃO DA LIGA ESTUDADA, ASSIM COMO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS NAS ELETRODEPOSIÇÕES E CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS.....</b>	<b>38</b>
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1.1 Separação e Desmantelamento .....	38
4.1.2 Lixiviação.....	39
4.1.3 Filtração.....	39
4.1.4 Preparação dos Banhos Eletrolíticos.....	40
4.1.5 Banhos Eletrolíticos Padrões .....	40
4.1.6 Preparo da Superfície do Eletrodo de Trabalho.....	41
4.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E ELETRODEPOSIÇÃO.....	41
4.2.1 Voltametria Cíclica.....	43
4.2.2 Caracterizações Morfológicas, Análise Química E Estrutural.....	45
4.2.3 Avaliações de Resistência a Corrosão .....	45
4.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	45
4.3 FLUXOGRAMA DETALHADO DAS ETAPAS REALIZADAS NO PROCESSO PROPOSTO.....	46
<b>CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DAS ELETRODEPOSIÇÕES E DAS CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ELETROQUÍMICAS DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS .....</b>	<b>47</b>
5.1 RESULTADOS .....	47
5.1.1 Banhos Eletrolíticos Utilizando Aditivos no Processo de Eletrodeposição .....	47
5.1.2 Eletrodos de Trabalho .....	48
5.1.3 Estudos de Voltametria Cíclica.....	49
5.1.4 Eletrodeposições Potenciostáticas .....	53
5.1.5 Caracterização dos Eletrodepósitos Obtidos Cronoamperometricamente .....	55
5.1.6 Massa dos Revestimentos Obtidos .....	68



5.1.7	Curvas de Polarização Potenciodinâmicas.....	68
5.1.8	Análise do Processo Corrosivo em Câmara Salina .....	69
5.1.9	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	70
5.1.10	Eletrodeposição em Geometrias Variáveis .....	71
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>74</b>
	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>77</b>

## INTRODUÇÃO

Este projeto de pesquisa desenvolvido durante o meu mestrado tem como objetivo obter eletrodepósitos de ligas Zn–Mn a partir de metais, zinco e manganês, recuperados de pilhas alcalinas exauridas por meio de lixiviação ácida, para proteção ao processo corrosivo em peças de aço.

Também possui como objetivo comparar as lixiviações ácidas com diferentes concentrações de HCl e em diferentes condições de agitação e aquecimento e desenvolver um banho eletrolítico a partir da solução lixiviada isolando o zinco e manganês recuperados de pilhas alcalinas, formular banhos eletrolíticos, com e sem aditivos para realização das eletrodeposições em busca de um depósito mais uniforme e aumentar a proporção de manganês depositado na liga Zn–Mn, assim como, analisar a viabilidade econômica do processo proposto.

Tendo em vista a proposta descrita acima, esta dissertação está separada e organizada em capítulos da seguinte maneira:

No Capítulo 1 está descrito de uma maneira geral, uma introdução sobre os mecanismos e tipos de eletrodeposição. No capítulo 2 estão descritos os mecanismos e alguns tipos de corrosão, pilhas e impactos ambientais gerados por seus resíduos e a legislação brasileira a respeito. Nos capítulos 3 e 4 estão descritos os objetivos do trabalho e os métodos para alcançá-los, sendo a separação de desmantelamento das pilhas para preparar os banhos eletrolíticos, o processo de eletrodeposição, as caracterizações morfológicas, de análise química e estrutural dos materiais utilizados e finalmente, a avaliação de resistência à corrosão dos materiais estudados após as realizações das eletrodeposições. No capítulo 5 estão descritos os resultados e discussões das técnicas utilizadas para obter os eletrodepósitos das ligas Zn–Mn sobre o substrato estudado e então, a conclusão do trabalho realizado.

## **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO SOBRE MECANISMOS DE ELETRODEPOSIÇÃO UTILIZANDO-SE MATERIAIS OBTIDOS DE PILHAS EXHAURIDAS E ALGUNS ADITIVOS PARA MELHORIA DE PARÂMETROS REFERENTES À PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE METAIS**

A exposição do aço e demais materiais metálicos ao ambiente pode causar o fenômeno da corrosão. Fenômeno químico causador da degradação do metal, que acarreta na alteração das propriedades mecânicas do material corroído. Revestimentos aplicados podem proteger o material do processo corrosivo, criando uma camada contra os agentes externos na superfície do metal. (PLETCHER; WALSH, 1990)

A pintura industrial é um processo de revestimento que consiste na interposição de uma película entre o meio corrosivo e o material metálico a ser protegido aplicados por forma de tintas. Sua principal finalidade é a prevenção da corrosão, isolando o metal do meio por meio de uma película de tinta, porém outras finalidades auxiliares como utilização para diminuir a aspereza superficial e por finalidade estética em estruturas e instalações, sinalização de segurança e identificação em fluidos em tanques, reservatórios e tubulações. (NUNES; LOBO, 2014)

A eletrodeposição é o processo que forma um revestimento, o qual confere ao substrato melhores propriedades físico-químicas, mecânicas, elétricas e eletroquímicas, melhor aparência e maior resistência a corrosão. A principal função refere-se às suas propriedades decorativas e protetoras, sendo muito utilizado pelas indústrias de galvanoplastia. (PLETCHER; WALSH, 1990)

O zinco é a base de vários conjuntos de superfícies de sacrifício para substratos ferrosos. Com a formação de uma camada de sacrifício sob condições atmosféricas normais, o zinco promove boa proteção para camadas inferiores de substratos ferrosos. Entretanto, recentemente tem-se buscado a utilização de eletrodepósitos de ligas de zinco para os mesmos fins. (WILCOX; GABE, 1993)

As pilhas alcalinas, matéria prima desta pesquisa, têm em sua composição manganês e zinco representando cerca de 50% em massa (AFONSO; CÂMARA; SILVA, 2011). Além de outros metais pesados que representam riscos à saúde quando descartados incorretamente, requerendo a criação de políticas ambientais

específicas, como as Resolução Conama 257/1999 e 401/08, que estipulou limites das concentrações de metais nas pilhas, impondo aos fabricantes, importadores, comerciantes e rede de assistência autorizada que se articulem de forma que consigam obter pilhas e baterias pós-consumo e atribui exclusivamente aos fabricantes e importadores a obrigatoriedade de promover a destinação final desse tipo de resíduo (BRASIL, 2008). Nesse âmbito um processo de reciclagem de pilhas Leclanché é proposto por Silva et al (2013), através de lixiviação ácida para a preparação dos banhos eletrolíticos, utilizando na eletrodeposição de ligas Zn–Mn, analisando as influências de aditivos, polietilenoglicol (PEG) e tiocianado de amônio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), utilizados separadamente e em conjunto.

Nesse âmbito de pesquisa Roventi, Bellezze e Fratesi (2006), buscaram a eletrodeposição de ligas Zn–Co, utilizando banhos de cloreto contendo diferentes razões  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ . Ortíz et al (2009) estudou diferentes banhos eletrolíticos preparados para o processo de eletrodeposição em busca de obter revestimentos formados por zinco, banho eletrolítico ácido e alcalino, ligas Zn–Co e Zn–Mn, banho eletrolítico ácido. Utilizando PEG como aditivo e mensurando parâmetros que otimizaram a resistência frente ao processo corrosivo. A utilização de aditivos nos banhos eletrolíticos é bastante estudada pelo fato de otimizar propriedades dos revestimentos, Kazimierczak et al (2013) propôs uma metodologia para a eletrodeposição de ligas Zn–Mo a partir de banhos eletrolíticos preparados com e sem o uso do aditivo, obtendo uma melhor homogeneidade e uniformidade na formação dos grãos obtidos no revestimento.

Buscando aprimorar os parâmetros de eletrodeposição junto com a qualidade das propriedades do revestimento Díaz–arista et al (2009) examinou a influência do tiocianato de amônio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) como aditivo, nos banhos eletrolíticos durante a eletrodeposição de ligas de Zn–Mn obtendo um aumento na concentração de manganês no revestimento, que atribuiu ao revestimento maior nobreza termodinâmica comparado ao revestimento de zinco puro, apresentando maior resistência frente ao processo corrosivo. Constatado o enobrecimento do material quando manganês está presente Bozzini et al (2002) apurou a influência da tiocarbamida na eletrodeposição das ligas Zn–Mn alcançando ligas com altas proporções de manganês e revestimentos em fase nanocristalina, relacionadas com a otimização das propriedades mecânicas.

Propondo uma metodologia para o reaproveitamento desses metais oriundos das pilhas alcalino-manganês, para produção de banhos eletrolíticos, utilizando polietilenoglicol e tiocarbamida, que consigam produzir revestimentos formados por uma liga Zn-Mn apresentando uma morfologia homogênea e uniforme, agregado a uma resistividade frente ao processo corrosivo.

## 1.1 ELETRODEPOSIÇÃO

A técnica de eletrodeposição oferece vantagens como controle de temperatura de operação, baixa necessidade de energia, capacidade de revestimento em peças com geometrias complexa e baixo custo. É aplicada em objetos antes de serem comercializados, tendo os mais diversos propósitos, desde finalidade decorativa ou para prevenção do processo corrosivo. (SAHA; KHAN, 2010)

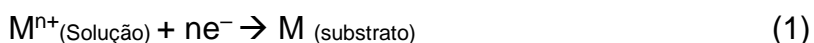
Algumas variáveis influenciam as propriedades dos depósitos obtidos, como, o pH, a concentração de íons metálicos, a presença de aditivos, temperatura e o efeito da agitação. (BANBUR-PAWLOWSKA et al., 2016)

Para as mais diferentes aplicações na indústria a eletrodeposição é utilizada, sendo que muitos revestimentos obtidos por esta técnica são bem aderentes, desde que tenha sido realizado um tratamento de limpeza do substrato. (PANOSSIAN, 1993)

A obtenção de ligas metálicas constitui um processo muito atrativo, pois, na maioria das vezes, esses materiais apresentam propriedades melhores para uma dada aplicação do que os metais puros que as compõem, desde uma melhora nas propriedades mecânicas como dureza, força, alta estabilidade térmica e uma maior resistência à corrosão. (ZANON et al., 2016)

## 1.2 MECANISMOS DE ELETRODEPOSIÇÃO

No processo de eletrodeposição o metal, na forma de íons em solução, é reduzido sobre a superfície do eletrodo e pode ser representado pela equação:



Em que **n** representa o número de elétrons envolvidos durante o processo de redução o íon metálico **M<sup>n+</sup>**, elétrons fornecidos por uma fonte externa, potenciostato. (SILVA, 2011)

As propriedades do eletrodepósito variam dependendo do valor de densidade de corrente aplicada, concentração de íons em solução, pH e da natureza do material

que irá ser protegido. (BAPTISTA, 2011)

Existem três estágios durante a eletrodeposição catódica de ligas e metais puros:

(1) Transporte de massa: o íon hidratado é levado até o catodo por influência do potencial aplicado através de difusão, convecção e migração:

- Difusão: Transporte relacionado ao gradiente de concentração entre o eletrodo e as espécies em solução.
- Convecção: Transporte resultante da agitação do eletrólito por meio da densidade ou por meio de um gradiente de temperatura, ou também devido a agitação externa.
- Migração: Transporte dos íons devido a interação com um campo elétrico ou um gradiente de potencial elétrico

(2) Transferência de elétrons: os íons hidratados entram na dupla camada elétrica enquanto os íons metálicos se fixam na superfície metálica, após o processo de desidratação são neutralizados e adsorvidos a superfície.

(3) Incorporação: os íons se ligam ao eletrodo e dá início a formação de grãos até crescerem e formar os depósitos. Os depósitos podem apresentar duas formas de crescimento: epitaxial e pseudomorfismo:

- Epitaxial: o crescimento acontece de uma forma contínua da morfologia e estrutura do substrato;
- Pseudomorfismo: ocorre quando a estrutura interna de um cristal é diferente a estrutura externa do cristal.

### 1.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO

Zinco como material de sacrifício são datados desde o ano de 1840, sendo algumas das razões o seu baixo custo operacional, uniformidade de depósito, ductilidade e fácil controle do banho eletrolítico. (BRENNER, 1963)

Nos processos de eletrodeposição a peça é colocada em contato com uma solução, denominada banho, contendo íons zinco. Esses banhos preparados para a eletrodeposição podem ser ácidos ou alcalinos. Os banhos ácidos são a base de sulfato e cloreto, enquanto os banhos alcalinos são a base de banhos cianídricos, pirofosfatos e amoniacaais. Banhos ácidos possuem maior condutividade do que os alcalinos, resultando em uma economia de energia. O processo acontece quando um

potencial é imposto por uma fonte externa, implicando na redução dos íons  $Zn^{2+}$  presente nos banhos. (SANTOS, 2016)

Eletrodepósitos de zinco em metais possuem alta relevância devido às suas propriedades anticorrosivas, formação de camadas passivadoras. Capacidade relacionada às características morfológicas e estruturais dos filmes depositados. (GOMES; PEREIRA, 2006)

A formação da película passivadora depende da cinética dos processos de eletrodeposição. A presença de espécies de sulfato ou cloreto, leva à formação de espécies como o sulfato de zinco, hidroxissulfato de zinco, hidroxicloreto de zinco e hidroxiclorossulfato de zinco, representados por um filme de baixa solubilidade. Essa propriedade de barreira em superfícies metálicas protege contra o processo de corrosão e outros ataques químicos. (MUSTER; COLE, 2004)

Buscando a otimização da produção desses revestimentos formados por zinco, visando melhor aderência na superfície do substrato junto com a formação de um revestimento compacto e homogêneo pequenas quantidades de aditivos orgânicos nos banhos eletrolíticos resultam alterações benéficas nos depósitos.

Ballesteros et al. (2007) em testes utilizando PEG 20000, como aditivo na eletrodeposição do zinco, alcançou uma morfologia de crescimento de grãos com maior regularidade e uniformidade, resultando em um revestimento mais compacto e adsorvido.

Buscando novos materiais junto com a otimização dos já existentes, estudos envolvendo as ligas de zinco, em comparação aos revestimentos constituídos apenas de zinco, apresentaram revestimentos com propriedades que aumentaram a resistência frente ao processo corrosivo, necessitando de maior tempo para a evidência da deterioração do material pela corrosão.

Ganesan, Kumaraguru e Popov (2006), alcançaram melhores resultados na análise das curvas de polarização frente ao processo corrosivo com a eletrodeposição de uma liga Zn–Ni–Cd, em banhos eletrolíticos alcalinos, quando comparados a revestimentos constituídos apenas de cádmio (Cd), zinco (Zn) ou uma liga Zn–Ni.

Ortiz et al. (2009) em modo comparativo propôs analisar o comportamento frente ao processo corrosivo de revestimentos formados apenas com zinco, utilizando banhos eletrolíticos ácidos e básicos, com diferentes íons metálicos em solução, resultando na formação de uma liga Zn–Co e uma liga Zn–Mn. Mostrando que as ligas também apresentaram resultados melhores frente ao processo corrosivo quando

expostas ao teste de pulverização de solução salina, em que se observou a ocorrência do processo corrosivo após 216 horas, para o revestimento contendo apenas zinco, 300 horas para o revestimento formado pela liga Zn-Co e sendo a liga Zn-Mn a que obteve melhores resultados com a ocorrência do processo corrosivo após um período de 492 horas.

#### 1.4 ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS ZN-MN

Demonstrando o melhor comportamento frente ao processo corrosivo dentre as ligas de zinco, a liga Zn-Mn despertou bastante interesse, iniciando a busca da otimização dos parâmetros a fim de obter melhores revestimentos. Sylla et al. (2003) realizaram eletrodeposições potencioestáticas sobre aço 35NCD16 utilizando soluções de  $MnCl_2$  e  $ZnCl_2$ , KCl e  $H_3BO_3$  como eletrólito suporte, e a influência do aditivo PEG na formação dos depósitos, alcançando ligas com aproximadamente 13% de Mn, depositadas num potencial negativo de valor  $-1,65$  V e evidenciando a redução da quantidade de Mn depositada na liga quando o aditivo PEG estava presente, porem demonstrando uma conformação mais homogênea dos grãos.

Bozzini et al. (2002) em testes utilizando tiocarbamida, como aditivo na eletrodeposição de ligas Zn-Mn, em banhos eletrolíticos a base de sulfato, constatou um aumento na quantidade de Mn depositado no revestimento.

Sylla et al. (2005) mensuraram o uso de meios alcalinos com pirofosfato e hidroxilamina como aditivos, na eletrodeposição de ligas Zn-Mn, utilizando uma janela de potenciais negativos,  $-1,8$ V até  $-2,0$ V, verificando que o uso dos aditivos resultou em depósitos mais homogêneos, devido a complexação do íon zinco inibindo sua deposição e aumentando o teor de manganês em torno de 30% em massa na liga formada.

Díaz-arista et al. (2009) utilizaram do tiocianato de amônio como aditivo em banhos de cloreto, também utilizando KCl e  $H_3BO_3$  como eletrólito suporte, numa janela de potencial negativo, de  $-1,19$ V até  $-1,6$ V, resultando em ligas que alcançaram até 6,2% em massa de Mn na liga.

Brito et al. (2012) num processo de reciclagem, estudou a eletrodeposição de ligas Zn-Mn, realizando deposições galvanostáticas, a partir de um banho eletrolítico



obtido através de um processo de lixiviação de pilhas comuns, utilizando ácido sulfúrico, mais o uso de aditivos como  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e metilamina. Apresentando maior quantidade de manganês na liga e regularidade da morfologia dos grãos, para os depósitos obtidos utilizando o menor valor de densidade de corrente utilizada,  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

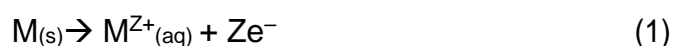
Bučko et al. (2013) averiguaram a eletrodeposição da liga Zn–Mn, sobre aço SAE 4340, utilizando valores de corrente,  $100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $200 \text{ mA/cm}^2$  e  $300 \text{ mA/cm}^2$ , em banhos eletrolíticos em meios de cloreto, utilizando KCl e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  como eletrólito suporte, e diferentes concentrações de manganês. Evidenciando que os banhos em meios de cloreto diminuem a quantidade de manganês e são menos aderentes em maiores densidades de corrente dos depósitos, melhorando esse parâmetro com o uso de aditivos que auxiliem na eletrodeposição.

Ganesan, Prabhu e Popov (2014) utilizaram do Gluconato de Sódio como aditivo em banhos de cloreto, utilizando KCl e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  como eletrólito suporte, na eletrodeposição potencioestática numa janela de potencial negativo, de  $-1,65$  até  $-1,8\text{V}$ , e uma eletrodeposição galvanostática, utilizando uma densidade de corrente de  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . Constatando que a quantidade de Mn depositado na liga altera a morfologia dos grãos formados, variando de uma forma granular em forma de flor até uma morfologia em forma de plaquetas. Apresentando também uma comparação do potencial de corrosão obtido para o revestimento de Zn, 40 horas até atingir o potencial, e para a liga Zn–Mn, 720 horas até atingir o potencial de corrosão.

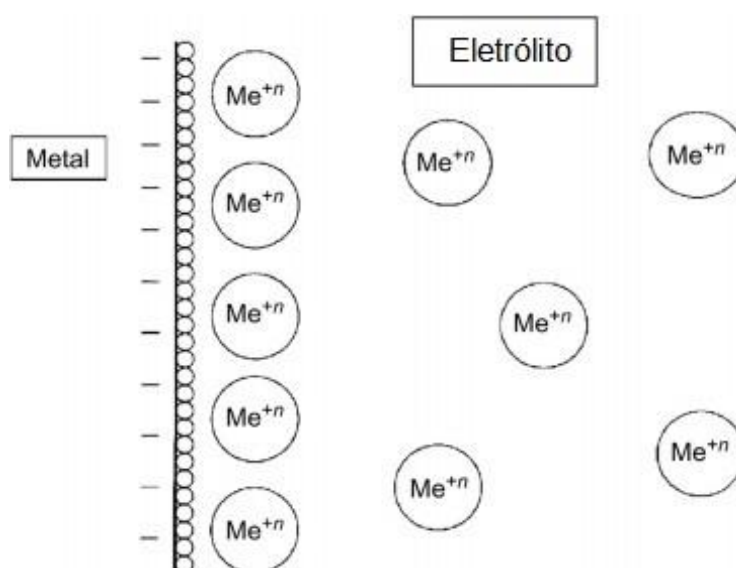
## CAPÍTULO 2 - DISCUSSÃO SOBRE CORROSÃO E SEUS MECANISMOS, IMPACTOS AMBIENTAIS GERADOS POR RESÍDUOS DE PILHAS EXAURIDAS, RECICLAGEM E CLASSIFICAÇÃO DE PILHAS ALCALINAS

### 2.1 CORROSÃO

A corrosão é resultado de uma reação de oxidação de um metal em presença de alguma substância ou elemento que sofre redução, pode ser definida como sendo a tendência espontânea do metal produzido e conformado de reverter ao seu estado original, de mais baixa energia livre. Na equação 1 no processo corrosivo o metal perde a quantidade necessária de elétrons para alcançar a forma de íons em solução como mostra a **Figura 1**. Outra definição, informalmente aceita, é a de que a corrosão é a deterioração do material de propriedades que ocorre quando um material reage com o ambiente. (PANNONI, 2015).



