

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Emprego do revestimento de conversão à base de zircônio sobre aço zincado por eletrodeposição e posterior tratamento do efluente gerado por nanofiltração

Josiane S. Costa^a, Carolina de M. da Trindade^b, Jane Z. Ferreira^c, Andrea M. Bernardes^d

Abstract

New sustainable processes have been studied to reduce environmental impacts. This paper presents the study of a "nano Zr" coating compared to chromate coatings (CrVI and CrIII), applied in galvanized steel by electrodeposition. The coating "nano Zr" is obtained by a conversion solution based on hexafluorozirconic acid, forming nanostructured layers of zirconium oxide on the substrate surface. The use of Zr based coating improves the corrosion resistance of galvanized steel. However, this process generates liquid effluent, and with the aim of reusing the process water and chemicals, this work also aims to develop a suitable alternative to treat the effluent from nanoceramic coating. Was evaluated the use of membrane separation processes (PSM) to treat a synthetic wastewater from line nanoceramic coatings based on of hexafluorozirconic acid. The nanofiltration, with the NF270 membrane exhibited the best results among the PSM tested, thus making it a potentially applicable process for treating effluents coatings lines nanoceramics base of hexafluorozirconic acid.

Keywords: Nano Zr; Galvanized steel; Nanofiltration.

Resumo

Novos processos sustentáveis têm sido estudados para reduzir os impactos ambientais. Este trabalho apresenta um estudo do revestimento nanocerâmico, "nano Zr", em comparação aos revestimentos de cromato (CrVI e CrIII), aplicados em aço zincado por eletrodeposição. O revestimento "nano Zr" é obtido através de solução de conversão à base de ácido hexafluorzircônico formando camadas nanoestruturadas de óxido de zircônio na superfície do substrato aumentando a resistência à corrosão do aço zincado. Com o objetivo de reutilizar tanto a água do processo como os produtos químicos, este trabalho também visa desenvolver uma alternativa de tratamento apropriada para o efluente de revestimento nanocerâmico. Foi avaliada a utilização de processos de separação por membrana (PSM) para o tratamento de um efluente sintético a partir de linha de revestimentos nanocerâmico à base do ácido hexafluorzircônico. A nanofiltração, com a membrana NF270, exibiu os melhores resultados dentre os PSM testados, tornando-se assim um processo possivelmente

^aMestre -Eng. De Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/PPGE3M/LACOR

^bDoutora - Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/PPGE3M/LACOR

^cProfessora Doutora – Bacharel em Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/PPGE3M/DEMAT/LACOR

^dProfessora Doutora – Eng. Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/PPGE3M/DEMAT/LACOR

aplicável no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico.

Palavras-chave: Nano Zr; Aço zincado; Nanofiltração;

Introdução

A maioria das peças metálicas recebe um tratamento superficial, principalmente quando se trata de produtos onde se busca uma elevada resistência à corrosão. Os processos de conversão mais usados são a fosfatização e/ou a cromatização (1-3). Entretanto, estes processos geram muitos efluentes tóxicos e, com o objetivo de eliminar a utilização destes compostos tóxicos, e seus efeitos nocivos, novas linhas de revestimentos anticorrosivos vêm sendo estudadas, algumas inclusive já estão sendo usadas em escala industrial (4-8). Dentre esses novos processos, o tratamento de superfície utilizando a nanotecnologia (9), possui vantagens, como: menor consumo de energia por trabalhar à temperatura ambiente, processo apropriado para diversos metais, tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, geração de até 40 vezes menos resíduos sólidos e processos compatíveis com os equipamentos utilizados atualmente (10; 11).

Revestimentos ditos nanocerâmicos utilizam uma composição à base de zircônio e/ou titânio para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos, isento de metais tóxicos e componentes orgânicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas (12; 13).

Neste trabalho é estudado o comportamento de revestimentos nanocerâmicos à base de zircônio em diferentes tempos de imersão sobre substratos de zinco obtidos por eletrodeposição em meio alcalino. Os resultados foram comparados com revestimentos obtidos por cromatização hexavalente e trivalente comerciais. A avaliação dos revestimentos foi realizada por impedância eletroquímica (EIS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).

