

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE UM NOVO BANHO GALVÂNICO DE ZINCO ALCALINO LIVRE DE CIANETOS

Gecílio P. da Silva, Nacélio S. Freire, Diogo E. de Matos, Adriana N. Correia e Pedro de Lima-Neto*

Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, CP 6035, 60455-970 Fortaleza - CE

Recebido em 6/8/04; aceito em 8/4/05; publicado na web em 10/8/05

ELECTROCHEMICAL STUDY OF A NOVEL CYANIDE FREE GALVANIC PLATING SOLUTION OF ALKALINE ZINC. A systematic electrochemical study of a novel cyanide free galvanic plating solution of alkaline zinc is presented. Cell Hull tests and potentiodynamic linear polarization measurements were carried out to evaluate the influence of operational parameters, such as concentration, current efficiency and degradation of additives. The stability of the bath was assessed by a long term test during 40 h at 200 A m⁻². The morphology of the coatings was characterized by scanning electron microscopy. The results showed good performance of the plating solution. The cost is similar to that of the commercial cyanide bath and lower than that of the commercial cyanide free bath.

Keywords: zinc plating; electrodeposition; cyanide free.

INTRODUÇÃO

O zinco é um dos metais mais utilizados industrialmente como revestimento anticorrosivo de materiais ferrosos por apresentar bom desempenho à exposição atmosférica, oferecendo proteção galvânica ao aço, mesmo em regiões de descontinuidades da camada. Adicionalmente, o processo galvânico de obtenção desta camada é relativamente barato quando comparado a outros revestimentos¹.

Até o início da década de 90, a maioria dos processos de obtenção galvânica dos revestimentos de zinco fazia uso de banhos alcalinos contendo cianetos. A partir de então, em função das crescentes exigências e regulamentações governamentais, tem-se procurado substituir estes banhos por alternativas capazes de minimizar os impactos ambientais^{2,3}. Entretanto, apesar dos riscos de acidentes envolvidos no manejo do banho cianídrico e dos imensos danos ambientais causados pelos resíduos industriais produzidos^{4,5}, ainda é muito comum a utilização destes nas indústrias galvânicas, motivada principalmente pelo baixo custo operacional quando comparados aos processos isentos de cianetos.

Adicionalmente, os processos cianídricos apresentam outras características importantíssimas para a indústria, tais como elevada taxa de reposição metálica, pré-tratamento simples do metal base, facilidade de controle do processo, utilização de equipamentos pouco sofisticados, uniformidade e ductilidade do depósito⁶. Assim, o grande desafio atual neste campo consiste na substituição do banho cianídrico por processos preferencialmente alcalinos, competitivos em custo e qualidade, uma vez que os processos ácidos à base de cloretos e sulfatos são muito sensíveis às contaminações orgânicas e metálicas, são altamente corrosivos e requerem instalações mais sofisticadas⁷.

Adicionalmente, tem sido relatado na literatura o estudo de eletrólitos alternativos para deposição de zinco em banhos livres de cianeto, usando complexantes orgânicos: etanolamina⁸, acetatos⁹, poliaminas alifáticas quarternárias¹⁰, trietanolamina¹¹ e furfural aldeído¹¹. Por outro lado, já existem banhos alcalinos de zinco comerciais livres de cianeto. Entretanto, estes fazem uso de elevada carga de aditivação^{5,12}, em substituição ao cianeto, aumentando significativamente os custos de montagem e manutenção¹³⁻¹⁵.

Este trabalho tem por objetivo apresentar o estudo sistemático de um novo banho galvânico alcalino de zinco, livre de cianeto, de baixo custo operacional, investigando a otimização de parâmetros operacionais e finalizando com a operacionalização deste banho em escala industrial.