**Figura 1** – Representação do processo corrosivo, relacionado à equação (1), na interface do metal

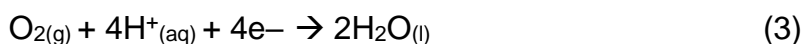


Fonte: MCCAFFERTY (2010)

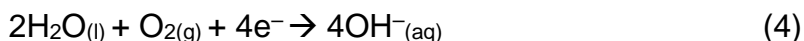
Na oxidação do metal são gerados elétrons que vão ser transferidos para outra espécie química que irá sofrer redução, no caso do processo corrosivo em meio ácido a redução ocorre para a formação do gás hidrogênio como mostra a equação 2:



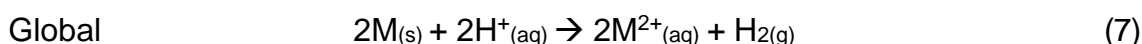
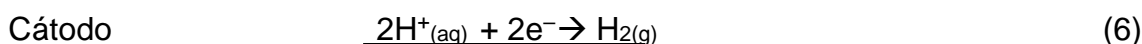
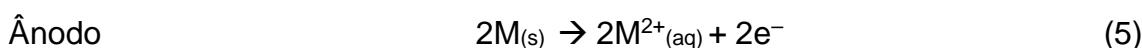
Quanto mais ácido o ambiente (maior concentração de íons  $H^+$ ), maior a velocidade de oxidação das estruturas metálicas. Em um ambiente atmosférico ácido, o processo predominante de oxidação é representado pela redução do  $O_2$  por ação dos íons hidrogênio apresentado na equação 3:



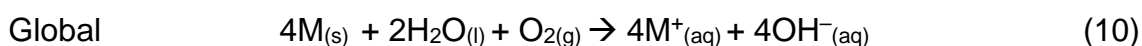
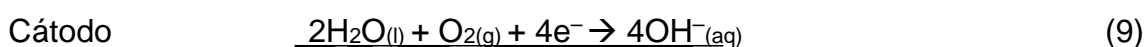
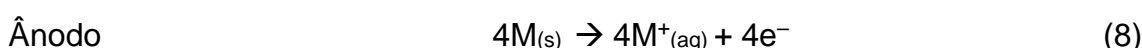
Quando em meio atmosférico alcalino a corrosão acontece devido a reação dos íons metálicos com os íons  $OH^-$ , oriundos da redução do hidrogênio da água por ação do oxigênio atmosférico apresentado na atmosfera, como mostra a equação 4, e conseqüentemente formar óxidos ou hidróxidos insolúveis que irão recobrir a superfície do metal ou ficar na forma de íons em solução. (SILVA, 2011)



Reação total do processo corrosivo em meio ácido:



Reação total do processo corrosivo em meio alcalino:



O aço carbono é comumente utilizado em diversos setores industriais, devido ao seu baixo custo agregado a excelentes propriedades mecânicas. (JAFARI; AKBARZADE; DANAE, 2014)

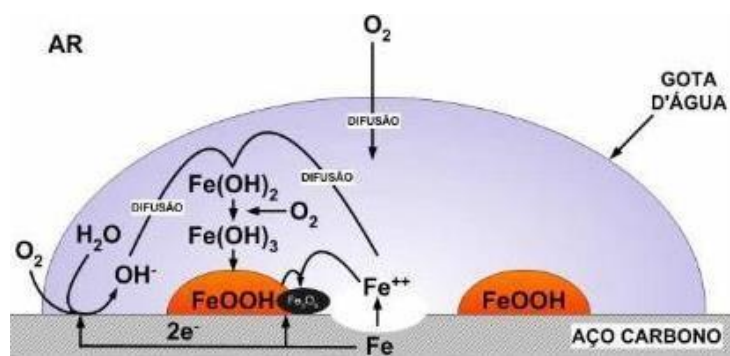
A corrosão é um processo que causa a deterioração do material, no caso do aço, o maior agravante do processo de corrosão é a alteração de suas propriedades mecânicas, fato que requer atenção pois é um processo que pode acarretar acidentes de riscos na maioria das indústrias. (CAINES et al., 2017)

As consequências técnicas e financeiras do processo corrosivo devem sempre serem levadas em consideração devido ao impacto econômico sendo bastante difícil de avaliar, uma vez que exigiria a incorporação de ambos os custos diretos (vigilância, manutenção, reparos e reabilitação) e indiretos (perdas operacionais relacionadas à imobilização estrutural e seguro). (FRANÇOIS; LAURENS; DEBY, 2018)

A organização NACE International apresenta o estudo "Medidas Internacionais de Prevenção, Aplicação e Economia da Tecnologia de Corrosão (IMPACT)". Estimando o custo global da corrosão em US \$ 2,5 trilhões, equivalente a aproximadamente 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB). O estudo global de dois anos, a partir de 2013 nos Estados Unidos, examinou a economia da corrosão e o gerenciamento da corrosão ao estabelecer melhorias práticas ao setor. O estudo constatou que a implementação de melhores práticas de prevenção de corrosão poderia resultar em economias globais entre 15% e 35% do custo dos danos, ou entre US \$ 375 e US \$ 875 bilhões. (NACE, 2016)

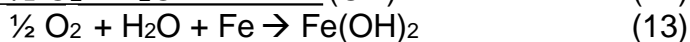
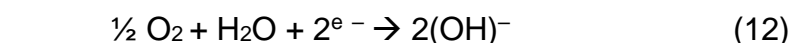
O processo de corrosão atmosférica, apresentado na **Figura 2**, necessita da presença de água na interface da superfície metálica. A água pode estar em forma de filmes finos adsorvidos, resultado da precipitação ou condensação de gotículas de água na superfície. (THIERRY; PERSSON; BOZEC, 2017)

**Figura 2** – Corrosão do Aço Carbono em ambiente úmido na presença de oxigênio

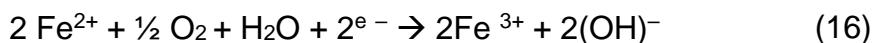
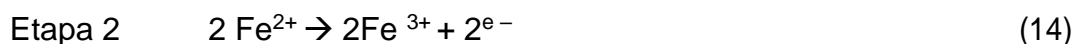


Fonte: LEBOZEC et al. (2018)

O processo de corrosão do ferro do aço carbono em um ambiente atmosférico úmido ocorre em duas etapas:



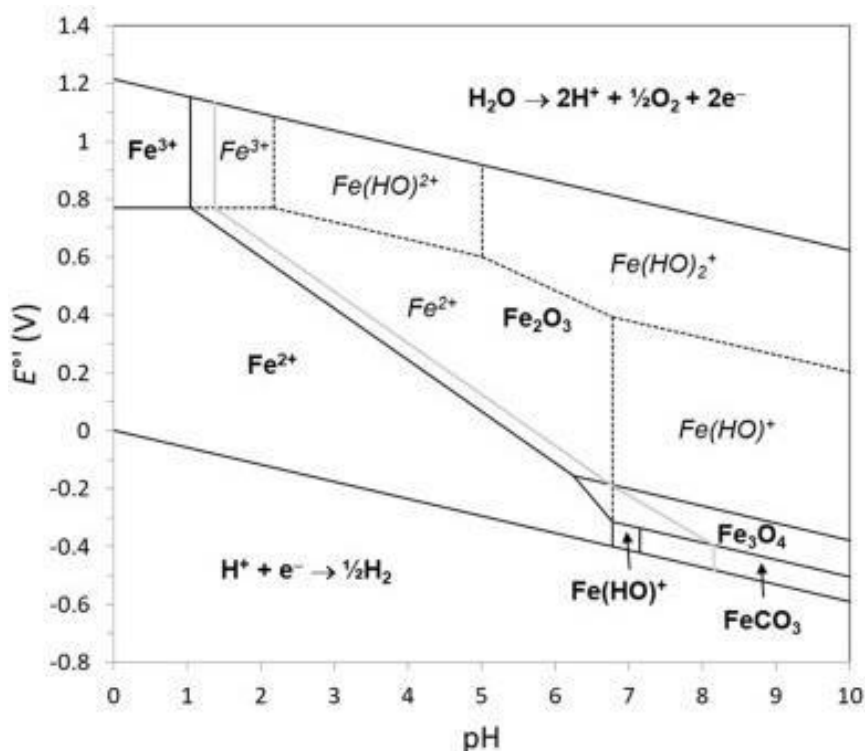
O produto da primeira etapa, hidróxido de ferro II, continua sofrendo oxidação:



O diagrama de Pourbaix apresentado na **Figura 3** que relaciona potencial de redução e Ph, representa possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico, apresentando caminhos que irão mover o material das regiões de corrosão.

É de grande interesse devido ao uso generalizado de ferro e suas ligas como materiais estruturais. O ferro pode sofrer corrosão em soluções ácidas ou neutras, para dois estados de oxidação diferentes ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ). A passividade é fornecida por filmes de óxido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No caso do processo de corrosão em soluções alcalinas, ocorre com a formação do complexo  $\text{HFeO}_2^-$ . (MCCAFFERTY, 2010)

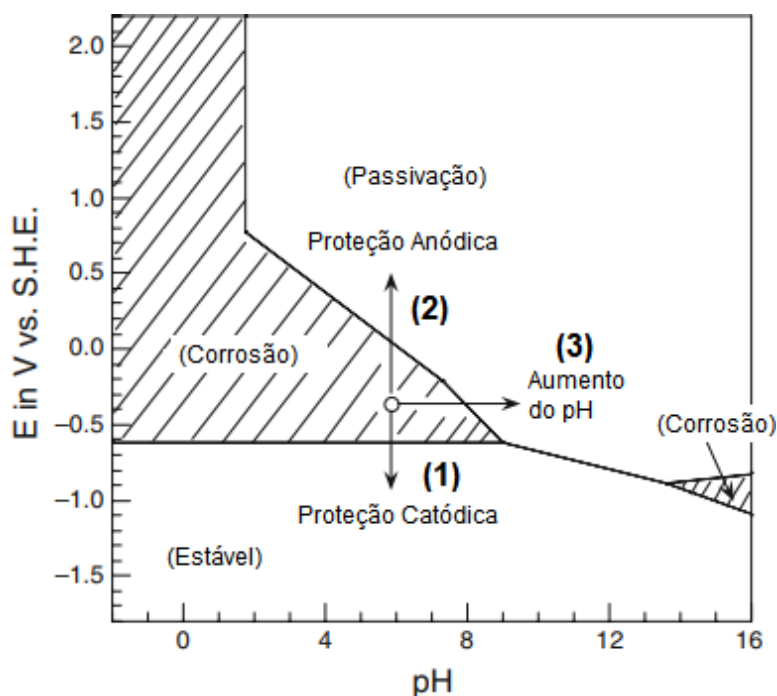
**Figura 3** – Diagrama de Pourbaix para o Ferro a temperatura de 25°C



Fonte: MCCAFFERTY (2010)

O diagrama simplificado de Pourbaix para ferro mostrado na **Figura 4** mostra três alterações nas condições, que atuam sobre o material, que indicam caminhos diferentes para se proteger o material contra corrosão, de modo a remover o ferro da região de corrosão. Considerando uma fase na região de corrosão no valor de pH de 6,0 e um de potencial de redução do eletrodo no valor de  $-0,4$  V vs. SHE. Três ações podem ser tomadas para mover o material para uma região de estabilidade sem o acontecimento da corrosão: (1) Alterar o valor do potencial do eletrodo numa direção negativa, região abaixo de  $-0,7$  V, o eletrodo de ferro é forçado para uma região de imunidade, processo chamado de proteção catódica. (2) Alterar o valor potencial do eletrodo numa direção positiva, região acima de  $0,0$  V, o eletrodo de ferro é forçado para uma região de passividade, processo chamado de proteção anódica. (3) Alterar o pH da solução aquosa. Aumentando o pH para um valor próximo de 8 ou mais, o eletrodo de ferro também residirá em uma região de passividade. (MCCAFFERTY, 2010)

**Figura 4** – Diagrama de Pourbaix simplificado para o Ferro



Fonte: MCCAFFERTY (2010)

## 2.2 PILHAS

### 2.2.1 Classificação das Pilhas

As pilhas podem ser classificadas em:

- Pilha primária (não recarregável): é uma pilha na qual as reações químicas acabam por destruir um dos elétrodos, normalmente o negativo. A pilha primária não pode ser recarregada.
- Pilha secundária (recarregável): é uma pilha na qual as ações químicas alteram os elétrodos e o eletrólito, mas que podem ser restaurados à sua condição original pela recarga da pilha. Também se denominam como acumuladores. (GALIZA; GONÇALVES; PEREIRA, 2014)

Elas também são classificadas de acordo com os materiais que compõem a pilha como mostra a **Tabela 1**:

**Tabela 1** – Tipos de Pilhas

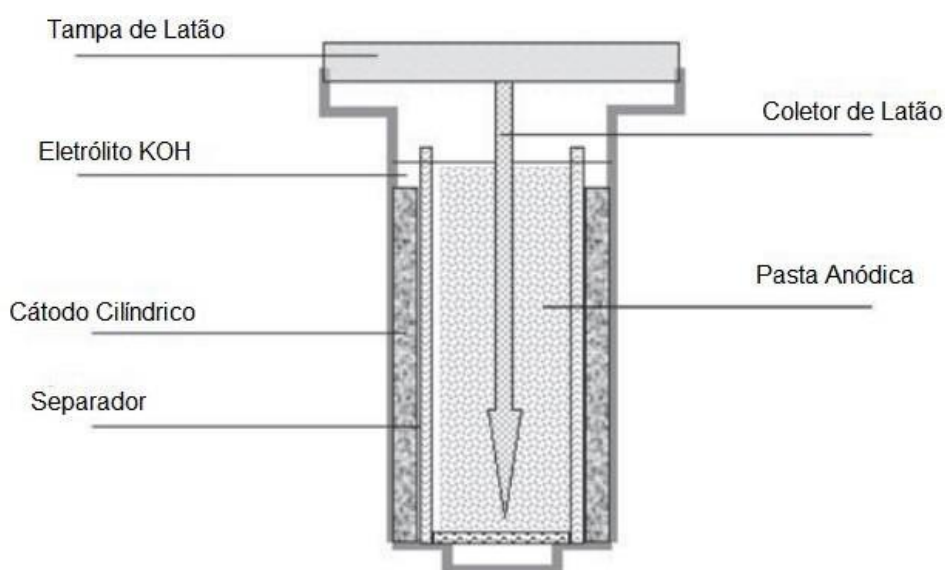
	Sistema Químico	Espécie Reduzida (Cátodo)	Espécie Oxidada (Ânodo)	Eletrólito (Condutor de corrente elétrica)
<b>PRIMÁRIAS</b> (Descartáveis)	Zn-carbono	MnO <sub>2</sub>	Zn	NH <sub>4</sub> Cl
	Zn-cloreto	MnO <sub>2</sub>	Zn	ZnCl <sub>2</sub>
	Manganês (Alcalino)	MnO <sub>2</sub>	Zn em pó	KOH
	Óxido de mercúrio	HgO	Zn em pó	NaOH ou KOH
	Óxido de prata	Ag <sub>2</sub> O	Zn em pó	NaOH ou KOH
	Zn-ar	O <sub>2</sub> (do ar)	Zn em pó	KOH
	Lítio	MnO <sub>2</sub>	Li	Alcalino ou solvente orgânico
<b>SECUNDÁRIAS</b> (Recarregáveis)	Níquel – Cádmio	NiO <sub>2</sub>	Cd	NaOH ou KOH
	Chumbo – ácido	PbO <sub>2</sub>	Pb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Níquel – Metal Hidreto	Ni(OH) <sub>2</sub>	M (liga absorvente de H)	Solução constituída principalmente de KOH
	Lítio-íon	LiCoO <sub>2</sub>	Carbono cristalizado	Solvente orgânico otimizado por carbono

Fonte: REIDLER; GÜNTHER (2002)

## 2.2.2 Pilhas Alcalinas

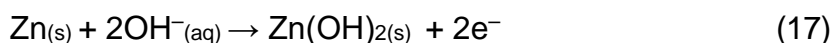
As pilhas alcalinas são usadas em muitos utensílios domésticos, como MP3, câmeras digitais e brinquedos. (NAN et al., 2006). São fabricadas com uma haste de latão em contato com zinco em pó, ânodo, uma caixa de aço em contato com o carbono e  $MnO_2$ , cátodo, dispostos como mostra a **Figura 5**. Utilizando uma pasta de KOH como eletrólito. (BRITO et al., 2012)

**Figura 5** – Componentes formadores da Pilha Alcalina



Fonte: (ROSOLEN; NERI e MATSUBARA 2007)

No ânodo:



No cátodo:



Produz 1,5V.



As células primárias mais utilizadas no mundo são a zinco-carbono e as baterias alcalino-manganês, representando 90% do mercado europeu de baterias portáteis. A Diretiva das Baterias 2006/66, do Parlamento Europeu e do Conselho, estima um consumo de 5 milhões de baterias anual na Europa, correspondendo aproximadamente a 130.000 toneladas. Estabelecendo uma meta para uma taxa de reciclagem de 50% para as baterias usadas, até o ano de 2006. (FERELLA; MICHELIS; VEGLIÒ, 2008).

O crescimento mundial da população e a demanda por um melhor padrão de vida acarretou no aumento do consumo de matérias primas e resíduos produzidos.

Segundo o estudo realizado pela XInvest, como mostra a **Tabela 2**, em países mais desenvolvidos como Estados Unidos, Japão e países do oeste europeu a utilização de pilhas alcalinas vem diminuindo estabilizando em algo em torno de 9 bilhões de unidades por ano, devido a busca de novas tecnologias para o armazenamento de energia visando reduzir a produção de resíduos. Porém no resto do mundo a demanda por pilhas alcalinas ainda é bastante grande, resultando numa produção de resíduos de pilhas alcalinas em números elevados (xInvest Consulting Group, 2014).

**Tabela 2** – Estimativa da demanda mundial de pilhas alcalinas

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
<b>USA</b>										
\$ Milhões	3,06	2,97	3,03	3,1	2,95	2,847	2,747	2,651	2,558	2,469
Unidades (mi)	4,22	4,47	4,25	3,99	3,75	3,619	3,492	3,37	3,252	3,138
<b>Oeste Europeu</b>										
\$ Milhões	1,45	1,47	1,5	1,45	1,425	1,375	1,327	1,281	1,236	1,192
Unidades (mi)	0,325	0,34	0,32	0,31	0,3	0,29	0,279	0,27	0,26	0,251
<b>Japão</b>										
\$ Milhões	0,656	0,667	0,791	0,605	0,489	0,475	0,45	0,45	0,45	0,45
Unidades (mi)	1,367	1,303	1,402	1,104	1,06	0,91	0,9	0,9	0,9	0,9
<b>Resto do Mundo</b>										
\$ Milhões	1,684	1,893	2,179	2,645	2,336	2,403	2,476	2,618	2,765	2,899
Unidades (mi)	1,088	1,387	2,028	4,596	4,39	4,432	4,329	4,461	4,588	4,711
<b>Total \$ Milhões</b>	<b>6,85</b>	<b>7</b>	<b>7,5</b>	<b>7,8</b>	<b>7,2</b>	<b>7,1</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>7</b>
<b>Total Unidades</b>	<b>7</b>	<b>7,5</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>9,5</b>	<b>9,25</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>

Fonte: xInvest Consulting Group (2014)

A quantidade significativa do aumento na quantidade de baterias descartadas, como lixo doméstico, gera a possibilidade de impacto ambiental negativo quanto ao descarte inadequado. Devido a essa problemática, muitos países discorrem o modo de estabelecer uma regulamentação sobre a disposição final destes produtos, motivando processos de reciclagem. O Brasil foi o primeiro país da América Latina a regular o descarte de baterias. (SOUZA; OLIVEIRA; TENÓRIO, 2001)

### 2.2.3 Impactos Gerados Pelos Resíduos

As pilhas alcalinas são utilizadas mundialmente facilitando muitas atividades do cotidiano, entretanto oferecem grande risco para a saúde quando descartadas incorretamente devido a substâncias químicas perigosas, existentes em sua composição.

O descarte desses objetos em local inapropriado gera a liberação de material contaminante que não é biodegradável, conseqüentemente, contaminando o solo, os cursos d'água e os lençóis freáticos, afetando a flora e a fauna das regiões próximas e posteriormente o homem, pela cadeia alimentar. É possível notar diversos problemas causados pelos metais que compõem esses pequenos dispositivos tão utilizados. Além de tóxicas, as pilhas, baterias e lâmpadas contêm substâncias radioativas, por conta disto deve-se ter cautela em seu descarte. (RODRIGUES; SANTANA; ALDIB, 2015)

O principal problema observado nas pilhas comuns são as reações paralelas, também chamadas de reações de prateleira. Essas reações ocorrem durante o armazenamento das pilhas e durante o período em que permanecem em repouso entre distintas descargas, podendo provocar vazamentos. Para minimizar a ocorrência de tais reações, a grande maioria dos fabricantes adiciona pequenas quantidades de sais de mercúrio solúveis ao eletrólito da pilha, agentes tensoativos e quelantes, cromatos e dicromatos. Esses aditivos diminuem a taxa de corrosão do Zn metálico e o despreendimento de gás hidrogênio no interior da pilha. A pressão interna das pilhas é bastante reduzida, minimizando-se os vazamentos. (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

O material usado como ânodo na maioria das pilhas comercializadas consiste de uma liga de Zn contendo pequenas quantidades de chumbo e cádmio para se obter propriedades mecânicas adequadas para se trabalhar com a liga. Com isso, as pilhas Zn/dióxido de manganês contêm, em suas composições mercúrio, chumbo e cádmio e podem representar sérios riscos ao meio ambiente. (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Nas pilhas alcalinas, para reduzir os vazamentos o seu recipiente externo é confeccionado em chapa de aço para garantir melhor vedação, mas ainda contendo quantidades de metais prejudiciais à saúde. (OLIVEIRA; ARAUJO, 2014)

As pilhas quando descartadas incorretamente oferecem grandes riscos à saúde devido a substâncias químicas perigosas em sua composição. Mesmo com a maior parte das pilhas ser composta por zinco e manganês as pilhas também possuem outros metais que auxiliam no não acontecimento das reações de prateleira para que o produto não perca sua função total e para que se evitem vazamentos. Esses metais podem ser perigosos a saúde como mostram a **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Principais Metais Componentes nas Pilhas e Seus Efeitos à Saúde

	PRINCIPAIS EFEITOS À SAÚDE		PRINCIPAIS EFEITOS À SAÚDE
Cd	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Câncer</li> <li>- Disfunções digestivas</li> <li>- Problemas pulmonares e no Sistema Respiratório</li> </ul>	Mn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Disfunção cerebral e do Sistema Neurológico</li> <li>- Disfunções renais, hepáticas e respiratórias.</li> <li>- Teratogênico</li> </ul>
Pb	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anemia</li> <li>- Disfunção renal</li> <li>- Dores abdominais (cólica, espasmo, rigidez).</li> <li>- Encefalopatia (sonolência, distúrbios metais, convulsão, coma).</li> <li>- Neurite periférica (paralisia)</li> <li>- Problemas pulmonares</li> <li>- Teratogênico</li> </ul>	Hg	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Congestão, inapetência, indigestão.</li> <li>- Dermate</li> <li>- Distúrbios gastrintestinais (com hemorragia)</li> <li>- Elevação da pressão arterial</li> <li>- Inflamações na boca e lesões no aparelho digestivo</li> <li>- Lesões renais</li> <li>- Distúrbios neurológicos e lesões cerebrais</li> <li>- Teratogênico, mutagênico e possível carcinogênico.</li> </ul>
Cr	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Câncer do aparelho respiratório</li> <li>- Lesões nasais e perfuração do septo e na pele</li> <li>- Distúrbios no fígado e rins, podendo ser letal.</li> <li>- Distúrbios gastrintestinais</li> </ul>	Ag	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Argíria (descoloração da pele e outros tecidos)</li> <li>- Dores estomacais e distúrbios digestivos</li> <li>- Problemas no Sistema Respiratório</li> <li>- Necrose da medula óssea, fígado, rins e lesões oculares.</li> </ul>
Li	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Disfunções renais e respiratórias</li> <li>- Disfunções do Sistema Neurológico</li> <li>- Cáustico sobre a pele e mucosas</li> <li>- Teratogênico</li> </ul>	Zn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alterações hematológicas</li> <li>- Lesões pulmonares e no Sistema Respiratório</li> <li>- Distúrbios gastrintestinais</li> </ul>

Fonte: REIDLER; GÜNTHER (2002)

#### 2.2.4 Legislação Brasileira

Com a intenção de reduzir os impactos ambientais após o consumo de pilhas e baterias e promover um controle de teores de metais na composição das pilhas produzidas nacionalmente e importadas, em 1999 é promulgada no Brasil uma resolução governamental específica para o setor.