Contudo, este tipo de processo gera efluentes e como ainda não existem estudos sobre um possível método para o tratamento destes novos efluentes, a tendência é o uso de tecnologias limpas, como os processos de separação por membrana (PSM) (14). Por meio destes processos, é possível a recuperação de componentes, para posterior reposição do banho anticorrosivo, e água para reuso na própria linha de revestimento nanocerâmico. Portanto, além de estudar o revestimento nanocerâmico, neste trabalho foi avaliado um PSM como uma alternativa no tratamento de efluentes destas linhas de revestimentos à base do ácido hexafluorzircônico.

Metodologia

Chapas de aço AISI 1010 foram utilizadas, nas dimensões de 100 mm x 34 mm x 1 mm. As amostras foram lavadas em água deionizada (DI) e em seguida foram desengraxadas com solução alcalina (Parco Cleaner B 651) e novamente lavadas com água DI. Após a limpeza das peças, elas foram imersas em uma cuba para proceder com a eletrodeposição de zinco, conforme Figura 1.

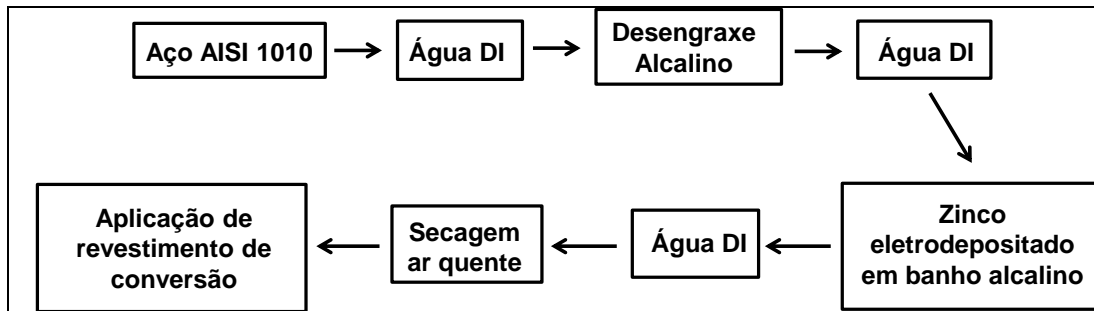


Figura 1. Procedimento experimental usado para simples preparação das amostras.

Após a zincagem, estas amostras foram lavadas, secas e guardadas em dessecador, para posterior aplicação do revestimento de conversão. O revestimento nanocerâmico utilizado neste trabalho provém de uma solução de hexafluorzircônico P.A. (50%) da Aldrich. O ácido hexafluorzircônico foi diluído em água DI na concentração de 9%, conforme trabalhos anteriores (15-17) para posteriores comparações. A concentração de zircônio presente nesta solução é de 4,5%. O pH foi ajustado para 2,9 com solução de NaOH 1M. A solução de trabalho utilizada no ensaio de NF foi uma diluição a 1% de um banho nanocerâmico preparado a partir de produtos comerciais ZR14[®] e ZR30[®] fornecidos ao laboratório por uma indústria de insumos galvânicos. Este efluente sintético apresenta, em teoria, concentrações similares às águas de lavagem das linhas de revestimentos nanocerâmicos, que são os efluentes deste tipo de processo, pH 4,5 e condutividade 0,03 mS.cm⁻¹. Também foram avaliadas soluções de efluentes sintéticos em diferentes pH (pH 3 e pH 10) adicionando ácido clorídrico (HCl) 0,5M e hidróxido de sódio (NaOH) 0,5M, respectivamente. A NF foi realizada em escala de bancada, em um sistema de filtração pressurizada da empresa PAM Membranas Seletivas[®] com um módulo de célula plana. A Figura 2 apresenta um esquema de um sistema de filtração, o sistema utilizado durante os ensaios e o módulo filtrante utilizado de aço inoxidável com área superficial de membrana de 13,2x10⁻² cm² (14).