PARTE EXPERIMENTAL

Na formulação deste banho foram definidas as concentrações dos componentes, tomando-se por base as formulações dos banhos convencionais livres de cianetos, que recomendam uma razão em massa de 10:1 entre NaOH e Zn²⁺ em solução¹⁴. Optou-se ainda por uma concentração relativamente alta de zinco em solução (8,0 g L⁻¹), uma vez que a prática industrial mostra que baixas concentrações de zinco em solução tornam os banhos comerciais livres de cianeto mais sensíveis às contaminações¹⁴. Além destes dois constituintes, também foi incluído nesta formulação o carbonato de sódio. A previsão de que a adição de Na₂CO₃ traria benefícios relativos à qualidade dos revestimentos e ao custo de sua obtenção foi baseada nas experiências da prática industrial, onde banhos alcalinos de zinco tendem a apresentar melhores condições de deposição em eletrólitos com mais tempo de uso. Isto ocorre devido à formação contínua de carbonato de sódio por reação entre o hidróxido e o dióxido de carbono atmosférico dissolvido no banho¹⁵⁻¹⁷. Adicionalmente, nos banhos cianídricos a decomposição dos cianetos também conduz à formação de carbonato, melhorando a qualidade do processo¹⁵. Outro aspecto importante é que o carbonato de sódio é um produto de baixíssimo custo e atóxico. Neste banho foi utilizado um único aditivo comercial, o Alphazinc A-6[®], para favorecer o aspecto brilhante da camada, na concentração de 30 mL/L.

A otimização dos parâmetros operacionais do banho formulado foi feita por meio de ensaios em célula de Hull^{18,19} e de ensaios voltamétricos. A avaliação do revestimento obtido a partir do banho formulado consistiu de análise visual, caracterizando a aparência dos depósitos, a cobertura do revestimento ao longo do painel, as regiões de brilho e a influência da corrente aplicada. A caracterização morfológica dos revestimentos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O banho formulado foi avaliado por meio de ensaio de operação contínua por 40 h e comparado aos banhos comerciais alcalinos de médio

*e-mail: pln@ufc.br

cianeto e alcalino livre de cianeto. Para finalizar, foi feito estudo comparativo de custo de montagem, manutenção entre o banho proposto e os dois banhos comerciais¹⁴.

Composição química dos banhos

Neste trabalho foram utilizados três banhos: o banho alcalino livre de cianeto estudado (BALCE), banho alcalino cianídrico comercial (BACC) e banho alcalino livre de cianeto comercial (BALCC). A Tabela 1 apresenta a composição química destes banhos.

Experimentos em célula de Hull

Os experimentos em célula de Hull foram feitos objetivando avaliar o intervalo de densidades de corrente que promove a formação dos melhores eletrodos. O ensaio de célula de Hull faz uso da seguinte equação empírica^{18,19}:

$$i = 100I(5,102 - 5,24\log L) \quad (1)$$

onde i é a densidade de corrente em $A\ m^{-2}$, I é a corrente aplicada em A e L , o comprimento ao longo do painel de eletrodeposição (cátodo) em cm.

Os eletrodos foram obtidos sobre aço carbono 1010, na temperatura ambiente ($\approx 30\ ^\circ C$), sob controle galvanostático no intervalo de densidade de corrente 50 a $1000\ A\ m^{-2}$ e utilizando uma célula de Hull com capacidade de 267 mL. Os aspectos visuais da camada, levados em consideração nestes experimentos para a seleção das melhores condições de deposição, são brilho, cobertura e aderência. Um diagrama esquemático da célula utilizada é mostrado na Figura 1. Nestes experimentos foram utilizados painéis (cátodo da célula de Hull) com área geométrica de $0,0056\ m^2$ e zinco comercial como ânodo.

Também foram feitas medidas de espessura de camadas ao longo de toda a extensão do painel por método não destrutivo, utilizando-se um medidor de espessuras Mitutoyo NEO DERM, modelo 179-701. A técnica tem como princípio a indução magnética e as medidas são realizadas por contato direto de um sensor com a superfície de interesse.

Ensaio voltamétricos

A influência da concentração de Na_2CO_3 na reação de desprendimento de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição foi avaliada por meio de voltametria de varredura linear a $1\ mV\ s^{-1}$, em temperatura ambiente. Foram utilizadas soluções nas correspondentes concentrações de hidróxido e carbonato do BALCE (Tabela 1), mas isentas de zinco. Calomelano saturado e lâmina de platina foram utilizados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. Os experimentos foram feitos utilizando-se um potenciostato/galvanostato da Microquímica modelo MQPG01, acoplado a microcomputador para aquisição e tratamento dos dados.