A Resolução Conama 257/1999 (BRASIL, 1999) estipulou limites das concentrações de metais, impondo aos fabricantes, importadores, comerciantes e rede de assistência autorizada que se articulem de forma que consigam obter pilhas e baterias pós-consumo e atribui exclusivamente aos fabricantes e importadores a obrigatoriedade de promover a destinação final desse tipo de resíduo. Esclarece a todos os envolvidos sobre pilhas e baterias, objeto dessa normativa, ao reconhecer seus tipos diversos quanto às características, funções, composição e aplicabilidade. Entre as imposições dessa resolução, observa-se que os usuários podem realizar a entrega das pilhas e baterias pós-consumo aos comerciantes desses produtos, os quais são obrigados a receber, acondicionar, armazenar e repassar os resíduos aos respectivos fabricantes e importadores.

A Resolução Conama 401/08 (BRASIL, 2008) revogou a Resolução Conama 257/99, por sua vez, veta o envio de pilhas e baterias pós-consumo para locais não apropriados sem a anuência de órgãos ambientais e obriga os importadores e fabricantes a praticar o gerenciamento ambiental e destinação final das pilhas e baterias. Alguns diferenciais inseridos pela nova resolução aplicável ao setor referem-se à exigência de elaboração de laudo físico-químico, para comprovação dos teores de metais pesados presentes nas pilhas e baterias comercializadas no território nacional e fornecimento de informações e simbologias para a rotulagem, que visam proteger a saúde humana e o meio ambiente.

Por meio da Lei 12.305 que cria a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (BRASIL, 2010), foi promulgado o principal marco legal dessa questão no País aonde se introduziu entre outras inovações, o termo responsabilidade compartilhada para a Logística Reversa. Essa Lei atribui a responsabilidade individualizada e encadeada entre os fabricantes e os importadores, distribuidores e comerciantes, pelo ciclo de vida dos produtos que, após o uso, podem ser enquadrados como resíduos perigosos.

A classificação dos Resíduos, de acordo com a norma técnica da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 10004:2004, divide-se em classe I e II. Segundo esta classificação, pilhas e baterias encontram-se na classe I, como resíduos perigosos.

Mesmo com diversas políticas e medidas quanto ao ciclo de vida das pilhas ainda existe a necessidade da realização de mais trabalhos com o objetivo de continuar a sensibilização da população sobre os aspectos relacionados à educação ambiental, mais precisamente no tocante ao uso consciente e ao descarte adequado das pilhas e baterias usadas. (COSTA; BRAGA; LIMA, 2016)

### 2.2.5 Reciclagens de Pilhas Alcalinas

As pilhas alcalinas contêm grande quantidade de metais valiosos em sua composição, como zinco e manganês, destacando-se como fontes secundárias desses metais e permitindo uma redução na demanda por recursos naturais (SAYILGAN et al., 2009). A reciclagem é um processo imprescindível, pois reduz a quantidade de resíduos tóxicos produzidos, evitando a contaminação ambiental e evitando danos à saúde. A coleta seletiva destes materiais é justificada devido aos processos específicos de reciclagem para cada tipo de pilha ou bateria. (FERREIRA, 2015). Diversos métodos para a reciclagem de pilhas são descritos na literatura científica, envolvendo basicamente três destinações a mineralúrgica, a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica. Sendo a hidrometalúrgica a que possui maior seletividade, menor consumo de energia e maior economia, além de menor impacto ambiental, devido a menor liberação de gases. (WOLFF, 2001)

Devido à composição das pilhas conter uma grande quantidade de metais que podem ser úteis para outros setores, inúmeros processos de reciclagem hidrometalúrgicos foram estudados a fim de otimizar a recuperação desses metais, visando um destino final correto para esses resíduos e permitindo uma redução na demanda por recursos naturais. Esses processos foram estudados utilizando diferentes ácidos e em diferentes condições durante o processo de lixiviação.

Li e Xi (2005) mensuraram a utilização do HCl no processo de lixiviação ácida de pilhas e a influência da temperatura, tempo e concentração de HCl, no processo de lixiviação. Obtendo uma boa eficiência de dissolução.

El-nadi, Daoud e Aly (2007) investigou a lixiviação de resíduos de pilhas

utilizando ácido clorídrico (HCl 2M) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M). No meio sulfato também se investigou a influência do uso de ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico (CYANEX 301). Processos realizados a 50°C de temperatura durante 2 horas alcançaram uma taxa de recuperação de 86,6% de zinco e 6,7%, em meios sulfatos, e 68% de zinco e 7,2% de manganês, em meios de cloreto, numa proporção de 1:5 (massa de pasta lixiviada (g): volume de solução (mL)).

Ferella, Michelis e Vegliò (2008) realizaram um processo de lixiviação ácida utilizando ácido sulfúrico 1,5 M de concentração, durante um período de 3 horas sob uma temperatura de 80°C. Alcançando extrações próximas a 95% para o zinco e 20% para o manganês, comparadas com os resultados obtidos das análise DRX dos materiais que foram lixiviados. Recuperando os mesmos por um processo de precipitação seletiva. Gallegos et al. (2013) com o uso de água régia e de uma bactéria, *Acidithiobacillus thiooxidans*, para a lixiviação realizadas com biorreatores, alcançou valores de extração com rendimentos de 44% para o manganês e de 96% de zinco da bateria em pó. Reavendo os metais das soluções dos reatores através de eletrólise e precipitação seletiva.

Chen, Liao e Lin (2017) em testes utilizando água régia no processo de lixiviação a uma temperatura de 80°C durante 6 horas, numa proporção 1:50 massa lixiviada/volume de solução, chegando em resultados que o manganês e o zinco representam em torno de 30% e 25%, respectivamente.

Sadeghi et al. (2017) comparou o processo de lixiviação ácida, utilizando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,5M), do processo de lixiviação alcalina, utilizando hidróxido de sódio (NaOH 6M), durante um intervalo de 3 horas sob a temperatura de 80°C. Também mensurou os processos de lixiviação alcalina com o auxílio do uso de microondas, durante 3 minutos, e ultrassom, durante 14 minutos, utilizando uma solução (NaOH 4M), alcançando recuperações numa faixa de 77,7% até 90% de zinco.

Charef et al. (2017) fez testes com 25 g de resíduo de pilha em 250 mL de solução (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M) e em solução (NaOH 6,5M), usando uma taxa de agitação de 200 rpm, temperatura fixa de 80 C e tempo de teste de lixiviação de 3 horas. Chegando a uma recuperação de zinco e manganês em torno de 70%.

Estudos que evidenciam uma proporção alta de recuperação dos metais de interesse da pesquisa atual, norteando a metodologia a ser utilizada.

## **CAPÍTULO 3 - APRESENTAÇÃO DA JUSTIFICATIVA DO TRABALHO PROPOSTO E REALIZADO E DOS OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS**

### 3.1 JUSTIFICATIVA

As pilhas são utilizadas mundialmente facilitando muitas atividades do cotidiano, entretanto oferecem grande risco para a saúde quando descartadas incorretamente, assim a busca de métodos para a reciclagem destes dispositivos é constante e bastante atrativa. Esses dispositivos possuem grande quantidade de metais em sua composição, sendo dois deles o zinco e o manganês.

Várias normativas criadas ao redor do mundo apresentaram algumas políticas de logística reversa para fabricantes, em busca de um maior reaproveitamento dos resíduos das pilhas alcalinas, isso somado a uma estimativa de uma estatização do uso das pilhas alcalinas quanto a quantidade dos resíduos reciclados ainda não representam valores de reaproveitamento significativos.

Por meio de uma metodologia agregando processos de lixiviação, filtração e eletrodeposição, buscando reutilizar os resíduos de pilhas alcalinas para produzir um revestimento da liga Zn–Mn, melhorando a resistência frente ao processo corrosivo.

#### 3.1.1 Objetivo Geral

Obter eletrodepósitos de ligas Zn–Mn a partir de metais, zinco e manganês, recuperados de pilhas alcalinas exauridas por meio de lixiviação ácida, para proteção ao processo corrosivo em peças de aço.

#### 3.1.2 Objetivos Específicos

Comparar lixiviações ácidas com diferentes concentrações HCl e em diferentes condições, agitação e aquecimento.

Desenvolver um banho eletrolítico a partir da solução lixiviada, isolando o zinco e manganês recuperados, de pilhas alcalinas.

Formular os banhos eletrolíticos, com e sem o uso de aditivos para realização das eletrodeposições, da liga Zn–Mn, em busca de um depósito uniforme, com uma morfologia do crescimento de grãos homogênea e regular, além de aumentar a quantidade de manganês depositado na liga Zn–Mn.

## CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO, A PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES COM E SEM OS ADITIVOS NA APLICAÇÃO CONTRA CORROSÃO DA LIGA ESTUDADA, ASSIM COMO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS NAS ELETRODEPOSIÇÕES E CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS

### 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1.1 Separação e Desmantelamento

As pilhas passaram por um processo de separação e foram agrupadas de acordo com a classificação, pilha comum e pilha alcalina.

A pasta anódica, o ânodo, o cilindro de dióxido de manganês e o cátodo são os componentes da pilha alcalina a serem lixiviados e posteriormente analisados, portanto foi realizado um processo de desmantelamento das pilhas.

O processo envolveu o uso de uma furadeira agregada de um disco de corte, devido ao corpo externo da pilha alcalina ser construído por um tubo de aço e não uma folha de aço como nas pilhas comuns, mais o uso de algumas ferramentas.

Após o desmantelamento das pilhas seus componentes internos foram separados: capa externa, cilindros de dióxido de manganês, pasta anódica e coletores de latão apresentados da **Figura 6**:

**Figura 6** – Componentes da pilha alcalina separados após o processo de desmantelamento



Fonte: Autor



#### 4.1.2 Lixiviação

Um processo de maceração foi realizado na pasta anódica e no dióxido de manganês, para o aumento da superfície de contato. As lixiviações foram realizadas em uma proporção de 12/100, massa de resíduo (g) por volume de solução (mL).

No primeiro processo de lixiviação a massa lixiviada era composta apenas de pasta anódica, utilizando ácido clorídrico nas concentrações,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , em repouso sob temperatura ambiente, durante um período de 24 horas.

Com a análise da primeira solução lixiviada e visando otimizar a extração de zinco e manganês, o segundo processo de lixiviação ocorreu utilizando a mesma massa de resíduo, porém constituída de  $\frac{1}{4}$  de pó de dióxido de manganês e  $\frac{3}{4}$  de pasta anódica, utilizando ácido clorídrico na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , sob agitação e aquecimento ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ), durante um período de 4 horas.

As soluções digestoras são analisadas por espectroscopia de absorção atômica para a quantificação dos metais Zn (Zn), Mn (Manganês), Cu (Cobre), Fe (Ferro), Ni (Níquel), Pb (Chumbo), Cr (Cromo), e Ag (Prata). Metais escolhidos para análise devido aos seus potenciais tóxicos. (REIDLER; GÜNTHER, 2002)

#### 4.1.3 Filtração

A solução lixiviada passou por um processo de filtração utilizando um sistema de filtração a vácuo, com uma membrana de fibra de vidro, porosidade  $0,4 \mu\text{m}$ , ilustrado na **Figura 7**, para reduzir ao máximo a quantidade de particulado na solução.

**Figura 7** – Sistema utilizado no processo de filtração das soluções lixiviadas



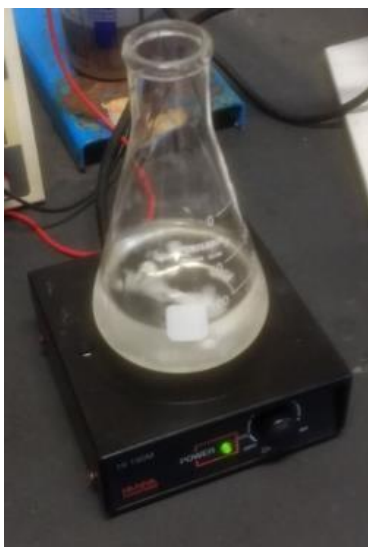
Fonte: Autor

#### 4.1.4 Preparação dos Banhos Eletrolíticos

Após a filtração a solução obtida é analisada quantitativamente para determinação das concentrações dos metais presentes, análise realizada através de espectroscopia de absorção atômica.

Visando a purificação da solução lixiviada para maior concentração de manganês e zinco no banho eletrolítico, baseado em estudos realizados por Rath et al. (1999) que utilizaram de ajuste de pH para a precipitação do ferro, o pH da solução foi ajustado para um valor numa janela entre 5 e 6, devido ao valor da constante de produto de solubilidade do hidróxido férrico, com a adição de escamas de KOH, sob agitação, para a precipitação de metais na forma de hidróxidos insolúveis, mostrado na **Figura 8**, realizando-se posteriormente uma nova filtração.

**Figura 8** – Ajuste do pH da solução lixiviada



Fonte: Autor

#### 4.1.5 Banhos Eletrolíticos Padrões

Em estudos comparativos banhos eletrolíticos foram preparados com a utilização de reagentes comerciais em grau para análise, para mensurar o comportamento do eletrodo de trabalho em condições existindo somente íons  $Zn^{2+}$  em solução, ou em condições em que os íons  $Mn^{2+}$  também estavam presentes na solução. Utilizando para tal análise  $ZnCl_2$  e  $MnCl_2$  em diferentes concentrações, como apresentado na **Tabela 4**.

**Tabela 4** – Concentração dos Banhos Eletrolíticos Padrões

Banho Eletrolítico	Zn <sup>2+</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Mn <sup>2+</sup> (mol L <sup>-1</sup> )
BEP 1	0,1	0
BEP 2	0,1	0,1

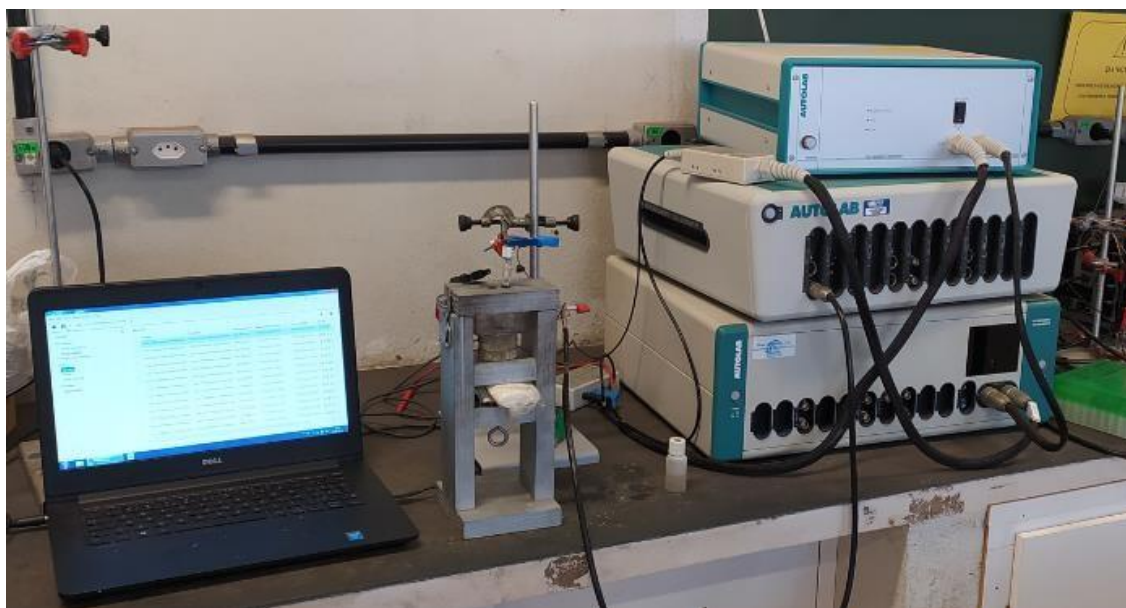
Fonte: Autor

#### 4.1.6 Preparo da Superfície do Eletrodo de Trabalho

As eletrodeposições foram realizadas sobre o eletrodo de trabalho de AÇO – SAE 1020 (25mm x 25mm) que recebeu o tratamento de polimento com a utilização de uma lixadeira e politriz metalográfica, com lixas de granulometria decrescente, de carbeto de silício, de 600, 1200 e 2000.

#### 4.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E ELETRODEPOSIÇÃO

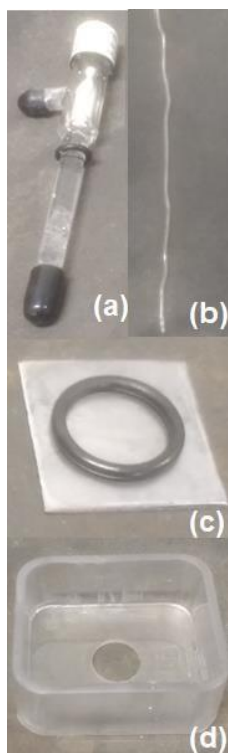
Os estudos dos processos eletroquímicos e os processos de eletrodeposição foram realizados com auxílio de um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N, ilustrado na **Figura 9**, fabricado pela Autolab, conectado a um computador, com o software de controle e processamento de dados NOVA, que auxilia na obtenção dos dados.

**Figura 9** – Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 302N acoplado à célula eletroquímica

Fonte: Autor

Uma célula eletroquímica montada com três eletrodos foi utilizada para os procedimentos, ilustrada pela **Figura 10** a célula é composta por um eletrodo de trabalho de AÇO, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Calomelano. Além de um O-ring de 20mm de diâmetro foi utilizado para manter a área de eletrodeposição constante, no valor de  $3,14 \text{ cm}^2$ .

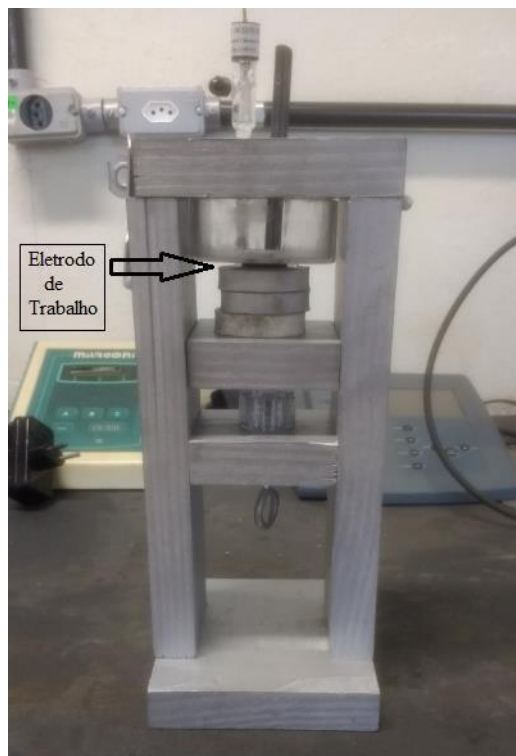
**Figura 10** – Componentes utilizados no Processo de Eletrodeposição (a) Eletrodo de Calomelano, (b) Contra eletrodo de platina, (c) Eletrodo de trabalho de aço com O-ring e (d) célula eletroquímica



Fonte: Autor

Um suporte apresentado na **Figura 11**, utilizando 5 peças de madeira, foi projetado juntamente com uma dobradiça na parte superior, para dispor os eletrodos de modo que o eletrodo de trabalho se localize na parte inferior da célula eletroquímica, para auxiliar o processo de difusão e minimizar os efeitos que o gás hidrogênio produzido durante a eletrodeposição pode causar na nucleação dos depósitos.