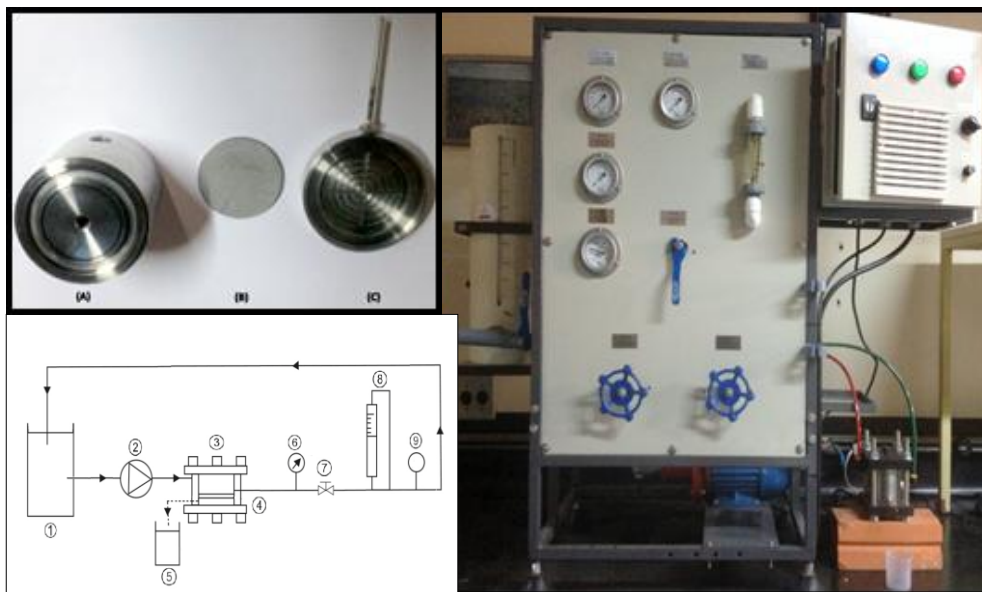


Figura 2: Esquema de um sistema de filtração, sistema de filtração pressurizada empresa PAM Membranas Seletivas® e módulo filtrante de aço inoxidável.

Resultados e Discussão

Avaliação do filme passivo por ensaio eletroquímico

A técnica de EIE foi utilizada para investigar o desempenho à corrosão, estes ensaios de impedância foram realizados utilizando um AUTOLAB PGSTAT302 e o programa FRA. Os ensaios foram realizados em triplicata, para garantir a reprodutibilidade, em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. Todas as medidas foram realizadas em solução aerada de NaCl 0,1M pH 6,0, sendo 0,63 cm² a área exposta do eletrodo. As medidas de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10⁵ a 10⁻² Hz. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV, os sistemas foram monitorados após 24 horas de imersão no eletrólito de NaCl 0,1 M pH 6,0. A Figura 3 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode após 24h de ensaio para dois diferentes tipos de imersão na solução de hexafluorzircônico (2 min e 5 min) e a amostra branco (sem revestimento). Embora os diagramas de Nyquist apresentem um único semicírculo para todas as amostras (o que é indicativo de uma reação entre o eletrólito e revestimento), os diagramas de Bode apresentam, pelo menos, duas constantes de tempo. Deve-se notar que, embora estas curvas pareçam ser semelhantes na forma, diferem em tamanho. Este resultado indica que o processo de corrosão envolve mais do que uma etapa (18-20), já que cada reação ou fenômeno físico apresenta uma constante de tempo (19).

Nos diagramas de Bode, pelo menos duas constantes de tempo da região de frequências intermediárias são observadas para a amostra nano (5 min), que pode ser atribuída aos produtos de corrosão devido à má uniformidade da película de nano-Zr (19, 20). Para o nano (5 min) e a amostra nano (2 min), a resistência total é de aproximadamente 8 Kohm e 4,5 Kohm respectivamente, indicando uma maior proteção do revestimento obtido em 5 minutos de imersão. Ambos apresentaram uma impedância superior ao branco.

