

ZINCO – CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES COMO ELEMENTO NO DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA

MAPELLI, Ricardo Fagundes¹; MALFATTI, Célia de Fraga²; OLIVEIRA, Claudia Trindade³

RESUMO

Zinco e seus óxidos possuem várias características que propiciam seu uso em diferentes setores da indústria. Propriedades como baixo custo e boa resistência à corrosão impulsionam a pesquisa e o desenvolvimento desses elementos. Estudos vêm sendo feitos principalmente com o objetivo de melhorar o desempenho de revestimentos de zinco, dando ênfase à obtenção de ligas especiais, o que tem demonstrado resultados satisfatórios quando submetidos a testes de corrosão. Com isso, este artigo visa a contribuir cientificamente, enfatizando propriedades principais da aplicação do zinco na indústria e a busca de formas para modificar essas propriedades.

Palavras-chave: Zinco. Caracterização. Propriedades. Aplicações.

ABSTRACT

Zinc and its oxides have several characteristics that allow its use in different industries. Properties such as low cost and good corrosion resistance encourage research and development of these elements. Studies have been carried out mainly in order to improve the performance of zinc coatings, emphasizing the production of special alloys that has shown satisfactory results when tested for corrosion. Therefore, this article aims to contribute scientifically emphasizing main properties of zinc application in the industry and finding ways to modify these properties.

Keywords: Zinc. Characterization. Properties. Applications.

¹ Mestre. Universidade Feevale. E-mail: rmapelli@hotmail.com.

² Doutora. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 7500.

³ Doutora. Universidade Feevale.

1 INTRODUÇÃO

O zinco é um metal cristalino, branco azulado, símbolo Zn, descoberto por Andrés Marggraf, em 1746, que apresenta número atômico 30 e massa atômica $65,37 \text{ g.mol}^{-1}$. O zinco apresenta densidade de $7,11 \text{ g.cm}^{-3}$ a 20°C e um baixo ponto de fusão e de ebulição, 420°C e 907°C , respectivamente. O zinco, como metal puro, apresenta uma resistência à tração de aproximadamente 62 MPa, com alongamento de 1%. É possível chegar a valores de resistência à tração de 165 MPa, com alongamento de 35% por meio do processo de laminação. Esse metal possui dureza Brinell de 82, a qual pode ser aumentada com pequenas quantidades de elementos liga, endurecendo e reforçando o metal. No entanto, o zinco é raramente utilizado como metal puro, pois suas propriedades mecânicas são baixas, quando comparadas com os aços mais comuns utilizados na indústria. Apesar disso, o zinco encontra bastante aplicação industrial e isso se deve principalmente ao seu baixo custo em relação a outros materiais. Somado a isso, o zinco apresenta excelente precisão dimensional aliado a uma facilidade de fundição, além de boa estabilidade química. Isso tem facilitado o recobrimento de peças metálicas com zinco, visando a uma proteção anticorrosiva suficientemente boa. [1]

O nome antigo *spelter*, frequentemente aplicado à placa de zinco, veio do nome *spailter* utilizado pelos comerciantes holandeses para o zinco trazido da China. O primeiro zinco produzido nos Estados Unidos, em 1838, veio do minério de Nova Jersey. O zinco genuíno atingia cerca de 99,5% de pureza. Um zinco especial, de alto grau de pureza, pode atingir uma pureza de 99,99%, contendo não mais do que 0,006% de chumbo e 0,004% de cádmio. O zinco com alto grau de pureza, utilizado em ligas para fundição, atinge 99,9% , com teor máximo de chumbo de 0,07% [2].

Entre os vários segmentos industriais em que o zinco encontra aplicação, principalmente devido as suas características químicas e elétricas, podem-se citar alguns exemplos, como a indústria bélica, na qual os revestimentos de sulfato de zinco multicamada, ítria e sulfeto de zinco protegem janelas do sensor infravermelho de mísseis e aviões militares voando em ambientes quimicamente agressivos. Na indústria de cosméticos, seu elevado índice de refração e de absorção de luz ultravioleta o torna útil para produtos como cremes para proteção contra queimaduras solares. Na indústria de tintas, o zinco pode ser usado como um agente redutor e catalisador, pois apresenta propriedade de refração e absorção de luz ultravioleta. Na indústria eletroeletrônica, o óxido de zinco é aplicado em isolantes compostos, pois suas características, tais

como baixa condutividade, melhoram sua resistência elétrica. Estabilizadores de óxido de zinco, compostos de óxidos de zinco e outros produtos químicos, podem ser adicionados em compostos de plásticos para reduzir a deterioração causada pela luz solar e outros tipos de degradação atmosférica. [2]