**Figura 11** – Suporte para os Eletrodos e a Célula Eletroquímica



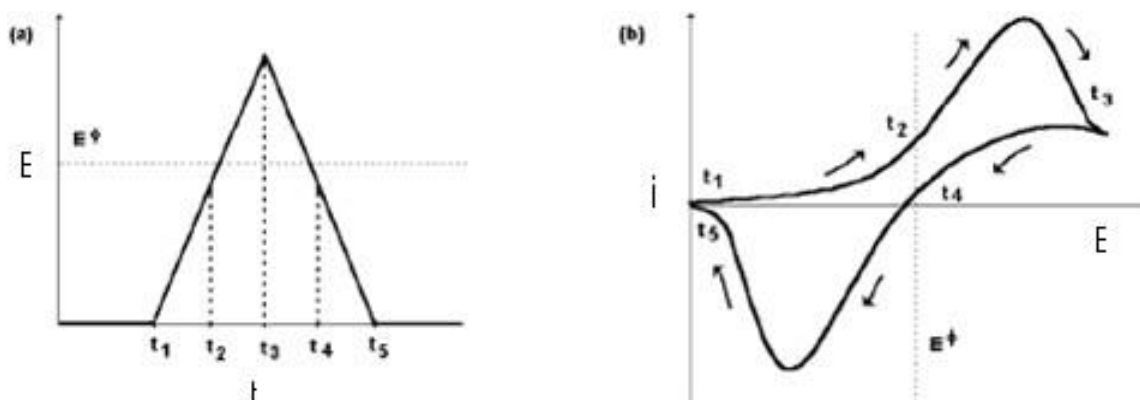
Fonte: Autor

#### 4.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica bastante utilizada para se examinar uma grande variedade de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos em estado sólido, ou em solução. Esta técnica examina um sistema sob condições de não equilíbrio em um período de tempo curto. A voltametria cíclica consiste na varredura de um determinado intervalo de potencial no sentido direto e inverso, obedecendo a um padrão linear constante. Por voltametria cíclica é possível formar filmes do material eletroativo sob superfícies metálicas, porque ao se aumentar o potencial do sistema, a corrente aumenta exponencialmente e a partir do momento que a corrente flui o material eletroativo ao redor da superfície metálica, eletrodo de trabalho, é consumido, formando o filme (KISSINGER, 1983).

A **Figura 12** a ilustra o voltamograma cíclico no qual o potencial é variado linearmente entre  $E_1$  e  $E_2$  e em seguida entre  $E_2$  e  $E_1$ . A taxa de variação de potencial com o tempo é conhecida como velocidade de varredura do potencial.

**Figura 12:** a) Variação do potencial com o tempo. b) Curva resultante da corrente por potencial em um experimento de voltametria cíclica



Fonte: MABBOTT (1983)

Um voltamograma cíclico pode fornecer indicações da reversibilidade das reações de transferência de elétrons, precedidas ou seguidas por reações químicas, relativamente lentas e dos efeitos de adsorção (MABBOTT, 1983). Quando um estudo de voltametria cíclica é realizado para um sistema, **Figura 12 b**, inicialmente o potencial é baixo e a corrente catódica é devida a migração de íons em solução.

Entretanto quando o potencial se aproxima do potencial de redução, uma rápida variação na corrente acontece devido à elevada concentração de espécies oxidáveis nas proximidades do eletrodo. Quando o potencial se aproxima do potencial requerido para oxidar as espécies reduzidas, ocorre o aparecimento de valores de corrente substanciais, até que toda oxidação se complete e a corrente retorna a zero (KISSINGER, 1983).

Os estudos de Voltametria Cíclica foram realizados a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em uma janela de potencial de  $-0,6 \text{ V}$  a  $-1,8 \text{ V}$ , afim de identificar a faixa de potencial em que acontecem processos redox, para os diferentes banhos eletrolíticos.

Os processos de eletrodeposição foram realizados pelo método de eletrodeposição potencioestática durante 600 segundos nos potenciais com os valores de  $-1,4 \text{ V}$ ;  $-1,6 \text{ V}$  e  $-1,75 \text{ V}$ , para as soluções lixiviadas com concentração  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , para análise comparativa.

Otimizado o valor do potencial das eletrodeposições, foram realizadas novas eletrodeposições com uso de aditivos, PEG e TIO. O polietilenoglicol é um aditivo com função inibidora devido a complexação dos íons  $\text{Zn}^{2+}$ , para favorecer a deposição dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  na liga Zn–Mn e obter maior quantidade de manganês depositado (AUI NAT;

EIN-ELI, 2005). A tiocarbamida em ambientes ricos em cloreto tem o poder de complexar os metais (ASHCROFT, 1970). Além de melhorar as características dos grãos formados no depósito, como efeito abrillantador e nivelador, devido á capacidade da tiocarbamida adsorver sobre diversos substratos ela também inibe o crescimento perpendicular do depósito, levando recobrimentos mais homogêneos e uniformes (MOUANGA; RICQ; BERÇOT, 2007).

#### 4.2.2 Caracterizações Morfológicas, Análise Química E Estrutural.

A caracterização da morfologia dos eletrodepósitos obtidos foi analisada pelo método da microscopia de varredura eletrônica (MEV), para análise da morfologia dos grãos formados.

A análise química dos eletrodepósitos foi realizada pelo método de espectroscopia de dispersão de raios x (EDS), acoplado ao microscópio de varredura eletrônica.

Para a análise da estrutura do eletrodepósito será realizada uma análise de difratometria de raio x (DRX).

#### 4.2.3 Avaliações de Resistência a Corrosão

Os eletrodepósitos foram avaliados frente ao processo de corrosão, utilizando um potenciostato/galvanostato realizando testes para obter as curvas de polarização potenciodinâmicas e realização da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

#### 4.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os sistemas eletroquímicos podem ser estudados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica que fornece uma visão completa e muito detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, sendo essas informações de grande interesse na eletroquímica fundamental ou aplicada.

Esta técnica caracteriza o sistema em termos de suas propriedades de condução elétrica e permite estudar também o sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades e, portanto, considerando sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, pelo menos naquele

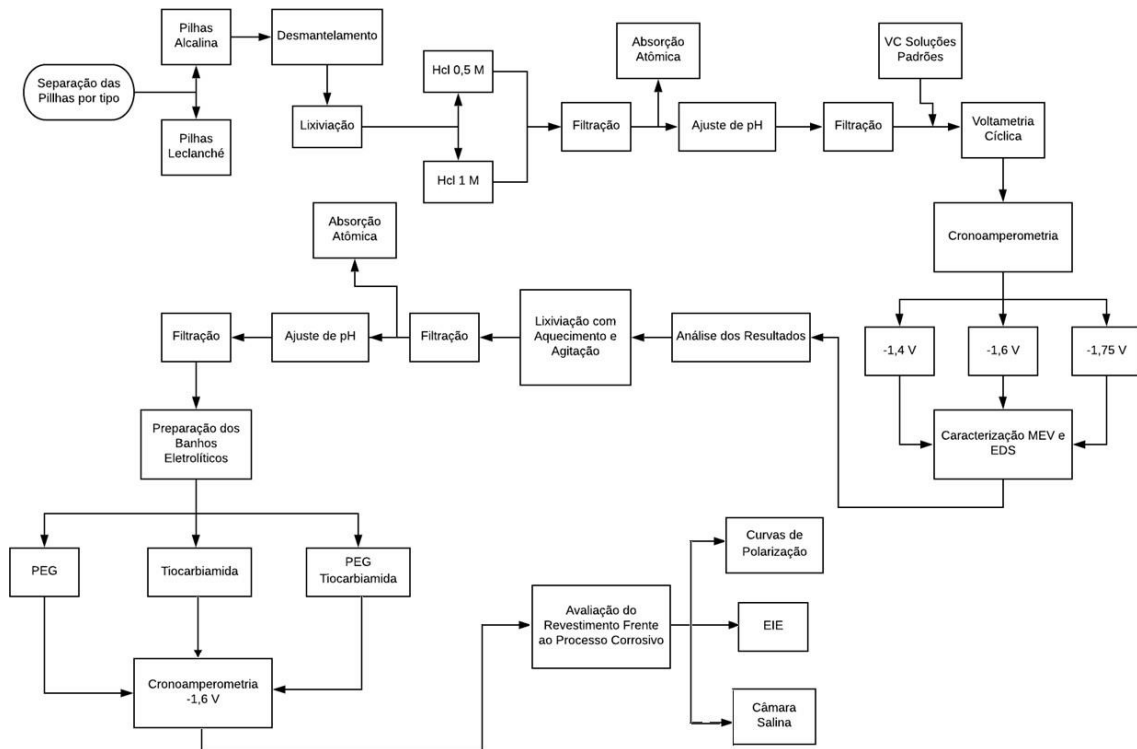
necessário para que a medida seja realizada.

É uma técnica excelente e já muito bem estabelecida que é aplicada, desde o estudo de transporte eletrônico em sistemas semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos que ocorrem em baterias íons lítio, polímeros condutores, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão, etc.

#### 4.3 FLUXOGRAMA DETALHADO DAS ETAPAS REALIZADAS NO PROCESSO PROPOSTO

No fluxograma ilustrado pela **Figura 13**, é apresentado a trajetória tomada pela pesquisa apresentada juntamente com todos os processos utilizados.

**Figura 13:** Fluxograma com etapas e metodologia do processo aplicado



Fonte: Autor



## CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DAS ELETRODEPOSIÇÕES E DAS CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ELETROQUÍMICAS DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS

### 5.1 RESULTADOS

Após os processos de lixiviação e de filtração, a análise por espectroscopia de absorção atômica é realizada com o intuito de quantificar a recuperação dos metais de interesse, zinco e manganês, além de analisar também metais pesados que podem estar na composição das pilhas alcalinas. Como mostram as **Tabelas 5,6 e 7** os resultados para os diferentes processos de lixiviação.

**Tabela 5** – Concentrações dos metais da lixiviação realizada com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>

Elemento	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Elemento	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Zn	70	Pb	1,13
Mn	1,92	Co	0
Fe	0,48	Al	0,70
Cu	0,36	Cd	0

Fonte: Autor

**Tabela 6** – Concentrações dos metais da lixiviação realizada com HCl 1 mol L<sup>-1</sup>

Elemento	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Elemento	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Zn	128,52	Pb	2,02
Mn	6,665	Co	0
Fe	1,69	Al	1,60
Cu	1,16	Cd	0

Fonte: Autor

**Tabela 7** – Concentrações dos metais da lixiviação realizada com HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, com agitação e aquecimento

Elemento	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Elemento	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Zn	350,99	Pb	3,82
Mn	34,25	Co	0
Fe	3,53	Al	2,17
Cu	2,65	Cd	0

Fonte: Autor

### 5.1.1 Banhos Eletrolíticos Utilizando Aditivos no Processo de Eletrodeposição

A **Tabela 8** apresenta os resultados da espectroscopia de absorção atômica para as concentrações de zinco e manganês, ajustado para a unidade de  $\text{mmol.L}^{-1}$ , com a intenção de exemplificar a formulação dos banhos eletrolíticos e a proporção dos aditivos utilizados.

**Tabela 8** – Composição dos Banhos Eletrolíticos

Banho ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Zn ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Mn ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	PEG ( $\text{g L}^{-1}$ )	TIO ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$\text{H}_3\text{BO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )
HCl 0,5	1,07	0,03	–	–	0,32
HCl 1,0	1,96	0,12	–	–	
PEG	5,37	0,62	1	–	0,32
TIO			–	6,5	
PEG TIO			1	6,5	

Fonte: Autor

### 5.1.2 Eletrodos de Trabalho

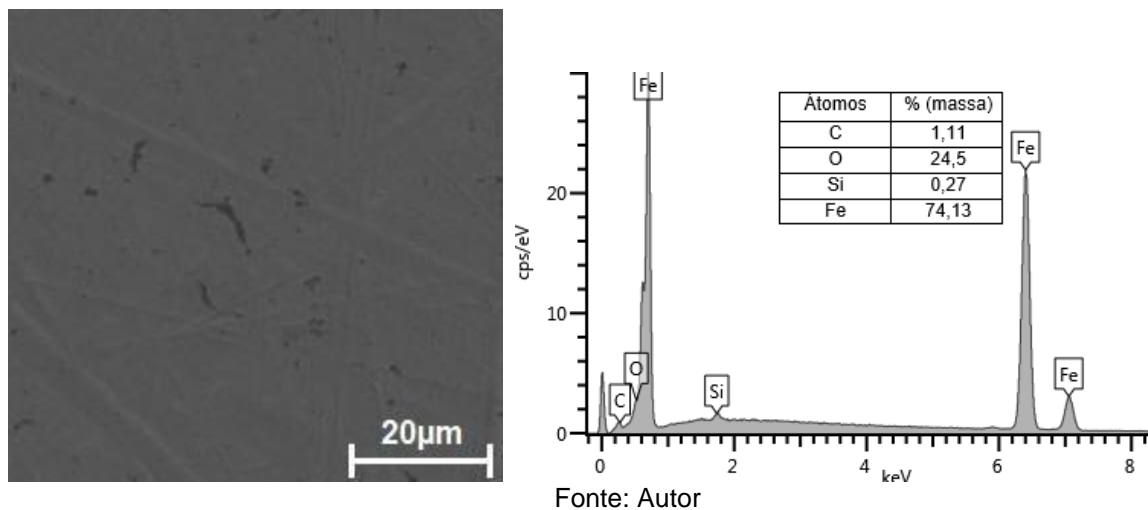
As análises do eletrodo de trabalho, realizada a partir de técnicas DRX, EDS e MEV, apresentadas na **Tabela 9** e na **Figura 14**, buscam analisar a composição química do material e a caracterização da superfície onde será realizada a eletrodeposição do revestimento.

**Tabela 9** – Análise quantitativa do eletrodo de trabalho

Composição Química do Eletrodo de Trabalho $\%(\text{m}/\text{m}_t)$	
Fe	88,5
O	8,87
C	2,11
Mn	0,278
Al	0,067
Mg	0,0436
Si	0,018
P	0,0133
S	0,0152

Fonte: Autor

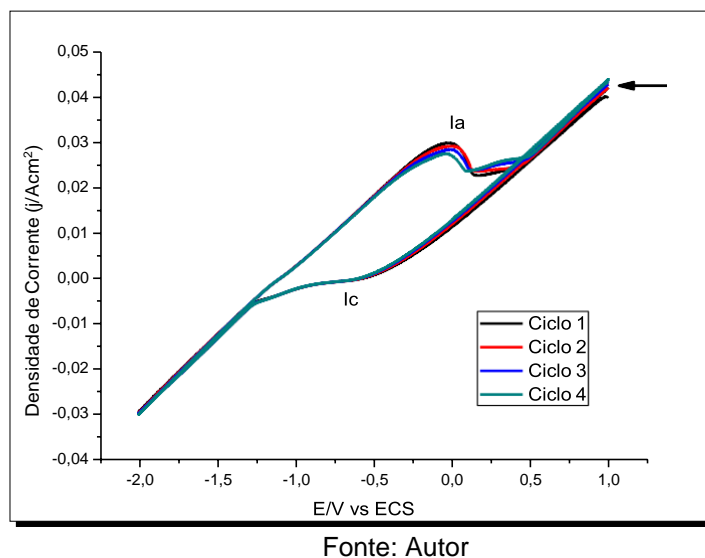
**Figura 14:** MEV (aumento: 1200x) e EDS do eletrodo de trabalho



### 5.1.3 Estudos de Voltametria Cíclica

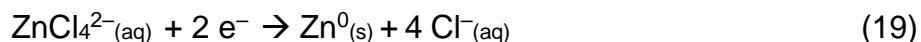
A fim de constatar a ocorrência de processos de redução e oxidação são apresentados os voltamogramas para as diferentes soluções utilizadas no estudo.

**Figura 15** – Voltamograma obtido utilizando a solução BEP 1 como banho eletrolítico



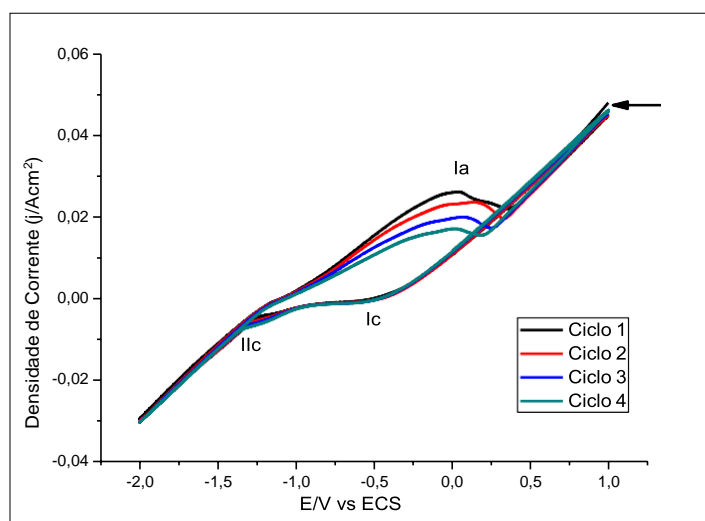
Realizando o estudo para análise voltamétrica do banho eletrolítico padrão 1, em que só íons zinco estão presentes na solução, o voltamograma da **Figura 15** mostra um comportamento típico de zinco em meio de HCl, durante a varredura de potencial na direção negativa, apenas uma redução do pico (pico  $I_c$ ) é observado, o que está associado com a redução de Íons Zn (II), o comportamento da curva está relacionado com a evolução de hidrogênio devido a degradação da molécula de água (DIAZ-

ARÍSTA, 2009)

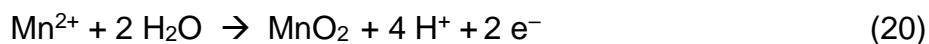


No decorrer dos ciclos o pico de corrente catódica se desloca para regiões mais negativas apresentando um aumento significativo de corrente. O potencial se desloca devido a deposição do Zn metálico ser realizada sobre outra camada de Zn metálico e não sobre o eletrodo de trabalho, além do fato das novas camadas de Zn aumentar a área superficial e por consequência contribuindo para o aumento de corrente. Outro fator da voltametria é de que as espécies oxidadas durante o processo fiquem próximas a superfície do eletrodo, fazendo com que exista uma maior concentração de íons durante a varredura catódica. (SILVA, 2011)

**Figura 16:** Voltamograma obtido utilizando a solução BEP 2 como banho eletrolítico



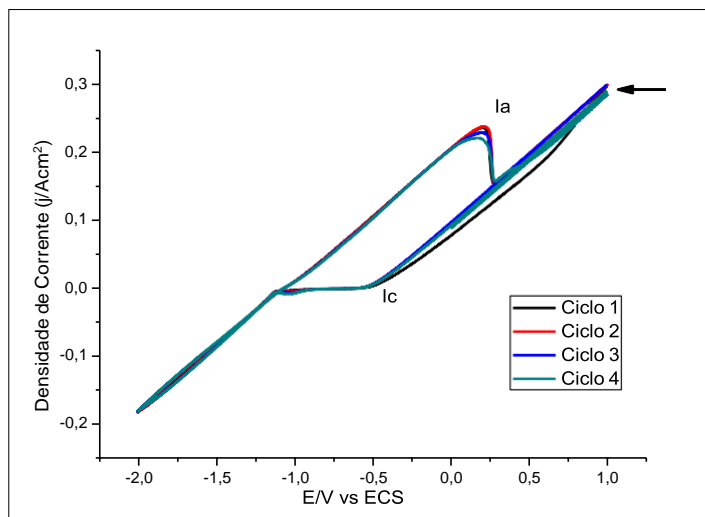
Fonte: Autor



Durante o potencial de varredura na direção negativa, a deposição de Zn começa em torno de  $-1,1 \text{ V}$  e dá origem a um pico em torno de  $-1,2 \text{ V}$ , como mostra a **Figura 16**. À medida que a varredura potencial na direção negativa prossegue, outro processo de redução é observado em torno de  $-1,4 \text{ V vs SCE}$  e a intensidade deste pico aumentam no caso de Zn–Mn. A varredura positiva apresenta uma parte anódica, correspondente à dissolução anódica do depósito. Quando a varredura em potencial é alterada para a direção positiva, apenas um processo de oxidação ocorre e é deslocado para potenciais mais positivos no caso do Zn–Mn devido à incorporação do Mn na Matriz de Zn. Estes resultados confirmam a deposição da liga de Zn–Mn e

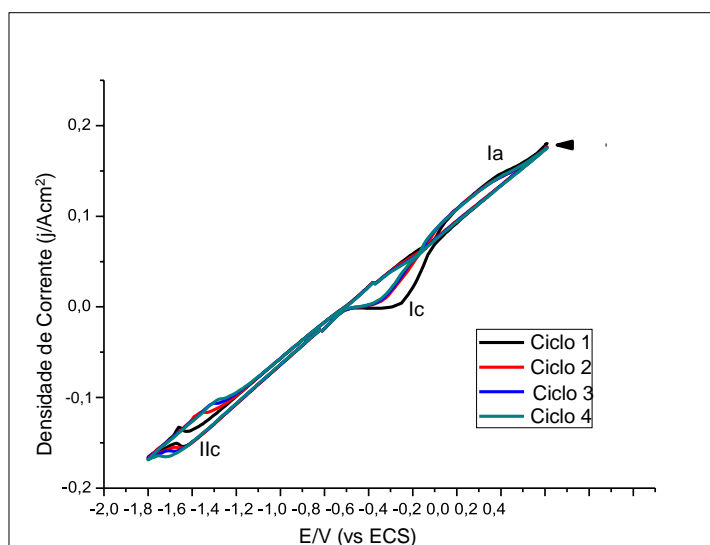
forneem informações básicas sobre a janela de operação potencial para a processo de co-deposição de Zn–Mn. (GANESAN, PRABHU E POPOV, 2014)

**Figura 17** – Voltamograma obtido utilizando a solução lixiviada 0,5 mol L<sup>-1</sup> de HCl, como banho eletrolítico