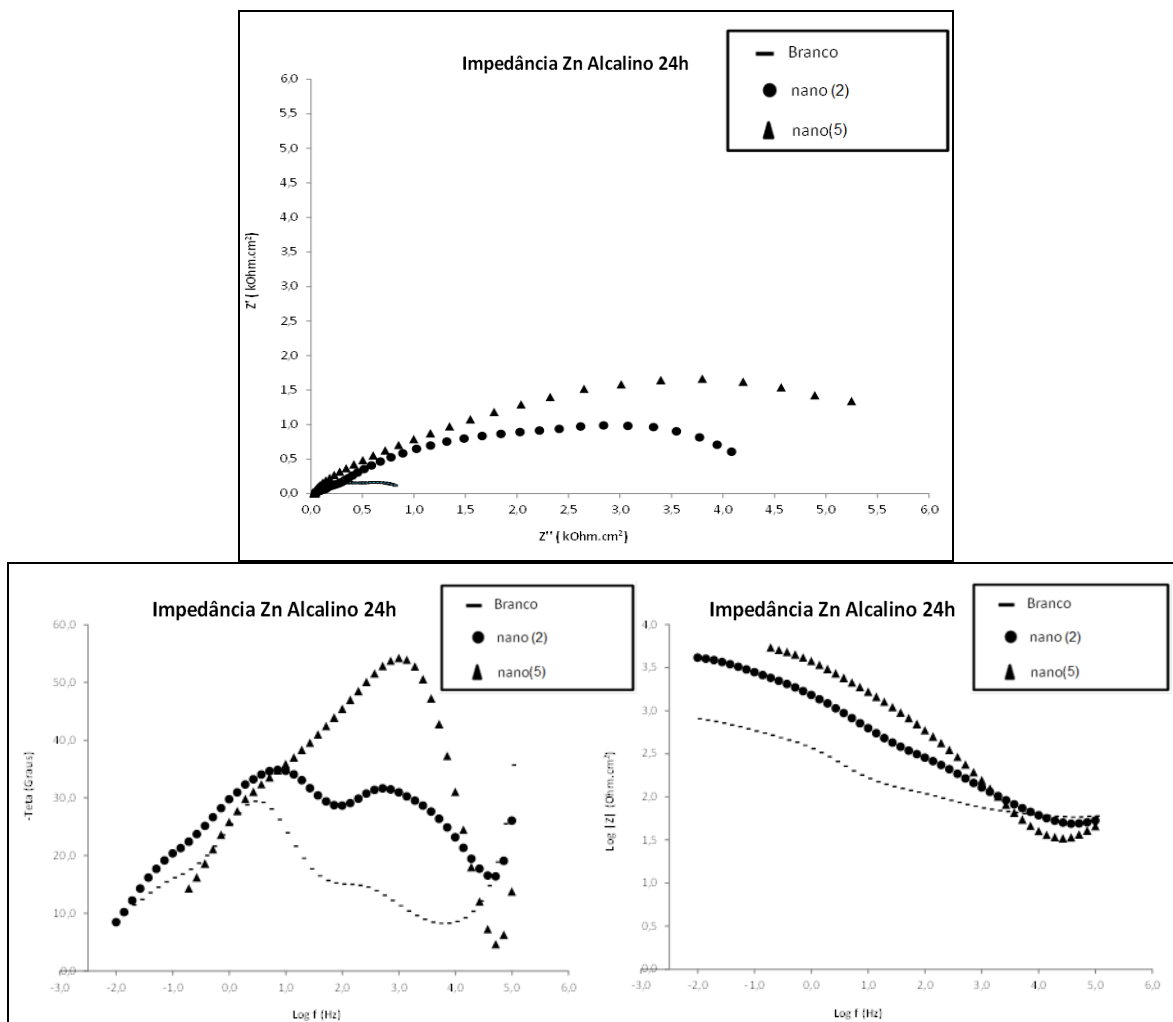


Figura 3: Diagramas de Nyquist e Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônio, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

A Figura 4 apresenta as curvas de Nyquist e Bode para as amostras de nano (5 min), nano (2 min) e para as amostras cromatizadas com CrVI e com CrIII. Observa-se que para 24h de imersão em NaCl 0,1M as amostras com revestimento nano apresentaram impedâncias da mesma ordem de grandeza que a amostra com cromatização trivalente. Entretanto, o modo de proteção não parece ser exatamente o mesmo. Já a amostra com cromatização hexavalente apresenta impedâncias maiores e um caráter difusional em baixas frequências, provavelmente devido a difusão dos íons CrVI (21).

A utilização dos revestimentos nanocerâmicos tem sido como pré-tratamento do substrato para receber uma camada de tinta (22, 23). No entanto estes parâmetros escolhidos para este trabalho indicam que os revestimentos nanocerâmicos podem ser utilizados como camada final, após zincagem, como substituto da cromatização trivalente.

