PASSIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE AÇO POR ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGA Zn-Mn A PARTIR DE PILHAS ALCALINAS

Gabriel Toczek Almeida (PIBIC/ UEPG), Jarem Raul Garcia (Orientador), e-mail: jarem.garcia@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/DEQUIM.

Química - Fisico-Química

Palavras-chave: Hidrólise, corrosão, recuperação de metais.

Resumo

Fenômenos de oxidação são frequentes na natureza. Desses, destacam-se por sua importância econômica, reações redox em superfícies metálicas (corrosão). O estudo de recobrimentos protetores para superfícies de interesse econômico vem sendo amplamente estudados na comunidade científica. Neste contexto, a recuperação de zinco e manganês da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas demonstra-se viável uma vez que o material de partida pode ser encontrado em pilhas Leclanché depletadas. A liga Zn-Mn formada pela co-deposição de Zn^{2+} e Mn^{2+} exibe características protetoras podendo ser utilizada como revestimento anticorrosivo. Desta forma, o preparo das amostras foi realizado em -1,25 V. A caracterização feita via voltametria cíclica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, levantamento de curvas de tafel e espectroscopia de difração de raios-x. Assim, o presente projeto objetiva recobrir a superfície do aço pela deposição da liga Zn-Mg no intuito de protege-lo contra corrosão.

Introdução

Houve um grande avanço científico nas últimas décadas relacionado ao estudo e desenvolvimento de aparelhos eletrônicos, principalmente a partir dos anos 80, onde existiu a ascensão do comércio dessas tecnologias [1]. Estes produtos fazem parte do nosso dia-a-dia, nos proporcionando conforto e inovações em diversas áreas como brinquedos, eletrodomésticos, peças de carros, máquinas industriais e até equipamentos hospitalares. Alguns desses produtos demandam de pouca energia para serem utilizados, e neste caso utilizam-se de pilhas ou baterias para o seu funcionamento [2]. Por esse motivo, o aumento na utilização destes tipos de dispositivos, também contribui com a elevação do consumo de pilhas e baterias.

As pilhas mais usuais em relação aos aparelhos eletrônicos são as do tipo Leclanché, que são pilhas de Zn-C, que divergem entre as pilhas comuns e as alcalinas, que utilizam como eletrólito NH_4Cl e KOH respectivamente [3]. Apesar da comodidade que as pilhas trazem, por serem baterias primárias (não tem capacidade de recarga), resulta-se que, o crescente consumo de pilhas, implica em impactos socioambientais devido ao resíduo gerado após a utilização. As pilhas e baterias requerem um descarte particular pelo fato de ser um lixo não biodegradável [4]. Se realizado de maneira não correta, o descarte desses resíduos pode resultar em danos ao meio ambiente, tendo em vista que alguns fabricantes fazem o uso de metais pesados como Pb, Hg e Cd na pasta eletrolítica que envolve o eletrodo de grafite para melhorar a sua eficiência. Portanto, a recuperação de pilhas após a sua

utilização torna-se cada vez mais importante para a manutenção da qualidade de vida e a preservação do meio ambiente.

Nessa conjuntura, trabalhos e técnicas tem sido desenvolvidos e aprimorados com objetivo de recuperar componentes presentes nas pilhas [1][3]. A hidrometalurgia permite a recuperação de Zn e Mn por meio da eletrodeposição caracterizando-se por uma técnica promissora que possibilita usar a pasta eletrolítica de pilhas depletadas como fonte de zinco e manganês para o depósito na superfície de metais, criando um filme passivador a qual proporciona ao metal resistência a corrosão.

Desta forma, o presente trabalho almeja a proteção do metal por meio da dopagem superficial utilizando da técnica de eletrodeposição e pilhas alcalinas depletadas como fonte de Zn de Mn.

Materiais e Métodos

Extração dos metais

Foi retirada a pasta eletrolítica de pilhas alcalinas do tipo Leclanché manualmente, após, a pasta contendo os metais de interesse passaram por um banho ácido. A dissolução se manteve com agitação magnética e temperatura constante por 72 horas. A solução resultante passou por filtração a vácuo, e os íons existentes foram caracterizados pela técnica de espectrometria de absorção atômica. O pH foi ajustado para 5,0 pela adição de KOH.