Na indústria farmacêutica, o desenvolvimento de novos materiais ou o aperfeiçoamento dos existentes, como materiais híbridos à base de fosfato de zinco, com boa estabilidade química e propriedades mecânicas, têm sido estudados com o objetivo de proporcionar adequada restauração parcial ou permanente de ossos e dentes, despertando o interesse de áreas como medicina, física, química inorgânica e ciência de cerâmica. [3] Um exemplo, cimentos contendo o fosfato de zinco $[Zn_3(PO_4)_2 \times H_2O]$ têm sido utilizados em odontologia por muitos anos, sendo que, em 1879, foi usado como material comum entre a raiz do dente e a coroa. [4] Uma pesquisa recente foi dedicada para o processo de configuração e mudanças na solubilidade do fosfato de zinco como definição do produto em condições fisiológicas, [5; 6] essa pesquisa mostrou que o produto inicial formado é solúvel em um fosfato de zinco ácido, que rapidamente sofre mais reação, resultando em diminuição constante de solubilidade. Isso foi atribuído à formação de amorfos de zinco $Zn_3(PO_4)_2$, uma substância que é pouco solúvel em água. [7; 8]

Dentre tantas outras aplicações, o zinco também é muito utilizado em galvanização a fogo e por eletrodeposição como uma opção em tratamentos de superfície e proteção contra a corrosão.

O zinco é um elemento anfótero, possuindo ambas as propriedades ácidas e básicas, e pode se combinar com ácidos graxos para formar sabões, ou com os metais alcalinos ou amônia para formar zincatos. O zincato de sódio, por exemplo, é utilizado para impermeabilização de telhas de fibrocimento. Outro exemplo seria o uso do zinco na formulação de tintas, em que se adiciona um pó branco constituído de um sabão de zinco sob a forma de zinco estearato, $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Já o acetato de zinco $Zn(C_2H_3O_2)_2$, que é um sólido branco solúvel em água, tem aplicação como um agente de preservação de madeira, porcelana, esmaltes e como antisséptico leve em produtos farmacêuticos. O zinco como substância química, com a exceção do óxido, o qual não possui grandes quantidades utilizadas pela indústria em comparação com muitos outros metais e produtos químicos. Contudo, o zinco apresenta bastante utilização, sendo essencial em quase todas as cadeias produtivas e para a manutenção da sanidade animal e da vida vegetal. O

zinco é um elemento complexo e pode fornecer algumas condições específicas em ligas e produtos químicos. [2]

A maior parte da produção mundial de zinco, cerca de quatro milhões de toneladas anualmente, é produzida pela via eletrolítica. Esse processo, que foi comercializado em 1917, utiliza células com um grande número de eletrodos de placas em paralelo, em que um grande número de fatores pode ter influência sobre a eficiência da corrente eletrolítica de zinco. [9]

O zinco puro possui uma forte aplicação como revestimento protetor, porém apresenta desempenho inferior em comparação aos revestimentos convencionais de cromo e cádmio, por exemplo. Mas, devido a leis ambientais, os revestimentos de cromo e cádmio têm se tornado proibidos, principalmente em países europeus, o que tem gerado a necessidade da utilização de revestimentos alternativos. Face às novas exigências ambientais e na busca de melhor desempenho, estudos vêm sendo feitos a fim de melhorar a eficiência dos revestimentos de zinco puro.

Revestimentos compósitos de zinco têm sido testados como uma alternativa aos revestimentos de zinco puro. A adição de nanopartículas cerâmicas aos revestimentos de zinco tem mostrado resultados satisfatórios quanto à resistência à corrosão e ao desgaste em comparação aos revestimentos de zinco puro [10; 11]. Tendo o zinco uma grande diversidade de aplicações principalmente na proteção de superfícies contra corrosão, torna-se necessária a caracterização desse elemento, bem como a demonstração dos últimos estudos e experimentos realizados utilizando-se esse elemento. Entretanto, atualmente, além das mais variadas características e aplicações do zinco, um tema cada vez mais discutido pela comunidade científica é o efeito que sua utilização pode causar no meio ambiente e na saúde humana.