Avaliação da estabilidade operacional do banho

A avaliação da estabilidade operacional do BALCE foi feita

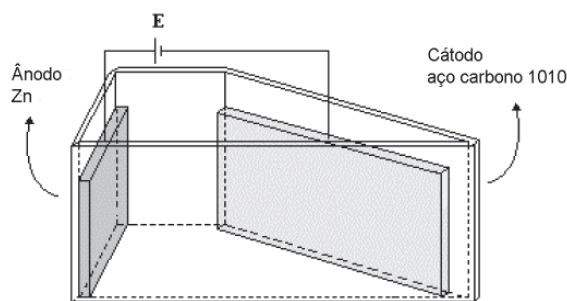


Figura 1. Diagrama esquemático da célula de Hull

por meio de ensaio de operação contínua durante 40 h, sem reposição de constituintes, na temperatura ambiente e sob condições de controle galvanostático a $200\ A\ m^{-2}$, selecionada a partir dos ensaios de célula de Hull. Paradas operacionais a cada 8 h de eletrólise foram programadas para coleta e análise de amostras, além de simular turnos de operação diária e semanal em uma indústria. Ensaio equivalente foram feitos com os BACC e BALCC, para efeito de comparação.

Para estes ensaios foi confeccionada uma célula de vidro com capacidade para 300 mL, sendo zinco comercial o ânodo e aço carbono 1010 ($4,2 \times 5 \times 0,1\ cm$) o cátodo. A eletrodeposição foi feita nas duas faces do substrato. As análises químicas das amostras coletadas foram feitas utilizando-se as seguintes técnicas volumétricas: complexometria com EDTA para análise de zinco, argentimetria para análise de cianetos e precipitação e neutralização para análise de carbonato e hidróxido, respectivamente. O método volumétrico foi escolhido para estas análises por ser muito utilizado na prática industrial. Todas as análises químicas foram feitas, pelo menos, em triplicatas.

Caracterização morfológica dos revestimentos

A caracterização morfológica dos revestimentos foi feita utilizando um microscópio Philips modelo XL-30, obtendo-se micrografias com ampliações de 2500 e 8000 vezes para análises superficial e em seção transversal, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos de célula de Hull foram feitos com correntes aplicadas de 0,56; 1,26 e 1,96 A, à temperatura ambiente e tempo de eletrodeposição de 5 min, sendo que um painel típico eletrodepositado está mostrado na Figura 2, o qual foi obtido, com corrente aplicada de 1,26 A. Esta foto permite verificar que a camada eletrodepositada recobre toda a superfície do painel, não apresentando falhas nem descontinuidades.

A variação da densidade de corrente ao longo do painel, determinada a partir da Equação 1, está apresentada na Figura 3. Esta figura mostra que a densidade de corrente aumenta com a corrente aplicada e é decrescente ao longo do painel, sendo que este decréscimo se torna mais acentuado para maiores valores de correntes aplicadas. Por outro lado, a espessura da camada diminui gradual-

Tabela 1. Composição química dos banhos utilizados

Banho	ZnO g L ⁻¹	NaOH g L ⁻¹	NaCN g L ⁻¹	Na ₂ CO ₃ g L ⁻¹	Aditivação
BACC	18,66	75,00	45,00	—	Única
BALCC	6,22	100,00	—	—	Tripla
BALCE	9,95	80,00	—	5,00 – 30,00	Única