Eletrodeposição

A solução de deposito passou por ajuste na concentração dos íons Zn^{2+} e Mn^{2+}, afim de manter suas concentrações em 0,1 mol L^{-1} e 0,06 mol L^{-1} respectivamente.

Os eletrodos metálicos utilizados como substrato para deposição foram telas de aço inox (5x15 mm), passaram por tratamento com hexano e acetona, e após pelo processo de polimento para a remoção de possíveis contaminantes na superfície do metal.

A eletrodeposição dos metais presentes em solução ocorreu via CA a -1,25V durante 10, 30, 60 e 90 min. Foram testados H_3BO_3 e PEG como aditivos.

Caracterização

Os eletrodos de aço passivados pela liga Zn-Mn foram caracterizados via eletroquímica pelas técnicas de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

A morfologia da liga depositada no eletrodo foi determinada através de difração de raios X (DRX)

A resistência à corrosão do filme de Zn-Mn será avaliada via curvas de Tafel vs. Ag/AgCl.

Resultados e Discussão

A pasta eletrolítica contendo os metais de interesse Zn e Mg e seus respectivos óxidos e hidróxidos passou pelo processo de digestão, buscando a lixiviação dos sólidos presentes na amostra, disponibilizando os íons Zn^{2+} e Mn^{2+} para futura co-deposição eletroquímica. Foram testados como agentes digestores: solução nítrica: HNO_3 0,50 mol L^{-1}, solução sulfonítrica: H_3SO_4 18,32 mol L^{-1} + HNO_3 15,48 mol L^{-1} e água régia (3:1): HCl 12,07 mol L^{-1} + HNO_3 15,48 mol L^{-1}. Utilizou-se uma proporção de aproximadamente 7,00 g do material recolhido para 60,0 mL de cada digestor,

cada amostra passou por um período de 72 h de digestão. As soluções foram filtradas em pressão reduzida com membrana de vidro.

Foi escolhido agua régia como extrator, por de maneira geral lixiviar a maior quantidade dos íons de Zn^{2+} e Mn^{2+}, e escolheu-se a marca de pilhas duracell para prosseguir com o trabalho, já que a mesma apresentou as maiores concentrações de Mn^{2+} com o uso da agua régia como extrator

Para o estudo da eletrodeposição da liga, fez-se ensaios de voltametria cíclica em NaCl 0,1 mol L^{-1}, adicionando 1mL da solução de deposito a cada ciclo. No qual bservou-se um processo em -1,25 V que sofreu acréscimo na corrente conforme há o aumento da concentração dos íons em solução, sugerindo que está relacionado com a redução dos íons na superfície eletródica dando origem a liga Zn-Mn.

Dessa forma o estudo da eletrodeposição da liga foi feito a partir da solução de deposito e da solução de depósito com acréscimo de 0,32 mol L^{-1} de HBO_3, os tempos de deposição foram 10, 30, 60 e 90 min via CA a -1,25 V.

Após, os eletrodos modificados foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando ferroceno 0,01 mol L^{-1} varrendo 100000-0,01Hz. O perfil do impedogramas na ausência e presença de aditivos mostra a modificação do eletrodo, de modo que a resistência a transferência de carga diminui após a modificação da superfície de aço. Comparando as diferentes superfícies modificadas observa-se que há diminuição na resistência a transferência de carga conforme a espessura do filme aumenta. Isso possivelmente acontece pelo aumento da área superficial do eletrodo de acordo com o aumento da matéria depositada. O depósito na presença de HBO_3 apresentou características distintas em relação ao depósito na ausência de aditivos, apesar de em ambos os casos haver a diminuição da resistência a transferência de carga, no depósito em presença de ácido bórico a espessura do filme apresenta maior influência na resistência a transferência de carga.

Os eletrodos modificados foram estudados quanto as propriedades anticorrosivas pelo levantamento de curvas de tafel utilizando como eletrólito NaCl 0,1molL-1 e o potencial de circuito aberto (OCP) foi acompanhado durante 4 horas.

A análise das curvas de tafel (fig. 1) evidencia a modificação da superfície eletródica, já que o E_{corr} foi deslocado de -0.9 V para -1,3 V tanto para a eletrodeposição na ausência de aditivo quanto na presença do ácido bórico, essa variação de potencial para valores mais negativos está presente em todos os tempos de deposito se comparado ao E_{corr} do aço inox.