2 CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

2.1. ÓXIDOS DE ZINCO

O óxido de zinco, ZnO, é um pó branco, insolúvel em água e refratário com ponto de fusão de 1975°C e uma densidade de 5,66 g/cm³.

O óxido de zinco, em sua forma comercial, é branco e é conhecido como zinco branco ou branco chinês. Além da cor branca, o óxido de zinco pode apresentar uma cor marrom

avermelhada, devido a um pequeno excesso de átomos de zinco em seus cristais obtidos por tratamento térmico. [2]

Estudos mostraram a aplicação de óxido de zinco em filmes finos sobre superfícies metálicas com o objetivo de aprimorar sua proteção contra corrosão. [12] Outros estudos também revelaram que o zinco e o óxido de zinco, além de serem utilizados em sua forma natural, podem receber elementos de liga para melhorar suas propriedades mecânicas e químicas, aumentando ainda mais sua versatilidade de aplicação.

Em outra pesquisa, filmes finos de ZnO policristalino foram obtidos por oxidação térmica de filmes metálicos de zinco, termicamente depositados em diversos substratos, tais como sílica, safira e vidro, em ambas as atmosferas de ar e oxigênio puro. [13] Um estudo revela outro exemplo de aplicação, a adição de ZnO empobrecido no isótopo Zn-64 à água de ebulição dos reatores nucleares, provocando a diminuição do acúmulo de Co-60 na superfície interna desses reatores e aumentando seu tempo de vida útil devido à ação do zinco sobre a corrosão intergranular, diminuindo a tensão de fratura. [14]

2.2 REVESTIMENTOS PROTETORES DE ZINCO

Existem vários processos de deposição de zinco sobre superfícies metálicas, sendo que o mais utilizado pela indústria é o de eletrodeposição. Muitos estudos foram feitos sobre a eletrodeposição de zinco, os quais forneceram informações relevantes sobre o mecanismo desse processo eletroquímico. Análise dos dados experimentais tem demonstrado que a eletrodeposição de zinco ocorre com uma importante participação de íons hidrogênio e que a presença de oxigênio molecular na solução contribui para a formação de uma camada passiva sobre o depósito de zinco metálico. [15] Estudos demonstraram que o revestimento de zinco eletrodepositado pode conter elementos de liga, os quais melhoram as propriedades específicas do revestimento de acordo com as exigências de sua aplicação.

Portanto, a morfologia do depósito e a qualidade da solução são as principais características a serem observadas. Em células comerciais de zinco eletrolítico, morfologias com modificadores diferentes são amplamente obtidas. [16] Por eletrodeposição de zinco, as correlações entre morfologia do depósito e as medições de polarização eletroquímicas têm uma longa história. Já em 1914, Pring e Tainton [17] relataram sobre medições *in situ* do potencial para

deposição de metalização de zinco. Em outro trabalho, Tainton [18] demonstrou a importância da adequada polarização do cátodo para a maximização da eficiência atual.

No contexto de revestimentos protetores, várias ligas de zinco eletrodepositadas e suas propriedades foram estudadas, entre elas, ligas eletrodepositadas de zinco-cobalto (Zn-Co) e zinco níquel (Zn-Ni), que, nesse caso, foram preparadas a partir de formulações de banhos ácidos e alcalinos e comparadas em suas propriedades. Em relação aos banhos alcalinos, os banhos ácidos oferecem maior percentual de metal por elementos de liga e maior eficiência de corrente. Em banhos alcalinos, a variação do percentual de metal no depósito com a densidade de corrente é menos significativa, mas a eficiência de corrente com a densidade da corrente é mais significativa. O pH do eletrólito não muda significativamente em soluções alcalinas em comparação com soluções ácidas.

A avaliação por difração de raio-X de depósitos de Zn-Co em ambos os eletrólitos indicaram a presença de zinco na fase η , enquanto para liga Zn-Ni mostraram a presença de zinco na fase γ . Em depósitos obtidos a partir de soluções alcalinas, a avaliação por difração de raio-X mostrou também a existência de zinco na fase γ com vestígios da fase η para depósitos obtidos a partir de eletrólitos ácidos.