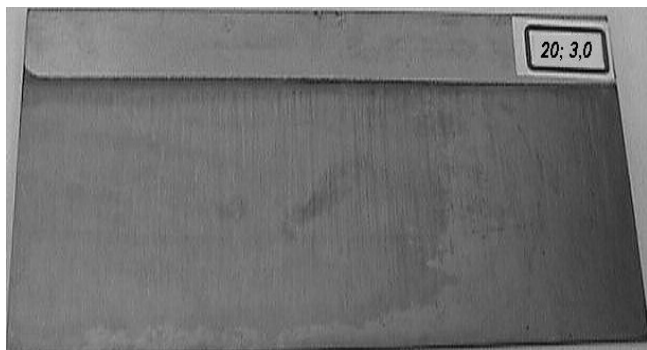


Figura 2. Painel característico obtido em célula de Hull

mente ao longo do painel da região de mais alta para a região de mais baixa densidade de corrente, como mostrado nas Figuras 3 e 4. O comportamento observado para a variação da densidade de corrente e da espessura ao longo do painel é explicado pelo aumento da resistividade da solução com o aumento gradual da distância entre o painel e o ânodo, devido à geometria da célula.

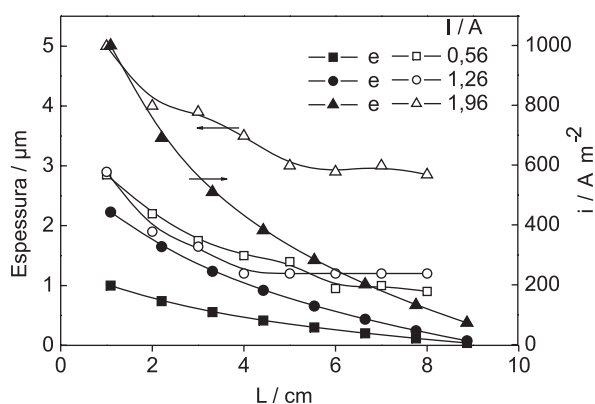


Figura 3. Variação da espessura da camada e da densidade de corrente ao longo do painel

A análise visual ao longo do painel foi feita para se poder correlacionar a faixa de densidade de corrente com a qualidade do revestimento. Acima de 500 A m^{-2} a camada era sem brilho, áspera e pouco aderente. A camada compreendida entre 100 e 350 A m^{-2} apresentou aspecto metálico brilhante, sem manchas ou quaisquer outros defeitos, tendo sido esta considerada a melhor faixa de densidade de corrente operacional. Estas observações estão relacionadas ao desprendimento gasoso ao longo do painel. Elevadas densidades de corrente promovem altas taxas de evolução gasosa, conduzindo à formação de depósitos defeituosos e com espessura elevada. Em densidades de corrente menores, o desprendimento gasoso é menor, favorecendo a formação de depósitos mais homogêneos ou menos defeituosos.

A partir destes resultados e dos dados da Figura 4 foi possível calcular o rendimento catódico real do BALCE, utilizando a lei de Faraday²⁰. A Figura 5 mostra que o rendimento catódico é sempre decrescente com a densidade de corrente, sendo que este decréscimo é mais acentuado para densidades de corrente acima de 350 A m^{-2} . Adicionalmente, este gráfico mostra que valores de densidades de corrente inferiores a 200 A m^{-2} apresentam eficiência catódica próxima a 100%. Entretanto, na prática industrial opera-se sempre com uma densidade de corrente mediana entre os limites de densidade de corrente, onde é observada a melhor eletrodeposição. Isto se deve ao fato de, geralmente, as peças a serem revestidas apresentarem distintas geometrias