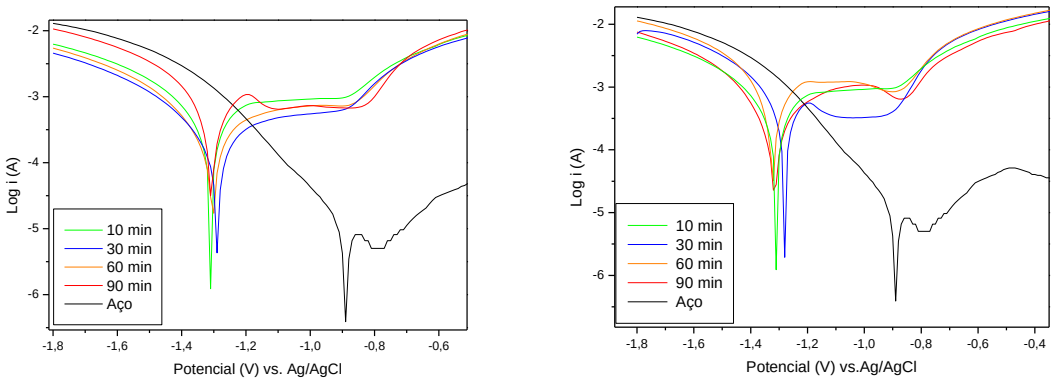


Figura 1 – Curvas de tafel para eletrodos modificados na ausência do aditivo (a) e na presença de HBO_3 (b) para os tempos de 10, 30, 60 e 90 min frente ao aço inox.

Isso sugere que reações de corrosão distintas acontecem na superfície do eletrodo modificado pela liga Zn-Mn e na superfície do aço. O deslocamento do E_{corr} para potenciais mais negativos é um indício de que o filme pode ser utilizado como revestimento anódico de metais com interesse comercial, já que a liga Zn-Mn atuaria como metal de sacrifício.

Para a caracterização estrutural dos filmes eletrodepositados utilizou-se da técnica de espectroscopia de raios-x. Para o filme depositado na ausência de aditivos o difratograma apresentou correspondência com as fichas cristalografias JCPDS para Zn (87-0713) nos picos 2θ= 70º, 43º, 39º e 36º, e para MnO_2 (12-0720) no pico 2θ= 21º, evidenciando a presença dos dois metais na superfície do eletrodo. Em 2θ= 14º e 24º existe a presença de dois picos que não tiveram correspondência com as fichas cristalográficas e, portanto, sugere-se que esses picos estão associados à fase cristalina da liga Zn-Mn depositada na superfície eletródica.

Em relação ao difratograma da superfície modificada na presença de ácido bórico como aditivo, observa-se a correspondência com a ficha JCPDS para ZnO (76-0704) nos picos 2θ= 68º, 63º, 56,4º, 47,5º, 36º, 34º e 32º. Em valores menores de 2θ observa-se o comportamento típico de superfícies amorfas, na qual não é possível atribuir os valores da intensidade à presença de um composto específico

Conclusões

A presença de aditivos na solução de depósito influi diretamente nas reações que acontecem na superfície do eletrodo durante a polarização, podendo mudar a composição do filme (HBO_3) frente à solução na ausência de aditivos. Os filmes eletrodepositados apresentaram características promissoras quanto à aplicação em proteção anódica, evidenciada pelo deslocamento do E_{corr} para potenciais mais negativos.

Agradecimentos

CNPq, Fundação Araucária, UEPG, GGAETS, CLab-mu.

Referências

[1] SILVA, R.G.; SILVA, C.N.; AFONSO, J.C. Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C and alkaline batteries in acidic medium. Quim. Nova, v.33, p.1957-1961, 2010.

[2] A.L. SALGADO et al. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. Journal of Power Sources, v.115, p.367-373, 2003.

[3] SILVA P. S.; SCHMITZA E. P. S.; SPINELLI A.; GARCIA J. R. Electrodeposition of Zn and Zn–Mn alloy coatings from an electrolytic bath prepared by recovery of exhausted zinc–carbon batteries. Journal of Power Sources, v.210, p.116– 121, 2012.

[4] SOUNDARRAJAN C.; SIVASANKAR A.; MARUTHAMUTHU S.; VELUCHAMY A. Improved lead recovery and sulphate removal from used lead acid battery through Electrokinetic technique. Journal of Hazardous Materials v.217–218, p.452–456, 2012.