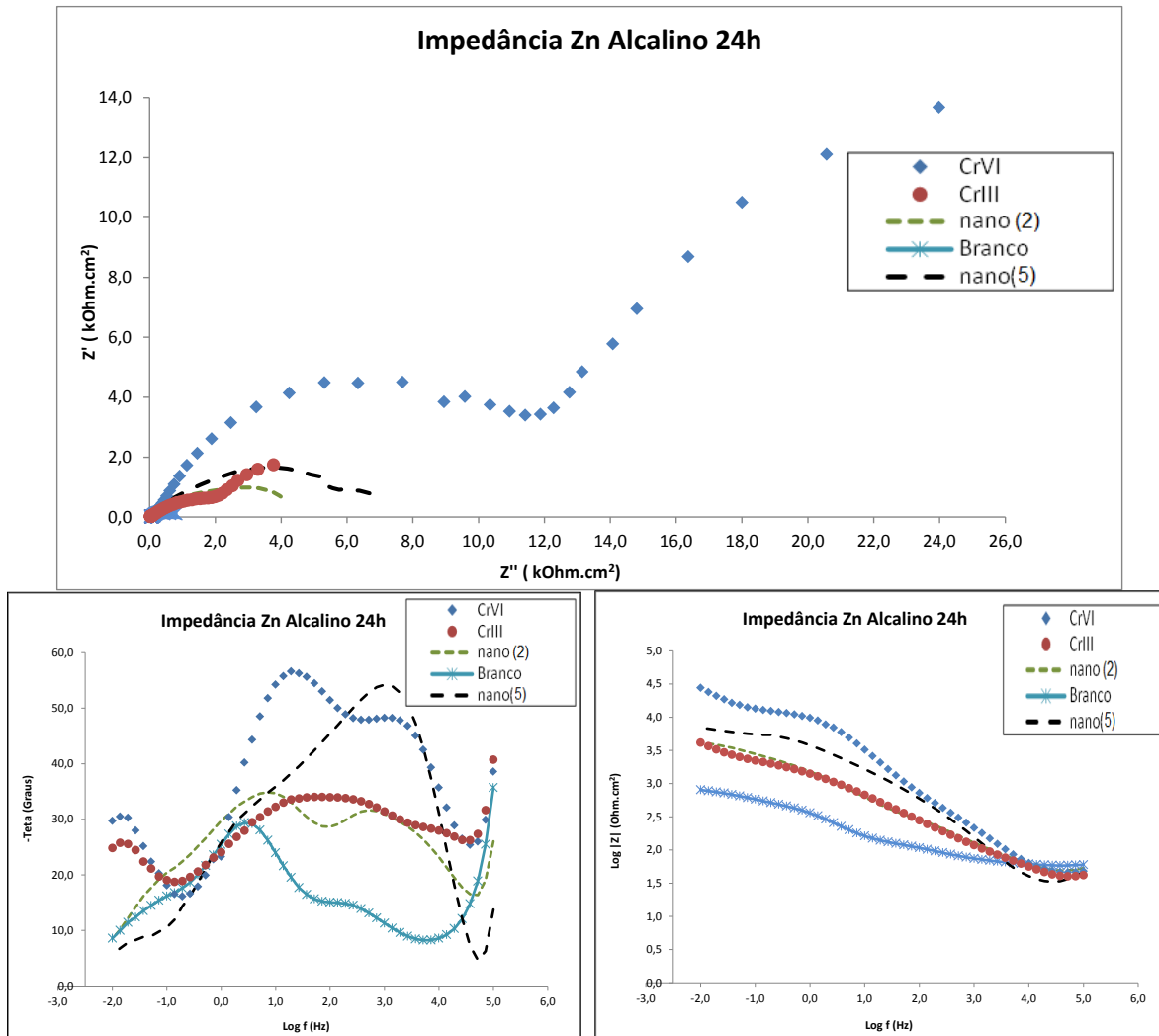


Figura 4: Diagramas de Nyquist e Bode para as amostras de zinco alcalino revestidas com nanocerâmico em diferentes tempos de imersão na solução de hexafluorzircônico, cromatização hexavalente e cromatização trivalente, após 24h em imersão na solução de NaCl 0,1M.

Pode-se então propor que estes revestimentos de nanocerâmico podem proteger uma peça de zincada nas mesmas condições que o revestimento de cromatização trivalente, sem posterior pintura.

Através da análise por MEV/EDS foi possível verificar a existência da deposição de revestimento na superfície do aço zincado, já que ele se apresenta incolor. Na Figura 5 é observado o aspecto superficial do aço zincado alcalino. Através do EDS realizado em dois pontos, foi detectada a presença de zinco como esperado.

