



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA
DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

ELETORRECUPERAÇÃO DE ZINCO UMA REVISÃO DAS VARIÁVEIS INFLUENTES

Série Tecnologia Mineral	N.º 6	Seção Metalurgia Extrativa	n.º 1	Brasília	1979
-----------------------------	-------	----------------------------	-------	----------	------

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA

Cesar Cals — Ministro de Estado

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

Yvan Barretto de Carvalho — Diretor Geral

DIVISÃO DE FOMENTO DA PRODUÇÃO MINERAL

Manoel da Redenção e Silva — Diretor

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Roberto C. Villas Bôas — Superintendente

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL — CETEM
CONVÊNIO DNPM — CPRM

Metalurgia Extrativa
n.º 1

ELETORRECUPERAÇÃO DE ZINCO
— UMA REVISÃO DAS VARIÁVEIS INFLUENTES —

Brasília
1979

Publicação do Departamento Nacional da Produção Mineral
Setor de Autarquias Norte
Quadra 01 — Bloco B — Telex 0611116
70.000 — Brasília (DF) — Brasil

Copyright 1979
Reservados todos os direitos
Permitida a reprodução, desde que mencionada a fonte

Depósito Legal
Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro
Instituto Nacional do Livro

V712e Villas Bôas, Roberto Cerrini

Eletrorrecuperação do zinco: uma revisão das variáveis influentes. Brasília, DNPM, 1979.

p. il. cm (DNPM. Tecnologia Mineral, 6. Seção Metalurgia Extrativa, 1)

1. Zinco — Eletrorrecuperação. 2. Zinco — Variáveis Influentes. 3. Metalurgia Extrativa — Zinco.
I. Título. II. Série.

CDD 669.5
CDU 669.531.8

ELETORRECUPERAÇÃO DE ZINCO UMA REVISÃO DAS VARIÁVEIS INFLUENTES

Autor: Roberto C. Villas Bóas*

* Eng. de Minas, M.Sc. e D.Sc Eng. Metalúrgica e de Materiais, Superintendente do CETEM

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL — CETEM
1979

SUMÁRIO

	Páginas
1. INTRODUÇÃO	8
2. FATORES INFLUENTES NO RENDIMENTO CATÓDICO DE CORRENTE, CONSUMO DE POTÊNCIA E MORFOLOGIA DO DEPÓSITO	9
2.1 O SUBSTRATO METÁLICO CATÓDICO	9
2.2 A DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE NO CÁTODO	10
2.3 CONCENTRAÇÃO DE ZINCO	11
2.4 A TENSÃO MECÂNICA INTERNA DOS ELETRODEPÓSITOS	13
2.5 A ACIDEZ DO ELETRÓLITO	13
2.6 TEMPERATURA	15
2.7 TEMPO DE ELETRÓLISE	18
2.8 A DENSIDADE DE CORRENTE	19
2.9 O FATOR ÔHMICO DO ELETRÓLITO	22
2.10 ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS	22
2.11 O REGIME DE FLUXO DO ELETRÓLITO	22
2.12 O EFEITO DE ADITIVOS E IMPUREZAS	24
2.13 OS PROCESSOS DO ÂnODO	31
3. BIBLIOGRAFIA	38

1. INTRODUÇÃO

Com um consumo mundial ao redor de 6.000.000 de toneladas anuais, o zinco é o quarto metal utilizado na indústria.

Os processos correntes empregados na sua produção, bem como suas participações relativas e tendências, a curto prazo, estão relacionados na Tabela I.

PROCESSO	Participação Relativa (%)		TENDÊNCIA	
	1965	1975		
Retorta	Horizontal	26,0	3,0	a zero, em 1980.
	Vertical	11,0	8,0	cerca de 5%, em 1980.
Eletrotérmico		8,0	7,0	a perder competitividade dado utilizar coque e energia elétrica.
"Imperial Smelting"		6,0	12,0	pequeno decréscimo, até 1980.
Eletrolítico		49,0	70,0	crescendo a 80%, em 1980.

TABELA I — Participação relativa e tendência dos Processos empregados no fabrico de zinco primário^{1,2}.

Dos dados anteriores, vê-se haver acentuada preferência na implantação do processo eletrolítico e, segundo a UNIDO², as razões, particularmente nos países em desenvolvimento, seriam:

- o processo eletrolítico pode produzir, diretamente, zinco de alta pureza (99, 95 a 99,99%);
- por ser adequado a pequenas produções, possibilitando expandir a usina, gradualmente, quando desejável;
- por permitir uma maior recuperação do zinco contido, bem como subprodutos, a um mesmo custo de operação;
- por ser o processo mais flexível e de mais fácil operação nos países em desenvolvimento, onde há limitação de pessoal tecnicamente qualificado;
- dado que as obras civis e grande parte do equipamento requerido para uma usina eletrolítica, podem ser, em geral, supridos localmente.

Em linhas gerais, o processo consiste na produção de um composto solúvel em ácido sulfúrico, na forma de sulfato, o qual é purificado e enviado à eletrorrecuperação.

A literatura técnica é rica, em relação a trabalhos envolvendo aspectos industriais da hidrometalurgia do zinco³⁻¹⁹.

A importância econômica de uma sistematização e melhor conhecimento dos aspectos eletródicos da obtenção do zinco pode ser apreendida a partir da afirmação de FUKU-BAYASHI²⁰, de que um decréscimo de apenas 3% na eficiência catódica de corrente representa uma perda de US\$ 2.500 por dia, ao custo do kwh de 1972, para usinas produtoras médias. Ora, levando-se em conta, ainda, os aspectos sócio-econômicos da crise energética mundial, verifica-se que a falta de embasamento eletródico adequado à produção metálica está causando, não apenas uma perda de faturamento empresarial, mas também um desperdício energético, hoje e cada vez mais, insustentável.

O objetivo do presente trabalho é, realizando uma revisão geral dos parâmetros influentes na eletrorrecuperação do zinco, contribuir para um direcionamento e conscientização dos problemas pendentes e eventuais soluções aventadas.

2. FATORES INFLUENTES NO RENDIMENTO CATÓDICO DE CORRENTE, CONSUMO DE POTÊNCIA E MORFOLOGIA DO DEPÓSITO

Dos muitos fatores afetantes na eficiência de corrente, consumo de potência e morfologia do depósito, os seguintes (numerados de 2.1 a 2.13) podem ser identificados como de importância:

2.1. O SUBSTRATO METÁLICO CATÓDICO

WARE²¹ discutiu o uso de lâminas de partida ("starting sheets") de zinco, onde foi verificado que o ataque do eletrólito era limitado às áreas do cátodo localizadas imediatamente acima da superfície do eletrólito, bem como a cantos apresentando reentrâncias. Uma comparação, entre os desempenhos das chapas de zinco e alumínio, em termos de tempo de residência e eficiência catódica de corrente, é apresentada. Verificou-se que a chapa de titânio não é adequada, devido à alta acidez da solução, ao passo que o zircônio foi considerado com desempenho melhor do que o alumínio.

ZOSIMOVICH e KONONCHUK²² estudaram a eletrólise de zinco em cátodos de alumínio, para vários tratamentos da superfície de deposição, numa tentativa de explicar a forte adesão do zinco às chapas de partida obtidas sob certas condições. A adesão do zinco ao alumínio foi atribuída aos estágios iniciais de eletrólise, bem como dependente do estado superficial da folha de alumínio e da maneira pela qual os centros de cristalização são constituídos e, sobre os quais, o crescimento da primeira camada de zinco, no alumínio, toma forma.

BERTORELLE²³, com a ajuda de oscilogramas, estudou o efeito de concentrações variadas de flúor no eletrólito sobre o potencial catódico, usando substratos de alumínio, "virgem" e anodizado.

ZHURIN et al.²⁴, usando lâminas de partida de alumínio e titânio, obtiveram dados sobre a densidade crítica de corrente, adesão do depósito, sobretensão do hidrogênio e eficiências de corrente. Estabeleceram que a sobretensão do hidrogênio é menor, enquanto a densidade crítica de corrente* é consideravelmente maior no titânio do que no alumínio; a eficiência de corrente é mais baixa nos cátodos de titânio. De fato, apenas quando as densidades de corrente são maiores do que 700 A/m², altas eficiências de corrente são obtidas com titânio. A adesão do zinco no titânio é várias vezes mais fraca do que no alumínio.

Contribuições adicionais ao tópico das adesões são dadas por BARCHENKO, et al.²⁵ num interessante trabalho sobre a aderência de camadas eletrodepositadas em substratos eletronegativos (Al, Ti, Fe, etc...), onde o efeito primordial da preparação de superfície foi examinado.

AKHAMETOV e VOZDVIZHENSKY²⁶ compararam o comportamento de faces de monocristais de zinco, de diversas orientações, sob idênticas condições experimentais, mostrando que o potencial do eletrodo dependerá das suas direções cristalográficas. O valor mais negativo do potencial de eletrodos policristalinos de zinco, comparados àquele de um monocristal de base prismática, foi explicado como sendo devido à combinação de uma grande variedade de grãos metálicos, possuindo orientações variegadas e contribuintes ao potencial total.

OLSZEWSKI²⁷ relatou uma interessante aplicação da Mecânica Quântica, na predição de possíveis efeitos de hidrogênio dissolvido no metal, sobre a coesão deste. Supondo a dissociação dos átomos de hidrogênio, em elétrons e prótons, e tratando-os como espécies de soluto, em separado, no interior da célula cristalina, o metal passa a ser considerado uma liga entre os prótons livres e o metal puro, podendo-se, assim, calcular as energias dos elétrons e a coesão da liga, sendo desprezados os elétrons provenientes do hidrogênio. Mostrou, assim, que, depen-

* Ou seja, a densidade de corrente mínima na qual a deposição de zinco no cátodo se inicia.

dendo do metal, apenas uma quantidade mínima de células carregadas com prótons será necessária para eliminar a coesão metálica. Neste ponto do argumento, OLSZEWSKI introduziu o efeito dos elétrons do hidrogênio, até então negligenciados, recalculando as energias derivadas; não houve alterações nestas energias e na coesão da liga.

O importante é o fato de OLSZEWSKI ter demonstrado, por meio de várias hipóteses simplificadoras, que prótons livres, introduzidos num metal leve, podem remover a coesão deste, quando apenas uns poucos por cento das células metálicas são penetradas por aqueles.

KADANAER²⁸ descreveu a influência de microrrelevos superficiais sobre a distribuição de corrente no eletrodo. Supondo desprezível a polarização por concentração, e usando de uma aproximação linear para as polarizações ôhmica e química, conclui que, de fato, os microrrelevos superficiais exercem significativa influência sobre a distribuição de corrente, em particular a altas polarizações do eletrodo e em eletrólitos de alta condutividade iônica.

FINCH²⁹, HOTHERSALL³⁰, KEEN e FARR³¹, GORBUNOVA et al.³² e vários outros^{22, 33, 34} relataram a morfologia dos depósitos de zinco, obtidos a partir de soluções ácidas de seu sulfato. BOCKRIS et al.⁷⁶ descreveram a morfologia da eletrodeposição de zinco, obtida de soluções alcalinas.

NIKIFIROV³⁵ obteve curvas, totais e parciais, de polarização, mostrando as variações na atividade catódica de superfície, durante a co-descarga de íons hidrogênio e zinco, na presença de cobalto, níquel e cobre, como impurezas, em soluções clorídricas; referência é feita ao fato da sobretensão da liga (zinco e impureza) de uma solução sólida poder ser mais baixa do que aquela de uma solução mecânica simples.

DUS³⁶ cita ROTINYAN, et al., obtendo polarizações catódicas do zinco, em soluções de ácido sulfúrico, acompanhadas de histerese. Quando as medidas de polarização são iniciadas a partir do potencial de corrosão, há o surgimento de um pequeno segmento linear, apresentando inclinação acima de 200 mV por década de densidade de corrente. Por outro lado, para medidas que se iniciem a uma dada polarização do eletrodo e decrescem no sentido do potencial de corrosão, a inclinação deste segmento se reduz a 120 mV por década de densidade de corrente. DUS determinou o efeito da polarização catódica e concentração de íon cloro sobre a cinética do "loop" de histerese; não conseguiu, entretanto, obter histerese em eletrodo que, no momento de imersão na solução, haja sido submetido a altas polarizações catódicas. Seus estudos restringiram-se a soluções clorídricas.

No caso de eletrodos previamente expostos ao ar, por prolongado período de tempo, a histerese não foi observada e apenas a curva de maior inclinação foi obtida, qualquer que fosse o sentido da corrente. Estes efeitos foram, tentativamente, explicados pela formação de uma camada de óxido de zinco recobrando a superfície do cátodo (no caso de eletrodos expostos ao ar) e adsorção de haletos no eletrodo (no caso de eletrodos catodicamente polarizados).

KIRYAKOV³⁷ estudou a eletrodeposição de zinco sobre vários substratos metálicos (cobalto, cobre, ferro, antimônio e chumbo), que pode servir de guia na interpretação dos efeitos destas impurezas, quando co-depositadas com o zinco. Altas eficiências de corrente, para o zinco, foram observadas em cátodos de cobre, cobalto e ferro, enquanto que antimônio mostrou uma baixa eficiência. Afirmou ser o grau de abaixamento da eficiência de corrente para o zinco, pelas impurezas metálicas eletropositivas, determinado não apenas pela sobretensão hidrogênio-niônica nestes metais mas também pelos impedimentos oferecidos à eletrocristalização do zinco, sobre a superfície da impureza metálica.

Outros trabalhos apresentando algum interesse na eletrodeposição do zinco, tratando de aspectos vários da deposição/ dissolução de ligas, são disponíveis na literatura³⁸⁻⁴⁴.

2.2 A DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE NO CÁTODO

Este fator determina o grau de homogeneidade do eletrodo. A superfície de um cátodo sólido exibe dois tipos de heterogeneidade:

a) disformidades resultantes da mudança do potencial padrão reversível de uma microrregião da superfície, devido a existência de vários planos cristalográficos, contornos de grão, deslocações, regiões passivadas, etc...

b) cinética relativa de crescimento

BARABOSHKIN⁴⁵ relatou o problema em termos do efeito de heterogeneidades energéticas da superfície do eletrodo, sobre a microdistribuição de corrente, com a densidade local de corrente sendo expressa em função da distribuição dos potenciais padrão e perfil de superfície. Embora estudado para o caso de eletrólitos de sais fundidos, os conceitos gerais desenvolvidos sobre o efeito da sobretensão de ativação e para depósitos com eletrocondutividade finita, são, igualmente, aplicáveis a soluções aquosas.

VAGRAMYAN e SOLOVEVA⁴⁶ analisaram em profundidade o efeito da distribuição de corrente sobre o eletrodepósito, fornecendo métodos de cálculos e inferências para várias configurações geométricas das células de deposição e eletrólitos. Como tal assunto foi abordado extensivamente em outra parte deste trabalho, ao tratar de distribuição de macrocorrentes, não mais será continuado.

2.3 CONCENTRAÇÃO DE ZINCO

NIKIFOROV, et al.⁴⁷ relataram os efeitos das variações da composição do eletrólito em células de eletrorrecuperação de zinco. Uma determinação da distribuição das concentrações de zinco e ácido sulfúrico foi estabelecida, tendo por finalidade a seleção da melhor vazão de eletrólito e otimização do balanço de massa, em células industriais; gradientes de temperatura foram medidos e a conclusão chegada foi a de que, na prática, é possível tratar a célula de eletrorrecuperação como um reator de fluxo contínuo, em regime ideal de mistura. Assim, equações de balanço de massa para qualquer componente da solução, participante do processo de eletrodo, puderam ser determinadas.

YUNUS, et al.⁴⁸ examinaram o efeito dos íons zinco na deposição catódica de cobalto. Embora este trabalho possa, igualmente, ser discutido na seção devotada aos efeitos de impurezas em solução, far-se-á tal análise nesta, por julgá-la mais apropriada neste local.

Comparando-se o potencial padrão do eletrodo zinco (-0,762 V versus ENH) e aquele de cobalto (-0,270 V versus ENH), há indicação de que a co-deposição destes metais não se verificará em soluções contendo traços de zinco. Para várias proporções de íons zinco e íons cobalto em solução, as curvas de polarização catódicas foram obtidas, mostrando ser a densidade limite de corrente decrescente com o aumento da razão zinco/cobalto; a Fig. 1 ilustra o relacionamento entre composição da solução, porcentagem de zinco no depósito e potencial do cátodo, a 5 A/dm².

O pH da solução estava na faixa entre 5,2 (1M ZnSO₄) e 3,5 (1M CoSO₄). Até 6% M ZnSO₄ em solução, a proporção do zinco no depósito era a mesma da solução, confirmando, assim, as equações de KHEIFETS e ROTINYAN⁴⁹⁻⁵⁵, no que se refere à impureza ser depositada à corrente-limite. Acima de 6%, zinco se deposita por migração e para 20% M ZnSO₄, mais de 90% de zinco forma o depósito. Necessário será mencionar, entretanto, que a composição do eletrólito, no decorrer do processo eletródico não foi mantida constante.

A influência da composição inicial da solução sobre a eficiência de corrente é mostrada pela Fig. 2.

Não foi observada a constituição da liga zinco-cobalto, embora investigação microscópica e estrutural dos depósitos haja sido realizada, revelando áreas distintas de cobalto e zinco⁴⁸. Estes resultados concordam com aqueles de ZNAMENSKII et al⁵⁶, na afirmação de que cobalto é irregularmente distribuído pelo depósito de zinco,

YUNUS et al.⁴⁸, verificaram iniciar-se a nucleação do cobalto, preferencialmente, ao redor dos limites de contato das bolhas de hidrogênio aderentes à superfície catódica (estudos

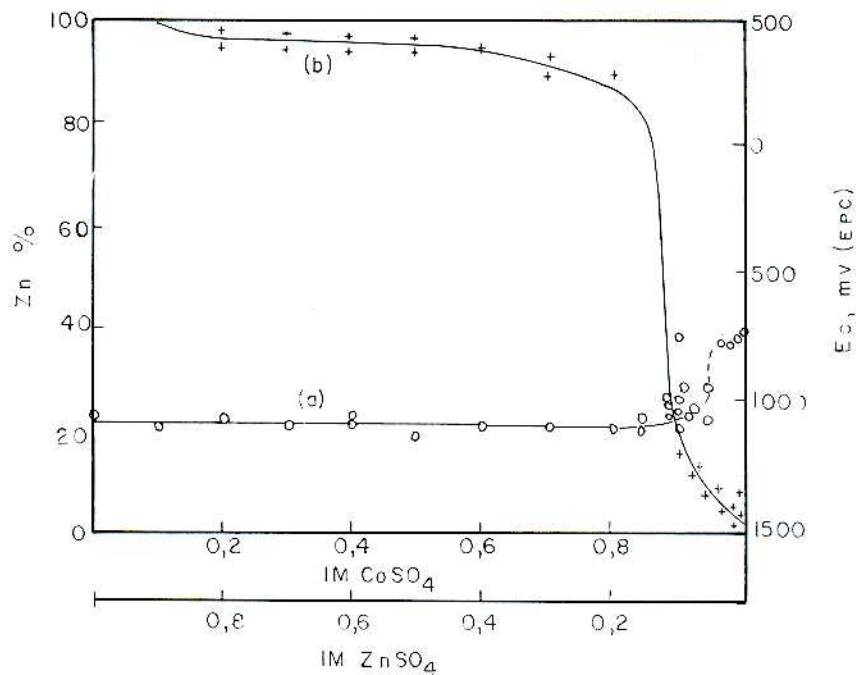


Fig. 1 a) Influência da composição da solução sobre a polarização catódica medida a 5 A/dm², a 55°C, cátodo de aço inoxidável.
 b) Influência da composição da solução no conteúdo de zinco de depósitos obtidos a 5 A/dm², 55°C, cátodos de aço inoxidável, após 8h de eletrólise. Apud YUNUS et al.⁴⁸.

