

Deposição de zinco sobre aço CFF em soluções contendo íons nitrato em soluções com diferentes valores de pH. Voltametria cíclica

José Antônio A. Baptista^{1,2} (PG)*, (PQ) Assis V. Benedetti² (PQ), Cecílio S. Fugivara² (PQ)

e-mail: jbaptista@iq.unesp.br.

¹ Centro Universitário da Grande Dourados - UNIGRAN, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, CEP 79824-900, Dourados, MS, Brasil

² Departamento de Física-Química, Instituto de Química de Araraquara, Caixa Postal 355, CEP 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

Palavras Chave: zinco, aço, nitrato, voltametria cíclica.

Introdução

O aço é amplamente empregado na indústria automotiva para a fabricação de peças conformadas, parafusos (elementos de fixação), presilhas etc.; elementos de liga são adicionados para melhorar a plasticidade ou aumentar a resistência mecânica do aço. Porém, esses elementos podem aumentar a velocidade de corrosão dessas peças quando as mesmas entram em contato com o meio ambiente. (1)

Os revestimentos de zinco são bastante empregados para melhorar a proteção contra a corrosão de aços. (2). O processo industrial mais empregado para essa deposição é a eletrólise com corrente contínua devido à simplicidade de construção dos eletrolisadores. Contudo, neste processo pode ocorrer crescimento dendrítico do depósito, produzindo uma deposição não uniforme. A eletrodeposição do Zn ocorre simultaneamente com a descarga do H_2 , especialmente no estágio inicial, que diminui a eficiência de corrente para deposição e fragiliza a peça metálica. (3) O hidrogênio atômico se adsorve e penetra nos metais e suas ligas por diferentes processos. (3-5). Portanto, um grande desafio é depositar Zn com um mínimo ou até mesmo na ausência de produção de H_2 . Considerando que o íon NO_3^- se reduz na mesma região de potencial de H_2O (6) é provável que diminua a formação de H_2 . Neste trabalho, são apresentados resultados da deposição de Zn na presença e ausência de íons nitrato.

Resultados e Discussão

Os depósitos de Zn sobre aço CFF foram feitos em soluções que apresentaram diferentes concentrações de íons Zn^{2+} e NO_3^- e os resultados foram analisados por microscopia óptica, eletrônica de varredura (SEM), mapa de distribuição dos elementos e EDX. A solução base foi: 0,2 M de citrato de sódio, 0,5 M H_3BO_3 , 0,2 M KCl variando-se as concentrações de Zn^{2+} (0,1 e 0,01 M) e de NO_3^- (0,05; 0,1 e 0,2 M). Observou-se que a melhor solução para os estudos de voltametria cíclica foi uma solução que continha 0,01 M Zn^{2+} e 0,1 M NO_3^- .

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos para o aço CFF ($A_{geom} = 0,50 \text{ cm}^2$) na ausência e presença de íons zinco e/ou nitrato, com eletrodos de $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ e espiral de Pt como referência e auxiliar respectivamente. Na ausência de Zn^{2+} e de NO_3^- se observou a oxidação ($E > 0,6 \text{ V}$) do aço e a

descarga da água para $E < -0,95 \text{ V}$. Em solução com NO_3^- se observou um pico de redução ao redor de $-1,2 \text{ V}$, que é melhor definido para pH 5,0 e 6,8 e aumenta a formação de H_2 diminuindo o pH. Na ausência de NO_3^- , a deposição de Zn mostra um máximo em ca. $-1,1 \text{ V}$, seguido de um pico em $-1,2 \text{ V}$. A relação entre o máximo e pico depende do pH da solução. Na solução contendo 0,01M de zinco e 0,1M de NO_3^- , em pH 5, foram observados picos de deposição do Zn ($-0,95$ e $-1,25 \text{ V}$) e de oxidação do Zn em ($-1,2 \text{ V}$) a 5 mV s^{-1} ; na sequência ocorre a deposição de Zn em -1 V , que evita a oxidação do aço mesmo em $-0,1 \text{ V}$. Verificou-se diminuição da formação de H_2 na presença de NO_3^- , especialmente em pH 5 e 6,8. A presença de Zn sobre o aço CFF foi confirmada por microscopia, EDX e mapa dos elementos.

Conclusões

Esses estudos mostraram ser possível a deposição de um filme de Zn uniforme sobre aço CFF e que na presença de íons NO_3^- diminui a formação de H_2 no estágio inicial da deposição do Zn e sua contribuição depende do pH da solução. Verificou-se também que o depósito de Zn desloca a oxidação do aço em pelo menos 0,5 V.

Agradecimentos

UNIGRAN pelo apoio financeiro, CNPq.

1 - Garcia, R.; Barboza, J.; Benedetti, A.V.; Fugivara, C.S. "Processos químicos, não agressivos ao meio ambiente para preparação de superfícies metálicas ferrosas." Anais do Congresso SAE do Brasil, 01, p. 3973, 2001.

2 - Brodd, R. J.; Leger, V. E. "Zinc" in Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Editor Allen J. Bard, Marcel Dekker, New York, 1976.

3 - McCarty, E. D.; Wetzwl, D. Koberdanz, B. S. "Hydrogen embrittlement in automotive fasteners applications." Anais da Society of Automotive Engineers, SAE, nº 960312, p. 117-145, 1996.

4 - Vander Voort, G. F. Embrittlement of steels technology corporation. In: Properties and selection of irons, steels and high performance alloys. 10TH ed. Metals Park: American Society for Metals, p. 689-736, (Metals handbook, v.1), 1990.

5 - Rebak, R. B.; Muchjin, L.; Seklarska-Smialowska, Z. Hydrogen diffusion and accumulation in automotive fasteners. Corrosion, v. 53, nº 6, p. 481-488, 1997.

6 - Nobial, M.; Devos, O.; Rosa Mattos, O.; Tribollet, B. The nitrate reduction process: A way for increasing interfacial pH. J. Electroanal. Chem., v. 600, p. 87-94, 2007.