Fonte: Autor

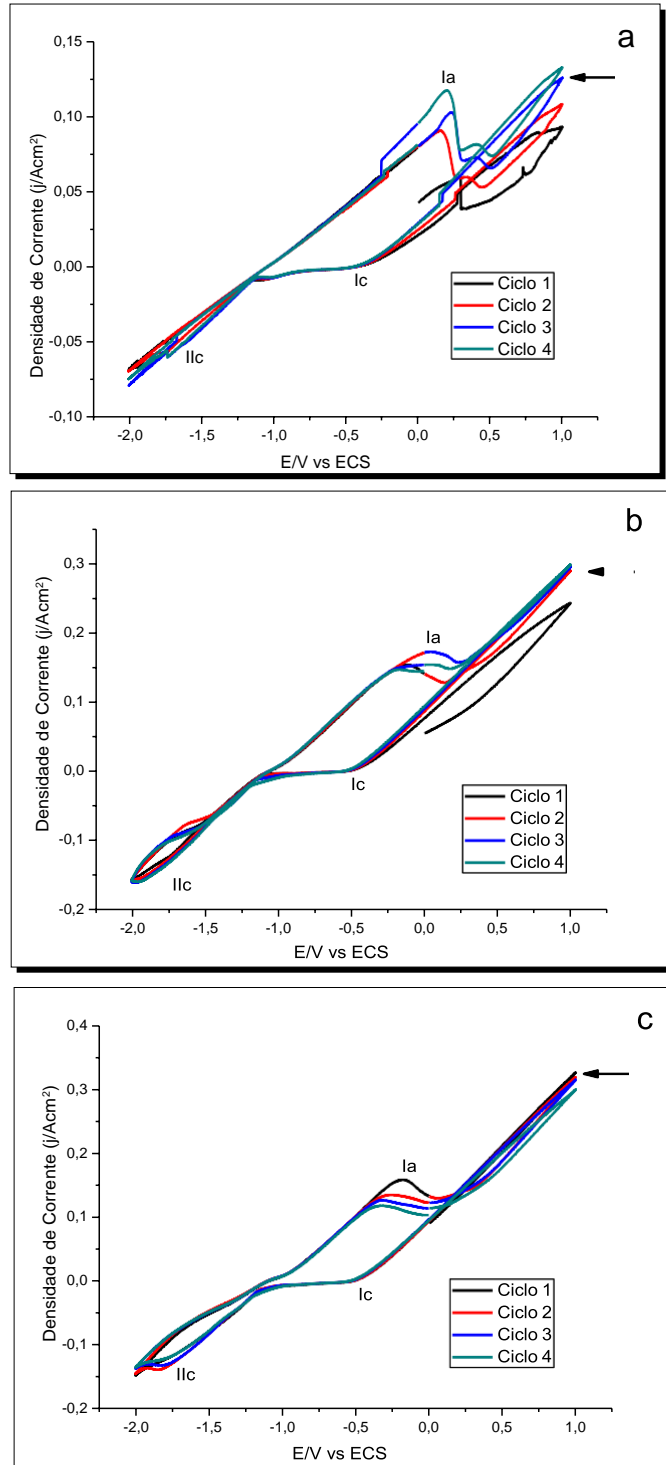
**Figura 18** – Voltamograma obtido utilizando a solução lixiviada 1,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl, como banho eletrolítico



Fonte: Autor

Analisando os estudos de voltametria cíclica dos banhos eletrolíticos das soluções lixiviadas na **Figura 17** e **Figura 18**, ambos apresentaram picos de densidade corrente similares aos obtidos com os voltamogramas dos banhos eletrolíticos, das soluções padrões com ZnCl<sub>2</sub> e MnCl<sub>2</sub>. Confirmando a existência de um processo redox nesse intervalo de potencial.

**Figura 19** – Voltamograma obtido utilizando a solução lixiviada  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl com aditivos a) PEG, b) TIO e c) PEG e TIO, como banho eletrolítico



Fonte: Autor

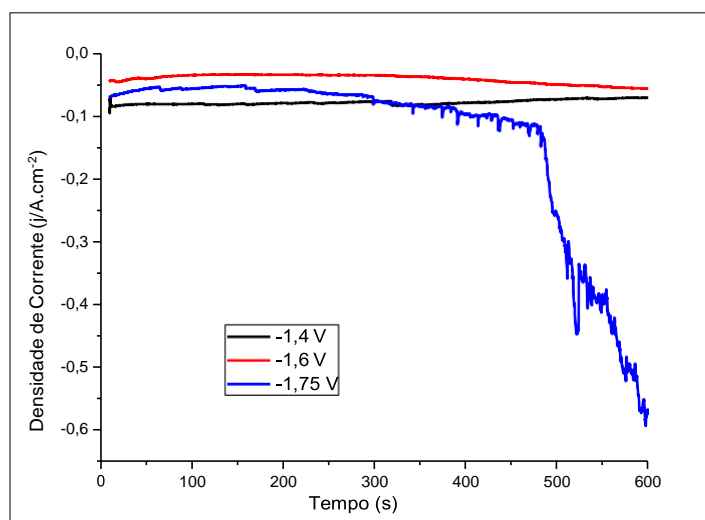
O voltamograma das soluções dos banhos eletrolíticos contendo os aditivos da Figura 19 apresentaram resultados bastante semelhantes ao comportamento

apresentado no voltamograma da **Figura 18**, das soluções obtidas a partir do processo de lixiviação, sem a presença de aditivos, apenas com um pequeno deslocamento para valores mais positivos dos mesmos picos  $I_c$ ,  $I_{lc}$  e  $I_a$ .

#### 5.1.4 Eletrodeposições Potenciostáticas

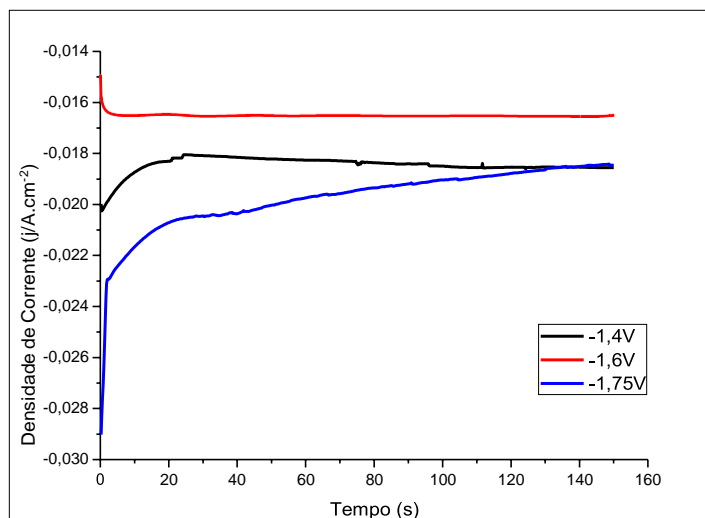
Determinando a faixa de atuação das atividades redox dos processos de eletrodeposição, diferentes parâmetros foram utilizados em busca da otimização dos revestimentos.

**Figura 20:** Cronoamperometria da solução lixiviada com HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  nos potenciais de  $-1,4\text{V}$ ;  $-1,6\text{V}$  e  $-1,75\text{V}$



Fonte: Autor

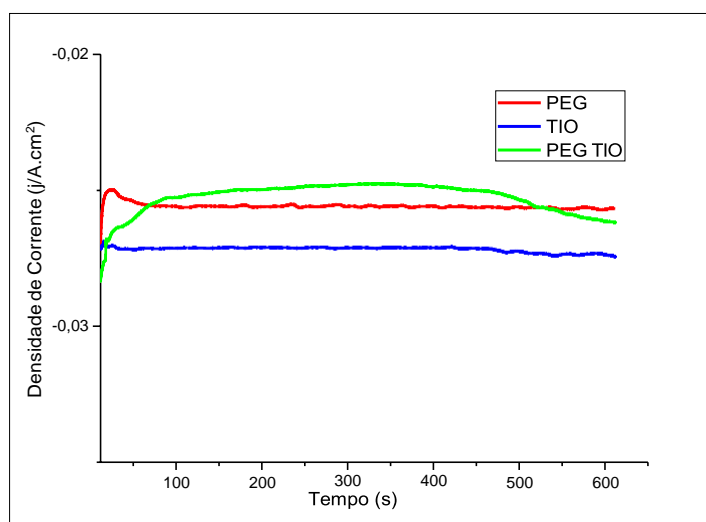
**Figura 21** – Cronoamperometria da solução lixiviada com HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  nos potenciais de  $-1,4\text{V}$ ;  $-1,6\text{V}$  e  $-1,75\text{V}$



Fonte: Autor

Com a realização dos estudos de voltametria cíclica, foram obtidos alguns valores de potenciais para que os íons  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  fossem reduzidos. A cronoamperometria foi realizada para os banhos eletrolíticos preparados com diferentes proporções de aditivos, PEG e TIO, no potencial de  $-1,6V$ .

**Figura 22** – Cronoamperometria da solução lixiviada com  $HCl$   $1,0\ mol\ L^{-1}$  utilizando aditivos no potencial de  $-1,6V$



Fonte: Autor

Nos processos de eletrodeposição utilizando a solução lixiviada de  $HCl$   $0,5\ mol\ L^{-1}$ , os resultados apresentados na **Figura 20**, nos valores de potencial de  $-1,4V$  e  $-1,6V$ , a densidade de corrente se manteve constante, nos valores de  $-5\ mA\ cm^{-2}$  e  $-8\ mA\ cm^{-2}$  respectivamente. Na eletrodeposição no potencial de  $-1,75\ V$  a densidade de corrente se mantém no valor constante de  $-7\ mA\ cm^{-2}$ , até metade do processo, aproximadamente 300 segundos, apresentando um aumento considerável no seu valor de densidade de corrente, podendo ser relacionado ao processo de nucleação dos depósitos quando o revestimento é analisado morfologicamente.

Os processos de eletrodeposição utilizando a solução lixiviada de  $HCl$   $1,0\ mol\ L^{-1}$ , resultados apresentados na **Figura 21**, mostrou para as eletrodeposições nos potenciais de  $-1,4$  e  $-1,6V$  valores constantes de densidade de corrente durante o processo,  $-19\ mA\ cm^{-2}$  e  $-16\ mA\ cm^{-2}$ , respectivamente. No potencial mais negativo,  $-1,75V$ , durante o processo aconteceu um decréscimo no valor de densidade de corrente.

Com a utilização dos aditivos, PEG e TIO, nos processos de eletrodeposição utilizando a solução lixiviada de  $HCl$   $1,0\ mol\ L^{-1}$  para o potencial de  $-1,6V$  os



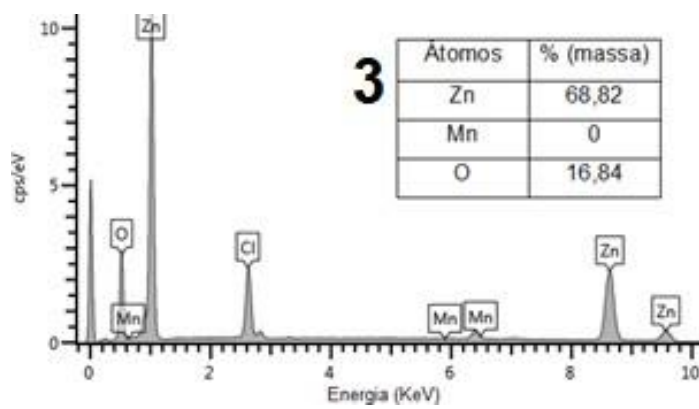
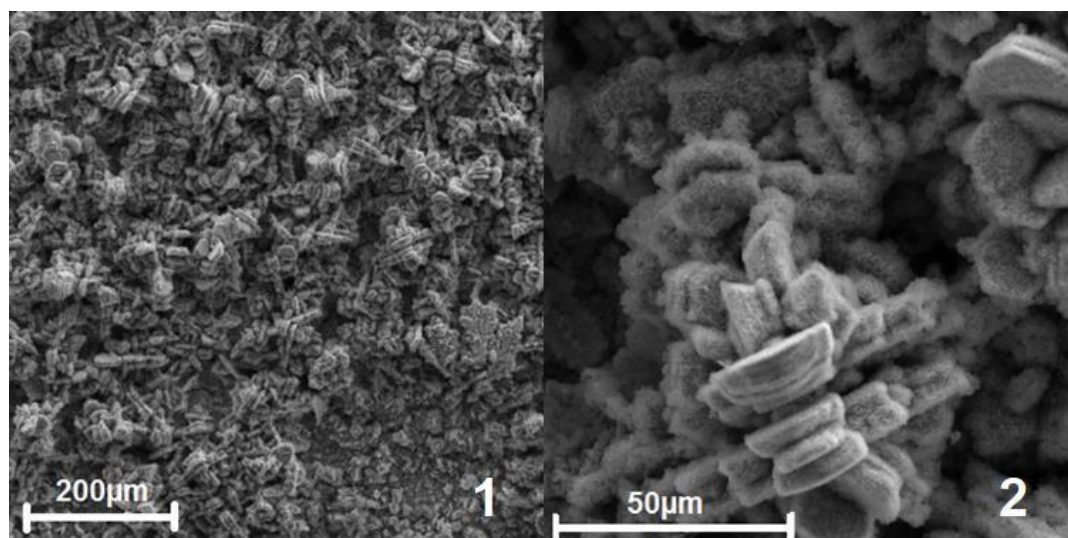
resultados apresentados na **Figura 22**, apresentam estabilidade do valor de densidade de corrente para os banhos quando os aditivos são usados em separado,

–  $25,5 \text{ mA cm}^{-2}$  utilizando somente PEG e  $27 \text{ mA cm}^{-2}$  com a utilização somente de TIO. Quando os aditivos são utilizados em conjunto no mesmo banho eletrolítico o valor de densidade de corrente se mantém constante no valor de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ , porem apresentando um decréscimo e acréscimo no valor de densidade de corrente durante os 100 primeiros segundos e os 100 segundos finais do processo respectivamente.

### 5.1.5 Caracterização dos Eletrodepósitos Obtidos Cronoamperometricamente

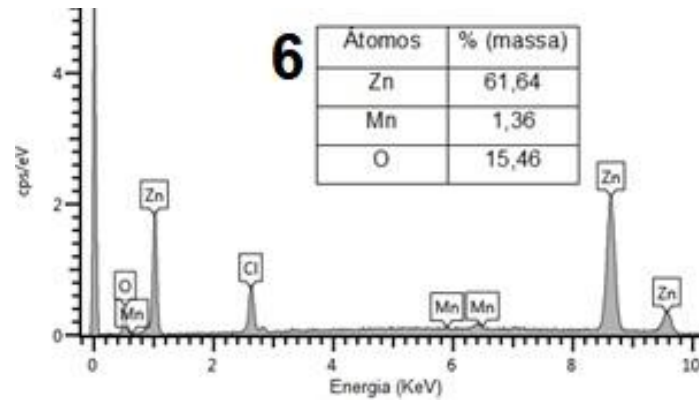
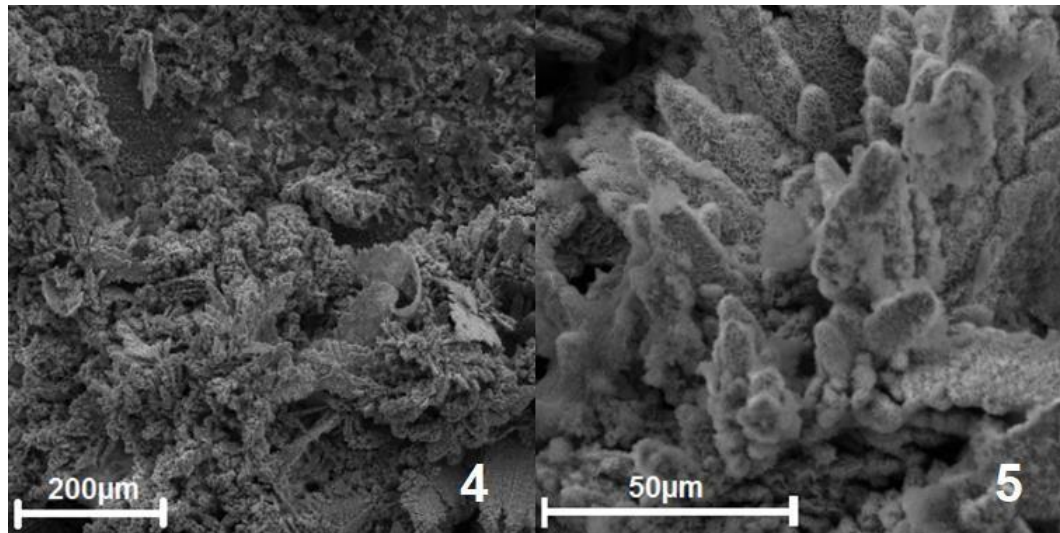
Visando averiguar a composição química e as características da morfologia do crescimento de grãos dos revestimentos análises de MEV e EDS são apresentadas com diferentes tipos de morfologia e proporções de manganês.

**Figura 23** – (1) MEV (aumento: 150x); (2) MEV (aumento: 1000x) e (3) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  no potencial  $-1,4\text{V}$

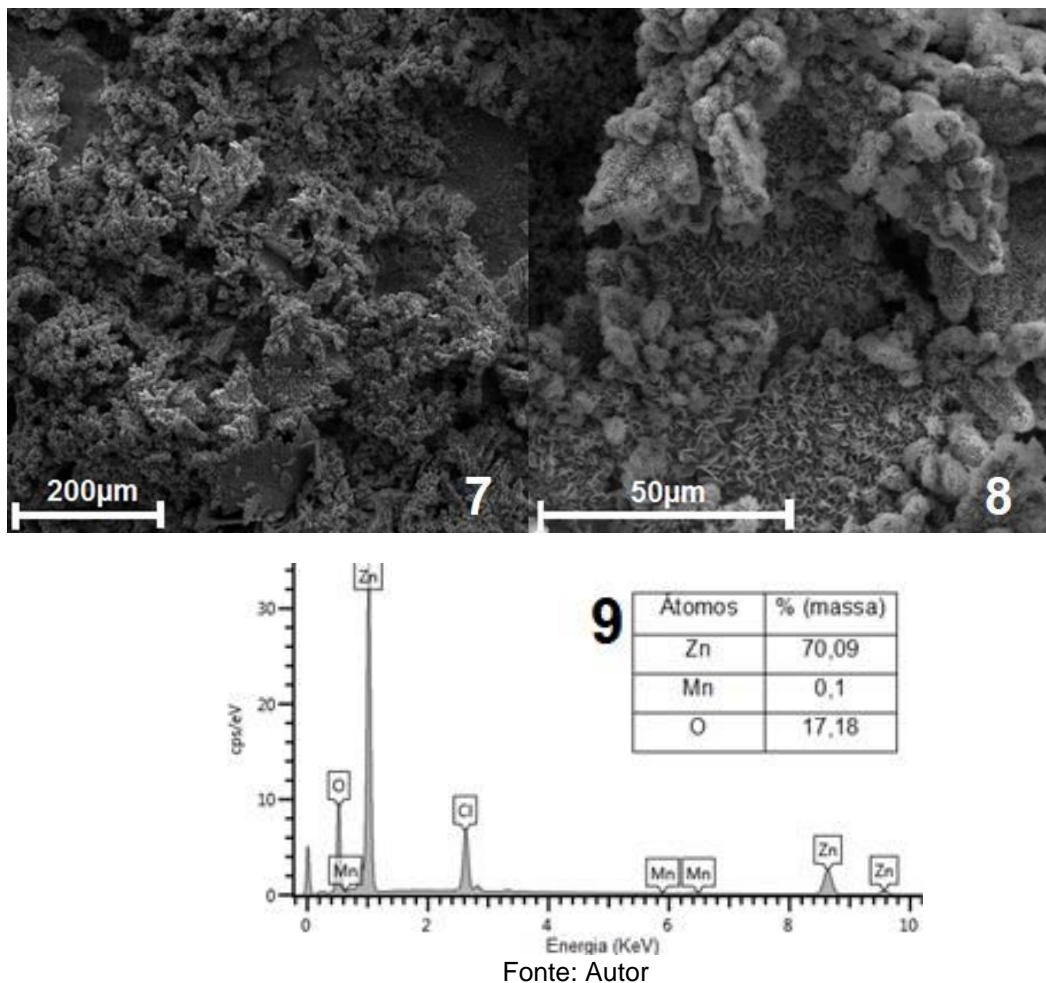


Fonte: Autor

**Figura 24** – (4) MEV (aumento: 150x); (5) MEV (aumento: 1000x) e (6) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> no potencial – 1,6V

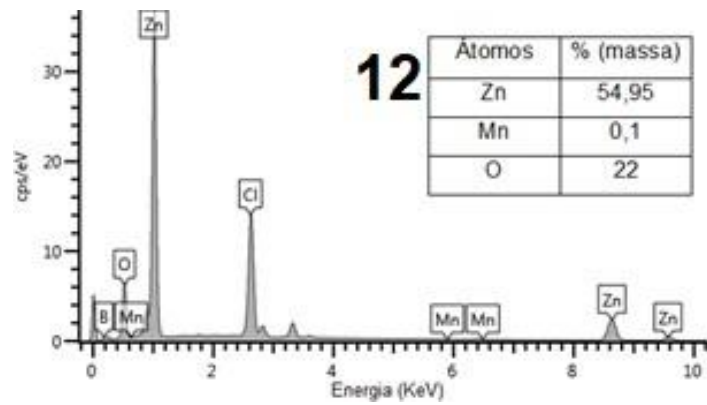
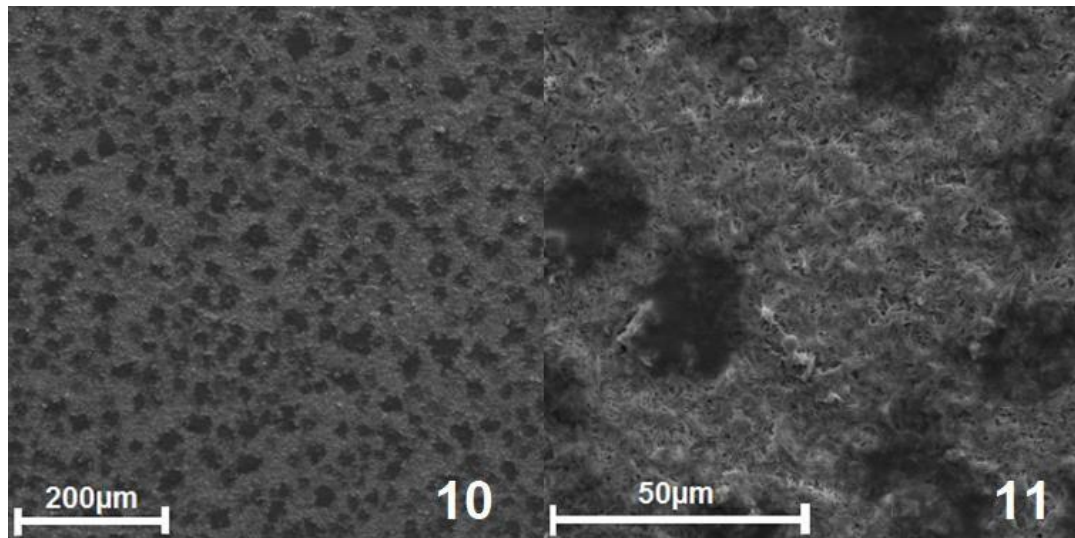