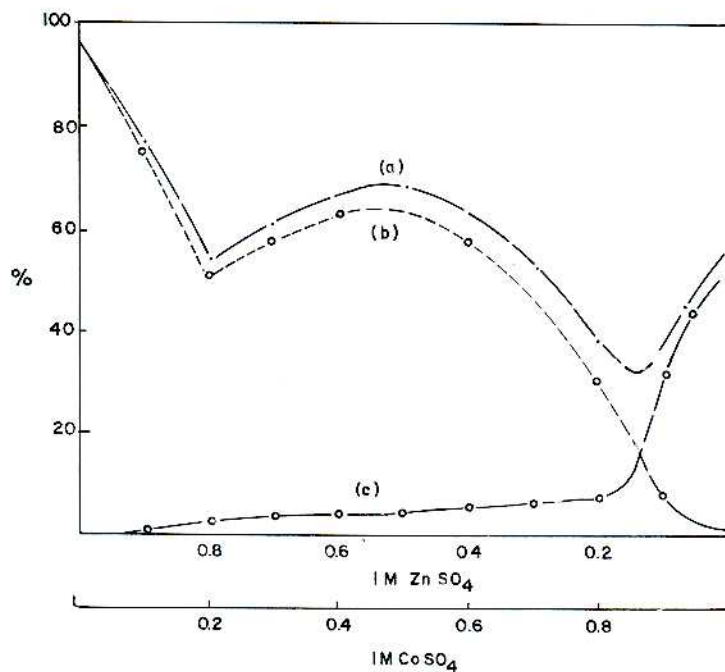


Fig. 2 Influência da composição da solução sobre a eficiência de corrente (8h de eletrólise a 5 A/dm² e 55°C)
 a) deposição de cobalto
 b) deposição de zinco
 c) eficiência total de corrente para a deposição dos dois metais. Apud YUNUS⁴⁸.

conduzidos em eletrodos horizontais, à baixa densidade de corrente, 0,2 A/dm²). Aumentando a densidade de corrente para 5A/dm² e utilizando-se de cátodos verticais, a taxa de nucleação do cobalto era acelerada, assim como a frequência de escape das bolhas de hidrogênio, decrescendo o efeito destas na nucleação. Altas proporções de íons zinco inibiram a deposição do cobalto, e devido à alcalinização da interfase, favoreceram a precipitação de hidróxido de zinco coloidal. Tal aspecto será discutido, com maiores detalhes, adiante, por não ser mecanismo indisputável na literatura⁵⁷.

KURACHI e FUJIWARA⁵⁸ estudaram o efeito da composição do banho, sobre a estrutura cristalina, eficiência de corrente e composição da liga de um sistema níquel-zinco. Seus resultados mostram um aumento na eficiência catódica de corrente (ECC), segundo o conteúdo de níquel no eletrólito era aumentado, de 0 a 10 g/l, para uma concentração constante de íons zinco de 40 g/l; a máxima ECC correspondia à estrutura de fases compostas de cristais cúbicos complexos e hexagonal compacto. Para pequenas adições de níquel, a característica hexagonal compacta para zinco estará sempre presente, havendo, entretanto, alteração na cor da superfície; de esbranquiçada (zinco puro) para cinza-escura, esfumada.

WATANABE e FUKUSHIMA⁵⁹ estudaram a deposição catódica de chumbo, contido no eletrólito de zinco, e observaram serem os íons chumbo, preferencialmente, descarregados no cátodo à corrente-limite. A influência da concentração de íons zinco sobre a eletro-co-redução dos íons chumbo era maiormente relacionada à viscosidade do eletrólito. Afirmaram que para eletrólitos de baixa viscosidade (ligando a viscosidade à acidez da solução, ou seja, 100 g H₂SO₄, por litro, e 200 g H₂SO₄, por litro, correspondendo, respectivamente, a soluções de baixa e alta viscosidade), a influência dos íons zinco era pequena enquanto que para eletrólitos de alta viscosidade, um acréscimo na concentração de íons zinco de 30 para 120 g/l, acarretava a diminuição, pela metade, do conteúdo de chumbo no depósito, aumentando ECC*. Nenhum efeito de significado pode ter atribuído à influência dos íons zinco na solubilidade dos íons de chumbo, embora tal solubilidade fosse decrescida com um acréscimo na acidez e aumentada com um acréscimo na temperatura do eletrólito⁶⁰.

Os efeitos da concentração de íons zinco sobre vários aspectos da eletrodeposição e dissolução foram objeto de análise em outras publicações, igualmente 61, 62, 63, 64.

2.4 A TENSÃO MECÂNICA INTERNA DOS ELETRODEPÓSITOS

Obviamente este assunto apresenta interesse maior em eletrodeposição de camadas (galvanoplastia) do que em eletrorredução. Entretanto, é interessante considerar alguns aspectos de importância em eletrorredução, ou seja, a variabilidade da adesão e porosidade do depósito, bem como a produção de sítios ativos na superfície ("degraus" e "esquinas" cristalográficas)

YUNUS, et al.⁴⁸ determinaram que cobalto promove tensão interna em eletrodepósitos de zinco, com possível formação de rachaduras, as quais propiciam novos locais de crescimento de cristais de cobalto.

KURACHI e FUJIWARA⁵⁹ observaram que as mudanças de fases dos sistemas níquel-zinco eram acompanhadas por variações marcantes da tensão interna e aparência superficial do depósito. Na região de cristais hexagonais compactos, o sentido da tensão interna era de compressão e sua magnitude crescia com o crescer de conteúdo de níquel do depósito.

Os aspectos gerais de engenharia, associados aos efeitos da tensão interna foram abordados por WALKER⁶⁵.

2.5 A ACIDEZ DO ELETRÓLITO

VILLAS BÔAS e SIMÕES COELHO⁶³, variando a acidez de eletrólitos, contendo concentrações variáveis de cobalto, como impureza, e a dois níveis de densidade de corrente

* Tal fato poderá ser devido ou a alterações das características de difusão-convectiva, ou a ligações galvânicas locais; no que se refere ao último argumento, ver referência⁶⁰.

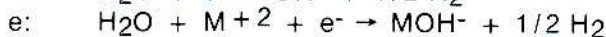
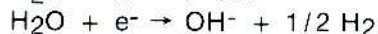
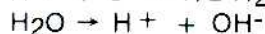
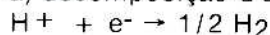
(323 A/m² e 1615 A/m²), verificaram que um acréscimo na acidez, de 50 g/l a 100 g/l de H₂SO₄, provocava um decréscimo na ECC. Por meio de um experimento estatisticamente planejado, mostram a interligação entre os efeitos da acidez, concentração de cobalto e densidade de corrente, numa dada concentração de zinco; por exemplo, o decréscimo na ECC obtido ao nível alto de acidez (100 g/l) era dependente da composição de cobalto na solução: quanto mais baixo este último, tanto menor o decréscimo na ECC. Além do mais, a altas densidades de corrente (1615 A/m²), alta concentração de cobalto (5 ppm) e alta acidez, não foi observada qualquer diminuição na ECC, em relação àquela obtida para o eletrólito puro, assim mostrando o sinergismo existente entre os efeitos de cobalto e densidade de corrente. Tais resultados foram obtidos numa célula que continha ânodos de chumbo não pré-condicionados; em células usando ânodos pré-condicionados, ou seja, ânodos que haviam sido usados previamente em soluções contendo cobalto (mostrando uma camada aparente de óxido de cobalto na superfície do eletrodo), e reusados, não foi observado qualquer efeito desta impureza na ECC. Isto apresenta um fato interessante, o qual já havia sido o objeto de estudo⁶⁶, de que o cobalto em solução age como inibidor de seus próprios efeitos catódicos!

TITOVA e VAGRAMYAN⁵⁷ relataram o efeito inibidor do aumento da atividade do ion hidrogênio sobre a cinética de redução dos ions zinco. Um acréscimo no pH reduziu a polarização do eletrodo de zinco; aumentando-se a temperatura, o efeito retardador do hidrogênio na descarga do íon zinco é removido. A sobretensão do cátodo de zinco revelou-se linearmente dependente do pH, ou seja, aumentando com um decréscimo no pH. Observaram, também, não haver mudança na sobretensão com uma variação do pH, para cátodos constituídos de amálgama zinco-mercúrio, concluindo, em vista disso, não ocorrer alteração no estado de solvatação dos íons no eletrólito, em consequência de mudanças no campo elétrico da interfase. Dessa forma, o mecanismo de MATULIS et al.⁶⁷, ou seja da alcalinização da interfase, devida à evolução do gás hidrogênio, foi relegado, em favor daquele proposto por SCHWABE⁶⁸, ou seja, ions hidrogênio adsorvidos na superfície catódica, sendo os responsáveis pelo efeito inibidor sobre a eletrorredução do zinco.

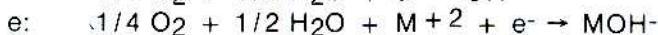
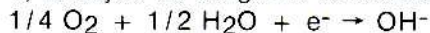
HARRYS⁶⁹ apresentou uma análise quantitativa, bem interessante, acerca das variações do pH, nas vizinhanças do cátodo, durante a eletrodeposição de um metal divalente. Supondo serem as taxas de formação e dissociação de qualquer espécie complexa, eventualmente existente na camada de difusão de NERNST, suficientemente rápidas, HARRYS mostrou que a alcalinização da interfase tem sua origem na produção de OH⁻ no cátodo, a qual poderá ser contrabalanceada, ou mesmo inibida, quando tais hidroxilas reagem para formar substâncias solúveis. Evitando tratar de efeitos oriundos da difusão-convectiva, na determinação de variações da concentração do eletrólito na interfase, usou da aproximação de NERNST-MERRIMAN-BRUNNER, admitindo, assim, predições simplistas de seu modelo, dado que, em geral, espera-se que a configuração elétrica e geométrica dos ions na interfase não seja destituída de importância. Todavia, salientou, até que mais dados experimentais sejam disponíveis para testar seu modelo, não há que se buscar na sofisticação dos conceitos, incorporações a tal modelo, pois, com as atuais técnicas em uso, estes novos conceitos não poderiam ser, de qualquer forma, testados!

A geração de OH⁻ poderá ser verificada, via decomposição da molécula d'água, ou redução de oxigênio dissolvido⁶⁹.

a) decomposição d'água:



b) redução do oxigênio dissolvido:



Esta última hipótese, redução do oxigênio dissolvido, será, sob condições ambientes ordinárias, a causa da alcalinização, apenas em pH < 3,5 dada à baixa concentração de oxigênio atmosférico dissolvido (< 2 × 10⁻⁴M), bem como seu baixo coeficiente de difusão (2 × 10⁻⁵ cm²/s).

HARRYS, op. cit., discute o papel desempenhado pelo complexo de hidroxila na prevenção ou moderação da alcalinização, estabelecendo:

"The fraction of metal ions tied up in this complex is very small (less than 1%). This means that an additive present in equally low concentrations could still assist in preventing alkalization"

ZVEREVA⁶², introduzindo oxigênio no eletrólito, via injeção de ar junto ao eletrodo, admitiu a existência de vários íons intermediários de hidróxidos de zinco. Uma comparação dos resultados de curvas parciais de polarização para zinco, em soluções de seu sulfato a várias concentrações, pH^* , e temperaturas, mostrou serem as feições características do processo catódico, numa atmosfera aerada, justamente opostas àquelas existentes numa atmosfera de hidrogênio. Todavia, para o processo anódico do zinco, observou-se não haver influência da particular atmosfera, a $pH < 2,0$.

KHAN e PIKOV⁷⁰ descreveram a influência do pH sobre a polarização catódica, com respeito à eletro-co-redução de íons cádmio e zinco.

Vários trabalhos há na literatura sobre o efeito do pH na taxa de corrosão do zinco. LORKING e MAYNE⁷¹ estudaram tal fenômeno, sobre uma larga faixa de pH, concluindo que o comportamento do zinco imerso em várias soluções aquosas era controlado menos pelo pH da solução, do que pela natureza dos íons presentes. ZABOLOTNYI⁷² relatou a corrosão seletiva do zinco, em função da acidez da solução, temperatura e presença de vários oxidantes em eletrólitos de ácidos não-oxidantes, em circuito aberto. GMYTRYK e SEDZIMIR⁷³ avaliaram a corrosão de zinco em soluções desaeradas do seu sulfato, a diversos pH, pelo método do disco rotativo. HOWARD e HUFF⁷⁴ estudaram a cinética do eletrodo de zinco, sob condições alcalinas, mostrando a importância dos sais de zinco formados eletroliticamente.

2.6 TEMPERATURA

TITOVA e VAGRAMYAN⁵⁷ relataram os efeitos da temperatura na sobretensão. Conforme já discutido anteriormente, os mesmos autores demonstraram que, com toda a probabilidade, um aumento na polarização, com um acréscimo da acidez, era devido à adsorção do hidrogênio na superfície do eletrodo, produzindo, pois, um efeito inibidor. O mecanismo de SCHWABE foi, também, suportado, pelo efeito do aumento da temperatura na redução daquela parte da sobretensão oriunda da adsorção de íons hidrogênio, na superfície do eletrodo; tal fato é mostrado na Fig. 3.

EMELYANENKO⁷⁵ forneceu um estudo bastante completo do efeito da temperatura sobre a taxa de eletrodeposição de íons zinco, a partir de seu sulfato. Citando GORBACHEV e STAROSTENKO, os quais determinaram uma relação anômala entre o logaritmo da densidade de corrente e o recíproco da temperatura absoluta, explicaram suas observações como originadas pela formação de compostos de superfície. Tal é consistente com o papel do óxido de cobre na deposição de cobre, o qual é dito determinar a passivação do eletrodo⁷⁶, assim explicando anomalia similar para o sistema zinco.

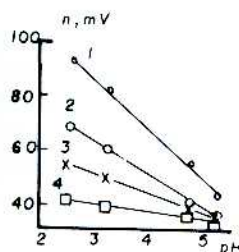


Fig. 3 Dependência entre a sobretensão para a deposição do zinco e o pH da solução

- 1) 20°C 2) 40°C
3) 60°C 4) 80°C
a 60 mA/cm². Apud TITOVA e VAGRAMYAN⁵⁷**

* pH^* foi definido como o valor do pH na interfase, ou seja, medido por meio de micro-elérodos na região vizinha do cátodo.

** O coeficiente térmico do potencial do eletrodo de zinco foi levado em consideração (+0,96 mV/°C)⁵⁷.

Anomalias devidas à temperatura têm sido relatadas quando zinco, e outros metais, são depositados na presença de haletos²⁴⁵. O papel da adsorção destes íons, na influência do comportamento do cátodo de zinco, já foi discutido, em conexão com o trabalho de DUS³⁶.

EMELYANENKO, op. cit., cita KAZUB e KAZUB que verificaram, na presença de SO_4^{--} alçar a taxa de eletrodeposição a um máximo, a 60°C e soluções diluídas ($< 0,25\text{M}$), ao passo que não se observa tal máximo em soluções concentradas, à mesma temperatura. Este comportamento foi ligado à rutura da estrutura quase-cristalina da água.

Com o fito de determinar a importância relativa destes dois mecanismos, (temperatura versus concentração), EMELYANENKO estudou a variação da polarização catódica com o tempo, a uma dada densidade de corrente, e a alteração da densidade de corrente com o tempo, a uma dada sobretensão catódica. Soluções diluídas ($0,05\text{ M}$) e concentradas (1 M) de ZnSO_4 foram eletrolisadas a sobretensões baixas (20 mV) e altas (40 mV), sendo obtidas as densidades de corrente em função do tempo, a estas duas sobretensões, para as duas soluções, e em diversas temperaturas do eletrólito. A Fig. 4 reproduz algumas destas curvas.

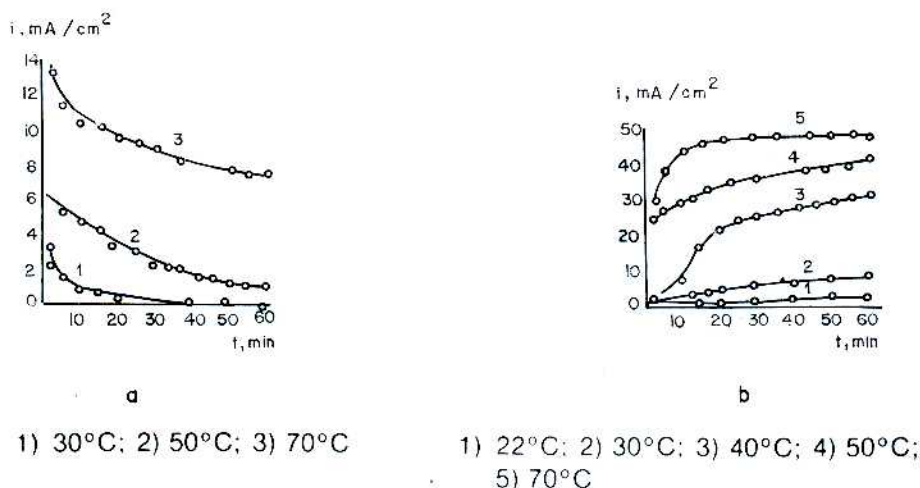


Fig. 4 Variação da densidade de corrente com o tempo, a uma dada sobretensão e concentração de ZnSO_4 : a) = 20 mV ; c = $0,05\text{ M ZnSO}_4$; b) = 40 mV ; 1 M ZnSO_4 . Apud EMELYANENKO⁷⁵.

Assim, curvas $\log i \times 1/T$ foram obtidas a várias sobretensões, mostrando que a $0,05\text{ M ZnSO}_4$, 10 mV , desvios de linearidade ocorrem com o aumento do tempo de eletrodeposição. Todavia, tal desvio é maior, para longos tempos de deposição, para a sobretensão mais baixa. De tais curvas, energias de ativação térmica foram calculadas, para as duas regiões das curvas. Estes desvios da linearidade foram explicados como sendo oriundos de um decréscimo da magnitude da polarização de ativação, então favorecendo a polarização por concentração. Testes foram conduzidos verificando esta hipótese, ou seja, se polarização por concentração realmente ocorria. Os pontos de inflexão das curvas foram, assim, relacionados a alterações do volume molar aparente do eletrólito e as temperaturas nas quais tais inflexões se verificaram denominadas de "temperaturas características".