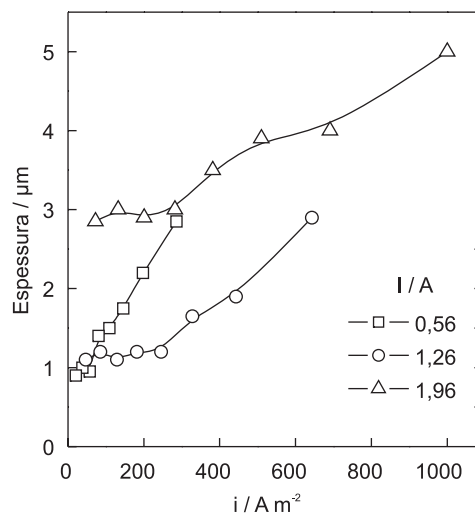


Figura 4. Variação da espessura da camada com a densidade de corrente

que levam ao surgimento de densidades de correntes diferentes e localizadas em regiões específicas das peças, tais como ressaltos, bordas, furos, reentrâncias, entre outros. Este procedimento visa garantir, no processo industrial, que toda a peça seja revestida no intervalo otimizado de densidade de corrente. Assim, foi selecionada a densidade de corrente de 200 A m^{-2} , correspondendo a um rendimento catódico de aproximadamente 85%, superior ao apresentado pelos banhos alcalinos cianídricos, que é ao redor de 82%^{14,15}, e é considerado elevado e ótimo para processos eletrolíticos industriais. Este resultado foi muito significativo, uma vez que a faixa de densidade de corrente selecionada a partir dos experimentos em célula de Hull, com diferentes correntes aplicadas (0,56; 1,26 e 1,96 A), coincidiu com elevados valores de rendimento.

As morfologias da superfície e da seção transversal dos revestimentos de Zn, obtidas a partir do BALCE, estão mostradas nas micrografias das Figuras 6 e 7, respectivamente. A micrografia da superfície (Figura 6) mostra uma camada de granulação fina, com formação de pequenos nódulos distribuídos uniformemente, não sendo observadas falhas nem descontinuidades em toda a extensão. Já a micrografia da seção transversal (Figura 7) mostra que a camada obtida é compacta e uniforme. Observa-se também a ausência de defeitos na interface

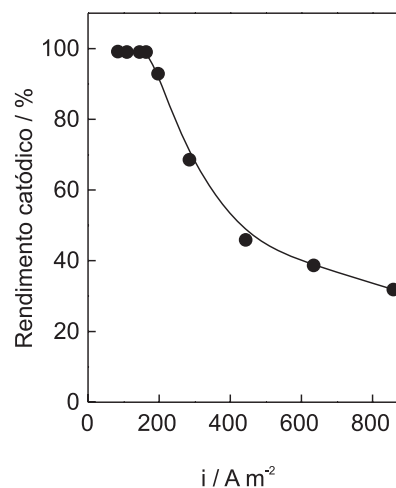


Figura 5. Rendimento catódico do banho em função da densidade de corrente aplicada

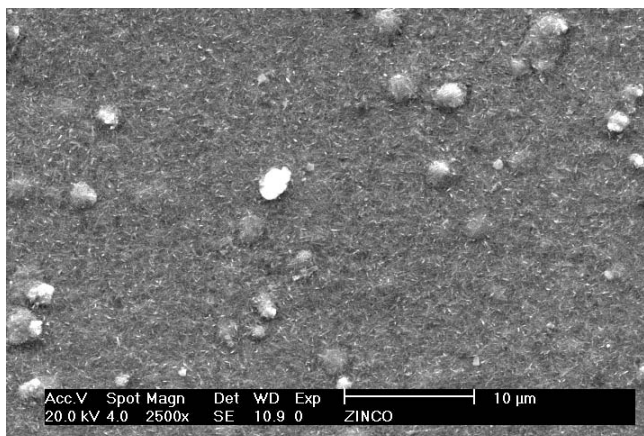


Figura 6. Micrografia típica obtida por MEV da superfície do zinco eletrodepositado a partir do BALCE

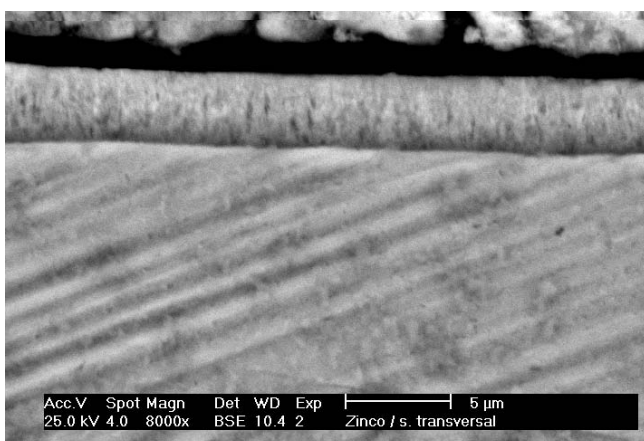


Figura 7. Micrografia obtida por MEV da seção transversal do zinco eletrodepositado a partir do BALCE

substrato/camada, sugerindo uma boa aderência da camada com o substrato.