Estudos realizados em banhos de zinco ácidos e alcalinos mostraram que os revevestimentos obtidos em banho alcalino mostraram melhor resistência à corrosão. Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura mostraram uma estrutura de grão fino para revestimentos de zinco obtidos a partir de soluções alcalinas, e resultados por microscopia de força atômica confirmaram a sua nano estrutura com redução da rugosidade superficial. Os autores provavelmente atribuíram esse comportamento devido à nanoestrutura obtida. [19] Eletrodeposição de ligas Zn-Ni foram feitas a partir de banho de sulfato usando técnicas cíclicas voltamétrica e cronopotenciométrica em diferentes condições com o objetivo de otimizar as condições operacionais durante o processo. Medidas de difração de raios X revelaram que as ligas consistiam de $\beta\gamma$ Ni-Ni₅Zn₂₁ e fases de zinco puro. A composição e a morfologia dos revestimentos também foram estudadas e discutidas e as análises da superfície indicaram que a deposição ocorreu com a formação de revestimentos de liga Zn-Ni, contendo pelo menos 10% em peso de Ni. A fim de verificar as propriedades e resistência à corrosão, amostras de aço revestido por eletrodeposição foram imersas em solução de 3% NaCl e estudadas usando decapagem potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O processo de dezincificação foi

reduzido quando o aço revestido foi eletro galvanizado por cronopotenciometria (5 mA e 10 mA). Além disso, essas amostras apresentaram uma morfologia mais homogênea e tamanho de grão fino, em comparação com depósitos eletrodepositados por voltametria cíclica. [20]

Em um estudo realizado, foi desenvolvido um banho de cloreto com alta concentração de amônia, que resultou em depósitos uniformes e um teor de Ni entre 10 e 15%. [21] Devido à sua composição simples, o banho foi previamente selecionado para analisar o processo de deposição sob condições controladas [21; 22] e, mais tarde, foi utilizado para estudo do processo de passivação do ânodo. Em uma primeira análise do sistema, os dados de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) mostraram que zinco metálico, níquel metálico ou ligas de Zn-Ni e Zn \pm oxigênio contendo compostos (ZnO_xH_y) estavam presentes no filme obtido em Ni contendo eletrólitos de amônio. [23]

Outro estudo realizado para aplicação do zinco como revestimento protetor foi a eletrodeposição de zinco como ligas de alumínio-zinco e eletrodos de carbono vítreo em soluções de cloreto. A eletrodissolução das interfaces foi feita por meio de técnicas potenciodinâmica, potenciostática e medições de potencial em circuito aberto. A caracterização da superfície foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura e sua análise por energia dispersiva de raios-X. A presença de zinco eletrodepositado a partir de uma solução ou como um componente de liga facilita o enriquecimento na interface e melhora a umidade sobre o óxido de alumínio. Essas condições garantem a formação de uma superfície Al-Zn amálgama. Como resultado, o processo de dissolução ocorre em potenciais que são mais ativos do que os observados para o alumínio ou ligas de alumínio-zinco em soluções de halogêneto. [24]

Além de elementos de liga que podem ser acrescentados na eletrodeposição de zinco sobre superfícies metálicas para melhorar suas propriedades, principalmente a proteção contra corrosão, também já estão sendo estudados revestimentos compósitos de zinco com o mesmo objetivo de melhorar essa propriedade. Seguindo essa linha de raciocínio, revestimentos compósitos de Ni-Zn-CNT foram preparados por eletrodeposição a partir de um banho de sulfeto. O efeito das CNTs sobre o comportamento da corrosão, resistência ao desgaste e dureza dos revestimentos compósitos foram investigados, e as suas propriedades quanto à corrosão foram avaliadas por polarização potenciostática, impedância, perda de peso e testes de névoa salina, mostrando que a inclusão de partículas CNT melhorou as propriedades de resistência à corrosão, dureza e resistência ao desgaste do revestimento. O tamanho de grão do revestimento compósito

foi menor do que o do revestimento puro de Zn-Ni para a mesma proporção de Zn-Ni. Imagens por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X do revestimento compósito revelaram sua estrutura de grãos finos. [25]