NIKIFOROV et al.⁴⁷ estudaram a distribuição da temperatura, das concentrações de zinco e ácido sulfúrico, em toda a extensão da célula eletrolítica, e no comprimento do cátodo, em duas usinas industriais. Seus resultados sobre a distribuição da concentração de zinco já foram discutidos no parágrafo 2.3; os perfis de temperatura, na célula, foram determinados às profundidades de 5 cm e 60 cm , a partir do nível da solução, em três regiões distintas da cuba:

- no centro do espaço entre eletrodos
- no lado esquerdo dos cátodos, entre as beiradas destes e as paredes da cuba.
- idêntico a (b), mas no lado direito dos cátodos.

Observou-se que, à distância de 5 cm do nível do eletrólito, existia um gradiente de temperatura entre a parte mediana do cátodo e suas laterais; estas sendo mais quentes que o

meio, porém estando a duas temperaturas distintas. À distância de 60 cm do nível há uma leitura quase idêntica nas três regiões. Destas medidas, NIKIFOROV, et al.⁴⁷ concluíram que convecção natural, termicamente induzida (a partir da parte baixa do cátodo, no sentido da sua parte alta, e dos lados do eletrodo para o seu meio), causava um efeito contrabalanceador entre as concentrações de zinco e ácido.

LIEBSCHER⁷⁷ mostrou, no que diz respeito ao efeito da temperatura, dois interessantes gráficos, reproduzidos na Fig. 5.

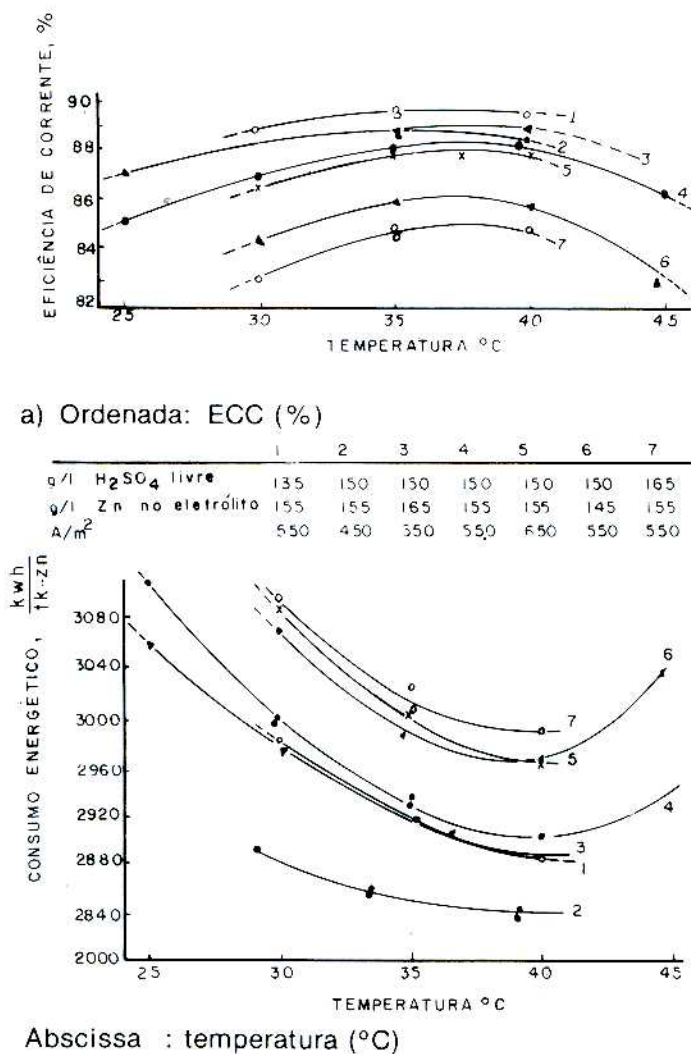
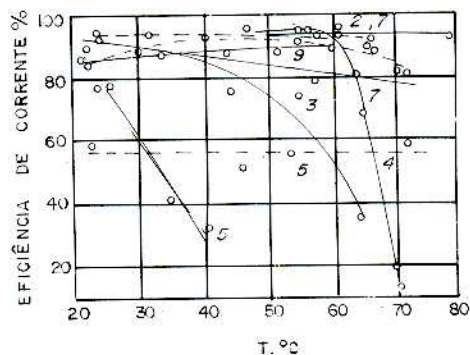


Fig. 5 O efeito da temperatura na ECC e Consumo de Energia. Apud LIEBSCHER⁷⁷.

Dos dados apresentados, pode-se observar um máximo para a ECC, correspondendo a um mínimo para o consumo de energia da célula, segundo a temperatura. O fato interessante, é o dessas curvas parecerem quase que imagens de espelho uma da outra, embora o mínimo esteja um pouco deslocado no sentido das altas temperaturas do que o máximo. Comparando as curvas 4 e 5 (Fig. 5) observa-se que um acréscimo na densidade de corrente causa uma diminuição na ECC, numa dada composição do eletrólito; para as curvas 3,4 e 6 (Fig. 5 a), uma diminuição na concentração de zinco em solução, decrescerá a ECC.

SALIM, et al.⁷⁸ publicaram resultados experimentais mostrando o efeito sobre a ECC para o zinco, a várias temperaturas do eletrólito em função de impurezas presentes no banho. A Fig. 6 ilustra seus dados. Concluíram que, aumentando a temperatura, a ECC diminuiu bruscamente, na presença de impurezas como Ge, Ni, Fe; enquanto que, para o Co, um aumento na temperatura (de 32°C a 53°C) aumentava a ECC.



Ordenada: ECC (%)
 Abscissa: temperatura (°C)

Fig. 6 O efeito da temperatura na ECC, em função de várias impurezas (50 g/l Zn⁺⁺; 120 g/l H₂SO₄):

- | | | |
|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1) 2 ppm Cu ⁺⁺ | 2) 2 ppm Mn ⁺⁺ | 3) 10 ppm Ni ⁺⁺ |
| 4) 10 ppm Co ⁺⁺ | 5) 0,2 ppm Sb ⁺⁺⁺ | 6) 0,1 ppm Ge |
| 7) 100 ppm Fe ⁺⁺⁺ | 8) 300 ppm Cl ⁻ | 9) 20 ppm cola animal |
- Apud SALIN, et al.⁷⁸

2.7 TEMPO DE ELETRÓLISE

O trabalho de EMELYANENKO⁷⁵ já foi abordado, com referência ao efeito da temperatura; todavia, da Fig. 4 (a, b) é possível observar as variações da densidade de corrente, segundo o tempo de duração da eletrólise, no caso de sobretensão constante e a uma dada temperatura.

AKHAMETOV e VOZDVIZHENSKI²⁶ observaram os potenciais de monocristais de zinco em soluções aquosas, bem como a variação do potencial da célula eletrolítica, por eles constituída, com o tempo.

FUKUBAYASHI²⁰ relatou variações de eficiência de corrente com o tempo, para uma dada concentração de impureza e densidade de corrente (Fig. 7). Vê-se que para uma solução livre de impurezas, a ECC poderá ser invariante com o tempo, dependendo da temperatura da célula e densidade de corrente (Fig. 7). Seus resultados foram obtidos num eletrólito constituído de 200 g/l de H₂SO₄ e 65 g/l Zn⁺⁺, mais a impureza desejada. Variações na orientação preferencial do depósito foram observadas no decorrer do experimento e superfícies ásperas ob-

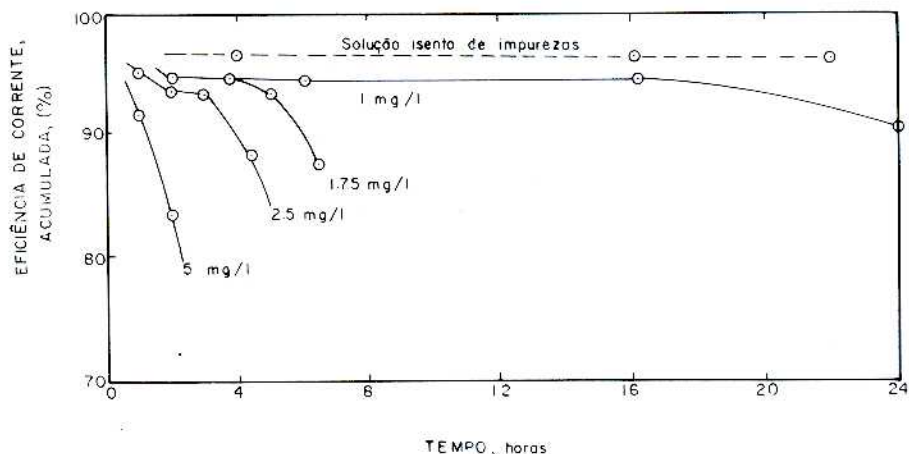


Fig. 7 Efeito da concentração de níquel no tempo de incubação; 40°C e 75 A/pe²; **ordenada:** eficiência de corrente cumulativa (%); **abscissa:** tempo (horas). Apud FUKUBAYASHI²⁰

tidas após 22 horas de deposição. Um "tempo de incubação"* para as impurezas, ou seja, o lapso de tempo, contado a partir do início do experimento, decorrido até que a impureza comece a mostrar seu efeito, foi observado como sendo inversamente proporcional à concentração da impureza e da temperatura.

VILLAS BÔAS e BALBERYSZSKI⁶¹ apresentaram o efeito de aditivos orgânicos, do tipo catiônico, presentes no eletrólito, os quais mostram que um aumento no tempo de eletrólise (até 2 horas, nos seus experimentos) produzem um aumento na ECC, embora prejudiquem a morfologia do depósito. Todavia, salientaram que, para tempos prolongados de eletrodeposição, a deterioração do aditivo, o crescimento de longos cristais na superfície do eletrodo, o aumento da acidez e a variabilidade nas concentrações das substâncias presentes no eletrólito, podem afetar consideravelmente o processo eletrodico.

WARK⁶⁶ observou um "tempo de incubação", análogo ao de FUKUBAYASHI²⁰, para o efeito de cobalto na eletrorrecuperação do zinco.

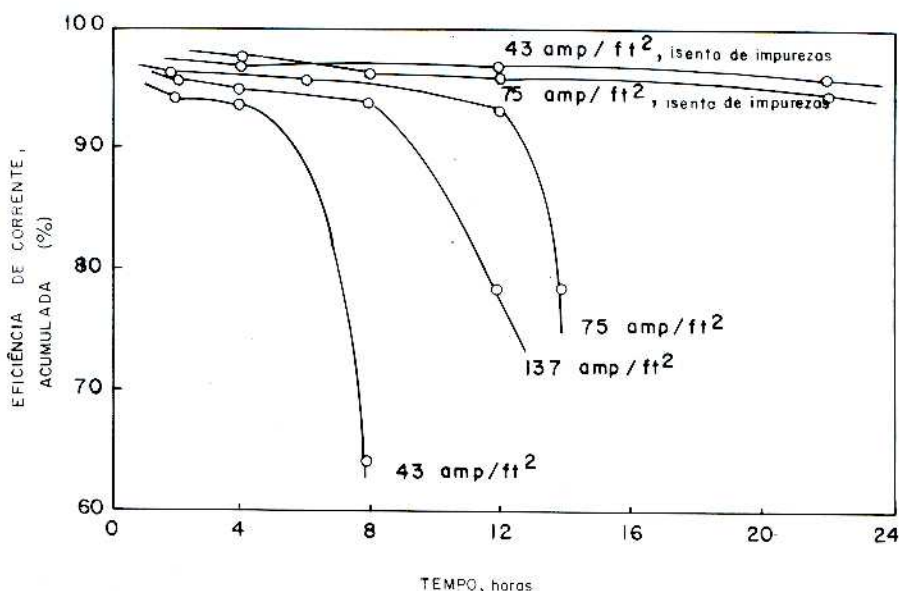


Fig. 7 b Efeito da densidade de corrente e 1 ppm de níquel no tempo de incubação: 50°C; ordenada e abscissa, as mesmas da Fig. 7a. Apud FUKUBAYASHI 20.

MAJA e SPINELLI⁸¹ estudaram o efeito de níquel, cobalto e germânio sobre a eletrorrecuperação do zinco e concluíram existir, também, um "tempo de incubação", antes que uma diminuição na eficiência de corrente ocorresse. Tais autores defendem o ponto de vista de FUKUBAYASHI, op. cit., de que este "tempo de incubação" depende, não apenas da concentração da impureza, mas também da temperatura e acidez do banho. Dessa forma, é possível reduzir-se o "tempo de incubação", aumentando-se a temperatura e decrescendo o pH da solução. Ainda, MAJA e SPINELLI introduziram um método de determinação do "tempo de incubação" de várias impurezas; algumas curvas, por eles obtidas, são mostradas na Fig. 8.

2.8 A DENSIDADE DE CORRENTE

O fenômeno da electrocristalização ocorrente na superfície do eletrodo torna bastante difícil a medida de taxas específicas de um processo eletroquímico. Mister se faz a distinção entre a

* Fato já mencionado por TANTON⁷⁹, ou seja, um cristal, ou segregação de moléculas, há de alcançar um certo tamanho mínimo antes de se tornar efetivo no aumento da evolução gasosa de hidrogênio.

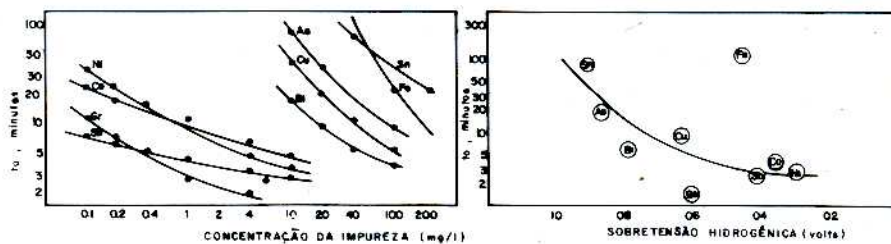


Fig. 8 Relação entre o "tempo de incubação" e concentração de impureza (a) ou sobretensão hidrogeniônica (b). Apud MAJA e SPINELLI 81.

densidade de corrente **aparente**, ou seja, a corrente pela unidade de área geométrica da superfície do eletrodo, e aquela **verdadeira**, ou seja, a corrente pela unidade de área **ativa** da superfície do eletrodo.

No desenrolar do processo eletródico, embora a densidade de corrente, aparente, permaneça constante, seu valor poderá variar, dentro de largo espectro, de ponto a ponto da superfície do eletrodo. Assim, quando o interesse principal do estudo está no crescimento dendrítico, ou melhor, como evitá-lo, é comum definir-se a densidade de corrente local, dada por⁸².

$$i = (zF/V) v$$

onde V é o volume molar do depósito e v é a taxa, local, linear de crescimento da superfície, numa direção normal ao substrato.

Métodos de medida para se distinguir entre as densidades de corrente, verdadeira e aparente, existem na literatura⁸³⁻⁸⁶ determinando a verdadeira área da superfície.

KUDRA⁸⁷ foi o primeiro a estabelecer que o produto da densidade de corrente utilizada, aparente, pela raiz quadrada do tempo de formação de um depósito pulverulento, fornece uma constante, tal sendo válido para o caso do zinco, também.

Caso a densidade de corrente exceda um valor crítico, o metal deposita-se na forma pulverulenta. Entretanto, zinco, bem como cádmio, têm uma tendência específica a produzir pós a baixas densidades de corrente, abaixo do valor normalmente usado na obtenção de depósitos compactos⁸⁷. As razões para tal especificidade não são totalmente claras, e suposições fundamentadas nas interações entre os metais depositantes e algumas de suas formas coloidais, co-deposição com hidrogênio (a qual causará um decréscimo na coesão metálica, tal como sugerido por DUS³⁶), e outras, foram propostas⁸⁸. A altas densidades de corrente, não obstante, a deposição na forma de pó parece ser devida ao transporte vagaroso dos íons (comparado às suas eletronações) participantes na reação.

CALUSARU e ATANASIU^{89,90}, estudaram o problema da formação de pós metálicos, do ponto de vista da Mecânica Quântica, conectando a probabilidade de êxodo de elétrons do substrato metálico ao número de níveis vacantes dos íons em solução, os quais decrescem quando a corrente limite de deposição é alcançada. Assim a neutralização da carga iônica não é mais conseguida na superfície do eletrodo, mas sim a uma certa distância deste. A condição limitante, segundo estes autores, é a magnitude da sobretensão, e não o valor da densidade de corrente "per se".

Alguns pontos específicos relacionados à parte experimental do trabalho citado, dizendo respeito à formação de pós de zinco, valem a pena serem mencionados. Eles⁸⁹ obtiveram partículas de zinco em pó tendo uma forma bastante regular, qualquer que fosse o tamanho da partícula. Deste modo puderam relacionar essa regularidade de forma à influência das correntes de fluxos convectivos, sobre a cristalização das partículas. Concluíram ser esta forma de cristalização específica ao metal e ao meio do qual a deposição foi obtida, afirmando ser praticamente

impossível de se obter pós de zinco em meios muito ácidos. Todavia apresentaram a fotografia de um depósito, obtido a 200 A/dm^2 , a partir de uma solução bastante ácida de sulfato de zinco, na qual se observa a presença de pós de zinco, embora a maior parte do zinco estivesse na forma compacta.

On s IBL⁸⁸ efetuou uma extensa revisão sobre a formação de depósitos pulverulentos. Todos os outros fatores sendo constantes, um aumento na densidade de corrente produz a transição de um depósito coerente a um depósito solto; no caso de pós de zinco IBL afirma serem estes facilmente obtidos de soluções alcalinas, neutras ou acidificadas. Cita SEBBORN⁹¹ e SEMERYUK e EMELIANENKO⁹² como tendo obtido depósitos pulverulentos de soluções de sulfato de zinco.

VILLAS BÔAS e ULLER⁹³, variando a densidade de corrente de $3,2 \text{ A/dm}^2$ a $10,8 \text{ A/dm}^2$, num sistema de eletrorecuperação de zinco, contendo níquel e cobalto como impurezas, observaram um aumento estatisticamente significativo na ECC, conforme a densidade de corrente era aumentada; a mesma tendência sendo observada no consumo energético da célula. Entretanto, salientaram, que apenas uma única variável influente no desempenho do sistema eletrolítico não deve ser vista no seu aspecto isolado, mas sim no seu aspecto sinérgico, da interação com uma ou mais variáveis, pois de outra forma previsões desalentadoras ocorrerão.

TUROMSHINA e STENDER⁹⁴ apresentaram curvas mostrando os efeitos provocados por concentrações variáveis de Zn^{++} , ácido sulfúrico, temperatura e densidade de corrente sobre a ECC. Seus resultados estão sumariados na Fig. 9.

ZNAMESKI e BERYAZYKOV⁹⁵ estudaram a eletrólise de soluções ácidas de sulfato de zinco, contendo íons cobalto e níquel como impurezas, relatando que um aumento na densidade de corrente impedia a redissolução do zinco.

NIKIFOROV³⁵ apresenta curvas de polarização total e parcial, em soluções clorídricas. BALKANSKI⁹⁶ apresentou uma discussão completa sobre as influências da densidade de corrente total e densidade de corrente difusiva nas curvas de polarização, obtidas sob concentrações variáveis de sulfato de zinco.