A Figura 8 mostra os resultados dos experimentos de voltametria de varredura linear, onde a influência da concentração de Na_2CO_3 entre 5,0 a 30 g L^{-1} na reação de despreendimento de hidrogênio foi avaliada durante o processo de eletrodeposição. Observa-se que o aumento da concentração de Na_2CO_3 no eletrólito desloca o sobrepotencial da reação de despreendimento de hidrogênio para valores mais negativos no intervalo de 5 a 30 g L^{-1} , sendo que este comportamento não foi mais observado para concentrações de carbonato superiores a 30 g L^{-1} . Assim, estes resultados sugerem que o Na_2CO_3 contribui para o aumento do rendimento catódico pela redução do despreendimento gasoso.

Adicionalmente, foi observado em ensaios de células de Hull que a presença do carbonato no eletrólito levou à formação de depósitos mais brilhantes em toda a região de densidade de corrente selecionada, além de permitir estabelecer a otimização da concentração de carbonato de sódio no BALCE entre 25 e 30 g L^{-1} .

As Figuras 9 a 11 apresentam os resultados da avaliação da estabilidade operacional do BALCE comparativamente aos banhos cianídrico e isento de cianetos convencional e mostram como variam as concentrações dos constituintes nos eletrólitos com o tempo de eletrólise. A análise comparativa dos resultados apresentados nas Figuras 9 e 10 mostra que o banho cianídrico apresenta os melhores resultados em relação à manutenção da concentração de zinco em solução, sendo crescente até atingir um máximo com 20 h de operação (Figura 9),

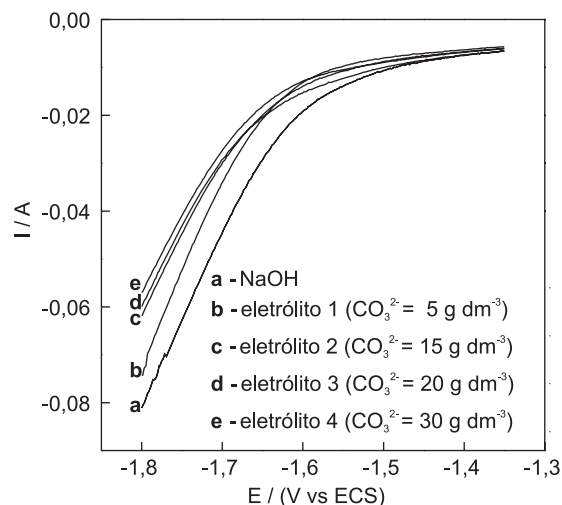


Figura 8. Curvas de polarização catódica em $\text{NaOH } 80 \text{ g L}^{-1}$ e diferentes concentrações de CO_3^{2-}

enquanto que a concentração de cianeto é sempre decrescente durante todo o período de operação (Figura 10). Este aumento de concentração de Zn^{2+} no banho evidencia a forte ação complexante que o íon cianeto exerce neste eletrólito^{12,14,19}, pois neste intervalo de tempo operacional a concentração de CN^- em solução, ainda é suficiente para promover uma taxa de dissolução do ânodo Zn superior à taxa de deposição no cátodo. Após 20 h, a concentração de cianeto em solução já não é suficiente para manter a taxa de reposição de Zn^{2+} no banho igual ou superior à taxa de consumo de Zn^{2+} , levando à redução da concentração de Zn^{2+} no banho. Por sua vez, a taxa de dissolução anódica do BALCE é idêntica à do banho comercial livre de cianeto e como este, em condições contínuas de operação, necessita de reposição metálica em períodos operacionais industriais mais curtos. Pode ser observado ainda na Figura 10 que a concentração de Na_2CO_3 no BALCE aumenta com o tempo de eletrólise, atingindo valores próximos a 60 g L^{-1} , ou seja, mais que o dobro de sua concentração inicial. Este aumento de concentração de Na_2CO_3 provavelmente ocorre devido à reação entre o hidróxido de sódio do eletrólito e o CO_2 gasoso dissolvido e não produz nenhum efeito prejudicial à formação dos