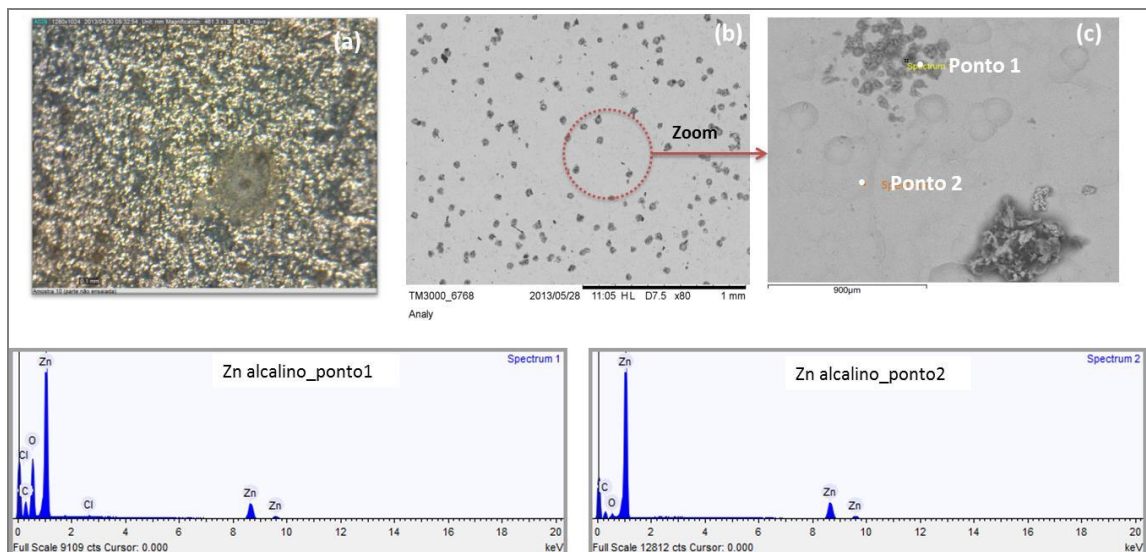


Figura 5: Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b,c) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (c) da amostra do aço zincado alcalino.

A Figura 6 apresenta a micrografia da amostra nano (5min), onde pode ser observada a presença do pico de zircônio em alguns pontos da superfície.

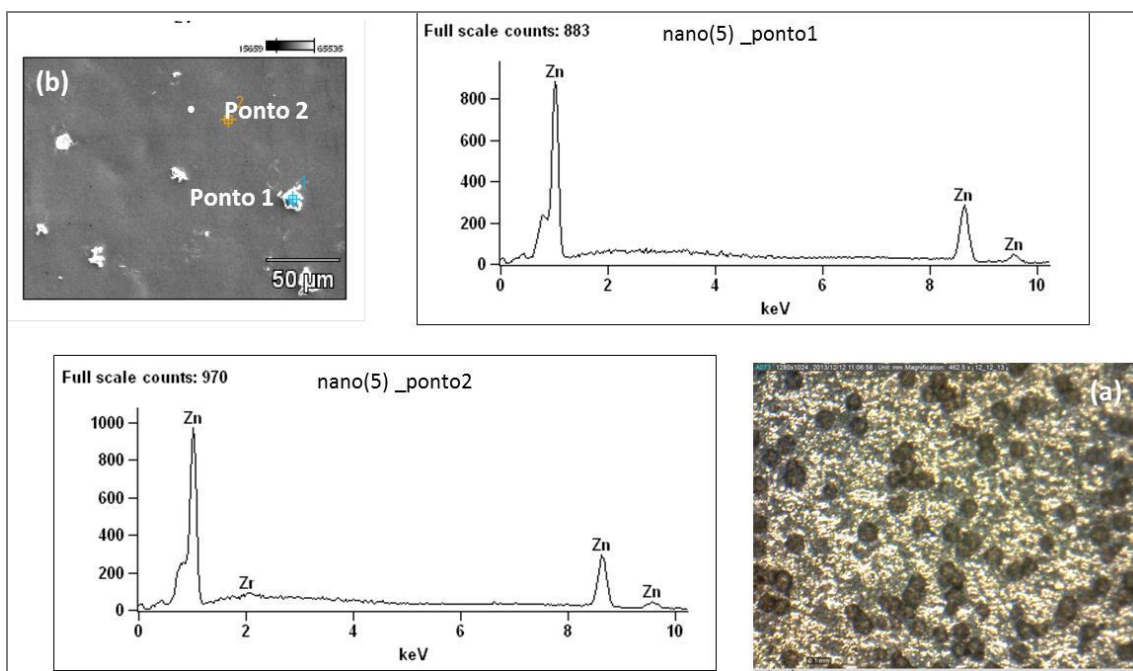


Figura 6: Micrografia obtida por microscópio ótico (a), MEV (b) e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia (b) da amostra de aço zincado alcalino com revestimento nano (5 min).