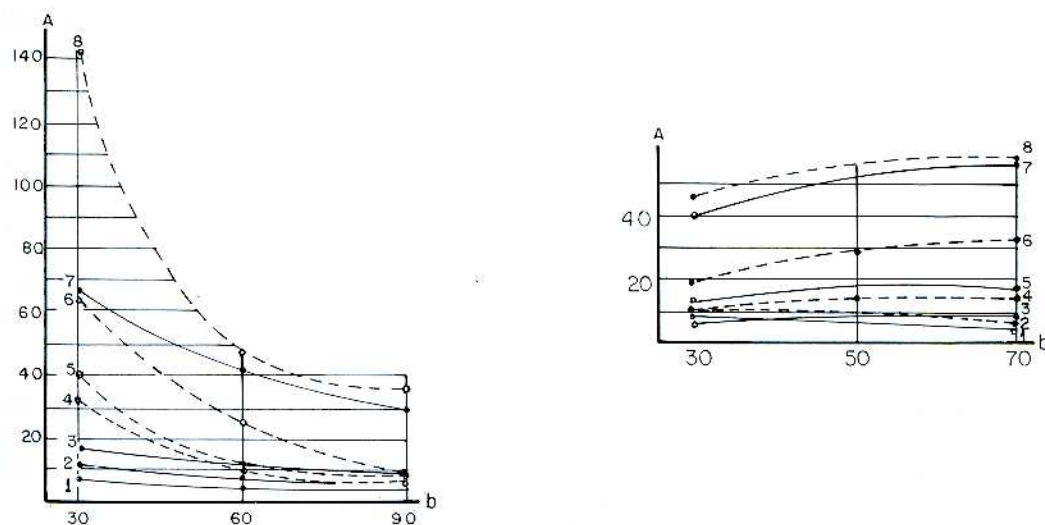


Fig. 9 (a) Efeito da concentração de zinco e acidez, a 30°C , onde: A \equiv ECC (%), B \equiv conc. de zinco (g/l); H_2SO_4 (g/l), nas curvas 1,2,3,7 \equiv 100 4,5,6,8 \equiv 200; densidade de corrente (A/m^2), nas curvas 1 e 4 \equiv 3000; 2 e 5 \equiv 1000; 3 e 6 \equiv 400; 7 e 8 \equiv 100.
 (b) Efeito da temperatura, acidez e densidade de corrente na ECC, a 60 g/l de zinco, onde: A \equiv ECC (%), b \equiv temperatura ($^\circ\text{C}$); H_2SO_4 (g/l), nas curvas 1,3,5,8 \equiv 100; 2,4,6,7 \equiv 200; densidade de corrente (A/m^2), curvas 1 e 2 \equiv 6000; 3 e 4 \equiv 1000; 5 e 6 \equiv 400; 7 e 8 \equiv 100.
 Apud TUROMSHINA e STENDER⁹⁴.

2.9 O FATOR ÔHMICO DO ELETRÓLITO

VAGRAMYAN e SOLOVEVA⁴⁶ subdividiram a resistência da célula eletrolítica em três partes:

a) R_{con} , ou seja, a resistência devida à existência da região de interfase, isto é, aquela no contato eletrodo/eletrólito. Seu valor está relacionado à taxa do processo eletroquímico, podendo, por sua vez, ser subdividida em:

- R_{reac} , a resistência originada pela reação eletroquímica
- R_{dif} , a resistência devida à difusão

b) R_{el} , ou seja, a resistência do eletrólito, dependente da condutividade específica; assim, para uma dada densidade de corrente, a queda de potencial através da célula será inversamente proporcional à condutividade específica.

c) R_{metal} , ou seja, a resistência oriunda do eletrodo metálico.

Em verdade, o sistema $ZnSO_4-H_2SO_4-H_2O$ tem sido intensamente estudado; HORVATH e WEBER⁸⁰ mediram R_{el} sobre largas faixas de temperatura e composição do banho; CHAIKOVSKAYA, et al⁹⁷ publicaram valiosos dados de eletrocondutividade; NIKIFOROV e NATAROVA⁹⁸ apresentaram uma relação empírica, baseada na correlação dos dados de HORVATH e WEBER⁸⁰, expressada por:

$$r = 0,123 + 0,00193C_1 - 0,00119 C_2 + 0,00114 T$$

onde, r é a eletrocondutividade específica ($ohm^{-1} cm^{-1}$), C_1 é a concentração de ácido sulfúrico, C_2 é dos ions zinco, ambas em (g/l) e T a temperatura ($^{\circ}C$).

Tal fórmula poderá ser utilizada em eletrólitos de zinco contendo: de 30 a 170 g/l de zinco, na forma de $ZnSO_4$, de 50 a 210 g/l de H_2SO_4 , às temperaturas de 25 a 55 $^{\circ}C$, com erro de 2%.

BURDETT e KIM⁹⁹ efetuaram uma análise fundamentada no sistema de redes ("network analysis"), para o cálculo das várias resistências da célula eletrolítica. Embora desenvolvida para uma refinaria de cobre, tal procedimento poderá, da mesma forma, ser aplicado ao refino de zinco.

2.10 ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS

MANTELL¹⁰⁰ compilou os espaçamentos usados na indústria; dados mais recentes são encontrados nas publicações de COTTERILL e CIGAN¹⁹ e VILLAS BÔAS e ULLER⁹³.

VAGRAMYAN e SOLOVEVA⁴⁶ forneceram valores relativos de massa depositada sobre cátodos dispostos segundo ângulos diedro, em relação ao ânodo. A Fig. 10 ilustra as curvas de distribuição de corrente para Cu, Zn, Cr, Ni e Ag, onde os eixos representam:

- **ordenada**, d , é o espaçamento entre ânodo e cátodo, em vários pontos do diedro.
- **abscissa**, gn/go é a massa adimensional, ou seja, a razão entre a massa depositada num dado ponto (região) do cátodo (g_n) e aquela depositada sob distribuição uniforme de corrente (g_o).

McMULLIN¹⁰¹, DE LA RUE e TOBIAS¹⁰² discutiram as correções a serem incorporadas à medida da condutividade da solução, em consequência da evolução de bolhas gasosas no cátodo.

2.11 O REGIME DE FLUXO DO ELETRÓLITO

O fato de que a densidade limite de corrente pode ser aumentada pela introdução de turbulência no fluxo do eletrólito, ao largo do eletrodo, já é bastante conhecido no estudo de

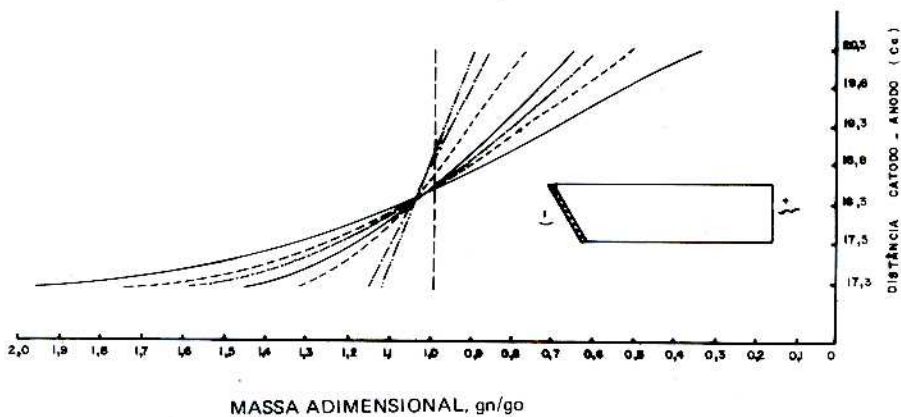


Fig. 10 Distribuição metálica sobre o cátodo, em função da distância entre ânodo e cátodo.

- 1) Cromo, de uma solução 250 g/l CrO_3 , 2,5 g/l H_2SO_4 a 25°C
 - 2) Zinco, de solução 500 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 50 g/l $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 - 3) Níquel de solução 280 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 g/l H_2SO_4
 - 4) Cobre, de solução 125 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 g/l H_2SO_4
 - 5) Zinco, de solução 80 g/l ZnSO_4 , 83 g/l NaCN , 30 g/l NaOH
 - 6) Cobre, de solução 30 g/l CuCN , 10 g/l NaCN , 5 g/l $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 - 7) Prata, de solução 6,5 g/l AgCN , 68 g/l KCN
- Apud VAGRAMYAN e SOLOVEVA⁴⁶.

Hidrodinâmica Eletroquímica. Agitação do eletrodo, ou circulação do eletrólito originada pela evolução de gases do eletrodo, ou o impingimento da solução, em alta velocidade, sobre a superfície do eletrodo, são alguns dos métodos empregados no decréscimo da espessura do filme de difusão. Citando McMULLIN¹⁰¹.

"The only remarkable thing is that cell designers have made so little use of forced circulation"

Tal pode ser devido, segundo WAGNER¹⁰³, à natureza complexa do fluxo convectivo destes sistemas, nem sempre viáveis de serem teoricamente tratados, bem como:

"No empirical data of general significance are available in the literature".

LEVICH¹⁰⁴ discute extensamente o problema da circulação forçada.

ELDER e GOSTA-WRANGLIN¹⁰⁵ apresentaram um detalhado tratamento teórico da transferência de massa a eletrodos planos, nas condições de convecção natural e forçada, para os regimes laminar e turbulento. Correlações teóricas entre os números de NUSSELT, de REYNOLDS e de SCHIMIDT, e o de GRASHOF e SCHIMIDT, respectivamente, foram obtidas. Entretanto, as relações derivadas para a transferência de massa, sob condições convectivas forçadas, serão apenas aplicáveis aos eletrodos horizontais, dado que, nos verticais, os efeitos de empuxo não são desprezíveis.

FOUAD e IBL¹⁰⁶ obtiveram uma relação entre os números de NUSSELT, SCHIMIDT e GRASHOF, aplicável à convecção natural, para regime turbulento de fluxo induzido, em eletrodos verticais.

NEWMAN¹⁰⁷ descreveu técnicas matemáticas, para a solução de casos limite de transporte convectivo em sistemas eletrolíticos, e ERDEY-GRUZ¹⁰⁸ dá o tratamento geral dos fenômenos de transporte em soluções aquosas.

Resultados experimentais, para o sistema Zn-ZnSO₄-Zn, abordando gradientes de concentração, obtidos sob condições estagnantes de transporte, bem como a maneira de serem modificados, por meio de convecção natural, foram relatados por O'BRIEN, LEJA e BEER¹⁰⁹.

2.12 O EFEITO DE ADITIVOS E IMPUREZAS

Esta é uma área na qual uma grande quantidade de trabalho experimental tem sido relatada, bem como aquela em que existem mais dados conflitantes. Tais são devidos:

— ao desconhecimento dos “ruídos de fundo” (“background noise”) da maioria dos sistemas testados.

— à inferência sobre os efeitos de várias impurezas no processo eletrolítico, a partir do comportamento isolado da impureza, ou seja, descartando-se os efeitos sinérgicos entre os parâmetros de processo e/ou impurezas.

No que diz respeito à eletrorrecuperação, VILLAS BÔAS e SIMÕES COELHO⁶³, VILLAS BÔAS e BALBERYSZSKI⁶¹, VILLAS BÔAS e ULLER⁹³, MONHEMIUS e NUNES COSTA¹¹⁰ e VILLAS BÔAS e BARBOSA¹¹¹ e, em sistemas de lixiviação, VILLAS BÔAS e OROFINO PINTO¹¹², mostraram como sobrepujar tais dificuldades, por meio do planejamento e análise estatísticos do experimento.

No campo teórico, tem-se dado muita ênfase ao estudo dos efeitos das impurezas, do ponto de vista da Física dos Metais, em especial no que se refere ao fenômeno da adsorção química nos metais^{113,114}. Embora se reconheça estar o conhecimento fundamental das interações sinérgicas metal/impureza contido nesse enfoque, não se fará, neste trabalho, alusão a tal metodologia, devido ao estado embrionário na qual se encontra.

Aditivos

Podem, estes, ser grupados, em duas categorias: inorgânicos e orgânicos; os primeiros incluem compostos que previnam a corrosão do ânodo e/ou impeçam a deposição conjunta dos íons chumbo no cátodo (a ser discutido mais adiante); os últimos poderão atuar como protetores da corrosão do cátodo e/ou como homogeneizadores de superfície catódica.

HUSH¹¹⁵ e ALLEN¹¹⁶ editaram, cada um deles, um livro bastante completo sobre o papel desempenhado pelas moléculas orgânicas nos processos de eletrodo. Várias publicações discutiram o comportamento de substâncias orgânicas, em sistemas eletroquímicos, envolvendo zinco ou outras espécies metálicas^{71,117,121,128}.

Teses relataram o papel da cola animal, goma arábica e Na₂SiO₃ como aditivos de banhos¹²⁰ bem como o desempenho de compostos orgânicos dos tipos catiônico, aniônico e não-iônico, sobre a morfologia e eficiência de corrente dos depósitos de zinco¹²⁹.

A ação específica dos aditivos se verifica¹²⁵:

a) **via adsorção** (física, específica ou química), sendo parte inevitável do mecanismo de inibição e redução. Assim, a carga elétrica do eletrodo desempenha papel fundamental; de fato¹²⁹, é possível prever-se, por meio de medidas eletrocapilares, o comportamento qualitativo de um determinado composto orgânico sobre o processo de eletrodo.

b) **via mecanismo de inibição**, dependente da natureza do metal e das condições do processo (pH, η , C_i , etc,...)

Impurezas

Estas têm se constituído no problema permanente de engenheiros de eletrólise e pesquisadores, desde que a primeira instalação industrial entrou em operação. De fato, o quebra-cabeça imposto pelos comportamentos das impurezas pode ser deduzido, a partir da afirmação de FIELD, em 1921¹³⁰.

"So pronounced are their evil effects in the (subsequent) electrodeposition that it has been claimed that the zinc deposition cell is much more sensitive than chemical tests ordinarily applied".

A fim de se apresentar uma visão panorâmica dos efeitos das impurezas na eletrorrecuperação do zinco, alguns dados experimentais pertinentes foram revistos e analisados, no presente trabalho. Tal revisão, no entanto, não é apenas frustrante, como exasperante, uma vez que não é possível traçar conclusões definitivas sobre os efeitos destas ou daquelas impurezas. Isto se deve ao fato já mencionado, do desconhecimento dos "ruídos de fundo" dos dados apresentados, bem como da inexistência de uma análise estatisticamente consistente dos efeitos oriundos da sinergia dos sistemas.

Há dois ângulos na discussão dos efeitos das impurezas na eletrorrecuperação:

- a) impurezas na solução
- b) impurezas no eletrodepósito

e, muito embora, a) e b) não sejam mutuamente exclusivos, a maior parte dos trabalhos publicados salientam, ou um, ou outro desses ângulos, negligenciando as relações entre ambos. Em verdade, ambos são importantes e interconectados.

VILLAS BÔAS e ULLER⁹³ examinaram os efeitos de seis variáveis, nominalmente: as concentrações de ácido sulfúrico (variadas entre 50 e 100 g/l), do íon zinco (entre 60 e 120 g/l), a densidade de corrente (entre 3,2 e 10,8 A/dm²), a temperatura (entre 30 e 40°C), bem como as quantidades de impurezas na solução, cobalto (entre 0 e 5 ppm) e níquel (entre 0 e 3 ppm), por meio de um planejamento fatorial das unidades experimentais, divididas em dois blocos, correspondentes às duas temperaturas, e eletrolisadas durante 12 horas, obtendo as informações constantes da Tabela II.

Nesta tabela, NS significa não-significativo, ao limite de 95% de confiança estatística, e os números correspondem à diferença média* do efeito de cada variável e/ou interação, na resposta desejada (ECC ou CE). Da Tabela II, vê-se, por exemplo, ser raramente permissível inferir o efeito devido à combinação de variáveis, daquele a partir dos efeitos isolados destas mesmas variáveis (ver efeito da concentração de íons zinco, da densidade de corrente e aquele oriundo da adição destas variáveis; ou, concentração de zinco e concentração de cobalto, isoladamente, e conjuntamente, etc...).

FIELD¹³⁰ obteve dados relativos às unidades experimentais, consistindo de 12 células, dispostas em cascata, ao longo de 24 horas de eletrólise. A Fig. 11 resume seu achado, para o caso do cobalto.

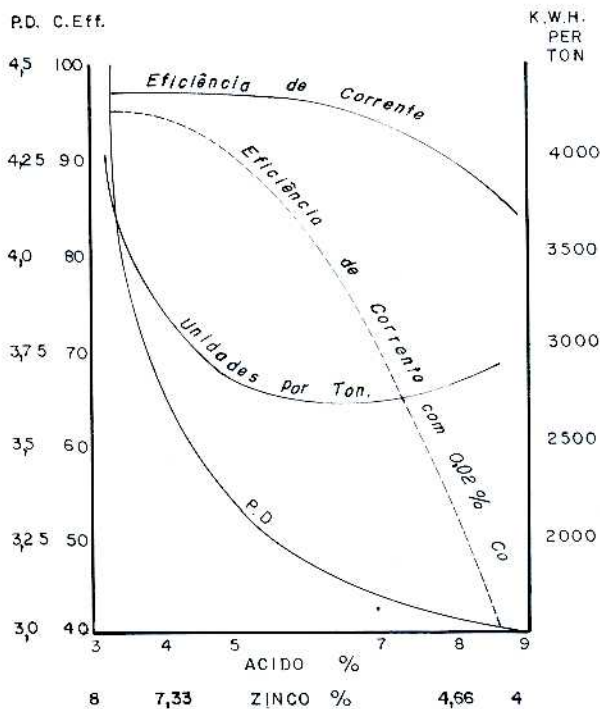
SALIM, et al.⁷⁸ eletrolisaram soluções contendo concentrações variáveis de impurezas, em células de laboratório, usando ânodos da liga Pb-Ag (com 1% Ag). A Fig. 12 sumaria seus resultados, para uma densidade de corrente de 400 A/m², entre 55° a 60°C. Entretanto, o tempo de eletrólise foi muito curto (1 hora), para que a extrapolação destes resultados, às condições mais reais de operação, possa ser tentada.

KERBY e INGRAHAM¹³¹ efetuaram um estudo intensivo da influência individual de 25 impurezas, bem como aquelas originadas dos sinergismos entre algumas destas impurezas, em soluções contendo 65g/l de íons zinco e 200g/l de H₂SO₄, a 24 ± 1°C, sobre a ECC. Entretanto, também aqui, a duração da eletrólise foi muito curta (20 minutos) e, portanto, os resultados apresentados são de interesse limitado. Não obstante, confirma-se o sinergismo, pela alteração dramática do comportamento de duas ou mais impurezas, em relação àquele das impurezas isoladas (por exemplo, Cu + + + As + + + ou Cu + + + Co + + + As + + +). Concluíram que, em geral, a ECC diminui proporcionalmente ao decréscimo da sobretensão hidrogeniônica do particular metal, cujos íons estão presentes como impureza; todavia, várias exceções a essa regra fo-

* Tal diferença média é definida como sendo aquela originada da variação da variável, a partir do seu nível baixo, no sentido do nível alto.