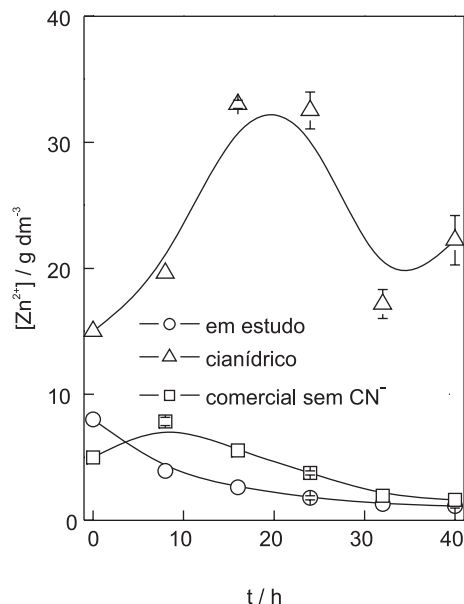


Figura 9. Variação comparativa da concentração de Zn^{2+} em solução com o tempo de eletrólise

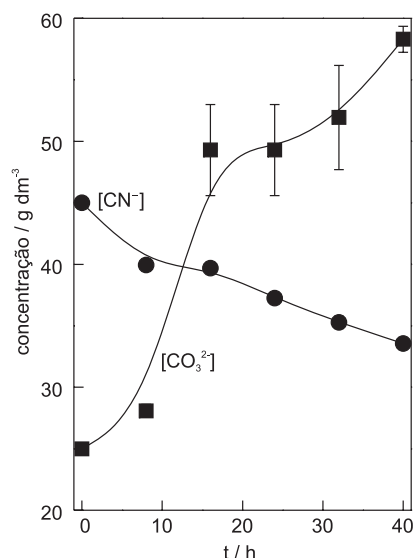


Figura 10. Variação da concentração de CO_3^{2-} e de CN^- nos correspondentes banhos com o tempo de eletrólise

eletrodepósitos¹⁵. Na Figura 11 é mostrado o decréscimo de concentração de NaOH nos eletrólitos e verifica-se um comportamento semelhante entre eles, sendo sempre decrescente com o tempo de operação.

ANÁLISE COMPARATIVA DE CUSTO

A análise comparativa de custos de montagem e manutenção entre os banhos comerciais cianídricos e isentos de cianetos com o BALCE, quando submetidos a operação contínua por 40 h, está apresentada na Tabela 2. O custo de montagem foi calculado a partir das quantidades necessárias dos reagentes químicos comerciais utilizados na formulação do banho. O custo de manutenção foi calculado a partir da análise química do banho e refere-se às quantidades de reagentes a serem repostos após 40 h de operação contínua.

A análise desta tabela mostra que os custos de montagem e de manutenção do BALCE são semelhantes ao do banho cianídrico e bastante inferiores em relação ao banho comercial livre de cianeto. Adicionalmente, o BALCE tem a vantagem de não envolver custo para tratamento de efluentes contendo cianeto e, além disto, apresenta

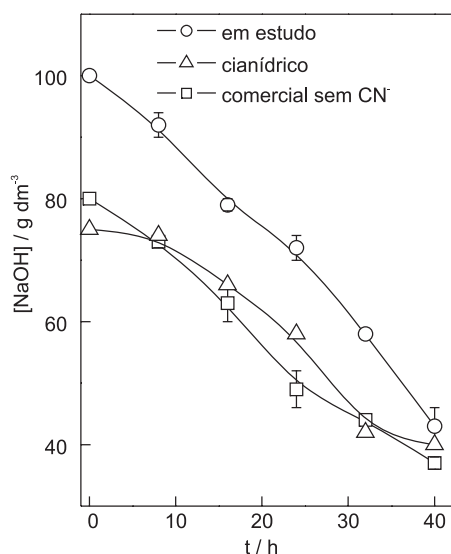


Figura 11. Variação comparativa da concentração de NaOH em solução com o tempo de eletrólise

maior facilidade de controle operacional por utilizar um único aditivo¹⁴.