**Figura 25** – (7) MEV (aumento: 150x); (8) MEV (aumento: 1000x) e (9) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> no potencial – 1,75V

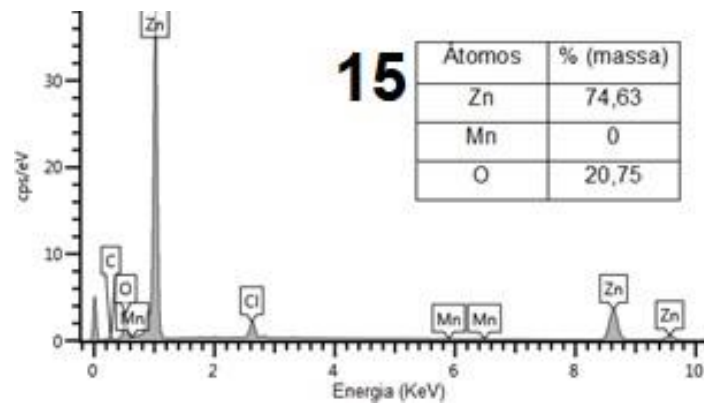
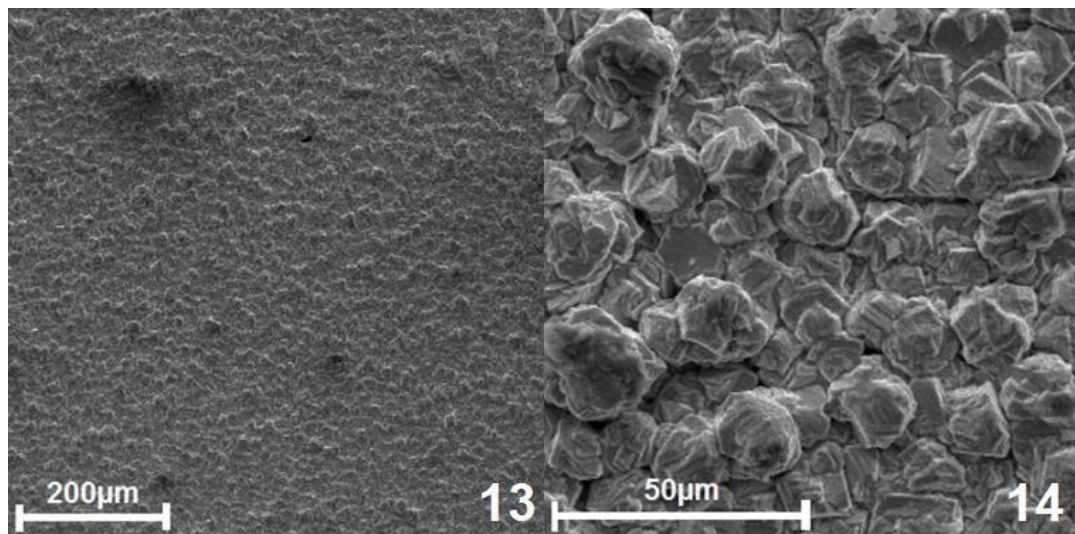


A morfologia dos revestimentos obtidos, com a solução lixiviada de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de HCl, durante o processo de eletrodeposição alcançou resultados que corroboram com as pesquisas de Wang, Kirk e Zhang (2006) e Dundálek et al. (2017), para depósitos de Zn. Morfologias denominadas de dendrítica, como nos revestimentos obtidos nos potenciais de –1,6V e –1,75V, (**Figura 24 e Figura 25**) e uma morfologia dendrítica, cristalina, para o depósito obtido no potencial de –1,4V (**Figura 23**).

**Figura 26** – (10) MEV (aumento: 150x); (11) MEV (aumento: 1000x) e (12) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> no potencial – 1,4V

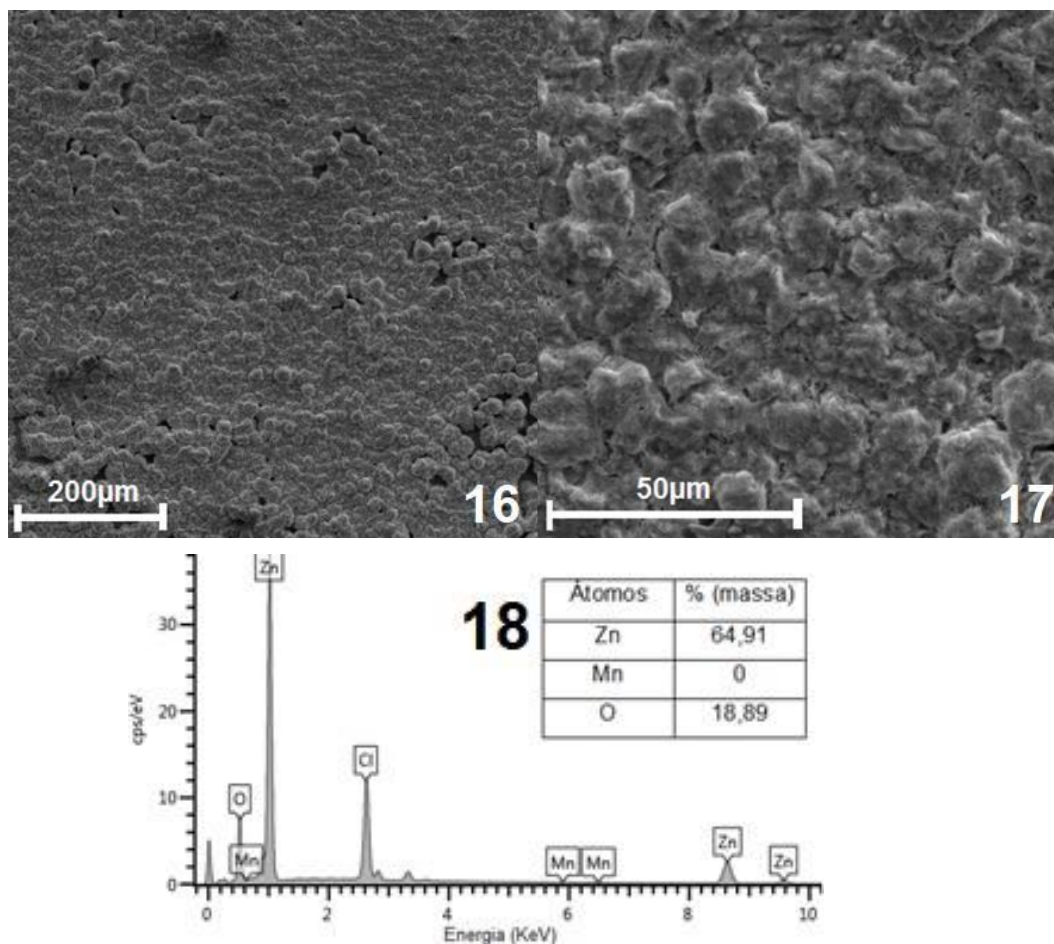


**Figura 27** – (13) MEV (aumento: 150x); (14) MEV (aumento: 1000x) e (15) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> no potencial – 1,6V



Fonte: Autor

**Figura 28** – (16) MEV (aumento: 150x escala 200 $\mu\text{m}$ ); (17) MEV (aumento: 1000x, escala 50 $\mu\text{m}$ ) e (18) EDX do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> no potencial - 1,75V

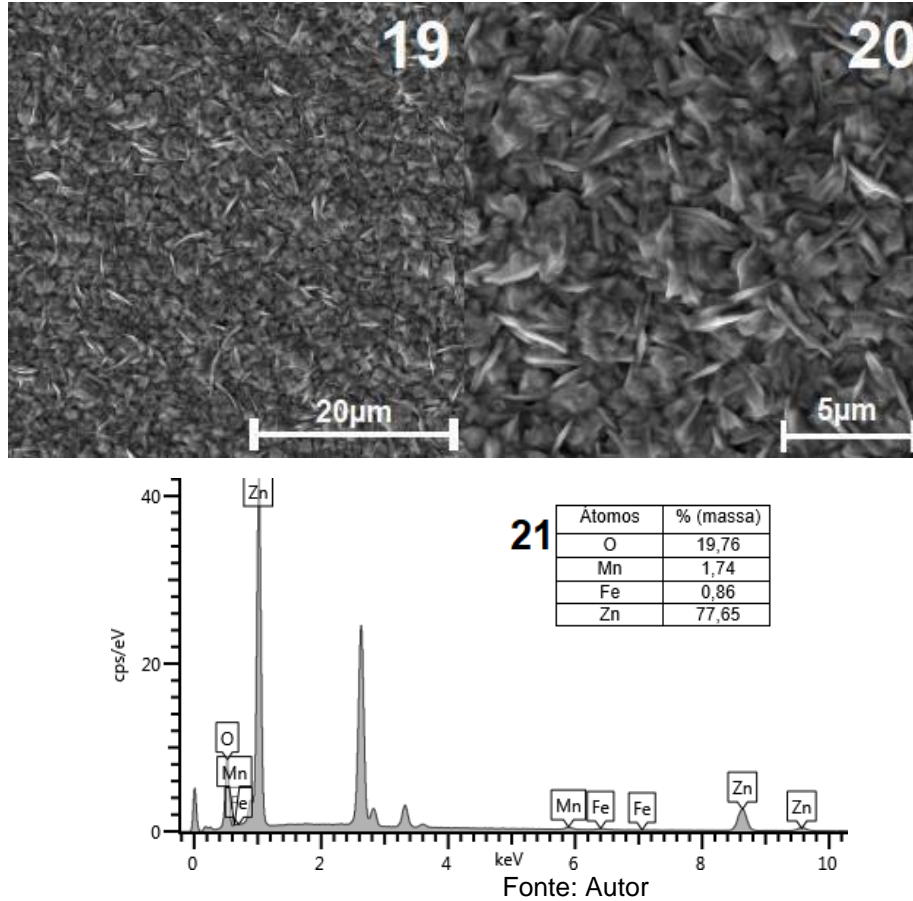


Fonte: Autor

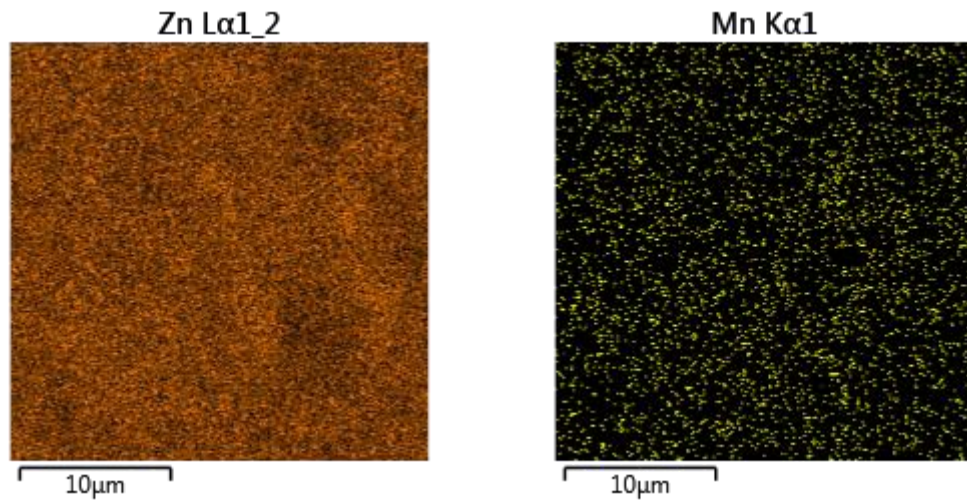
A morfologia dos revestimentos obtidos, com a solução lixiviada de 1,0M de HCl, durante o processo de eletrodeposição alcançou resultados com revestimentos mais compactos e maior uniformidade dos grãos, devido a uma processo de nucleação instantânea, que se assemelha com as pesquisas de Lin e Sun (1999), para o revestimento obtido a -1,4V (**Figura 26**), com uma morfologia de grãos que consiste em cristais hexagonais, morfologia essa influenciada devido ao zinco possuir uma estrutura cristalina hexagonal compacta, cobertos por depósitos pequenos em formato de agulha orientados aleatoriamente. O revestimento obtido no potencial de -1,6V (**Figura 27**), apresentou resultados que corroboram com o estudo de Díaz-arista et al. (2009), um depósito composto de placas hexagonais com formato piramidal, bastante característico de eletrodepósitos de Zn puro. A morfologia alcançada pelo revestimento obtido no potencial mais negativo, -1,75V (**Figura 28**), apresentou uma

mistura das duas outras morfologias encontradas, com o aparecimento de placas hexagonais cobertas com depósitos na forma de agulha orientados aleatoriamente.

**Figura 29** – (19) MEV (aumento: 2000x); (20) MEV (aumento: 5000x) e (21) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> no potencial -1,6V, utilizando PEG como aditivo

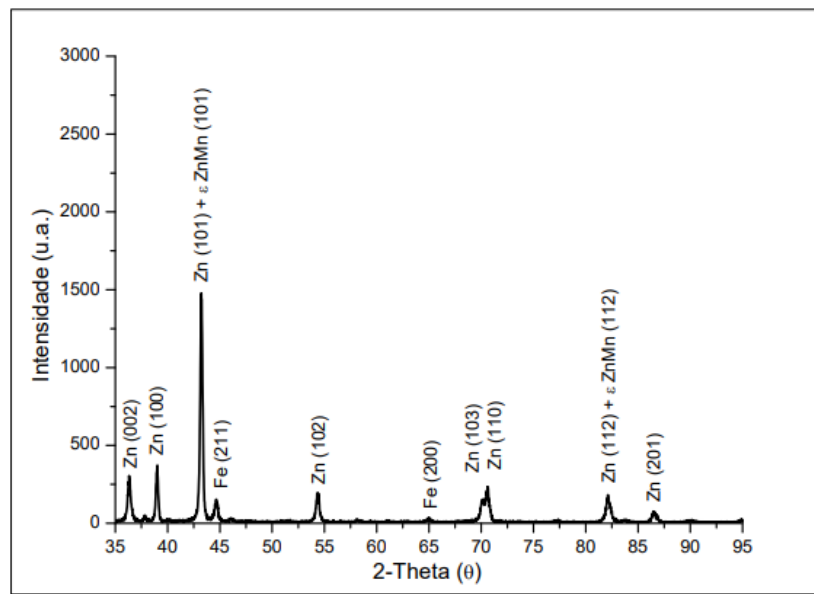


**Figura 30:** Mapeamento elemental do revestimento obtido com a solução lixiviada 1,0M HCl no potencial  $-1,6V$ , utilizando PEG como aditivo



Fonte: Autor

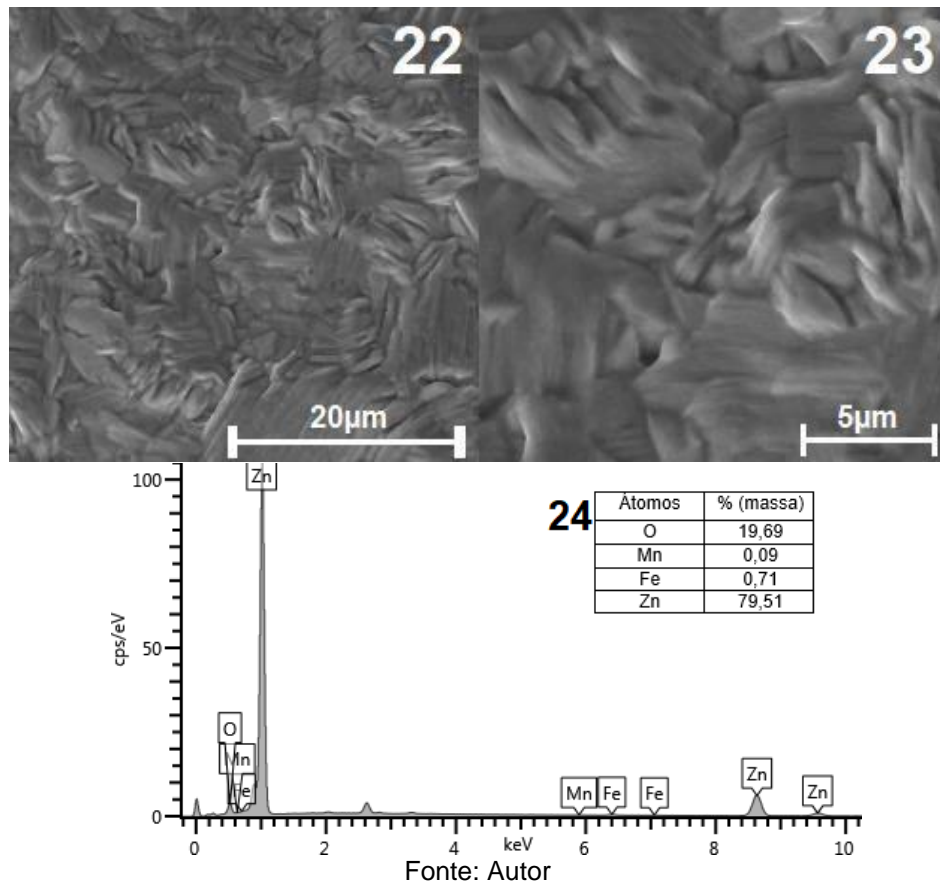
**Figura 31** – Difratoograma de raios-x do revestimento obtido em  $-1,6 V$  utilizando PEG como aditivo na solução lixiviada



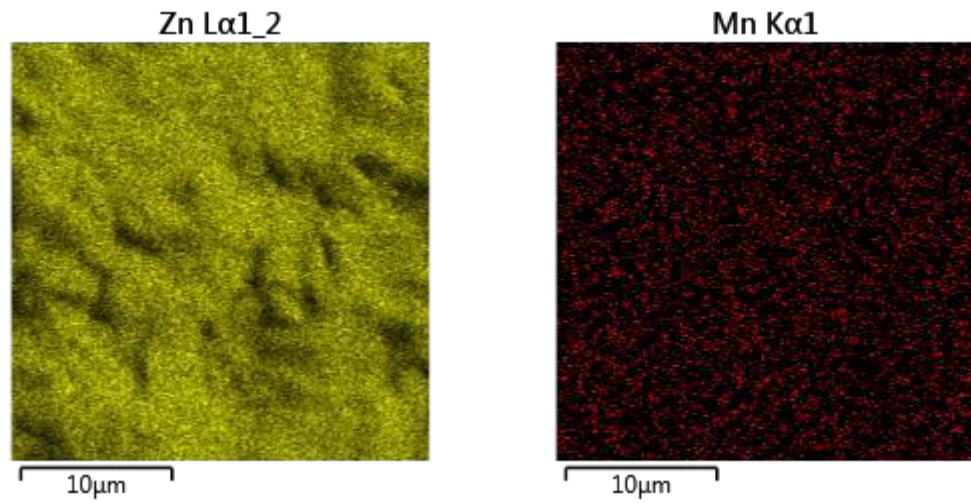
Fonte: Autor



**Figura 32** – (22) MEV (aumento: 2000x); (23) MEV (aumento: 5000x) e (24) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> no potencial -1,6V, utilizando TIO como aditivo

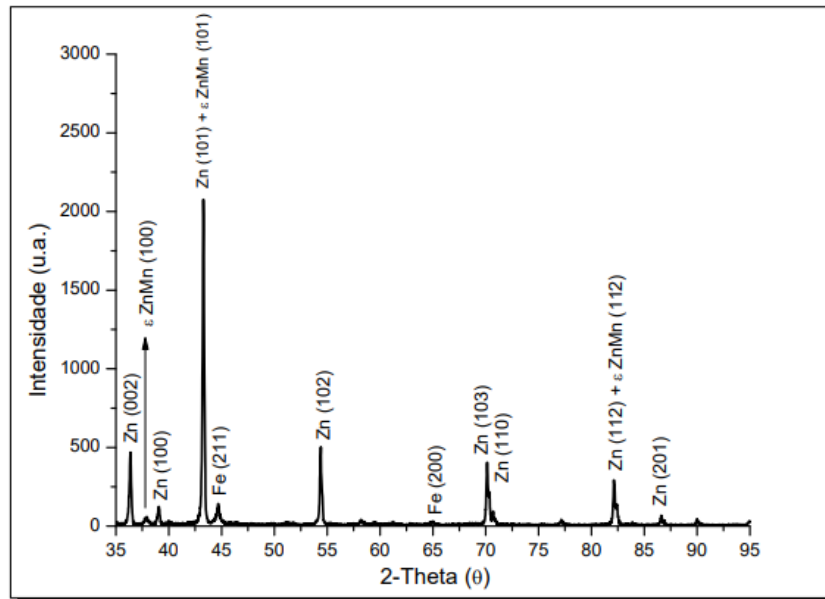


**Figura 33** – Mapeamento elemental do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> no potencial -1,6V, utilizando TIO como aditivo