Parâmetro	Temperatura			
	ECC(%)	CE(kWh/ton)	ECC(%)	CE(kWh/ton)
Conc. H ₂ SO ₄	NS	-165	NS	-105
Conc. Zn ⁺⁺	1,3	62	8	-273
Densidade de corrente	5,1	342	9	102
Conc. Co ⁺⁺	-4,2	91	-7	226
Conc. Ni ⁺⁺	NS	NS	NS	NS
Conc. Zn ⁺⁺ + dens. corr. +	2,2	NS	-4	231
Conc. Zn ⁺⁺⁺ + conc. Co ⁺⁺	-2,0	88	2	-106
Conc. Co ⁺⁺ + dens. corr. +	1,2	-13	4	-172

TABELA II Efeito das variáveis operacionais e interações entre estas variáveis, significativas, a 95% de confiabilidade estatística. Apud VILLAS BÓAS e ULLER⁹³.



Ordenada: P.D. diferença de potencial (V) C.Eff. eficiência de corrente (%)

Abscissa: ácido e zinco percentual

Fig. 11 Efeito da adição de 0,02% de cobalto a um licor de entrada contendo 80 g/l de íons zinco e 30 g/l de H₂SO₄, e, na saída, 40,6 g/l de zinco e 89,1 g/l de H₂SO₄; a 28 A/pe². Apud FIELD¹³⁰.

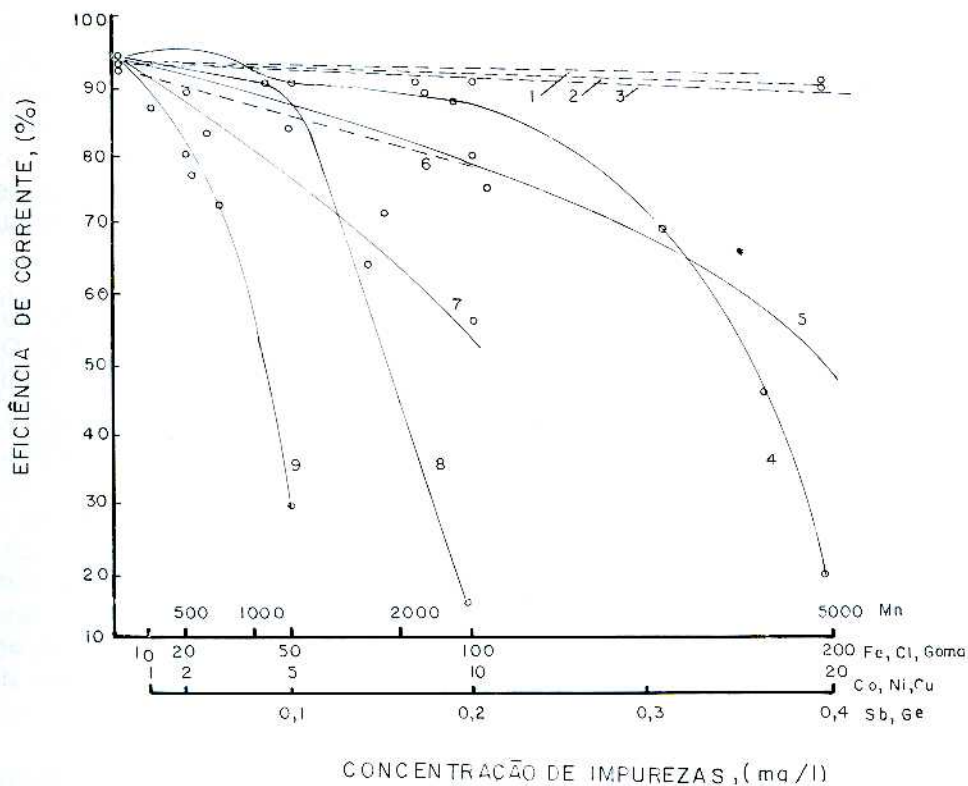
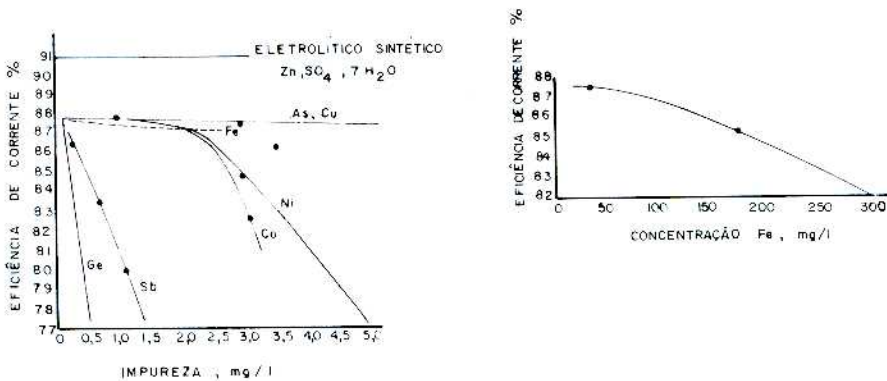


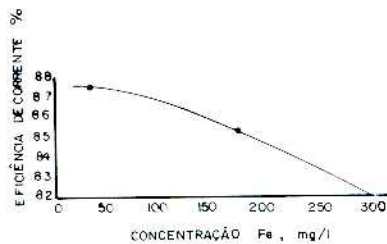
Fig. 12 Os efeitos de várias impurezas inorgânicas e cola na ECC da eletrorecuperação do zinco; $T = 55-60^{\circ}\text{C}$ (50 a 120 g/l de H_2SO_4) 1-Cu; 2 Cl; 3-Mn; 4-Fe; 5-Co; 6-cola; 7-Sb; 8-Ni; 9-Ge. Ordenada: ECC (%); abscissa concentração da impureza (mg/l). Apud SALIM, et al.⁷⁸

ram notadas. Os metais radio, platina, ouro, prata, tungstênio, antimônio, germânio, telúrio e cobre são bastante deletérios à ECC da eletrólise do zinco, mesmo quando presentes como impureza isolada; a combinação de impurezas (por exemplo, cobalto, cobre e níquel, com arsênio e cobalto; cobre e ferro, com antimônio) em solução, produzem efeitos bastante negativos sobre a ECC.

LIESCHER¹³² apresentou curvas obtidas a partir de 24 horas de eletrólise, mostrando os efeitos de várias impurezas em solução, a 33°C , 550 A/m^2 , 150 g/l de H_2SO_4 livre, 155 g/l de zinco e 43 ppm de cola animal. A Fig. 13 mostra seus resultados.



Ordenada: ECC (%)
 Abscissa: impureza (mg/l)
 Eletrólito: 150 g/l H_2SO_4 livre, 155 g/l Zn, 35°C , 550 A/dm^2



Ordenada: ECC (%)
 Abscissa: impureza Fe (mg/l)

Fig. 13 a) O efeito de Ge, Sb, Co, Ni, As e Cu sobre a ECC (%) b) O efeito de Fe sobre a ECC (%) Apud LIESCHER¹³²

KRUPKOWA¹³³ investigou o efeito do magnésio em eletrólitos sulfatados de células de zinco. Achou que um aumento na concentração de sulfato de magnésio causava um aumento correspondente na densidade, viscosidade e resistência elétrica da solução, e uma diminuição na solubilidade do sulfato de zinco. Determinou que o incremento percentual na resistividade específica, originado pela adição de 1 g/dm³ de sulfato de magnésio, dependia das concentrações de zinco e ácido no eletrólito. Assim, um aumento na resistência do eletrólito de 2,5%, para cada 1g/dm³ de adição de MgSO₄, tal como obtido por TARTAR e KEJS, por ela citados, foi particular ao sistema por estes autores estudado.

Um aumento na resistividade específica do eletrólito causou um correspondente acréscimo da queda de potencial da célula, assim elevando o consumo energético. KRUPKOWA, op. cit., concluiu, mostrando que um aumento na concentração de MgSO₄ de 1 g/dm³ causava um acréscimo de 0,01 V no potencial, e de 0,007 kWh/kg Zn, operando a 400 A/m² e 0,015 kWh/kg Zn, a 800 A/m²; estes dados foram obtidos a 60 g/dm³ de zinco, 100 g/dm³ de H₂SO₄, a 35°C, espaçamento ânodo-cátodo de 3,0 cm.

STEINTVEIT e HOLTAN¹³⁴ investigando o efeito combinado de cobalto e antimônio, numa solução contendo beta-naftol, obtiveram valores de ECC bem distintos, para várias concentrações dessas impurezas, em solução, mais aditivo. Não se determinou uma lei de aditividade para a influência das impurezas e, em particular, a conjunção cobalto + antimônio + beta-naftol mostrou ser extremamente maléfica. Foi proposta a hipótese de que, durante a eletrólise, bolhas de hidrogênio estavam provavelmente ligadas ao beta-naftol.

Tal observação é interessante, mormente quando conectada ao fenômeno de "flutuação iônica" ("ion flotation"), conforme proposto por SEBBA¹³⁵. Dentre os vários fenômenos complexos existentes na eletrorecuperação, a flutuação iônica não recebeu qualquer menção, que seja, ao menos, do conhecimento deste autor; infelizmente, não será dada, também, uma atenção detalhada a este tópico, neste trabalho, devido ao seu, já demasiado, escopo. Entretanto, em que pese o fato deste mecanismo não haver sido, até o presente, identificado em células de eletrorecuperação, sua mera citação torna-se imperiosa, pois poderá ser o responsável por efeitos tão diversos, da mesma impureza, numa dada célula. Ou seja, numa operação industrial, dotada de células de grandes dimensões e contendo vários eletrodos, tal fenômeno poderá originar o aparecimento do efeito de uma dada impureza, ou combinação delas, numa dada seção da célula (seja num dado eletrodo), enquanto que esta mesma impureza, ou combinação, poderá ter seu efeito menos evidente numa outra parte da cuba (ou outro eletrodo). **Todos os parâmetros básicos, que influenciam no mecanismo da flutuação iônica são, também, inerentes a um sistema eletrolítico; ou seja, baixa concentração iônica de algumas espécies, bolhas gasosas e substâncias orgânicas. Literatura adicional deste tópico¹³⁶⁻¹³⁸ poderá contribuir a um melhor entendimento do papel deste provável mecanismo.**

BERTORELLE¹³⁹ construiu um dos, possivelmente o primeiro, medidores* do efeito das impurezas na eletrorecuperação do zinco. Testou, neste, o efeito de F⁻ sobre o depósito e achou que, em função da densidade de corrente usada, pH da célula e concentração de F⁻, depósitos pulverulentos de zinco poderiam ser formados.

POZZOLI e BIANCHINI¹⁴⁴ investigaram o efeito de F⁻ nas lâminas de partida, de alumínio, para várias concentrações de ácido sulfúrico, íon flúor, e a 50 g/l de zinco, a 35°C. Observaram uma alteração no potencial estático do alumínio, quando íons flúor estavam presentes no eletrólito, bem como interferências oriundas da formação de camadas de Al₂O₃ sobre o cátodo de alumínio. O efeito de F⁻ sobre o potencial do alumínio, tal como comunicado, era o de aumentá-lo, quando a concentração de zinco e temperatura aumentavam e a acidez decrescia.

FOSNACHT¹⁴⁵ mostrou que o manganês, até 4 g/l, não afetava seriamente a ECC, mesmo a temperaturas elevadas. Em eletrólitos contendo cobalto e manganês, a ECC apresentou-se mais baixa do que quando apenas cobalto se fazia presente; eletrólise efetuada

* Vários outros trabalhos posteriores tratam da construção e uso de aparelhos medidores da qualidade dos eletrólitos^{81,139-143}.

durante 8 horas produziu drástica redução na ECC, quando a solução continha ambos íons, a 40°C. Todavia, a 51°C e 2 horas de eletrólise, a ECC apresentava-se maior do que aquela obtida de depósitos provenientes de soluções apenas contendo cobalto. Uma comparação qualitativa entre os eletrodepósitos revelou a correspondência entre concentração de impureza e grau de formação de buracos e pontos de dissolução ("pitting") na superfície.

BRATT¹⁴⁶ propôs uma correlação engenhosa entre a ECC e a constante de TAFEL, i_0 , concernente à evolução de gás hidrogênio sobre a impureza e metal, propriamente ditos. Todavia, devido à reconhecida simplificação envolvida na dedução das equações, concordância apenas qualitativa é observada entre estas e os dados experimentais.

KLIMENKO¹⁴⁷ conduziu testes sobre os efeitos de Se, Te, Ge na ECC e morfologia do depósito, alegando que as similaridades de textura estabelecidas pelo cobalto e pela conjugação germânio-selênio, fazem com que muitos dos resultados divulgados como devido ao cobalto, o são, em verdade, originados do sinergismo Ge-Se; tal se prende ao fato de que, em geral, não se exerce controle sistemático, em operações industriais, sobre estes dois últimos elementos. Verificou ser a taxa de formação de diminutas perfurações na superfície do eletrodo, oriundas da evolução de hidrogênio, diretamente proporcional à concentração de selênio no eletrólito, bem como alguma redissolução do zinco depositado, ao redor de tais perfurações, no lado da matriz de alumínio (substrato catódico); quanto ao telúrio, um drástico decréscimo na formação de dendritas e escurecimento da superfície do zinco, foi notado. Germânio agiu de maneira análoga ao selênio, no que se refere à formação de perfurações, muito embora mais drasticamente. As ECC resultantes são mostradas na Tabela III.

CAMBI e BERTORELLE¹⁴⁸, publicaram uma nota sobre a co-deposição de níquel e cobalto, no cátodo de zinco, concluindo pelo seus efeitos maléficos, quando ambos estão presentes no eletrólito.

ZNAMENSKII, et al.⁵⁶ publicaram resultados obtidos a partir de ligas Zn-Co, comparando curvas de polarização produzidas de ligas preparadas termicamente e aquelas eletroliticamente. Não se observou solução sólida entre zinco e cobalto e, para ligas eletrolíticas contendo 1%, ou mais, de cobalto, propriedades ferromagnéticas foram detetadas. Tal como em outras publicações, o cobalto distribuiu-se irregularmente pelo depósito, na forma de inclusões isoladas. Todos os depósitos foram obtidos de soluções contendo 35 g/l de zinco, 150 g/l de ácido sulfúrico, concentrações de cobalto variando entre 1 a 25 ppm, a densidades de corrente entre 500 a 6000 A/m². Observou-se que a 6000 A/m², a ECC e a sobretensão do hidrogênio são, aproximadamente, funções lineares do teor de cobalto em solução, e um aumento no tempo da eletrólise conduzia a um decréscimo na ECC, bem como na sobretensão do hidrogênio. Tal fato foi considerado como uma possível explicação de que a área superficial e a composição do eletrólito, na interfase, são alteradas, no decorrer do processo. Observaram, também, das curvas potencial segundo tempo, haver uma translação suave daquele no sentido positivo, quando se aumentava a concentração de cobalto (até 35 ppm) e, juntamente, tempo de eletrólise (até 90 minutos). As inclinações das curvas no entanto, eram as mesmas, qualquer que fosse a concentração de cobalto, assim mostrando que o conteúdo superficial do cobalto variava pouco

Impureza	Concentração (ppm)		ECC (%)
Se	0,2	9,5	83
	1,0	13	78
Ge	0,1	24	47
	0,2	6	65,7
Te	0,5	24	54

TABELA III Efeitos das impurezas Se, Ge e Te na ECC, segundo suas concentrações e tempo de eletrólise. Apud KLIMENKO¹⁴⁷.

e que as mudanças no potencial dependiam, maiormente, de alterações na área ativa, efetiva, do depósito; tal concentração superficial de cobalto era, virtualmente, independente da duração da eletrólise e da densidade de corrente usada.

PECHERSKAYA e STENDER¹⁴⁹ também determinaram ser o cobalto depositado de modo localizado; FUKUBAYASHI^{20, 117} não detetou inclusões de cobalto no zinco, mas achou que, com o aumento do tempo de eletrodeposição, o efeito do cobalto tornava-se, mais e mais, significativo.

GAUNCE¹⁵⁰ discutiu o efeito de impurezas contidas no depósito sobre a ECC, propondo uma explicação para a geração do hidrogênio durante a eletrodeposição do zinco. Dadas as simplificações introduzidas no tratamento proposto, não houve concordância plena entre as previsões de seu modelo e os dados reais. Mesmo a despeito disso, seu trabalho tem importância por ter sido, talvez o primeiro, a tentar correlacionar resultados industriais e mecanismos fundamentais; assim na co-deposição do cobalto, lançou a sugestão de que a sua presença no eletrodo seria catalisada pela presença de antimônio na área catódica. Tal proposição originou-se de observações relacionadas à precipitação de cobalto sobre pó de zinco (cementação), onde a taxa desta é acelerada pela presença de antimônio no eletrólito, persistindo mesmo após a eliminação do antimônio ao seu nível original. GAUNCE, op. cit., concluiu ser a concentração de antimônio em solução apenas acidental, uma vez que as variáveis controladoras da taxa de precipitação seriam as áreas ocupadas pelo antimônio e cobalto metálico; concordou, portanto, com ZNAMENSKII, et al.⁵⁶, que chegaram à mesma conclusão.

GAUNCE¹⁵⁰ continua sua análise, observando que, por ser a taxa de deposição do antimônio controlada por difusão, o cobalto agirá, também, como se o fosse. Correlações entre o conteúdo de ferro no cátodo e na solução, bem como cálculos da concentração de ferro no depósito, foram desenvolvidos, tendo-se conseguido uma boa concordância, entre previsões e resultados experimentais, para esta impureza.

Finalmente, conclui seu trabalho, afirmando ser difusivo o mecanismo controlador da maioria das impurezas; a quantidade de cobalto precipitado no cátodo é função da área superficial ocupada pelo mesmo; ferro é controlado por ativação; sob "boas condições industriais"; o hidrogênio liberado num cátodo de zinco é oriundo mais de sua descarga direta, na área superficial da impureza, presente, e menos da redissolução do zinco; a taxa de gás hidrogênio produzido é controlada pela superfície exposta da impureza, pela sobretensão hidrogeniônica sobre tal impureza e pela densidade de corrente de troca do hidrogênio no zinco, a um dado potencial catódico.

MAJA e SPINELLI⁸¹ também observaram que o período de indução, antes de uma impureza causar um abaixamento da ECC, não depende da quantidade da impureza depositada, mas sim da extensão da contaminação superficial do eletrodo provocada por ela, pois será onde a liberação do gás hidrogênio se verificará a sobretensões mais baixas. Uma lista de impurezas, na ordem decrescente de seus efeitos deletérios é fornecida: Ge, Sb, Ni, Co, Bi, Cu, As, Sn, Fe; o tempo de indução decrescendo, segundo a sobretensão de hidrogênio destas impurezas decresce. Tais conclusões não estão de completo acordo com as BRATT¹⁴⁶, embora concordem com as de GAUNCE¹⁵⁰. Germânio não se comportou de acordo com o afirmado acima, o mesmo sendo verificado para o ferro. Embora tais anomalias fossem ditas devidas a uma indefinida "estrutura da impureza"¹⁵⁰ no depósito, para o caso do Ge, uma explicação poderá estar na deposição e corrosão, alternativa, desta espécie, a qual parece se apresentar segundo camadas bastante tênues sobre a superfície do eletrodo. Para o caso do ferro*, a explicação poderá ser a dada por GAUNCE, o qual mostrou que cerca de 100 camadas atômicas necessitam ser depositadas, antes que a impureza ferro seja recoberta, ou, alternativamente, a superfície atômica do ferro é 100 vezes mais ativa do que a sua superfície massiva. Finalmente, MAJA e SPINELLI, afirmaram não haver efeitos sinérgicos entre as impurezas, dando como exemplo Ge, Co e Ni. Tal afirmativa vai de encontro às mais recentes investigações, que observaram justamente o oposto. No trabalho de MAJA e SPINELLI, isto deve ser analisado de modo relativo, ou seja, Ge, Co e Ni, já por elas mesmas, apresentam um efeito bastante acentuado sobre a ECC.