Embora o revestimento nanocerâmico não seja completamente homogêneo em toda a superfície, os resultados de MEV/EDS confirmam a formação do filme de nanocerâmico, o que suporta os bons resultados obtidos nas análises de EIE.

Com os resultados obtidos das análises de EDS não é possível uma comparação qualitativa da microestrutura dos revestimentos obtidos, devido à baixa intensidade de Zr detectada em

todas as amostras, e também à baixa espessura do revestimento nanocerâmico (que é da ordem de nanômetros) (24).

Apesar de não homogênea, a camada de conversão nanocerâmica protege o substrato de zinco contra a corrosão. Modificação dos parâmetros de deposição podem melhorar a homogeneidade e aumentar ainda mais a possibilidade de proteção, comparada à cromatização trivalente.

Como qualquer processo de galvanoplastia, há geração de efluente. A vantagem do nanocerâmico é a não geração de compostos de cromo, como a cromatização. Com o objetivo de reutilizar a água do processo e os produtos químicos, este trabalho também avaliou uma alternativa de tratamento apropriada para o efluente de revestimento nanocerâmico, utilizando um PSM (a NF) que é uma tecnologia limpa, para o tratamento de efluente sintético.

Os parâmetros experimentais para a realização do teste com NF foram determinados a partir de ensaios de compactação da membrana, permeabilidade hidráulica e a solução de trabalho, em distintos pHs e rejeição de soluções salinas (14, 25-27). Assim, a NF foi realizada em modo de concentração a uma pressão transmembrana de 10 bar, pH 10, 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e velocidade tangencial de 200 L.h⁻¹. A Tabela 1 demonstra os resultados obtidos. Escolheu-se o pH 10 pois neste valor de pH existem diferentes complexos aniônicos contendo zircônio, que por sua vez, seriam repelidos pelas cargas negativas superficiais da membrana NF270 retornando à solução de alimentação. O ensaio foi desenvolvido até um FCV 2,2 devido ao volume inicial de alimentação ser de 3L. Analisando os dados obtidos, pode-se dizer que a NF promoveu uma separação efetiva, originando duas soluções: um concentrado de Zr e F e um permeado sem a presença destas espécies, cumprindo com alguns dos objetivos deste trabalho, tornando-se assim um possível processo a ser empregado no tratamento de efluentes de linhas de nanocerâmicos a base do ácido hexafluorzircônico.

Tabela 1: Rejeição das espécies Zr e F, em termos de concentração.

Amostras	FCV	Zr (mg.L⁻¹)	F⁻ (mg.L⁻¹)
Alimentação		1,51 \pm 0,03	14,82 \pm 0,2
Permeado	1,2	<0,003	<0,02
Permeado	1,6	<0,003	<0,02
Permeado	2,0	<0,003	<0,02
Permeado	2,2	<0,003	<0,02
Concentrado	1,2	1,82 \pm 0,02	11,60 \pm 0,3
Concentrado	1,6	2,14 \pm 0,01	11,76 \pm 0,2
Concentrado	2,0	2,64 \pm 0,04	12,73 \pm 0,5
Concentrado	2,2	2,70 \pm 0,03	12,97 \pm 0,3

Conclusões

A camada de conversão de ácido hexafluozircônico é eficiente para a proteção de superfícies zincadas, pois promove a formação de um revestimento protetor. Camadas mais protetivas foram obtidas em tempo de 5 minutos em solução de conversão. Este revestimento teve resultados promissores nos ensaios de EIE, podendo vir a substituir os revestimentos de cromatização trivalente, no mesmo grau de proteção e causando um menor impacto ambiental. Os resultados de MEV/EDS confirmam a formação do filme de nanocerâmico, o que suporta os bons resultados obtidos nas análises de EIE.

O tratamento do efluente gerado utilizando a técnica de nanofiltração com a membrana NF270, exibiu bons resultados tornando-se um processo possivelmente aplicável no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorizircônico, desde que haja um controle do pH em condições alcalinas.