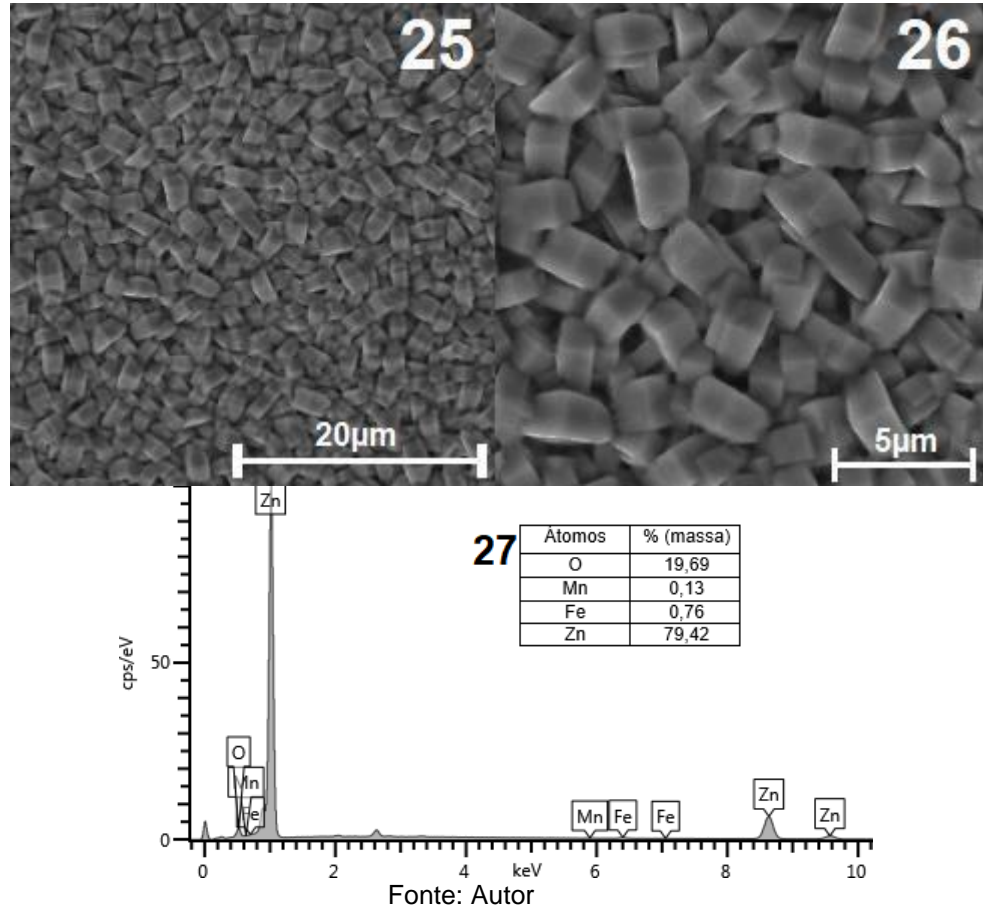
Fonte: Autor

**Figura 34** – Difratoograma de raios-x do revestimento obtido em -1,6 V utilizando TIO como aditivo na solução lixiviada

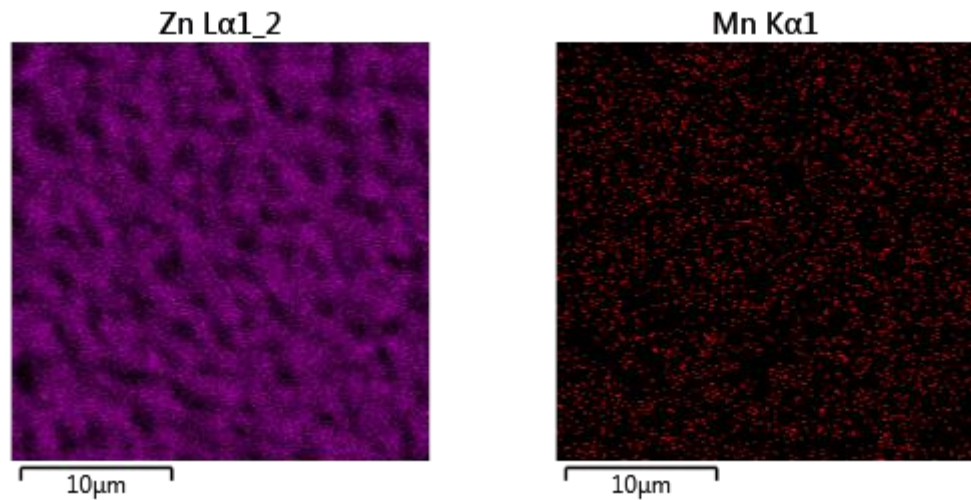


Fonte: Autor

**Figura 35** – (25) MEV (aumento: 2000x); (26) MEV (aumento: 5000x) e (27) EDS do eletrodepósito do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> no potencial -1,6V, utilizando PEG e TIO juntos como aditivo

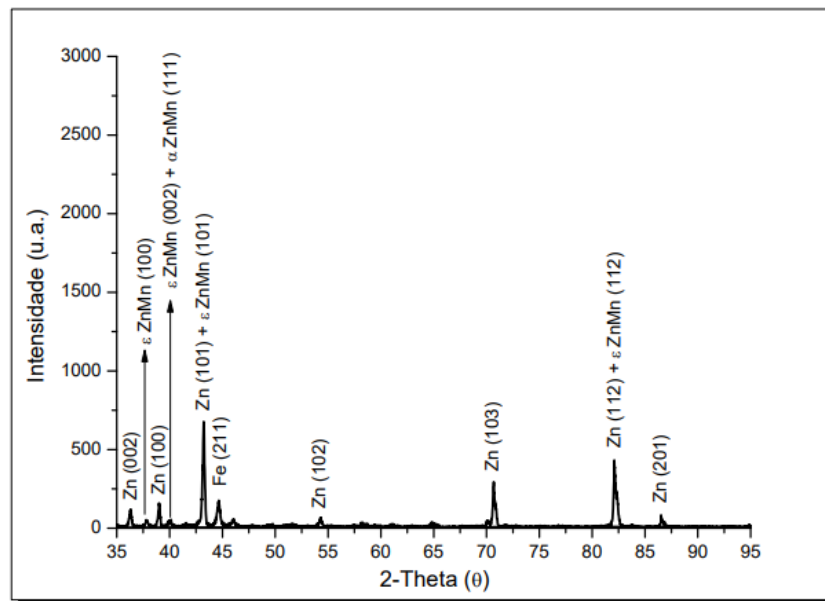


**Figura 36** – Mapeamento elemental do revestimento obtido com a solução lixiviada de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> no potencial -1,6V, utilizando PEG e TIO juntos como aditivo



Fonte: Autor

**Figura 37** – Difratoograma de raios-x do revestimento obtido em -1,6 V utilizando PEG e TIO em conjunto como aditivos na solução lixiviada



Fonte: Autor

A otimização da morfologia dos revestimentos foi mensurada com a utilização de aditivos na solução lixiviada, durante o processo de eletrodeposição, no potencial de -1,6V. Utilizando PEG como aditivo a imagem fornecida pelo MEV (**Figura 29**) apresenta uma distribuição uniforme de pirâmides hexagonais bastante semelhante aos resultados encontrados por Sylla et al. (2005) e Ballesteros et al. (2007).

Ganesan, Kumaraguru e Popov (2006), Mouanga et al. (2009) e Bučko et al. (2013) alcançaram uma morfologia especificada como um crescimento de placas

aglomeradas em camadas, bastante similar a imagem do MEV encontrada para o revestimento obtido com o uso da TIO como aditivo **(Figura 32)**.

O uso dos aditivos em conjunto no banho eletrolítico resultou em uma morfologia de crescimento de grãos bastante semelhante as obtidas por Sun et al. (2011) e Marín-sánchez et al. (2014), que apresentaram uma morfologia cristalina com grãos hexagonais, no entanto apresentando uma morfologia cristalina na forma de cristais retangulares e com uma maior homogeneidade quanto ao tamanho dos grãos e distribuição como mostra a imagem fornecida pelo MEV para esse revestimento **(Figura 35)**.

O mapeamento de distribuição elementar dos revestimentos obtidos, confirma a quantidade predominante de Zn nos revestimentos e uma distribuição regular e uniforme de manganês, para o revestimento utilizando PEG **(Figura 30)**, para o revestimento utilizando TIO **(Figura 33)** e para o revestimento utilizando os aditivos em conjunto **(Figura 36)**.

Analisando a difração de raios x dos revestimentos constituídos em sua maior parte por Zn, segundo os resultados de EDS, o revestimento obtido com a utilização de PEG como aditivo apresentou a formação dos cristais principalmente nas orientações Zn (002), Zn (100), Zn (102), Zn (103) e Zn (110), além da possível formação de liga Zn-Mn em uma mistura de Zn e liga nas orientações (101) e (112) **(Figura 31)**. No revestimento obtido utilizando TIO a formação dos cristais obteve orientação bastante semelhante à do revestimento em que foi utilizado PEG, porém com um leve pico possivelmente relacionado à liga Zn-Mn na orientação (100) **(Figura 34)**. Quando utilizados os aditivos em conjunto o revestimento apresentou picos semelhantes às orientações obtidas nos revestimentos, em que os aditivos são utilizados em separado, porém apresentando uma formação de ligas Zn-Mn nas orientações Zn-Mn (002) e Zn-Mn (111), que não foi observada em nenhum dos outros revestimentos analisados **(Figura 37)**. (SYLLA, 2005)

### 5.1.6 Massa dos Revestimentos Obtidos

A massa dos revestimentos obtidos com os diferentes aditivos, apresentada na **Tabela 10**, foi mensurada realizando a pesagem do eletrodo de trabalho antes e depois da realização do processo de eletrodeposição.

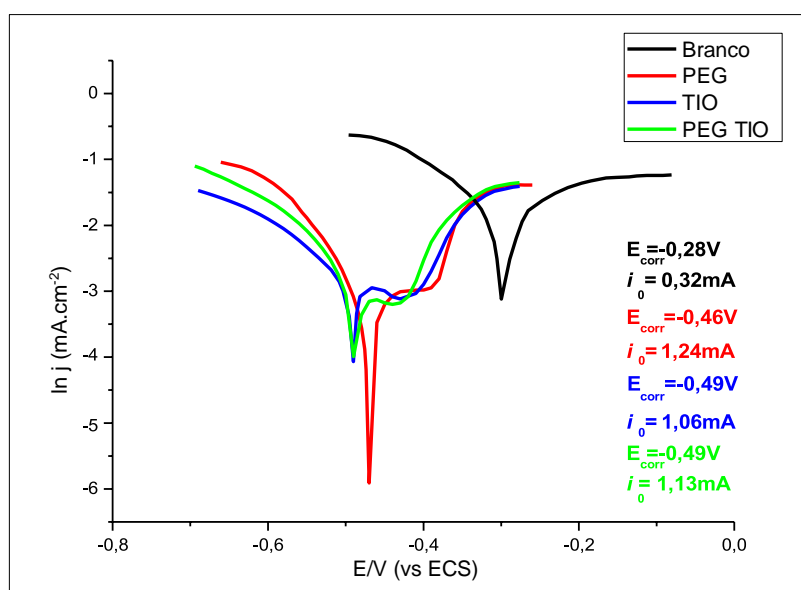
**Tabela 10** – Massa, em gramas, dos revestimentos

PEG	TIO	PEG TIO
1,11	1,97	1,64

Fonte: Autor

### 5.1.7 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

**Figura 38** – Curvas de polarização potenciodinâmicas



Fonte: Autor

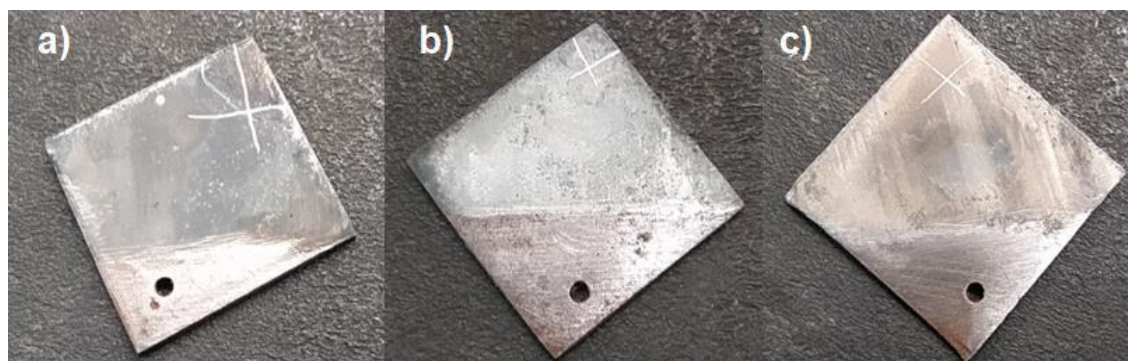
As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas no intervalo de potencial de corrosão, do valor de 0,0 até  $-0,8$  V. A **Figura 39** apresenta as curvas de polarização dos revestimentos e do eletrodo sem revestimento. Para o eletrodo sem revestimento o potencial de corrosão apresentou um sinal no valor ( $-0,28$  V), as curvas relacionadas aos revestimentos apresentaram um deslocamento para regiões mais negativas, característico de filmes catódicos que apresentam maior tendência do material sofrer corrosão, comportamento relatado por Bučko et al. (2013) e Fergachi

et al. (2018), causador de um não enobrecimento do revestimento obtido, relacionado a formação de camadas que atuam como uma proteção catódica compostas de sais de zinco e óxidos de manganês (CLOSE et al., 2016). O revestimento com maior teor de manganês na liga (1,37%), obtido com o banho eletrolítico em que só PEG foi utilizado, apresentou o  $E_{corr}$  menos negativo ( $-0,46$  V) em relação ao depósito obtido com a utilização de TIO ( $-0,49$  V) e em relação ao depósito em que os dois aditivos, TIO e PEG, foram utilizados em conjunto ( $-0,49$  V). O revestimento com o maior teor de Mn também apresentou o maior valor para a densidade de corrente de corrosão ( $1,24$  mA) e um maior intervalo de passivação, conferindo mais resistência frente ao processo corrosivo em relação ao eletrodo e aos outros revestimentos.

#### 5.1.8 Análise do Processo Corrosivo em Câmara Salina

Visando comprovar os resultados obtidos com as curvas de polarização potenciodinâmicas, em que os valores de potencial de corrosão para as peças com revestimentos foram deslocados para valores mais negativos, evidenciando uma proteção catódica. Com isso os eletrodos de trabalho foram expostos a uma atmosfera propícia ao acontecimento do processo corrosivo, entretanto esses revestimentos não foram realizados para o total recobrimento do eletrodo de trabalho, além de realizar ranhuras na parte com revestimento no eletrodo, para análise do comportamento do revestimento obtido, como mostra a **Figura 40**,

**Figura 40** – Eletrodos de trabalho com revestimento parcial e ranhuras sob a parte revestida.

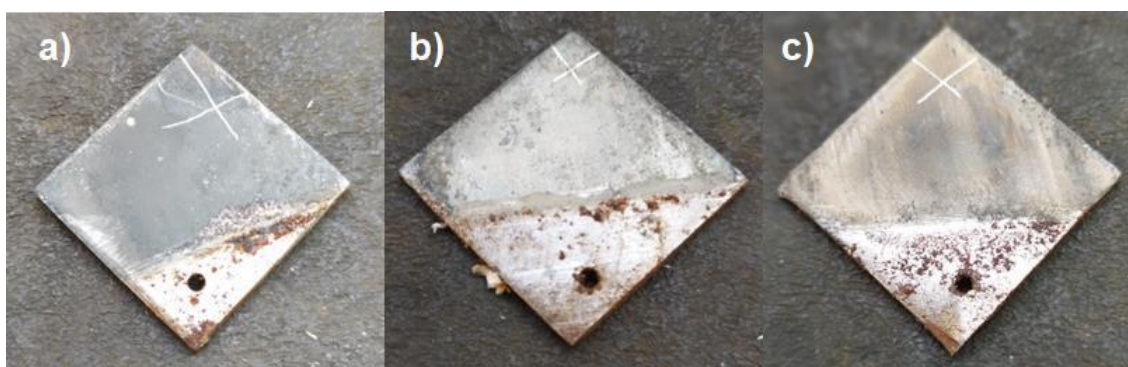


Fonte: Autor

Após um período de 48 horas de exposição a atmosfera propícia ao processo corrosivo foi possível constatar que o processo corrosivo aconteceu na parte dos eletrodos de trabalho em que não existe revestimento e que nas ranhuras no

revestimento não apresentaram evidências do processo de corrosão. Confirmando assim que os revestimentos obtidos realizam a proteção catódica, em que ocorre a corrosão do revestimento e não do substrato em que foi obtido o revestimento, como ilustrado na **Figura 41**.

**Figura 41** - Eletrodos de trabalho com revestimento parcial e ranhuras sob a parte revestida, após o período de exposição a atmosfera corrosiva

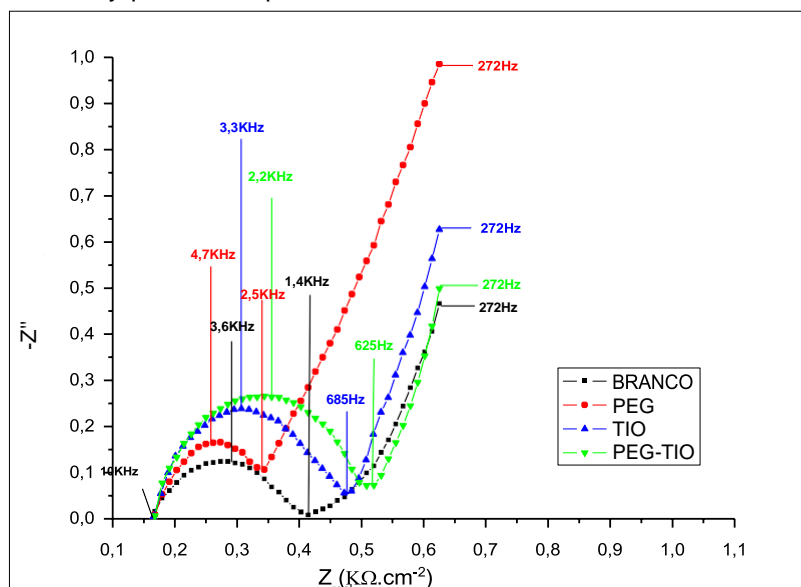


Fonte: Autor

### 5.1.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Neste trabalho a impedância eletroquímica foi utilizada na avaliação do comportamento frente à corrosão das ligas estudadas revestidos com revestimentos Zn-Mn obtidos. As medidas de impedância foram obtidas em solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> durante um tempo de aproximadamente uma hora e trinta minutos de imersão. Os valores de  $Z_i$  vs.  $Z_r$  foram obtidos num intervalo de frequência de 10 kHz a 0,005 Hz.

**Figura 42:** Diagramas de Nyquist dos depósitos obtidos utilizando os aditivos



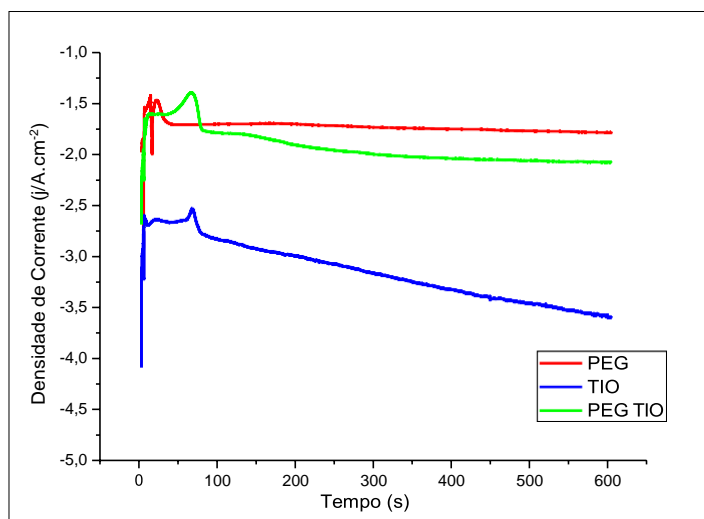
Fonte: Autor



A **Figura 42** mostra o diagrama de Nyquist para as medidas de impedância realizadas com a liga de aço estudada com os aditivos PEG e TIO. As regiões de alta frequência estão associadas com a resistência da solução eletrolítica, a região de frequências intermediárias com a transferência de carga na interface e em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos por transporte de massa por difusão, (BRUCE, 1995). Analisando-se a **Figura 42**, é possível ver que todos os aditivos utilizados na solução apresentaram comportamento bem semelhante, como mostrado na **Figura 39**, nas curvas de polarização potenciodinâmicas, mas, o revestimento do aço com a liga Zn–Mn obtido utilizando-se os aditivos PEG e TIO em conjunto na solução, foi o que apresentou maior valor de resistência frente ao processo corrosivo no meio salino, este fato pode estar relacionado à formação de um filme mais uniforme, homogêneo e compacto, como mostrado na **Figura 35**, pois, é possível observar que a morfologia de crescimento de grãos é cristalina na forma de cristais retangulares e com maior regularidade relacionado ao tamanho dos grãos e distribuição no revestimento.