* Também relevante é a publicação de BECK e FISCHER¹⁵¹.

Várias outras publicações são encontradas na literatura especializada, cobrindo vários aspectos do comportamento das impurezas e para várias impurezas e/ou aditivos presentes no eletrólito.

YAROSLAVTESEV, et al.¹⁵² relatam o papel desempenhado pela concentração de micro-impurezas no cátodo de zinco, em função da densidade de corrente, usando lâminas de partida, tanto de alumínio, quanto de titânio.

EVROKHINA e YUREV¹⁵³ estudaram o comportamento de polarização catódica, da descarga simultânea de íons cobalto e zinco, a partir de soluções sulfatadas.

RIESENKAMPF¹⁵⁴ investigou a co-deposição de cádmio e zinco a partir de soluções ácidas de seus sulfatos e cloretos.

ZNAMENSKII, et al.⁴⁰ apresentaram o efeito de cobre sobre a superfície e estrutura do depósito de zinco, na eletrólise de soluções sulfatadas.

KILIMINIK e ROTINYAN⁴³ realizaram medições da sobretensão hidrogeniônica em ligas de antimônio-bismuto, de eventual interesse na eletrorrecuperação do zinco, bem como de seus potenciais de carga-zero.

NARANG e RAMA-CHAR⁴⁴ estudaram a deposição da liga ternária ferro-cobalto-zinco, a partir de sulfatos.

BELIAKOVA e DVERNYAKOVA⁴² observaram a eletrorredução de ferro e titânio em soluções de ácido sulfúrico.

FEDOSEEVA e VAGRAMYAN⁴¹ relataram estudos da eletrodeposição de ligas níquel-ferro, desenvolvendo fórmulas para o cálculo da composição. Interessante é comparar tais resultados àqueles da liga ternária níquel-ferro-zinco, salientando o aspecto energético do processo de deposição.

BOKHOVKIN³⁹ investigou as características de corrosão de ligas zinco-antimônio; MAZUR sobre a determinação da superfície ativa das ligas zinco-cobalto, obtidas por eletrodeposição; NARANG e RAMA-CHAR⁴⁴, sobre a eletrodeposição das ligas ferro-cobalto-cádmio, de interesse na eletrorrecuperação do zinco, a partir de sulfatos; KHAN e PIKOV^{70, 156} apresentaram curvas de polarização catódica para a co-deposição de íons zinco e cobalto, a partir de soluções sulfatadas ácidas. Vários outros trabalhos¹⁵⁷⁻¹⁶⁰, embora não diretamente relacionados à eletrodeposição de zinco, apresentam aspectos de importância quanto ao efeito das impurezas.

2.13 OS PROCESSOS DO ÂNODO

Uma célula industrial de eletrorrecuperação produz:

- zinco
- hidrogênio
- oxigênio
- lama anódica de dióxido de manganês

Os dois primeiros estão associados aos processos catódicos e os dois últimos aos processos anódicos. Os processos do ânodo são importantes na caracterização do consumo energético da célula (CE) e conteúdo de chumbo do zinco produzido ("special high grade"). Destes quatro produtos, apenas zinco possui valor comercial. O dióxido de manganês, dada a incorporação de várias impurezas, tais como: Pb, K, Ca, Ni, Fe, etc..., torna-se insatisfatório para outras finalidades (por exemplo, na manufatura de baterias secas de Zn-C), embora existam relatos na literatura especializada¹⁶¹. Na usina, o MnO₂ é usado como oxidante; hidrogênio e oxigênio são lançados à atmosfera.

Tem-se sugerido¹⁶² que quando oxigênio é liberado no ânodo, a conversão do compartimento anódico numa pilha combustível acarretaria economias substanciais nos gastos de energia dessa célula. Caso utilizado na prática, tal conceito exigiria um novo projeto das células de eletrorrecuperação atualmente usadas.

Os processos do ânodo estão basicamente relacionados ao comportamento do chumbo, manganês, cobalto e ligas e compostos de chumbo, em função da temperatura de operação, densidade de corrente, acidez, etc...

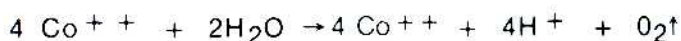
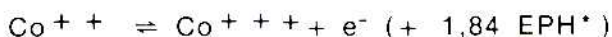
Um dos mais significativos desenvolvimentos na eletrorrecuperação do zinco deve-se a TAINTON, et al.¹⁶³ e a HANLEY, et al.^{164,165}, pela introdução de ânodos constituídos da liga Pb-Ag ($\cong 1\%$ Ag). Ânodos de chumbo puro, usados industrialmente, antes do surgimento desta liga, apresentavam tendência a contaminar o depósito, dada a redissolução do chumbo, às temperaturas e densidades de corrente normalmente usadas na eletrorrecuperação do zinco.

Na busca de um elemento-liga para Pb, vários metais foram testados. Assim, HANLEY et al.^{164,165} acharam que a liga Pb-Ca-Th (0,1% Ca; 4,0% Th) era bastante estável e reduzia o potencial do ânodo de 40% (comparado ao de chumbo puro).

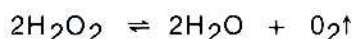
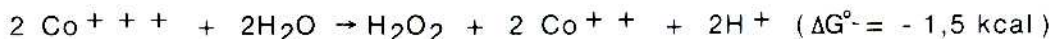
KIRYAKOV e STENDER^{166,167} afirmaram que nenhuma liga binária seria superior àque-la Pb-Ag (1% Ag), como ânodo; para se obter uma distribuição mais uniforme da prata no chumbo, eles investigaram a adição de um terceiro elemento na liga, de modo tal a formar solução-sólida com o chumbo e a prata. Determinaram que metais eletropositivos reduziam a estabilidade da liga; uma liga quaternária de Pb-Ag-Sn-Co (1% Ag, 0,3% Sn, 0,02% Co) produziu uma distribuição uniforme da prata pela liga, dando potenciais baixos (1,91 V, a 100 A/pe², 2N H₂SO₄, 25°C). Uma observação interessante foi a de cobalto, tanto em liga, quanto em solução, reduzir o potencial do ânodo. O mesmo fenômeno foi relatado por WARK⁶⁶, VILLAS BÔAS et al.^{63,111} e TSUROKA¹⁶⁸, no que diz respeito à presença de cobalto em solução, e por ARBITER¹⁶⁹ e GENDROW et. al.¹⁷⁰, na eletrorrecuperação do cobre.

KYRIAKOV e STENDER observaram a existência de um filme protetor, compacto, no ânodo Pb-Ag-Sn-Co, quando anodizado em 2 N H₂SO₄; entretanto, não conseguiram detectar a presença de íons cobalto nas vizinhanças do ânodo, então concluindo que o efeito protetor do cobalto era inerente à camada protetora.

LANDER¹⁷¹, KOCH¹⁷² e HYVARINEN¹⁷³ estudaram este efeito do cobalto sobre o processo anódico e concluíram que a redução ocorrente no potencial do ânodo, era originada do abaixamento da sobretensão do oxigênio segundo a reação:



ou



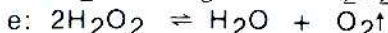
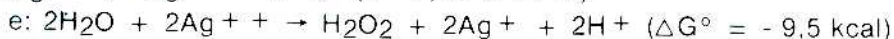
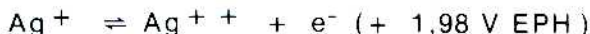
FELIU e MORCILLO¹⁷⁴ publicaram resultados sobre o efeito de uma segunda fase embebida numa matriz de chumbo, na corrosão do ânodo. Vários sistemas bifásicos de ligas Pb-Sn e Pb-Ag foram investigados e observou-se que a segunda fase metálica, tende a se dissolver, preferencialmente ao chumbo, sob condições anódicas, em soluções de ácido sulfúrico. Desenvolveram, então, um modelo de dissolução, no qual as perdas de massa são devidas:

- ao ataque direto da matriz
- ao ataque direto da segunda fase

* EPH significa Elétrodo Padrão de Hidrogênio

c) à rutura de fragmentos (relativamente inatacados) da matriz, causada pela solapagem da corrosão adjacente

Foram cuidadosos, todavia, ao salientar que para uma distribuição uniforme da segunda fase na matriz, o efeito c) estará ausente, sugerindo, pois, uma maneira de reduzir a rutura anódica. As ligas Pb-Sn estudadas seguiram o modelo; entretanto, nas ligas Pb-Ag não foi observado qualquer ataque localizado, embora os requisitos necessários à desintegração da liga, segundo o modelo proposto, estivessem satisfeitos. Referindo-se aos efeitos dos íons prata na solução, citados por LANDER¹⁷¹ onde os íons prata agem de maneira similar aos de cobalto em solução, quanto à influência na sobretensão do oxigênio, ou seja:



dessa forma inibindo a dissolução anódica do ânodo, FELIU e MORCILLO, op. cit., reavaliaram os requisitos de desintegração do modelo por eles proposto, levando, agora, em conta tal efeito dos íons prata. O interesse neste trabalho, prende-se à possível previsão do comportamento da corrosão das ligas Pb-Sn e Pb-Ag.

ALENTOV¹⁷⁵ et. al., revelaram resultados sobre o comportamento de ânodos fundidos e laminados de Pb-Ag (1% Ag), visando o aumento da vida útil do eletrodo, sem deteriorar suas propriedades eletroquímicas. Os testes foram efetuados numa usina industrial, onde ânodos laminados mostraram uma vida útil cerca de 30% maior do que os fundidos. As respostas dos ânodos aos efeitos de Mn^{++} , Cl^- e Cl_2 , bem como ao ácido sulfúrico foram determinadas e estão resumidas nas figuras 14 e 15. O alto potencial observado nos ânodos laminados, no início da operação, foi explicado pela sua pequena área.

O brusco aumento nas concentrações de Cl^- e Mn^{++} no eletrólito exaurido das células, bem como uma evolução mais intensa de gás cloro, foram explicados em termos dos vários estágios para se alcançar a passivação do ânodo. Quando tal camada não se haja formado completamente*, a evolução gasosa de cloro é favorecida, reagindo, então, com os íons manganês, segundo a reação total:

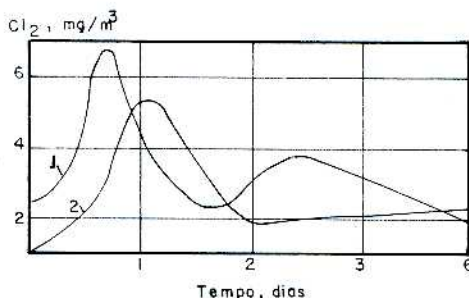


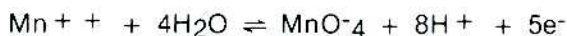
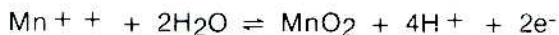
Fig. 14 Cloro elementar contido no ar acima da célula.

1 — ânodos laminados

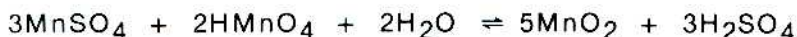
2 — ânodos fundidos Apud ALENTOV et al¹⁷⁵ Abscissa: t (dias)



Entretanto, Mn^{++} iniciará sua oxidação, de acordo com:



ou:



* Em ânodos sem condicionamento, isto é mais prolongado.

causando, em consequência, uma drástica redução na concentração de Mn^{++} , após a instalação dos novos ânodos. Desde que Mn^{++} não se encontrará disponível em quantidade suficiente, gás cloro, sendo continuamente liberado no ânodo, escapará à atmosfera, decrescendo, dessa forma, o conteúdo de Cl^- do eletrólito exaurido. Após a passivação do ânodo, oxigênio iniciará a ser dele liberado, reduzindo, consideravelmente, a taxa de descarga de Cl_2 .

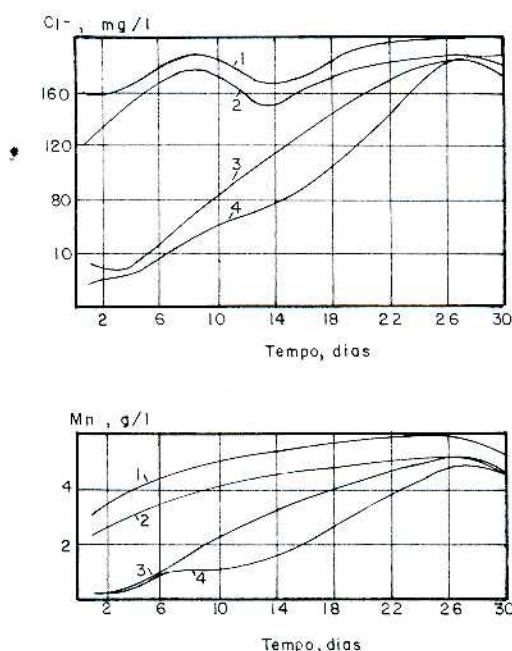


Fig. 15 Variações do conteúdo de cloro (a) e manganês (b) no decorrer do teste.
 1 — eletrólito fresco
 2 — eletrólito exaurido, com ânodos fundidos, velhos
 3 — eletrólito exaurido, com ânodos fundidos, novos
 4 — eletrólito exaurido, com ânodos laminados, novos. Apud ALENTOV et al. p. cit.

ALENTOV et al. op. cit., citam KIRYAKOV¹⁷⁶, em relação ao decréscimo no potencial do ânodo, aumentando-se as concentrações de ions manganês e cloro (Mn^{++} e Cl^-) no eletrólito, e também SALIM e SYROEZHKIN¹⁷⁷ e CHIGIADZE¹⁷⁸, como afirmando que quantidades máximas de MnO_2 são formadas, mesmo na ausência de Cl^- , durante os primeiros dias de operação da célula, decrescendo, após. Testes foram efetuados com ânodos corrugados, visando obter uma melhor adesão da camada de MnO_2 à superfície do ânodo, conseguindo bons resultados.

A partir do trabalho pioneiro e interessante de RALSTON¹⁶¹, até os dias atuais, numerosos resultados, sobre o efeito do manganês, tanto nos processos catódicos, quanto nos anódicos, encontram-se disponíveis nas publicações especializadas; muita confusão existia, naquele dealbar, a respeito do efeito de manganês nas células de eletrorrecuperação. RALSTON¹⁶¹, entretanto, já notava que, caso antimônio e manganês estivessem presentes no eletrólito, o primeiro era incorporado à lama anódica, ou ao filme formado no ânodo, purificando, pois, "in situ", a solução. Igualmente, verificava, menor quantidade de chumbo era encontrada no depósito de zinco, largamente devido ao recobrimento do ânodo, pelo filme de MnO_2 .

ZAILLER, et al.¹⁷⁹, mediram a alteração da polarização do cátodo, em função do teor de manganês do eletrólito. Estes resultados foram, mais tarde, repetidos por KLETENIK¹⁸⁰, achando que em soluções neutras de sulfato de zinco, o íon Mn^{++} tem diminuto efeito sobre o potencial de deposição do zinco; em soluções aciduladas (0,1 N H_2SO_4), o íon Mn^{++} tem efeito despolarizante, sobre a liberação do hidrogênio no cátodo, acelerando a dissolução do zinco metálico. O efeito do manganês na ECC e condutividade da solução foi investigado por KLETENIK, op. cit., em eletrólitos contendo 60 g/l de zinco e 100g/l de ácido sulfúrico, a 500 A/m² e 22 - 23°C; observou que a ECC diminuiu quando 30 g/l de $MnSO_4$ era introduzida na solução e a acumulação de grandes quantidades de Mn^{++} no eletrólito abaixava sua condutividade de modo significativo.

VAKHIDOV e KIRIZAKOV¹⁸¹ observaram o efeito de vários estados de valência do manganês, na ECC e na morfologia do depósito, em função da densidade de corrente e temperatura. Determinaram que, até 20 g/l de Mn^{++} não ocorria alteração significativa na ECC; acima dessa concentração e a baixas densidades de corrente, um pequeno decréscimo na ECC foi verificado. Uma faixa crítica de concentração foi estabelecida para MnO_2 em solução (de 1 a 10 g/l), na qual a ECC diminuía; um acréscimo posterior na concentração (ou seja acima de 10 g/l) não revelava influência de monta na ECC (nas faixas de 500 a 1500 A/m²).

Com a formação de um filme contínuo, as propriedades do eletrodo* são governadas pelos fenômenos ocorrentes dentro do filme anódico (donde a tremenda importância da carga espacial ("space charge") do semiconductor); enquanto que a formação de um filme descontínuo, conduz ao governo das reações superficiais (determinantes, então, das propriedades do eletrodo).

Dessa forma, a ocorrência de fenômenos singulares, nas vizinhanças da interfase sólido/líquido, em eletrodos semicondutores, faz-se imperiosa de ser examinada; na maioria dos casos, onde há sinergismos entre as fases sólido e líquido, as bandas eletrônicas serão distorcidas e estados discretos de superfície, possuindo uma distribuição complexa de profundidades, podem ser achados.

Para os interessados, as propriedades eletrônicas do MnO_2 podem ser buscadas em BRENET²²⁰, suas características de distribuição de corrente em EULER²²¹ e métodos de pesquisa da superfície, em EULER²²².

Quanto aos íons permanganato, o controle da temperatura foi tido como crítico.

ZHURIN, et al.¹⁸², estudaram o efeito de íons Mn^{++} sobre a corrosão do ânodo e sobre a forma na qual o chumbo passa para o cátodo. Chumbo puro, e liga Pb-Ag (1% Ag), foram usados como ânodos, imersos numa solução contendo 50g/l Zn^{++} , 147 g/l de H_2SO_4 , a 650 A/m², 40°C, durante 10 horas de eletrólise, a várias concentrações de Mn^{++} (1, 3, 4 g/l), produzindo resultados, que mostram sofrerem os ânodos de chumbo puro uma taxa de corrosão mais acelerada do que os Pb-Ag (1% Ag); em verdade 4 vezes maior. Todavia, quando íons Mn^{++} estavam presentes, até 3 g/l, as taxas de corrosão de ambos os tipos de ânodo decresciam. Com posteriores aumentos de Mn^{++} , nada foi observado quanto a taxas decrescentes de corrosão. Os filmes de MnO_2 formados eram muito mais aderentes aos ânodos de Pb-Ag (1% Ag) do que aos de chumbo puro. Concluíram, então, que com os ânodos de chumbo puro, a contaminação do cátodo de zinco pelo chumbo era devida, principalmente, às partículas de MnO_2 em suspensão no eletrólito, as quais carregavam o Pb.