Como todos os materiais metálicos, a microestrutura dos revestimentos tem importância fundamental para a caracterização de suas propriedades, portanto a estrutura e a morfologia de revestimentos metálicos têm sido objetos de estudo em muitas pesquisas nesse segmento da metalurgia. Uma demonstração disso foi a preparação de depósitos de zinco por eletrodeposição de uma camada fina em solução ácida com sulfato de zinco com e sem ágar, respectivamente. As características morfológicas e estruturais dos depósitos foram investigados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. O estudo mostra que a presença de ágar tem uma influência significativa sobre a morfologia dos depósitos de zinco. Sob as condições escolhidas, e sem ágar, o depósito apresentou uma morfologia dendrítica, que é constituída de grãos ordenadamente dispostos em uma orientação preferencial. Na presença de ágar, o depósito mostrou uma densa ramificação morfológica, consistindo de uma textura de grãos aleatoriamente orientados e de menor tamanho em comparação com a morfologia dendrítica. Esse estudo contribuiu para o entendimento da influência de ágar-gel sobre o padrão de formação por eletrodeposição da estrutura em camada delgada sobre uma superfície metálica. [26]

Um outro estudo relacionado à eletrodeposição de zinco foi a confecção de um filme ternário (Ni-8Zn-8P) em solução alcalina por um método *electroless*, em que o filme foi recozido apresentando uma melhor estabilidade térmica. No caso da ligação Sn-3Ag-0,5Cu/Ni-8Zn-8P, o composto intermetálico (Ni, Cu)₃Sn₄ pode ligar-se bem ao filme (Ni-8Zn-8P) após a fusão do revestimento. A linha de perfil do elemento Zn obtida por meio de análise de raio X mostrou que o zinco foi distribuído somente no âmbito do filme (Ni-8Zn-8P), indicando que o zinco não pode ser utilizado como barreira de difusão para o Ni, a fim de formar (Ni, Cu)₃Sn₄ IMC, no qual nenhum zinco foi detectado. [27]

Outros revestimentos compósitos também têm sido estudados como uma alternativa aos revestimentos de zinco puro. Esses revestimentos compósitos têm sido elaborados com inúmeros tipos de partículas, as quais são adicionadas ao banho de zinco e, durante a eletrodeposição, ficam aderidas aos revestimentos. Revestimentos compósitos de ZnNi-SiC e ZnNi-Al₂O₃ foram obtidos a partir de banhos ácidos de Zn-Ni contendo partículas cerâmicas micrométricas de SiC e Al₂O₃. Foram analisados os efeitos de SiC e Al₂O₃ sobre as curvas individuais de eletrodeposição de Zn e

Ni sobre filmes de ZnNi e sobre o desenvolvimento da reação de hidrogênio. A incorporação das partículas de SiC e Al₂O₃ influenciaram diretamente na densidade de corrente das curvas de eletrodeposição de Zn, Ni e ZnNi, fazendo com que fosse aumentada. Esse comportamento foi atribuído a um componente adicional de transporte de massa para a superfície do eletrodo determinado pelo fluxo de partículas incidindo nessa superfície. Com isso, as quantidades depositadas foram aumentadas durante a varredura potenciodinâmica. Sobre um substrato de Zn puro, o SiC provocou um aumento na reação de hidrogênio enquanto o Al₂O₃ teve efeito desprezível. A análise da composição dos filmes revelou que a eletrodeposição de ZnNi é anômala para todo o intervalo analisado e para todos os sistemas. No entanto, verificou-se que o Al₂O₃ não tem praticamente nenhum efeito sobre a relação Ni/Zn da matriz metálica em comparação com filmes de ZnNi puros, enquanto SiC promove uma diminuição nessa relação, diretamente relacionada com a concentração de SiC na solução. Verificou-se também que SiC influenciou o comportamento anômalo da liga ZnNi. Uma provável explicação seria de que, devido ao alto teor de Zn contido no ZnNi eletrodepositado e ao favorecimento da reação de hidrogênio causado pelas partículas de SiC, haveria mais condições favoráveis para a formação de Zn(OH)₂ insolúvel na superfície do eletrodo e o impedimento na redução de Ni²⁺ seria mais eficaz, influenciando na diminuição da relação Ni/Zn. [28]