Tabela 2. Custos de montagem e manutenção para 1000 L, para os banhos galvânicos industriais e o banho em estudo após 40 h de operação (valores de março de 2005, expressos em reais).

Banho	Montagem / R\$	Manutenção (40 h) / R\$
BACC	1.360,00	640,00
BALCC	2.060,00	1.167,00
BALCE	1.640,00	680,00

CONCLUSÕES

O BALCE foi eficiente para a obtenção de revestimentos de zinco, tendo com vantagens operacionais a ausência de complexantes orgânicos na formulação e uma boa eficiência catódica. Os parâmetros operacionais otimizados para o uso deste banho são densidade de corrente entre 100 e 350 A m^{-2} e concentração de carbonato no intervalo de 25 a 30 g L^{-1} . A presença de Na_2CO_3 no BALCE possibilitou a operacionalidade com utilização de apenas um aditivo, sem necessidade de adição de aditivos condicionadores e redutores de tensão superficial, os quais elevam os custos de montagem e manutenção dos banhos alcalinos livres de cianetos comerciais.

Os custos de montagem e manutenção do banho proposto são comparáveis aos do banho cianídrico, mas se deve ressaltar que o tratamento dos resíduos do banho cianídrico é muito oneroso. Em contrapartida, o custo de montagem e reposição, do banho proposto é muito inferior ao do banho alcalino livre de cianetos comercial.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES, FUNCAP e FINEP pelo apoio financeiro recebido.

REFERÊNCIAS

- Towson, H. E.; *Materials Performance* **1991**, 30, 60.
- Natorsky, T. J.; *Metal Finishing* **1992**, 90, 15.
- Barceló, M.; Sarret, M.; Müller, C.; Pregonas, J.; *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 13.
- Robbins, S. L.; Cotran, R. S.; Kumar, V.; *Patologia estrutural e funcional*, Ed. Guanabara: Rio de Janeiro, 1986.
- Winand, R.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1091.
- Mackey, R. W. Em *Modern Electroplating*, Lowenheim, F. A., ed.; 3rd ed. Wiley-Interscience Publication: New York, 1974, cap. 16.
- McGraw, L. D. Em ref. 6, cap. 16.
- Kumar, C. S.; Muralidharan, V. S.; Begum, S. S.; Mayana, S. M.; *Indian J. Chem. Technol.* **2000**, 7, 202.
- Sekar, R.; Kala, C.; Krishnan, R. M.; *Trans. Inst. Met. Finish.* **2002**, 80, 173.
- Zuniga, V.; Ortega, R.; Meas, Y.; Trejo, G.; *Plating and Surface Finishing* **2004**, 91, 46.
- Rethinam, A. J.; Bapu, G. N. K. R.; Muralidharan, V. S.; *Indian J. Chem. Technol.* **2004**, 11, 207.
- Todt, H. G.; *Trans. Inst. Metal Finish.* **1973**, 51, 91.
- Lowenheim, F. A.; *Electroplating*, McGraw-Hill Book Company: New York, 1978, cap. 10.
- Budman, E.; Ventures, D.; Kearny, N. J.; *Metal Finishing* **1995**, 93, 60.
- Oplinger, F. F.; Bauch, F.; *Trans. Electrochem. Soc.* **1941**, 80, 617.
- Graham, A. K.; *Met. Ind.* **1938**, 36, 279.
- Foulke, D. G. Em ref. 6, cap. 22.
- Din 50957. *Galvanisierungsprüfung. Mit Der Hull-Zelle.* **1978**.
- Lowenheim, F. A.; *Electroplating*, McGraw-Hill Book Company, 1978, cap. 2.
- Atkins, P. W.; *Físico-Química*, 6^a ed., 1997, vol. 1, cap. 10.
- Jager, A. V.; Tavares, M. F. M.; *Quím. Nova* **2001**, 24, 363.