Tempos atrás, CAMBI e PIONTELLI¹⁸³ haviam afirmado ser a contaminação do depósito de zinco pelo chumbo (proveniente de suspensões de peróxido de chumbo e/ou íons Pb^{++}), dependente da densidade de corrente (altas densidades de corrente, favorecendo o efeito predominante das partículas em suspensão). Desde então, tal fato tem sido confirmado por KARASHIMA¹⁸⁴, e por WATANABE e FUKUSHIMA^{185,186}.

WATANABE e FUKUSHIMA^{59, 185, 186, 187} e FUKUSHIMA¹⁸⁸⁻¹⁹⁰ examinaram o efeito de íons chumbo e suspensões de peróxido de chumbo na eletrorrecuperação do zinco, bem como métodos de se retirar o chumbo do eletrólito. Nestes estudos, de natureza abrangente, concluíram que, embora a oclusão do Pb, a partir do peróxido, desempenhe papel predominante a altas densidades de corrente e temperaturas, a deposição iônica do Pb^{++} não pode ser desprezada.

FUKUSHIMA¹⁹¹⁻¹⁹³ desenvolveu posteriores pesquisas sobre o papel dos íons chumbo e manganês, relatando que o manganês, mesmo em diminutas quantidades, age favoravelmente na prevenção da desintegração do ânodo de Pb-Ag (1% Ag), através da sua deposição, na forma de um filme de MnO_2 . Salientou que, caso excessiva camada de MnO_2 seja formada, haverá um aumento na lama anódica e, conseqüentemente, do teor de Pb do cátodo.

* Tais propriedades de eletrodo são: condutividade eletrônica, retificação interfacial, ruptura elétrica, propriedades elétricas.

Os efeitos de estrôncio, bário, cálcio e cola em solução, sobre a coprecipitação do chumbo e do manganês, foram, igualmente, objeto de consideração por parte de FUKUSHIMA 191-193; observou que os efeitos do estrôncio, na precipitação do chumbo, são pouco afetados, pela lama rica em manganês. O efeito do bário restringe-se à sua adsorção pelo MnO_2 , e o cálcio não apresentou nenhuma interferência na precipitação do chumbo. O efeito da cola animal foi desfavorável, pois há o recobrimento da superfície do filme de MnO_2 no ânodo, impedindo pois, a precipitação do Pb.

AULT e BRATT¹⁹⁴ conduziram um programa experimental, bastante extenso, e bem planejado, sobre o controle da concentração de manganês num circuito industrial; tal controle foi obtido via oxidação do manganês no ânodo, formando MnO_2 . Os efeitos da concentração de manganês, de ácido, densidade de corrente, idade do ânodo, tipo do ânodo e temperatura de deposição, na eficiência anódica de corrente da produção de MnO_2 , foram examinados; um registro simultâneo da ECC, morfologia dos cátodos produzidos e conteúdo de impurezas no zinco, foi conduzido, sob várias condições de operação da cuba industrial (inclusive adições várias de aditivos). Por meio de análise de regressões múltiplas e observações morfológicas do depósito estabeleceram que as condições para uma máxima remoção de manganês da célula, sem afetar a ECC do zinco e propriedades outras do depósito, são:

- ânodos novos ou de pouco uso devem ser usados
- acidez e densidade de corrente precisam ser otimizadas, a um mínimo
- temperatura otimizada, a um máximo
- concentração máxima de manganês é desejável.

STENDER, et al.¹⁹⁵, estudaram o recobrimento de lâminas de titânio, com o MnO_2 , e compararam o desempenho destes ânodos, àqueles de Pb-Ag (1% Ag); concluíram que Pb não era encontrado nos depósitos de zinco, obtidos a partir de ânodos de titânio recobertos de MnO_2 *

COLE¹⁹⁶ observou o uso de ânodos de grafita e carbono vítreo, achando que nenhum destes materiais era viável, pois desintegravam-se. Condicionamento de ânodos da liga Pb-Ag (1% Ag), em soluções de ácido sulfúrico, e em soluções de fluoretos, produziram α - PbO_2 e β - PbO_2 , respectivamente, sendo os de dureza maior aqueles preconicionados em fluoretos. Todavia, o preço a ser pago foi a perda de 2/3 da massa inicial do ânodo de Pb-Ag (1% Ag), condicionado na solução de fluoreto, com cátodos de alumínio:

ZHURIN et. al.¹⁹⁷, investigaram a influência dos íons flúor na corrosão de ânodos de Pb e Pb-Ag, durante a eletrólise do zinco. Acharam que concentrações de flúor, de 50-100 ppm, diminuíram a taxa de corrosão dos ânodos de Pb, bem como a contaminação do cátodo com chumbo. Observaram a formação de β - PbO_2 , em soluções livres de flúor, bem como naquelas contendo 197 ppm, ou mais, de íons flúor; quando a concentração era de 57 ppm, formava-se α - PbO_2 , contrariamente ao afirmado por COLE¹⁹⁶.

CAMBI e BERTORELLE¹⁹⁸ produziram um estudo bastante completo sobre a ação dos íons flúor, no processo de ânodo da produção de zinco. Determinaram que um aumento do conteúdo de F-na solução, causava a polarização do ânodo, até um valor limite; prevalecendo as demais condições de operação, íons F- diminuíam a eficiência anódica de corrente na produção de MnO_2 e PbO_2 . Quando eram utilizados ânodos Pb-Ag (1% Ag), o incremento na polarização anódica devida aos íons F-, era menor do que quando usados ânodos de Pb; para baixas densidades de corrente o efeito de F- era desprezível.

A formação e dissolução de filmes de óxidos vem recebendo bastante atenção na literatura especializada^{199-201, 202} e, em particular, os óxidos de chumbo¹⁹⁶⁻²¹⁶.

BURBANK²⁰⁷ verificou a formação de óxidos anódicos de Pb, sob condições várias de potencial e pH. As regiões de ocorrência de β - PbO_2 , PbO amarelo e vermelho, e dos óxidos intermediários Pb_3O_4 e PbO_x , foram determinadas em soluções ácidas e alcalinas; apresentou, também, uma seção transversal, esquemática, de uma superfície anódica de Pb, imersa em H_2SO_4 , pH = 0, ilustrada na Fig. 16.

* Em soluções contendo chumbo.

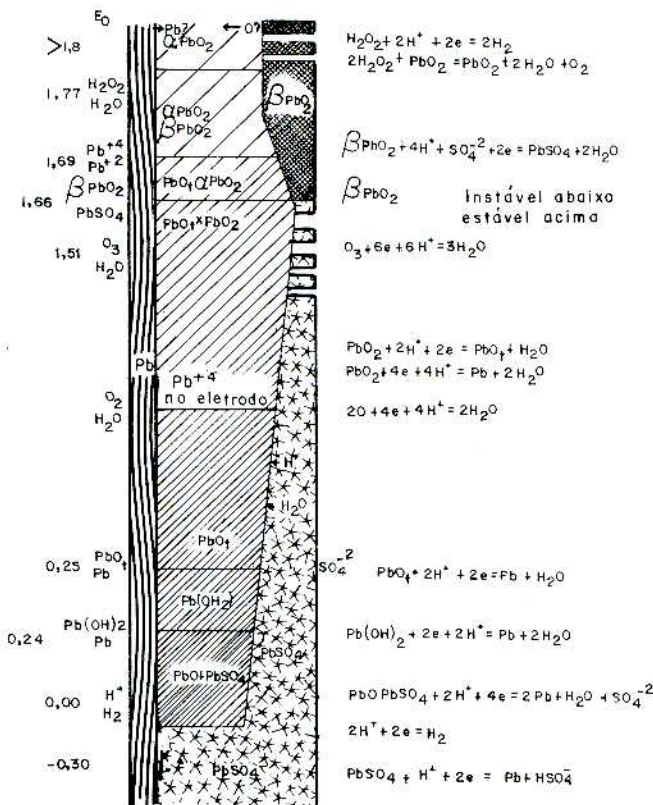


Fig. 16 Seção transversal, esquemática, dos óxidos anódicos de chumbo. Apud BURBANK²⁰⁷ e VERMILYEA²⁰².

PAVLOV e IORDANOV²¹² determinaram a dependência da composição da camada anódica, da capacitância e corrente, sobre a quantidade de eletricidade (coulombs) passada na oxidação potencioestática do chumbo em soluções de ácido sulfúrico. Acharam que a baixas sobretensões do ânodo, o chumbo é oxidado a íons Pb^{++} , os quais, após reagirem com os íons SO_4^{--} disponíveis, constituem cristais de $PbSO_4$. A presença destes cristais impede o fluxo dos íons SO_4^{--} através do filme, no sentido da superfície do chumbo, produzindo um fluxo não-balanceado de íons Pb^{++} . A fim de que seja mantida a eletroneutralidade da solução, existente no espaço entre os cátodos, há a alcalinização destes e sulfatos básicos são gerados. Assim, argumentam, uma camada contínua, densa, constituída por cristais de sulfato de chumbo, soldados por sulfatos básicos, é formada, passivando o ânodo.

PAVLOV e IORDANOV mostraram, então, que num dado momento de passivação, a capacitância, local, por unidade de área, é constituída por três contribuições:

- a) a capacitância da fração da área ocupada pelos cristais de $PbSO_4$
- b) a capacitância dos espaços intercrystalinos, ocupados por sulfatos básicos
- c) a capacitância dos espaços intercrystalinos, onde a solução está em contato com o chumbo.

Dado que esta última parcela envolve a capacitância da interfase (chumbo/solução), ela decrescerá durante a oxidação, eventualmente tornando-se nula, no momento em que o ânodo é passivado (ou seja, recoberto com uma camada de óxido anódico, contínua). O modelo ilustrado pela Fig. 17 foi por eles visualizado.

PbO tetragonal e α - PbO_2 formam-se simultaneamente na camada anódica a + 950 mV, após decorrido certo tempo de oxidação.

Se α - PbO_2 formado em soluções neutras ou alcalinas, mister se fará que seja dentro do espaço intercrystalino, alcalino, originando, assim, tensões internas no filme anódico, as quais perturbarão os cristais de $PbSO_4$, sobrejacentes. Como α - PbO_2 é insolúvel em H_2SO_4 , uma nova

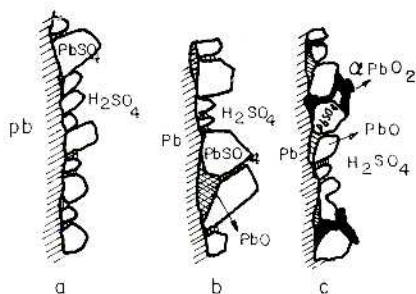


Fig. 17 Modelo da camada anódica
 a) reação do sulfato de chumbo
 b) na região do PbO
 c) na região do PbO₂ (+ 950 mV)
 Apud PAVLOV e IORDANOV²¹².

e duradoura interfase é estabelecida. Neste caso, a terceira parcela de capacitância total, por unidade de área, será dada por aquela porcentagem da capacitância da interfase, constituída pela descontinuidade α -PbO₂/H₂SO₄. Tal descontinuidade estará em contato eletrônico com o chumbo, adquirindo seu valor máximo, determinando, unicamente, pois a capacitância.

A altas polarizações anódicas, a oxidação de Pb + + a Pb + + + + efetua-se na interfase α -PbO₂/eletrólito, segundo PAVLOV e IORDANOV. Desde que tal ocorre num meio ácido a fase β -PbO₂ se forma; uma liberação intensa de oxigênio começa a potenciais mais positivos que + 1200mV, após formada a camada de dióxido de chumbo.

Neste ponto da discussão, já havendo analisado a influência de impurezas (Mn, Cl, Co) no processo anódico, torna-se clara a importância do mecanismo proposto por GERISHER²¹⁷⁻²¹⁹ no estudo das reações de interfase. Em verdade, a superfície é um semiconductor, constituído pelos vários óxidos (MnO₂, PbO₂) que a formam.

Dado que as características elétricas dos ânodos, recobertos por filmes anódicos, diferem grandemente (segundo seja o depósito contínuo, ou descontinuo), as condições imperantes na célula para a sua traturação, oclusão de impurezas, etc..., tornam-se de importância ímpar, no contexto da minimização dos gastos de energia e desempenho do processo catódico.

3. BIBLIOGRAFIA

- 1 — LEWIS, E.M. — C.I.M. Bulletin, Jan, 1978
- 2 — UNIDO — Report of the Expert Group Meeting on Lead and Zinc Industries, London, April/May 1970.
- 3 — TAITON, U. & BOSQUI, D. — Trans. Electrochem. Soc., 57, 241 (1930).
- 4 — MOORE, T.I. & PAINTER, L.A. — J. Metals, 1, Nov. (1952).
- 5 — JEPHSON, A.C. et al. — J. Metals, 947, Aug. (1966).
- 6 — BIRD, R.L. — E/MJ, 83, May (1969).
- 7 — ANON. — E.MJ, 69, Feb. (1972)
- 8 — WHITE, L. — E/MJ, 66, Jul. (1972).
- 9 — MEALEY, M. — E/MJ, 82, Jan. (1973)
- 10 — TSUNODA, S. et al. — TMS paper Selec., A 73-65 (1973).
- 11 — DAVIS, J.C. — Chem. Engng., 5, 62 (1973).
- 12 — MEISEL, G.M. — J. Metals, 25, Aug. (1974).
- 13 — VILLAS BÔAS, R.C. — "Relatório de Visitas a várias Indústrias e Laboratórios de Pesquisas Norte-Americanos"; CNPq, Rio de Janeiro (1974).
- 14 — AMERICAN ZINC Co. — "Welcome to the Electrolytic Plat" (1965).
- 15 — VIELLE-MONTAGNE — "Memoirs sur L'Usine de Balen-Wezel"; data de publicação desconhecida.
- 16 — ELECTROLYTIC ZINC Co. OF AUSTRALASIA, publ. Técnica.
- 17 — NIKIFOROV, A.F. — Tsvet, Metall, 16, 4, 28 (1975).
- 18 — MATHEWSON, C.H. — "Zinc, the Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds"; Reinhold Co., N.Y. (1970).
- 19 — COTTERILL, C.H. & CIGAN, J.M. — "Extractive Metallurgy of Lead and Zinc"; AIME World Symp., vol. 2 (1970).
- 20 — FUKUBAYASHI, H.H. — Ph. D. Thesis, Univ. of Missouri, at Rolla, (1972).
- 21 — WARE, G.C. — U.S.B.M., R.I. 6301 (1963).

- 22 — ZOSIMOVICH, D.P. & KONONCHUK, T.I. — Zhurn. Prikl. Khim., 245 (1957).
- 23 — BERTORELLE, E. — La Chim. e L'Ind., vol. 35, 8, 556 (1953).
- 24 — ZHURIN, A.I. et al. — Tsevt. Metal., vol. 16, 4, 42 (1973).
- 25 — BARCHENKO, N.A. et al. — Zhurn. Prikl. Khim., vol., 35, 11, 2445 (1962).
- 26 — AKHAMETOV, N.S. & VOZDIZHENSKEY, G.S. — Zhur., Prikl. Khim., vol. 30, 7 (1957).
- 27 — OLSZEWSKI, S. — Bull. L'Acad. Polonaise Sci; Ser. Sci. Chim., vol. 20, 5 (1972).
- 28 — KADANAER, L.I. — Zhur. Phikl, Khim., vol. 30, 11 (1957).
- 29 — FINCH, G.I. et al. — Disc. Faraday Soc., 144 (1974).
- 30 — HOTHERSALL, A.W. — Trans. Electrochem. Soc., 64, 49 (1933).
- 31 — KEEN, J.M. & FARR, J.P.G. — J. Electrochem. Soc., 109, 668 (1962).
- 32 — GORBUNOVA, K.M. et al. — "Growth of Crystals", vol. 1, 46, Consultants Bureau, N.Y. (1959).
- 33 — AGEENKOV V.G. & SERIKOV, Z.A. — Ordzhonikidze, 121 (1954).
- 34 — SATO, R. — J. Electrochem. Soc., 106, 206 (1959)
- 35 — NIKIFOROV, A.F. — Zhur. Prikl. Khim., vol. 37, 2, 348 (1964)
- 36 — DUS, B. — Bull. L'Acad. Polonaise Sci.; Ser. Sci. Chim., vol. 20, 7, 669 (1972)
- 37 — KIRYAKOV, G.Z. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 35, 12, 2661 (1962)
- 38 — RAMA-CHAR, T.L. & SHETH, K.G. — Chem. & Ind., 189, Feb. (1967)
- 39 — BOKHOVKIN, I.M. — Zhur. Prikl. Khim., vol. 28, 1401, Mar. (1955)
- 40 — ZNAMENSKII, G.N. et al. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 34, 6, 1298 (1961)
- 41 — FEDOSEEVA, T.A. & VAGRAMYAN, A.T. — Dokl. Akad. Naul. SSR., vol. 196, 2, 396 (1971)
- 42 — BELYAKOVA, E.P. et al. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 46, 1, 197 (1973)
- 43 — KILIMNIK, A.B. & ROTINYAN, A.L. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 45, 5, 1109 (1972)
- 44 — NARANG, S.K. & RAMA-CHAR, T.L. — Metal Finish., 46, Jun. (1972)
- 45 — BARABOSHKIN, A.N. — Trans Inst. of Electrochem. Urals Acad. Sci. USSR; Mechanisms and Kinetics of Electrode Processes number 11 (1968)
- 46 — VAGRAMYAN, A.T. & SOLOVEVA, Z.A. — "Technology of Electrodeposition", Draper Ltd., England (1961)
- 47 — NIKIFOROV, A.F. et al. — Tsvet. Metal., vol. 12, Dec. (1971)
- 48 — YUNUS, M. et al. — Electrochem. Acta. 885 (1965)
- 49 — KHEIFETS, V.L. & ROTINYAN, A.L. — Dokl. Akdad. Nauk. SSR, vol. 52, 423 (1952)
- 50 — ROTINYAN, A.L. & KHEIFETS, V.L. — Tsvet. Metally, 2, 24 (1954)
- 51 — ROTINYAN, A.L. et al. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 30, 1087 (1957)
- 52 — SHOSINA, I.A. & ROTINYAN, A.L. — Tsvet. Metally, 10, 20 (1964)
- 53 — ROTINYAN, A.L. et al. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 33, 811 (1965)
- 54 — KHEIFETS, V.L. et al. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 30, 1579 (1961)
- 55 — ROTINYAN, A.L. et al. — Tsvet. Metally, (1970)
- 56 — ZNAMENSKII, G.N. et al. — Zhur. Prikl. Khim., vol. 34, 6, 1305 (1961)
- 57 — TITOVA, V.N. & VAGRAMYAN, A.T. — Elektrokhimia, vol. 2, 10, 1149 (1966)
- 58 — KURACHI, M. & FUJIWARA, K. — Trans. Japan Inst. Metals, vol. 11, 311 (1970)
- 59 — WATANABE, O. & FUKUSHIMA, S. — RITU, Sci, Rep., A-8, 142 (1956)
- 60 — JOLLEY, J.I. & TARTAR, H.V. — Trans Electrochem. Soc., vol. 78, 207 (1940)
- 61 — VILLAS BÔAS, R.C. & BALBERYSZSKI, T. — paper presented at the 102nd AIME Annual Meet., Chicago (1973)
- 62 — ZVEREVA, M.V. — Zhur. Prikl. Khim., vol. 42, 2 (1969)
- 63 — VILLAS BÔAS, R.C. & SIMÕES COELHO, C.Mc. — Metalurgia, vol. 29, 192, 689 (1973)
- 64 — VARENKO, E.S. & GALUSKO, V.P. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 47, 2, 351 (1974)
- 65 — WALKER, R. — Metallurgia, 131, Oct. (1968)
- 66 — WARK, I.W. — proc. Australasian Conf. Electrochem., Sydney, 889, Australia (1965)
- 67 — MATULIS, Y.A. RACHINSKAYA, V.S. — Tr. An. Lit. SSR, Série B, 2, 22, 99 (1960)
- 68 — SCHWABE, H. — Z. Elektrochem., 59, 663 (1955)
- 69 — HARRIS, L.B. — J. Electrochem. Soc., 120, 8, 1034 (1973)
- 70 — KHAN, A. & PIKOV, N. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 38, 7, 1563 (1965)
- 71 — LORKING, K.F. & MAYNE, J.E.O. — Proc. Inst. Int. Congr. Metall, Corr., II-3, 144 (1961)
- 72 — ZABOLOTNYI, I.I. — Zhurn. Prikl. Khim., Comm. II, 1007 (1955)
- 73 — GMYTRYK, M. & SEDZIMIR, J. — Corr. Sci., vol. 7, 683 (1967)
- 74 — HOWARD, P.L. & HUFF, J.R. — 6th. Int. Power Source Symp.; Sussex paper 25 (1968)
- 75 — EMELYANENKO, G.A. — Zhur. Prikl. Khim., vol. 35,2 (1961)
- 76 — BOKRIS, J.O'M. et al. — J. Electrochem. Soc., 120, 1, 30 (1973)