No entanto, a utilização do zinco como revestimento protetor não se resume somente à técnica da eletrodeposição. Outro método de obtenção de revestimento consiste em se utilizar o óxido de zinco (ZnO) em filmes finos, com espessura que varia de 55 a 120 nm, preparado pela oxidação térmica de filmes metálicos de zinco, a 623 K, usando um método de aquecimento instantâneo. Os filmes de zinco são depositados em vácuo por uma técnica de fechamento brando de volume sobre substratos de vidro não aquecidos em duas modalidades: posição horizontal e posição vertical em relação à incidência de vapor. Dependendo das condições de preparação, tanto filmes quase amorfos como os texturizados policristalinos (ZnO) podem ser obtidos. As morfologias da superfície geralmente são caracterizadas por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. Por meio de medições elétricas em sua posição original durante dois ciclos de aquecimento-resfriamento até uma temperatura de 673 K, o valor da condutividade elétrica de filmes de zinco oxidados instantaneamente pode ser revelado. A influência do arranjo da deposição, as condições de oxidação sobre a estrutura morfológica e as propriedades elétricas dos filmes de ZnO também podem ser analisadas por esse método. [12]

A empresa *Metal Coatings International* desenvolveu um método de revestimento óxido-zinco-alumínio que melhora a resistência à corrosão de aços de autopeças. Esse método consiste em colocar partículas escamosas de zinco e alumínio em uma via aquática com pH neutro em uma solução que está em conformidade com regulamentos que regem as emissões de compostos orgânicos voláteis. O método é aplicado por imersão ou pulverização, e o aquecimento durante a cura forma uma matriz insolúvel de silício, alumínio e óxidos de zinco entre as partículas escamosas de proteção contra a corrosão [2].

3 CONCLUSÕES

O presente artigo trata de uma revisão sobre o zinco e suas ligas em que se verifica sua ampla faixa de aplicação industrial. Suas características permitem que o zinco tenha aplicação nos mais variados segmentos industriais, como a indústria bélica, farmacêutica, de tintas, da borracha, eletrônica, infra estrutura, etc. No entanto, sua maior aplicação é como revestimento protetor de superfícies metálicas, segmento industrial para o qual é destinada enorme quantidade de recursos e realizadas as mais recentes pesquisas e desenvolvimentos sobre o tema. Objeto de grande concentração de estudos é a adição de nanopartículas cerâmicas nos revestimentos protetores de zinco, com o objetivo de maximizar sua eficiência quanto a sua propriedade de proteção contra a corrosão e ao desgaste. Vários são os fatores que influenciam as propriedades de revestimentos protetores de zinco, como exemplo, temos a eficiência da corrente elétrica aplicada em uma eletrodeposição catódica, a composição da solução e o mecanismo de incorporação de íons de zinco na superfície metálica, a presença de elementos de liga em filmes eletrodepositados, o processo de deposição utilizado, etc. Cabe ao pesquisador interessado no assunto, antes de mais nada, identificar a real aplicação de uma peça com revestimento protetor de zinco e quais serão as propriedades que essa peça deve possuir visando à perfeita adequação às condições químicas, térmicas e mecânicas a que será submetida. Sendo possuidor dessas informações, o pesquisador terá a sua disposição um enorme acervo literário sobre o assunto e um excelente balizamento de sua pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] LENNTECH BV. **Zinc – Zn**. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/periodic-chart-elements/Zn-en.htm#Zinc>>. Acesso em: 19 mai. 2010.
- [2] BRADY, George S.; CLAUSER, Henry H.; VACCARI, John A. **Materials Handbook**. 15. Ed. Mc Graw-Hill, 2006, 1115 p.
- [3] HERSCHKE, L.; ROTTSTEGGE, J.; LIEBERWIRTH, I.; WEGNER, G. Zinc phosphate as versatile material for potential biomedical applications Part 1. Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, D-55128 Mainz, Germany. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 17, p. 81– 94, 2006.
- [4] GERLACH, A. et al. Distribution of zinc ions from orthophosphate cements at the cement-tooth interface in fixed dental prosthesis. **Biomaterials**, v.14, n. 10, p. 770-774, 1993.
- [5] BOHLSSEN, F.; KERN, M. Clinical outcome of glass-fiber-reinforced crowns and fixed partial dentures: A three-year retrospective study. **Quintessence Int.** v. 34, n. 7, p. 493-496, 2003.
- [6] CZARNECKA, B.; LIMANOWSKA-SHAW, H.; NICHOLSON, J. W. Ion-release, dissolution and buffering by zinc phosphate dental cements. **Mater. Sci.: Mater. Med.** v.14, n. 7, p. 601-604, 2003.
- [7] S. CRISP, I. K. O'NEILL, H. J. PROSSER, B. STUART and A. D. WILSON, *ibid.* 57 (1978) 254.
- [8] CZARNECKA, B.; LIMANOWSKA-SHAW, H.; NICHOLSON, J. W. The long-term interaction of dental cements with lactic acid solutions. **Mater. Sci.: Mater. Med.**, v. 10 n. 8, p. 449-452, 1999.
- [9] EVANS, J. W. Electricity in the production of metals: From aluminum to zinc. **Met. Mat. Trans. B**, v. 26, p. 189–208, 1995.
- [10] MALFATTI, C. F. et al. The surfactant addition effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 6318–6324, 2007.
- [11] MALFATTI, C. F et al. NiP/SiC composite coatings: the effects of particles on the electrochemical behavior. **Corrosion Science**, v. 47, p. 567–580, 2005.
- [12] GIRTAN, Mihaela; RUSU, G. G.; Dabos-Seignon, Sylvie; Mihaela Rusu. Structural and electrical properties of zinc oxides thin films prepared by thermal oxidation. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4179–4185, 2008.
- [13] ALIVOVA, Ya. I.; CHERNYKHA, A. V.; CHUKICHEVB, M. V.; KOROTKOV, R. Y. Thin polycrystalline zinc oxide films obtained by oxidation of metallic zinc films. **Thin Solid Films**, v. 473, p. 241– 246, 2005.
- [14] BORISEVICH, V. D.; PAVLOV, A. V.; OKHOTINA, I. A. Depleted zinc: Properties, application, production. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 67, p. 1167–1172, 2009.