Referências Bibliográficas

- (1). Weng, Duan, Wang, Rizhong e Zhang, Guoqing. Environmental Impact of Zinc Phosphating in surface treatment of metals. *Metal Finishing*. 1998.
- (2). Hoch, Renato. Manual de Pintura Industrial e elementos de pintura imobiliária profissional. Rio de Janeiro : s.n., 2006.
- (3). Panossian, Z. Curso de Fosfatização de metais ferrosos. ABM. São Paulo : s.n., 2004.
- (4). de Bem, Patrícia P.T. Minimização do efluente gerado em pre-tratamento de pintura automotiva. *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR*. Curitiba : s.n., 2008.
- (5). Bustamante, G. et al. Influence of prephosphating on painted electrogalvanized steel. *Progress in Organic Coatings*. 2003, Vol. 46.
- (6). Júnior, Ruben B. e Carrara, Silvia M.C.M. Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*: s.n.
- (7). Tocchetto, Marta R.L. Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. *Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, PPGE3M-UFRGS*. Porto Alegre : s.n., 2004.
- (8). Bezerra, Marcelo B. P. Identificação de processos alternativos mais limpos de tratamentos de superfícies metálicas para indústria da linha branca. *XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*. Foz do Iguaçu, PR : s.n., 2007.
- (9). Rodrigues, Marcelo A. Uma revisão técnica sobre os nanomateriais aplicados as ferramentas de corte para usinagem. Cuzco, Peru : s.n., 2007.
- (10). Rakiewicz, Ed. Environmentally-Friendly Conversion Coating Based on Zirconium Oxide. 2008.

- (11). Bossardi, Kelly. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. *Dissertação de Mestrado realizada no Departamento de Materiais , PPGE3M-UFRGS*. Porto Alegre : s.n., 2007.
- (12). Droniou, Patrick et al. Nanoceramic-based Conversion Coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. *Organic Finishing*. 2005.
- (13). Xuli Xia, Igor Zhitomirsky, Joseph R. McDermid. Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *Journal of materials processing technology*, 2009.
- (14). Carolina da Trindade, Alexandre Giacobbo, Vicente Ferreira, Marco Rodrigues & Andréa Bernardes, Membrane Separation Processes applied to the treatment of effluents from Nanoceramic Coating Operations, Desalination and Water Treatment, (2014) - DOI:10.1080/19443994.2014.911703
- (15). Moraes, Juliana dos A., et al. Estudo do Revestimento Nanocerâmico Zircônio/Titânio em Aço Carbono na Proteção Contra Corrosão. *INTERCORR*. Porto Alegre : s.n., 2010.
- (16). Zaro, Gustavo, et al. Revestimento Nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado. Porto Alegre : s.n., 2010.
- (17). Costa, Josiane S. Estudo do revestimento de conversão à base de Zr no aço zincado por eletrodeposição. *Tese de conclusão de curso*. Porto Alegre: s.n., 2011
- (18). Yu S-x, Zhang R-j, Tang Y-f, Ma Y-l, Du W-c. Composition and Performance of Nanostructured Zirconium Titanium Conversion Coating on Aluminum-Magnesium Alloys. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013:8.
- (19). Mohammadloo HE, Sarabi AA, Alvani AAS, Salimi R, Sameie H. The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film. *Materials and Corrosion*. 2013;64(6):535-43.
- (20). Eivaz Mohammadloo H, Sarabi AA, Sabbagh Alvani AA, Sameie H, Salimi R. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface and Coatings Technology*. 2012;206(19–20):4132-9.
- (21). Wolyneec, Stephan. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2003.
- (23). Ibáñez, R. L. et al. Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. *Surface & Coatings Technology*. Vol: 202, (p: 2408-2412), 2008.
- (24). [Online] [Consultado em: 01 de Fevereiro de 2014.] <http://www.surtec.com.br/>
- (25). A. Giacobbo, A.M. Bernardes, M. N. de Pinho, Nanofiltration for recovery of low molecular weight polysaccharides and polyphenols from winery effluents, *Sep. Sci. Technol.* (2013) accepted to publication

(26). K.F. Streit, J. Zoppas Ferreira, A.M. Bernardes, M.N. De Pinho, Ultrafiltration/Nanofiltration for the tertiary treatment of leather industry effluents, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 9130-9135.

(27). C. Korzenowski, M. Minhalma, A. M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, M. N. Pinho, Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewater, Sep.Purif. Technol. 76 (2011) 303-307