- 77 — LIEBSCHER, R. — *Neue Hutte*, 14 Jg., Heft 10, 597 (1969)
- 78 — SALIN, A.A. et al. — *Tsvt. Metally*, vol. 35, 12, 13 (1962)
- 79 — TANTON, U. — *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 41, 389 (1922)
- 80 — HORVARTH, Z. & WEBER, J. — *Nehezpari Musz.*, vol. 22, 181 (1962)
- 81 — MAJA, M. & SPINELLI, P. — *J. Electrochem. Soc.*, 118, 9, 1538 (1971)
- 82 — BOCKRIS, J.O'M. & RAZUMNEY, G.A. — "Fundamental Aspects of Electrocrystallization"; Plenum Press, N.Y. (1967)
- 83 — WAGNER, C. — *J. Electrochem. Soc.*, 97, 3, 71 (1950)
- 84 — BRODD, J. & HACKERMAN, N. — *J. Electrochem. Soc.*, 104, 12, 704 (1957)
- 85 — McMULLEN, J.J. & HACKERMAN, N. — *J. Electrochem. Soc.*, 106, 4, 341 (1959)
- 86 — PRAZAK, M. & EREMIAS, B. — *Corr. Sci.* vol. 12, 463, (1972)
- 87 — DESPIC, A.R. & POPOV, K.I. — *Modern Aspects of Electrochemistry*, chapter 4, vol. 7 (1972)
- 88 — IBL, N. — *Adv. Electrochem. & Electrochem. Engng.*, vol. 2, 49 (1962)
- 89 — ATANASIU, I. & CALUSARU, A. — *Rev. Roum. de Metallurgie*, vol 3, 1, 109 (1958)
- 90 — CALUSARU, A. & ATANASIU, I. — *rev. Roum. de Metallurgie*, vol. 5, 2, 291 (1960)
- 91 — SEBBORN, W.S. — *Trans. Faraday Soc.*, 29, 825 (1930)
- 92 — SEMERYUK, V.I. & EMELYANENKO, G.A. — *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 30, 1413, (1957)
- 93 — VILLAS BÔAS, R.C. & ULLER, L. — trabalho apresentado no 105th AIME Ann. Meet., Las Vegas, Feb. (1976)
- 94 — TUROMSHINA, U.F. & STENDER, V.V. — *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 27, 1082 (1954)
- 95 — ZNAMENSKII, G.N. & BERYAZYKOV, B.N. — *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 3, 35 (1962)
- 96 — BALKANSKI, M. — *Zeit. fur Elektrochem.*, vol. 01, 1, 141 *Stranski-Widmungsheft* (1957)
- 97 — CHAIKOVSKAYA, V.M. et al. — *Zhur. Prikl. Khim.*, vol. 36, 1355 (1963)
- 98 — NIKIFOROV, A.F. & NATAROVA, E.L. — *Tvetn. Metally*, classificado. UDC 669.537.4, provavelmente 1971-1972
- 99 — BRUDETT, B.W. & KIM, Y.C. — *S.M.E. / AIME* preprint 73-AR-73, apresentado no AIME Ann. Meet. Chicago (1973)
- 100 — MANTELL, C.L. — "Ingenieria Electro-Quimica"; Ed. Reverté, Barcelona (1962)
- 101 — McMULLIN, R.B. — *Electrochem. Technol.*, vol. 1, 1-2, 6 (1963)
- 102 — DE LA RUE, R.M. & TOBIAS, C.W. — *J. Electrochem. Soc.*, 106, 827 (1959)
- 103 — WAGNER, C. — *Adv. Electrochem. & Electrochem. Engng.*, vol. 1, 2, (1962)
- 104 — LEVICH, V.G. — "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, N.J. (1962)
- 105 — ELDER, J.P. & COSTA WRANGLER — *Electrochem. Technol.*, vol. 2, 1-2, 34 (1964)
- 106 — FOUAD, M.G. & IBL, N. — *Electrochim. Acta*, 3, 233 (1960)
- 107 — NEWMAN, J. — *Electroanal. Chem.*, vol. 6, 187 (1973)
- 108 — ERDEY-CRUZ, T. — "Transport Phenomena in Aqueous Solutions" John-Wiley (1974)
- 109 — O'BRIEN, R.N., LEJA, J. & BEER, E.A. — *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, 3, 370 (1974)
- 110 — MONHEMIUS, A.J. & COSTA, P.L.N. — *Hydrometal.*, vol. 1, 183 (1975)
- 111 — VILLAS BÔAS, R.C. & BARBOSA, J.P. — trabalho apresentado no 5º E.N.T.M. & H, Salvador, Bahia (1978)
- 112 — VILLAS BÔAS, R.C. & OROFINO PINTO C.R. — trabalho apresentado no XI Int. Min. Proc., Congr., Italy, paper 31 (1975)
- 113 — BROWN, J.S. et al. — *Phys. Lett.*, 54 A, 207 (1975)
- 114 — MOORE, I.D. — *J. Phys. F. Metal Phys.*, vol. 6,3, L72 (1976)
- 115 — HUSH, N.S. — "Molecule Reactions at Electrodes".
- 116 — ALLEN, M.J. — "Organic Electrode Processes"; Reinhold Publ. N.Y. (1958)
- 117 — FUKUBAYASHI, H.H., O'KEEFE, T.J. & CLITON, W.C. — *U.S.B.M., R.I.* 7966 (1974)
- 118 — BUNDZHE, V.G. — *Trans. Inst. Khim. Nauk. Akad. Kaz.*, vol. 9, 3 (1962)
- 119 — KIRYAKOV, G.Z. — *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim.* 2 (1962)
- 120 — LEVIN, A.I. — *Zashch. Dekor. Spets. Polrytiya Metal.*, *Nauk. Techk. Obsch. Maschinostroït, Prom.* (1959)
- 121 — FUSEYA, G., MURATA, K. & YUMOTO, R. — *Tohoku Imp. Univ. Techn. Rep.*, Sendai, Japan (1930)
- 122 — ANTROPOV, L.I. — *Proc. Ist Int. Congr. on Metal Corrosion*, London (1961)
- 123 — BAIZER, M.M. — *Naturwissenschaften*, 56, 8, 405 (1969)
- 124 — HACKERMAN, N.N. & HURD, R.M. — *Proc. Ist Int. Congr. Metall. Corr.*, London, II.6, 166 (1961)
- 125 — ANTROPOV, L.I. — *Corr. Sci.*, vol. 7, 607 (1967)

- 126 — KHAIKIN, B.I. & FEOKTISTOV, L.G. — Zhurn. Fiz. Khim., 38, 294 (1964)
- 127 — WATTS, O.P. & SHAPE, A.C. — Trans. Electrochem. Soc. (1914)
- 128 — TUCKER S.A. & THOMSEN, E.G. — Trans. Electrochem. Soc., 477 (1909)
- 129 — VILLAS BÔAS, R.C. — M. Sc. Thesis, Colorado School of Mines, (1971)
- 130 — FIELD, S. — Trans. Faraday Soc., 16, 492 (1921)
- 131 — KERBY, R.C. & INGRAHAM, T.R. — Mines Brach Res. Resp., r 243, DEMR, Ottawa, April (1971)
- 132 — LIEBSHER, R. — Neue Hutte, vol. 14, 11, 651 (1969)
- 133 — KRUPKOWA, D. — Rudy I Metale Niezelane, vol. 17, 12, 581 (1972)
- 134 — STEINTVEIT, G. & HOLTAN Jr., H. — J. Electrochem. Soc.
- 135 — SEBBA, F. — "Ion Flotation"; Elsevier, Amsterdam (1972)
- 136 — CHAREWICS, W. — Nukleonika, vol. 20, 5, 447 (1975)
- 137 — CALEDONIA, G.E. — Chem. Rev., vol. 75, 3, 333 (1975)
- 138 — GRIEVES, R.B. et al. — Separation Sci., vol. 10, 1, 77 (1975)
- 139 — BERTORELLE, E. — La Chim. e L'Ind., vol. 51, 614, Lul. (1969)
- 140 — INGRAHAM, T.R. & KERBY, R.C. — Can. Met. Qtly., vol. 11, 2 (1972)
- 141 — D'ESTE, A. & GUERREIRO, R. — Montevechio, Anno XVI, 3-4 (1965)
- 142 — ZANAROLLI, L. — La Chim. e L'Ind., vol. 54, 7, 614 (1972)
- 143 — ZARETSKII, L.S. et al. — Tsvet. Metally, vol. 13, 5, 34 (1972)
- 144 — POZZOLI, S. & BIANCHINI, A. — La Chim. e L'Ind., vol. 51, 614, Lul. (1969)
- 145 — FOSNACHT, D. — M.Sc. Thesis: Columbia Univ. (1975)
- 146 — BRATT, G.C. — Electrochem. Technol., 2 (11-112), 323 (1964)
- 147 — KLIMENKO, Y.L. — Tsvet. Metally, pg. 18, under UDC 669.537
- 148 — CAMBI, L. & BERTORELLE, E. — Rendiconti, I.L.S.L., Sci., vol. 86, 691 (1953)
- 149 — PECHRSKAYA, A.G. & STENDER, V.V. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 23, 920 (1950): CA 46: 38791
- 150 — GAUNCE, F.S. — paper of the Consolidated Mining & Smelting Co., Canada, Ltd. Metal. Develop. Zinc. Dept., August (1965)
- 151 — BECK, W. & FISHER P. — Corr. Sci., vol. 15, 757 (1975)
- 152 — YAROSLATVTSEV, A.S. et al. — Tsvet. metally, vol. 13, 3 (1972)
- 153 — EVROKHINA, A.M. & YUREV, B.P. — Zhurn. Prikl. Khim. vol 42, 12, 2847 (1969)
- 154 — RIESENKAMPF, A. — Bull. L'Acad. Polonaise SCI.: Ser. Sci. Chim., vol. 27, 1, 51 (1969)
- 155 — NARANG, S.K. & RAMA-CHAR. T.L. — Electrodep. & Surf. Treat. 2, 93, Switzerland (1973)
- 156 — KHAN, O.A. & PIKOV, N.K'. — Zhurn. Prikl. — Khim. vol 37, 2, 252 (1964)
- 157 — MAKAROV, G.V. et al. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 45, 2, 310 (1972)
- 158 — STENDER, C.V. & NAGIRNYI, T. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 44, 9, 1956 (1971)
- 159 — MILYUTIN, N.N., — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 34, 4, 848 (1961)
- 160 — KUDRYAVTESEV, N.T. et al. — Zhurn. Piki., vol. 34, 6, 1291 (1961)
- 161 — RALSTON, O.C. — EM/J. 375, Oct. (1930): 606, Dec. (1930)
- 162 — KUHN, A.T. — New Scientist, Oct. 5, 21 (1967)
- 163 — TAITON, U. et al. — Am. Inst. Min. Met. Engs., Tech. Publ., number 221, 192 (1929)
- 164 — HANLEY, H. et al. — Am. Inst. Min. Met. Engs., Tech. Publ., number 321, 3 (1930)
- 165 — HANLEY, H. et al. — Am. Inst. Min. Met. Engs., Gen. Vol. 142 (1931)
- 166 — KIRYAKOV, G. & STENDER, V.V. — Zhurn. Prikl. Khim., Vol. 25, 25 (1952)
- 167 — KIRYAKOV, G. & STENDER, V.V. — Zhurn. Prikl. Khim., Vol. 25, 33 (1952)
- 168 — TSUROKA, T. — Nippon Kogyo Kaishi, 75, 93 (1959); CA 55 8117f
- 169 — ARBITER, N. — Trabalho apresentado no 103rd AIME Ann. Meet., Dallas (1974)
- 170 — GENDRON, A.S. et al. — Can. Met. Qterly., vol. 14, 1, 59 (1975)
- 171 — LANDER, J. — J. Electrochem. Soc., 105, 6, 289 (1958)
- 172 — KOCH, D. — Electrochim. Acta, Vol. 1, 1, 32 (1959)
- 173 — HYVARINEN, O. — Doc. Thesis, Helsinki Univ. Technol., Finland (1972) (citado na ref. 170)
- 174 — FELIU, S. & MORCILLO, M. — Corr. Sci., Vol. 15, 593 (1975)
- 175 — ALENTOV, P.N. et al. — Tsvet. Metally, pg. 42, UDC 669. 537.4
- 176 — KYRYAKOV, G.Z. — "Eletrode Processes in Zinc Sulphate Solutions"; Alma-Ata (1954) — Em Russo (citado na ref. 175)
- 177 — SALIN, A.A. & SYROEZHKIN, M.E. — "Electrolysis of Zinc Sulphate"; Metallurgizdat (1959) — Em Russo (citado na ref. 175)

- 178 — CHIGIADZE, E.M. — "Electrolysis of Manganese", Tblisi (1967) — Em Russo (citado na ref. 175)
- 179 — ZAIDLER, V. Yu. et al. — Zhurn. Prikl. Khim., Vol. 17, 4-5, 282 (1944)
- 180 — KLETENIK, Iu. B. — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 30, 1250 (1957)
- 181 — VAKHIDOV, R.S. & KIRYAKOV, G.Z. — Khim. i khim. Tekh., Vol. 2, 283 (1959): CA53: 19620 g
- 182 — ZHURIN, A.I. et al — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 46, 9, 2099 (1973)
- 183 — CAMBI, L. & PIONTELLI, R. — Chim. et L'Ind., Vol. 20, 649 (1938)
- 184 — KARASHIMA, Y. — J. Min. Inst. Japan, vol. 55, 157 (1939)
- 185 — WATANABE, M. & FUKUSHIMA, S. — Sci. Rep. RITU, A 9 (1957)
- 186 — WATANABE, M. & FUKUSHIMA, S. — Sci. Rep. RITU, A 9 (1957)
- 187 — WATANABE, M. & FUKUSHIMA, S. — Sci. Rep. RITU, A 8, 142 (1956)
- 188 — FUKUSHIMA, S. — Sci. Rep. RITU, A 11, 220 (1959)
- 189 — FUKUSHIMA, S. — Sci. Rep. RITU, A 11, 230 (1959)
- 190 — FUKUSHIMA, S. — Std. R.I.M.D. & Metall., Collected Prep., vol. 15,2, E-75 (1968)
- 191 — FUKUSHIMA, S. — Sci. Rep. RITU, A 12, 456 (1960)
- 192 — FUKUSHIMA, S. — Sci. Rep. RITU, A 14, 165 (1962)
- 193 — FUKUSHIMA, S. — Sci. Rep. RITU, A 14, 175 (1962)
- 194 — AULT, A.R. & BRATT, G.C. — Proc. Austral. Inst. Min. Met., vol. 254, 37 (1975)
- 195 — STENDER, V.V. et al — Zhurn. Prikl. Khim., vol. 42, 3, 584 (1969)
- 196 — COLE Jr., E.R. — Ph.D. Thesis, Univ. of Missouri, at ROLLA (1970)
- 197 — ZHURIN, A.I. et al — Zhurn. Prikl. Khim., vol 46, 7, 1515 (1973)
- 198 — CAMBI, L. & BERTORELLE, E. — La Chim. e L'Ind., Anno XXXV, 397, Giu. (1953)
- 199 — WAGNER, C. — Corr. Sci., vol. 13, 23 (1973)
- 200 — VALVERDE, N. & WAGNER, C. — Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 80, 330 (1976)
- 201 — VALVERDE, N. — Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 80, 333 (1976)
- 202 — VERMILYEA, D.A. — Adv. Electrochem. & Electrochem. Engng., vol. 3, chapter 4, 211. (1963)
- 203 — BURBANK, J. — J. Electrochem. Soc., vol. 103, 2, 87 (1956)
- 204 — BURBANK, J. — J. Electrochem. Soc., vol. 104, 12, 693 (1957)
- 205 — BURBANK, J. — J. Electrochem. Soc., vol. 111, 765 (1964)
- 206 — BURBANK, J. — J. Electrochem. Soc., vol. 113, 1, 10 (1966)
- 207 — BURBANK, J. — J. Electrochem. Soc., vol. 106, 5, 369 (1959)
- 208 — RUETSCHI, P. & ANGSTADT, R. — J. Electrochem. Soc., vol. 111, 1323 (1964)
- 209 — PAVLOV, D. et al — J. Electrochem. Soc., vol. 116, 316 (1969)
- 210 — GRAUER, R. — Werksstoffe Korrosion, 20, 94 (1969)
- 211 — BODE, H. & VOSS, E. — Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 60, 1053 (1956)
- 212 — PAVLOV, D. & IORDANOV, N. — J. Electrochem. Soc., vol. 1, 117, 9, 1103 (1970)
- 213 — PAVLOV, D. — Ber. Bunsenges. Physik. Chem., vol. 71, 4, 398 (1967)
- 214 — ABDUL-AZIM, A. & ANWAR, M. — Corr., Sci., vol. 9, 245 (1969)
- 215 — PAVLOV, D. — Electrochim. Acta, vol. 13, 2051 (1968)
- 216 — SIMON, J.C. & CAULDER, S.M. — J. Electrochem. Engng., vol. 117, 10, 1264 (1970)
- 217 — GERISHER, H. — Surface Sci., vol. 18, 97 (1969)
- 218 — GERISHER, H. — Adv. Electrochem. & Electrochem. Engng., vol. 1, 139 (1961)
- 219 — GERISHER, H. — Rec. Chem. Progr., 23, 125 (1962)
- 220 — BRENET, J. — Power Sources 1966; ed. Collins, pg. 39; Pergamon Press (1967)
- 221 — EULER, K.J. — Electrochim. Acta, 13 1533 (1968)
- 222 — EULER, K.J. — Naturwissenschaften, 6 (1970)