- [15] GIMÉNEZ-ROMERO, D.; GARCÍA-JARENÓ, J. J.; VICENTE, F. EQCM and EIS studies of $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$ electrochemical reaction in moderated acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 558, p. 25-33, 2003.
- [16] TAMARGO, F.J.; LEFEVRE, Y. In: AZAKAMI, T.; MASUKO, N.; DUTRIZAC, J. E.; 'OZBERK, E. (Eds). Zinc & Lead 95, MMIJ, Tokyo, p. 697–706, 1995.
- [17] PRING, J. N.; TAINTON, U.C. The electro-deposition of zinc at high current densities. **J. Chem. Soc.**, v. 105, p. 710–724, 1914.
- [18] U. C. Tainton. Hydrogen Overvoltage and Current Density in the Electrodeposition of Zinc. **Trans. Am. Electrochem. Soc.**, v. 41, p. 389–410, 1922.
- [19] CHANDRASEKAR, M. S.; SRINIVASAN, Shanmugasigamani; PUSHPAVANAM, Malathy. Properties of Zinc alloy electrodeposits produced from acid and alkaline electrolytes. **J Solid State Electrochem**, v. 13, p. 781-789, 2009.
- [20] HAMMAMI, Oifa; DHOUBI, Leila; TRIKI, Ezzeddine. Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 2863–2870, 2009.
- [21] BARCELÓ, G. et al. Properties of Zn–Ni alloy deposits from ammonium baths. **J. Appl. Electrochem**, v. 24, p.1249-1255, 1994.
- [22] ELKHATABI, F.; SARRET, M.; MÜLLER, C. Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques. **J. Electroanal. Chem.**, v. 404, p. 45-53, p. 1996.
- [23] VELICHENKO, A. B.; SARRET, M.; MÜLLER, C. Nature of the passive film formed at a zinc anode in zinc–nickel containing solutions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 448, p. 1-3, 1998.
- [24] FLAMINI, D. O.; SAIDMAN, S. B.; BESSONE, J. B. Electrodeposition of gallium and zinc onto aluminium. Influence of the electrodeposited metals on the activation process. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 7880-7885, 2007.
- [25] PRAVEEN, B. M.; VENKATESHA, T. V. Electrodeposition and properties of Zn–Ni–CNT composite coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 482, p.53-57, 2009.
- [26] TU, Ya-Fang et al. Thin-layer electrodeposition of Zn in the agar gel medium. **Physica A**, v. 387, p. 4007–4014, 2008.
- [27] TAI, F. C.; WANG, K. J.; DUH, J. G. Application of electroless Ni–Zn–P film for under-bump metallization on solder joint. **Scripta Materialia**, v. 61, p. 748–751, 2009.
- [28] TULLIO, Paulo C.; RODRIGUES, Stanley E. B.; CARLOS, Ivani A. The influence of SiC and Al₂O₃ micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi–SiC and ZnNi–Al₂O₃ electrocomposite coatings from slightly acidic solutions. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 91–99, 2007.