#### 5.1.10 Eletrodeposição em Geometrias Variáveis

**Figura 43** – Cronoamperometria da solução lixiviada com HCl 1,0M utilizando aditivos no potencial de  $-1,6V$  sobre peças com geometria variável



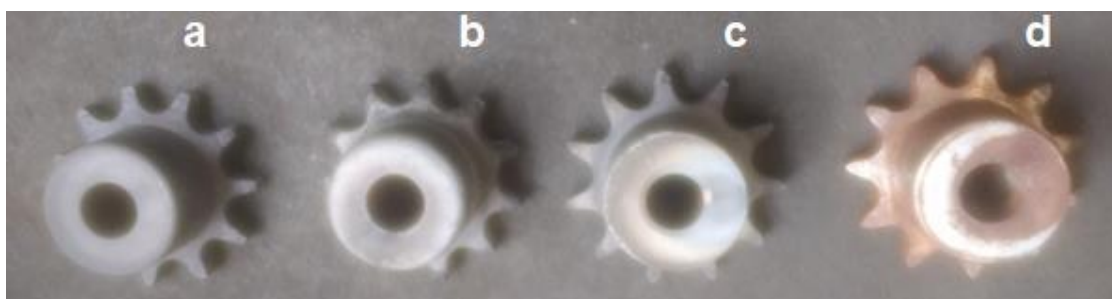
Fonte: Autor

**Figura 44** – Peças de geometria variável com os revestimentos obtidos a partir do banho eletrolítico com (a) PEG (b) TIO (c) PEG e TIO e (d) sem revestimento



Fonte: Autor

**Figura 45** – Peças de geometria variável com os revestimentos obtidos a partir do banho eletrolítico com (a) PEG (b) TIO (c) PEG e TIO e (d) sem revestimento, após período de exposição em atmosfera ambiente



Fonte: Autor

Para analisar o comportamento do revestimento em geometrias variáveis o processo de eletrodeposição foi realizado visando revestir engrenagens. A cronoamperometria da **Figura 43** apresenta que no processo de eletrodeposição utilizando apenas PEG como aditivo apresentou no valor de  $-1,7 \text{ A.cm}^{-2}$  uma estabilidade para a densidade de corrente. O revestimento obtido com o banho eletrolítico contendo TIO ocorreu durante os 75 segundos iniciais do processo num valor de densidade de corrente de  $-2,6 \text{ A.cm}^{-2}$ , apresentando um aumento uniforme do valor de densidade de corrente até o final do processo chegando a um valor de  $-3,5 \text{ A.cm}^{-2}$ . Quando os aditivos estão presentes em conjunto no banho eletrolítico o comportamento foi bastante parecido com o do revestimento obtido apenas com TIO, porém nos primeiros 75 segundos o valor de densidade de corrente é em torno de  $-2,1 \text{ A.cm}^{-2}$ , também apresentando um aumento uniforme do valor de densidade de corrente até o final do processo chegando à  $-2,7 \text{ A.cm}^{-2}$ . Analisando morfologicamente os revestimentos, o processo de nucleação está relacionado à variação do valor da densidade de corrente.

A **Figura 44** mostra a comparação das engrenagens com os revestimentos obtidos pelo processo de eletrodeposição, utilizando os diferentes banhos eletrolíticos, com a engrenagem original sem revestimento.

Após um período de aproximadamente 150 dias apenas a engrenagem sem nenhum revestimento apresentou o processo corrosivo evidenciado como mostra a **Figura 45**.

## CONCLUSÃO

A metodologia proposta alcançou resultados que mostram viáveis a eletrodeposição potencioestática de revestimentos para a proteção do aço frente ao processo corrosivo, com banhos eletrolíticos obtidos através da lixiviação ácida de componentes de pilhas alcalinas.

Os estudos de voltametria cíclica enunciaram a ocorrência de processos redox relacionados aos íons  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , mostrando que a lixiviação ácida conseguiu realizar a dissolução desses metais, que foram quantizados realizando espectroscopia de absorção atômica.

Inicialmente realizando as eletrodeposições potencioestáticas nos potenciais de  $-1,4V$ ,  $-1,6V$  e  $-1,75V$ , com as soluções lixiviadas nas concentrações de  $0,5M$  e  $1,0M$  de  $HCl$ , os revestimentos obtidos com a solução de menor concentração de ácido alcançou revestimentos com maior proporção de manganês na liga, porém com uma morfologia de grãos que não agrega enobrecimento ao material. Contrário do resultado obtido com os revestimentos utilizando a solução com maior concentração de ácido, que apresentou baixa proporção de manganês na liga, mas com uma grande uniformidade e homogeneidade dos grãos, resultando em um revestimento uniforme com maior adsorção.

Prosseguindo com intuito de aumentar a proporção de manganês na liga com uma morfologia que enobreça as características do revestimento, as novas eletrodeposições realizadas no potencial de  $-1,6V$ , que obteve melhores resultados nos estudos realizados anteriormente, apresentaram com a utilização de aditivos um enobrecimento da morfologia dos revestimentos. A utilização de PEG caracterizou o revestimento com a maior proporção de manganês na liga. Quando o revestimento TIO é utilizado reduz a quantidade de  $Mn$  na liga, porém melhorando a homogeneidade da morfologia dos grãos. Os aditivos quando utilizados em conjunto também apresentaram uma redução na proporção de  $Mn$  na liga, mas alcançando uma morfologia de crescimento de grãos geometricamente homogênea e a melhor proteção contra corrosão do metal estudado, evidenciada pela medida de espectroscopia de impedância eletroquímica.

As curvas de polarização potenciodinâmicas mostram um deslocamento no sentido catódico do potencial de corrosão e evidenciando regiões de passivação que sugere a formação de um composto com produto de solubilidade baixo, que não

confere melhor resistência frente ao processo corrosivo. O gráfico com as curvas de polarização potenciodinâmicas apresentou curvas semelhantes para os três revestimentos, movendo os valores de  $E_{\text{corr}}$  no sentido catódico para os três revestimentos. Proteção catódica essa que foi mensurada quando realizada a análise em câmara salina, em que mesmo as ranhuras feitas sob o revestimento não apresentaram sinais do processo corrosivo, enquanto no eletrodo sem revestimento foi evidenciado o processo corrosivo, mostrando que o revestimento sofre corrosão para realizar a proteção do substrato.

A análise da Figura 40 que ilustra o gráfico de impedância também mostrou que o revestimento com a liga Zn–Mn do metal estudado obtido e utilizando-se os aditivos PEG e TIO na solução, foi o que se mostrou mais resistente contra o processo corrosivo no meio salino.

O processo de eletrodeposição realizado em engrenagens confirma a viabilidade da aplicação do revestimento em peças com geometrias variáveis, assim ampliando a aplicabilidade desse revestimento anticorrosivo.

## **PERSPECTIVAS FUTURAS**

Com a viabilidade do projeto comprovada, as perspectivas do projeto se relacionam a otimização dos resultados alcançados. Buscando processos que aumentem a recuperação de metais das pilhas alcalinas, utilização de novos aditivos nos banhos eletrolíticos, melhor preparação do eletrodo de trabalho e utilização de outros processos de obtenção dos revestimentos.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Associação Brasileira De Normas Técnicas. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Brasil: ABNT, 2004. 77 p.
- AFONSO, Júlio Carlos; CÂMARA, Sílvio Carrielo; SILVA, Bruno Oliveira da. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zn-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**: Química para um mundo melhor, Rio de Janeiro, v. 34, n. 5, p.812–818, mar. 2011.
- ASHCROFT, S. J.. Thermochemistry of thiourea complexes of the type [M II (tu)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](M II = manganese, iron, cobalt, nickel, zinc, cadmium, and mercury). **Journal Of The Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, [s.l.], p.1020-1024, 1970. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/j19700001020>.
- AUINAT, Mahmud; EIN-ELI, Yair. Enhanced Inhibition of Zinc Corrosion in Alkaline Solutions Containing Carboxylic Acid Modified PEG. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 152, n. 6, p.1158-1164, 2005. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1900963>.
- BALLESTEROS, J.c. et al. Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 52, n. 11, p.3686–3696, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.042>.
- BANBUR–PAWLOWSKA, Sylwia et al. Analysis of electrodeposition parameters influence on cobalt deposit roughness. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 388, p.805–808, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.005>.
- BAPTISTA, José Antônio Avelar. **preparação e estudo eletroquímico de zn sobre aço cff e efeito de hidrogênio gerado in situ**. 2011. 137 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Departamento de Físico Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011. Cap. 2.
- BOCCHI, Nerilso; FERRACIN, Luiz Carlos; BIAGGIO, Sonia Regina. Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova**, São Carlos, v.1,n.11,p.39,nov.2000.Disponível.em:<<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>>. Acesso em:25 jun.2017.
- BOSHKOV, N.. Galvanic Zn–Mn alloys—electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 172, n. 2–3, p.217–226, jul. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00463-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00463-8).
- BOZZINI, Benedetto et al. Electrodeposition of Zn–Mn alloys in the presence of thiocarbamide. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 154, n. 2–3, p.294–303, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(02\)00010-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(02)00010-5).
- BOZZINI, Benedetto et al. Electrodeposition of Zn–Mn alloys in the presence of thiocarbamide. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 154, n. 2–3, p.294–303, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(02\)00010-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(02)00010-5).

BRASIL. [Constituição (1999)]. **Resolução nº 257, de 30 de junho de 1999.** Considerando os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado de pilhas e baterias usadas. Resolução Nº 257. Brasil, BR.

BRASIL. [Constituição (2008)]. **Resolução nº 401, de 4 de novembro de 2008.** Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. Resolução Nº 401. Brasil, BR.

BRASIL. [Constituição (2010)]. **Lei nº 12305, de 02 de agosto de 2010.** Esta Lei institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispendo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

BRENNER A. **Electrodeposition Alloys.** New York: Academic Press; 1963

BRITO, Paulo S.d. et al. Electrodeposition of Zn–Mn alloys from recycling Zn–MnO<sub>2</sub> batteries solutions. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 206, n. 13, p.3036–3047, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.036>.

BUČKO, M. et al. Electrodeposition of Zn–Mn alloys at high current densities from chloride electrolyte. **Journal Of Solid State Electrochemistry**, [s.l.], v. 17, n. 5, p.1409–1419, 30 jan. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-013-2004-8>.

BRUCE, P. G., **Solid State Electrochemistry**, Cambridge University Press, Cambridge, 1995

CAINES, Susan et al. Simplified electrochemical potential noise method to predict corrosion and corrosion rate. **Journal Of Loss Prevention In The Process Industries**, [s.l.], v. 47, p.72–84, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2017.02.023>.

CHAREF, S. Abid et al. Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. **Waste Management**, [s.l.], v. 68, p.518–526, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.048>

CHEN, Wei–sheng; LIAO, Chin–ting; LIN, Kuan–yan. Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 107, p.167–174, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.162>.

CLOSE, D. et al. Electrodeposition, microstructural characterization and anticorrosive properties of Zn–Mn alloy coatings from acidic chloride electrolyte containing 4–hydroxybenzaldehyde and ammonium thiocyanate. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 298, p.73–82, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.043>.



COSTA, Wanislay Alexandre da; BRAGA, Andrina Guimarães Silva; LIMA, Renato Abreu. **A importância da sensibilização para o descarte de pilhas e baterias portáteis em uma escola pública em porto velho-ro. In: jornada científica: ética e consumo sustentável**, 11., 2016, Porto Velho. Artigo. Rondônia: Cedsa, 2016. p. 43 – 54. Disponível em:

<[http://www.jornadacedsa.unir.br/uploads/43434343/arquivos/Ebook\\_XI\\_Jornada\\_CEDSA\\_691423668\\_1993466005.pdf](http://www.jornadacedsa.unir.br/uploads/43434343/arquivos/Ebook_XI_Jornada_CEDSA_691423668_1993466005.pdf)>. Acesso em: 16 abr. 2017.

DÍAZ-ARISTA, P. et al. Electrodeposition and characterization of Zn–Mn alloy coatings obtained from a chloride–based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 203, n. 9, p.1167–1175, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.015>.

DUNDÁLEK, Jan et al. Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 372, p.221–226, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.077>

EL-NADI, Y.a.; DAOUD, J.a.; ALY, H.f.. Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO<sub>2</sub>–Zn dry cell batteries. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 143, n. 1–2, p.328–334, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.027>.

FERELLA, Francesco; MICHELIS, Ida de; VEGLIÒ, Francesco. Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 183, n. 2, p.805–811, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.043>.

FERGACHI, Omar et al. Experimental and Theoretical Study of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1.0 M HCl Medium by 2-(4( hloro phenyl–1H– benzo[d]imidazol)–1–yl)phenyl)methanone. **Materials Research**, [s.l.], v. 21, n. 6, p.1–11, 6 dez. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-r2017-1038>.

FERREIRA, Alice De Cassia. (Minas Gerais). Instituto Centro de Capacitação e Apoio Ao Empreendedor. **Reutilização e reciclagem de resíduos especiais**. Belo Horizonte: Difusora, 2015. 27 p.

FRANÇOIS, Raoul; LAURENS, Stéphane; DEBY, Fabrice. Steel Corrosion in Reinforced Concrete. **Corrosion And Its Consequences For Reinforced Concrete Structures**, [s.l.], p.1–41, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-78548-234-2.50001-9>.

GALLEGOS, María V. et al. Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc–carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination. **Waste Management**, [s.l.], v. 33, n. 6, p.1483–1490, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.006>.

GANESAN, Prabhu; KUMARAGURU, Swaminatha P.; POPOV, Branko N.. Development of Zn–Ni–Cd coatings by pulse electrodeposition process. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 201, n. 6, p.3658–3669, dez. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.143>.

GANESAN, Selvarani; PRABHU, Ganesan; POPOV, Branko.n.. Electrodeposition and characterization of Zn- Mn coatings for corrosion protection. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 238, p.143–151, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.062>.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Brasil: Ltc, 2011. 360 p

GOMES, A.; PEREIRA, M.i. da Silva. Zn electrodeposition in the presence of surfactants. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 52, n. 3, p.863–871, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.025>.

JAFARI, Hojat; AKBARZADE, Kazem; DANAEI, Iman. Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1,0M HCl solution using benzothiazole derivatives. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], p.1–8, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.018>

KAZIMIERCZAK, Honorata et al. Characterisation of Zn–Mo alloy layers electrodeposited from aqueous citrate solution. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 578, p.82–89, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.205>.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, p. 702, 1983.<https://doi.org/10.1021/ed060p702>

LEBOZEC, N. et al. Atmospheric Corrosion of Zinc–Aluminum Alloyed Coated Steel in Depleted Carbon Dioxide Environments. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 165, n. 7, p.55–78, jan. 2018. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0721807jes>.

LI, y; XI, G. The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn–Mn batteries in HCl. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 127, n. 1–3, p.244–248, 9 dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.024>.

LIN, Yu–feng; SUN, I.–wen. Electrodeposition of zinc from a Lewis acidic zinc chloride–1–ethyl–3–methylimidazolium chloride molten salt. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 44, n. 16, p.2771–2777, abr. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(99\)00003-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(99)00003-1).

MABBOTT, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, p. 697, 1983.<https://doi.org/10.1021/ed060p697>

MARÍN–SÁNCHEZ, M. et al. Electrodeposition of Zn–Mn coatings on steel from 1–ethyl–3–methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 258, p.871–877, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.064>

MCCAFFERTY, e. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer, 2010

METROHM. **Modular Line potentiostats: Overview**: Autolab PGSTAT302N. 2018. Disponível em: <<https://www.metrohm.com/en/products-overview/electrochemistry/autolab-modular-line/PGSTAT302N>>. Acesso em: 27 mar. 2018.

MOHAMED, Adel M.a.; ABDULLAH, Aboubakr M.; YOUNAN, Nathalie A.. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 8, n. 6, p.749–765, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006>.

MOUANGA, M.; RICQ, L.; BERÇOT, P.. **Effects of thiourea and urea on zinc–cobalt electrodeposition under continuous current**. **Journal Of Applied Electrochemistry**, [s.l.], v. 38, n. 2, p.231-238, 23 out. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-007-9430-1>.

MOUANGA, M. et al. Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: Effects of coumarin as additive. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 51, n. 3, p.690–698, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.020>

MUSTER, Tim H; COLE, Ivan S. The protective nature of passivation films on zinc: surface charge. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 46, n. 9, p.2319–2335, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2004.01.002>.

NACE, 2016. International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology (IMPACT). NACE International, Houston, Tx

NAN, J et al. Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 133, n. 1–3, p.257–261, 20 maio 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.021>.

NUNES, Laerce de Paula; LOBO, Alfredo Carlos O.. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**. 5. ed. Brasil: Interciência, 2014. 456 p.

OLIVEIRA, Daianny Barcelos Peçanha; ARAUJO, Francisco Reginaldo Caetano de. **Descarte de Lixo Eletrônico pelos alunos do ensino médio do Instituto Federal Fluminense**, campos – centro, e da escola estadual Nilo Fernandes Pereira. 2014. 47 f. Monografia (Especialização) – Curso de Biologia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2014. Cap. 1

ORTIZ, Z.i. et al. Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 51, n. 11, p.2703–2715, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.002>

PANNONI, Fábio Domingos; (Brasil). Gerdau. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. 6. ed. Rio de Janeiro, 2015. 100 p.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 2 v. v.1, cap. 6. 280 p

PLETCHER D. and WALSH. F. C. **Industrial Electrochemistry**, 2nd ed., Chapman & Hall, London (1990)

RATH, C; SAHU, K.k; ANAND, S; DATE, S.k; MISHRA, N.c; DAS, R.p. Preparation and characterization of nanosize Mn–Zn ferrite. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 202, n. 1, p.77-84, jun. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00217-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00217-6).

REIDLER, N.M.V.L.; GÜNTHER, W.M.R. **Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas**. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. México, 2002.

RODRIGUES, Fernanda; SANTANA, Gabriela; ALDIB, Rochin. **Os Riscos Para A Saúde Humana Oriundo Do Descarte Inadequado De Pilhas, Baterias E Lâmpadas**. CENTRO UNIVERSITÁRIO SÃO CAMILO, 4., 2015, São Paulo. Centro Universitário São Camilo. São Paulo: Centro Universitário São Carlos, 2015. p. 1 – 3. Disponível em: <[http://www.saocamilo-sp.br/novo/eventos-noticias/simposio/15/SCF021\\_15.pdf](http://www.saocamilo-sp.br/novo/eventos-noticias/simposio/15/SCF021_15.pdf)>. Acesso em: 12 maio 2017.

ROSOLEN, Maurício J.; NERI, Cláudio R.; MATSUBARA, Elaine Y.. PILHAS ALCALINAS: UM DISPOSITIVO ÚTIL PARA O ENSINO DE QUÍMICA. **Química Nova**, Ribeirão Preto, v. 30, n. 4, p.1020–1025, mar. 2007.

ROVENTI, G.; BELLEZZE, T.; FRATESI, R.. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn–Co alloy electrodeposition. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 51, n. 13, p.2691–2697, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.002>.

SADEGHI, S. Maryam et al. Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. **Waste Management**, [s.l.], v. 60, p.696–705, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.002>

SAHA, R.k.; KHAN, T.i.. Effect of applied current on the electrodeposited Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 205, n. 3, p.890–895, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.035>.

SANTOS, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo fabiano Raymundo dos. **Estudo comparativo da resistência à corrosão de eletrodeposições de Zn obtidas em banho de cloreto com aditivos em banho de sulfato/cloreto com aditivos**. 2016. 158 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2016.

SAYILGAN, E. et al. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 97, n. 3–4, p.158–166, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.008>.

SILVA, Paulo S. da et al. Electrodeposition of Alloys Coatings from Electrolytic Baths Prepared by Recovery of Exhausted Batteries for Corrosion Protection. **Modern Surface Engineering Treatments**, [s.l.], p.209–230, 22 maio 2013. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/56438>.

SILVA, Paulo Sérgio da. **Eletrodeposição de Ligas Zn–Mn provenientes de pilhas Zn–MnO<sub>2</sub> exauridas**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química de Materiais, Dequim, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

SOUZA, Cleusa Cristina Bueno Martha de; OLIVEIRA, Denise Corrêa de; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 103, n. 1, p.120–126, dez. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(01\)00850-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(01)00850-3).

SUN, Yan et al. Studies of the reduction mechanism of selenium dioxide and its impact on the microstructure of manganese electrodeposit. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 56, n.24, p.8305–8310, out.2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.111>.

SYLLA, D et al. Electrodeposition of Zn–Mn alloys on steel from acidic Zn–Mn chloride solutions. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 424, n. 2, p.171–178, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)01048-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090(02)01048-9)

SYLLA, D. et al. Electrodeposition of Zn–Mn alloys on steel using an alkaline pyrophosphate–based electrolytic bath. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 200, n. 7, p.2137–2145, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.020>.

THIERRY, D.; PERSSON, D.; BOZEC, N. Le. Atmospheric Corrosion of Zinc and Zinc Alloyed Coated Steel. **Reference Module In Chemistry, Molecular Sciences And Chemical Engineering**, [s.l.], p.1–24, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.13431-6>.

WANG, R. Y.; KIRK, D. W.; ZHANG, G. X.. Effects of Deposition Conditions on the Morphology of Zinc Deposits from Alkaline Zincate Solutions. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 153, n. 5, p.357–364, 2006. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2186037>.

WILCOX, G.d.; GABE, D.r.. Electrodeposited zinc alloy coatings. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 35, n. 5–8, p.1251–1258, jan. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938x\(93\)90345-h](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938x(93)90345-h).

WOLFF, Eliane. **Reciclagem, tratamento r disposição seguras das pilhas Zn–carbono e alcalina manganês**. 2001. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2001.

XINVEST Consulting Group, 2014. **Global Alkaline Market Analysis**. Disponível <<http://www.xinvest.us/2014/11/global-alkaline-battery-market-analysis>> Acesso em: 27 mar. 2018.

YANG, Li; XI, Guoxi; LIU, Jinjin. MnZn ferrite synthesized by sol–gel auto–combustion and microwave digestion routes using spent alkaline batteries. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, n. 3, p.3555–3560, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.019>.

ZANON, Matteo et al. Sintering atmospheres effects on newly developed low–alloy manganese steel powders for structural applications. **Metal Powder Report**, [s.l.], v.71, n.4, p.252–257, jul.2016. ElsevierBV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mprp.2016.06.006>.