

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).

ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS METÁLICAS DE Zn-Ni PARA REVESTIMENTO ANTICORROSIVO

Sara C. Silva^a, Thales A. Amarante^b, Ambrósio F. de Almeida Neto^c

Abstract

This study aimed at evaluating the influence of temperature and electric current in the synthesis of Zn-Ni alloys for industrial use, to improve efficiency in the electrodeposition process. For this, a factorial design 2^2 with three center points, totaling seven experiments, was performed where the concentration of the electrolytic bath and the rotation of the cathode were kept constant. The temperature varied from 20 °C to 60 °C (midpoint at 40 °C) and the electric current ranged from 100 mA to 300 mA (midpoint at 200 mA). The bath pH was determined by speciation metal simulated in open software. The alloy was deposited on copper plate previously prepared with total area of 8 cm². The best efficiency found was 94.5 % for the lower current and temperature levels (100 mA and 20 °C). It was observed that this coating exhibited good adhesion and homogeneity across the surface. The deposits obtained at elevated temperature and currents did not show good results deposition and adherence on copper substrate.

Keywords: corrosion, electrodeposition, metal alloy, optimization, Zn-Ni.

Resumo

Este trabalho objetivou a avaliação da influência da temperatura e da corrente elétrica na síntese de ligas de Zn-Ni para uso industrial, visando uma melhor eficiência no processo de eletrodeposição. Para isto, foi realizado um planejamento fatorial de 2^2 com três pontos centrais, totalizando sete experimentos, onde a concentração do banho eletrolítico foi mantida constante, assim como a rotação do cátodo. A temperatura variou de 20 °C a 60 °C (ponto central em 40 °C) e a corrente elétrica variou de 100 mA a 300 mA (ponto central em 200 mA). O pH do banho foi estabelecido por especiação metálica realizada em simulador aberto. A liga foi depositada em placa de cobre previamente preparada com área total de 8 cm². A melhor eficiência encontrada foi de 89,55 % para os níveis de corrente e temperatura mais baixos (100 mA e 20 °C). Observou-se que este revestimento apresentou boa aderência e homogeneidade em toda a superfície. Os depósitos obtidos em temperatura e correntes elevadas não apresentaram bons resultados de deposição e aderência da liga no substrato de cobre.

^a Mestranda, Engenharia Química – UNICAMP/FEQ/DDPP

^b Graduando, Engenharia Química – UNICAMP/FEQ/DDPP

^c Professor Doutor, Engenheiro Químico – UNICAMP/FEQ/DDPP

Palavras-chave: corrosão, ligas metálicas, otimização, Zn-Ni.

Introdução

A corrosão é um processo natural de deterioração que submete toneladas de materiais ao desuso todo ano (1). Neste aspecto, a corrosão metálica se destaca, uma vez que os metais são uma das classes de materiais mais empregadas atualmente na construção civil e na indústria química.

Desta forma, devem ser considerados métodos de proteção que aumentem a durabilidade das estruturas por meio da redução da taxa de corrosão ou pelos revestimentos que isolem o material de interesse do meio exterior.

As ligas de Zn-Ni, quando comparadas com o recobrimento de zinco puro, apresentam significativas melhorias das propriedades mecânicas (dureza, ductilidade e soldabilidade) e térmicas, além de serem até seis vezes mais resistentes à corrosão (2). Esta liga vem sendo amplamente utilizada na indústria eletrônica e automotiva além de ser empregada na substituição de revestimentos tóxicos de cádmio segundo Alfantazi, Page e Urb (3).

A eletrodeposição de uma liga metálica, que acontece a partir de sais complexos presentes no eletrólito, geralmente é afetada pelos componentes do banho eletrolítico assim como pelos parâmetros operacionais (4). Desta forma, este trabalho objetivou o estudo da influência dos parâmetros operacionais de corrente elétrica e temperatura e sua otimização dentro da faixa de 100 mA a 300 mA e 20 °C a 60 °C a fim de se obter as melhores eficiências de deposição de ligas de Zn-Ni. Para auxiliar na análise de significância dos parâmetros sobre a resposta, foi realizado um planejamento fatorial de 2² como três pontos centrais.

Metodologia

Para a realização dos ensaios de eletrodeposição, foi seguida as seguintes etapas: 1) preparação do cátodo; 2) preparação do banho eletrolítico e 3) montagem experimental. Cada etapa é explicada a seguir.

Preparação do cátodo

O eletrodo utilizado como cátodo é uma placa de cobre de dimensões 2 cm x 2 cm com uma haste de 3 cm de comprimento. O cátodo passa por um processo de limpeza mecânica e química para assegurar que a sua superfície esteja preparada para que a liga metálica se deposite adequadamente. Estes procedimentos também são necessários para gerar resultados reprodutíveis.

O processo mecânico é realizado com o auxílio de lixas de granulometria 220, 320 e 400 para a retirada superficial dos óxidos e impurezas aderidas ao cobre. O processo químico refina a limpeza, sendo que inicialmente o substrato de cobre é submerso em solução de NaCl a 10 % em massa, que desengraxa a superfície do metal, evitando que depósitos orgânicos prejudiquem o desempenho da liga. Em seguida, é imerso em solução de H₂SO₄ a 1 % em massa que retira os óxidos ainda incrustados nos sulcos do metal.

Após lavado e seco, o substrato recebe uma camada de verniz incolor na base de sua haste para que o depósito não aconteça fora da área quadrada de 8 cm². Em seguida, sua massa inicial é medida usando uma balança analítica (Shimadzu – Modelo AUY220) e sua espessura é medida usando um micrômetro digital (Insize – Modelo 3530-25A).

Preparação do banho eletrolítico

O banho contém quatro compostos, entre eles tem-se o sulfato de níquel (NiSO₄), sal fonte de níquel; sulfato de zinco (ZnSO₄), sal fonte de zinco; citrato de amônio ((NH₄)₂C₆H₆O₇), utilizado no banho como agente complexante dos íons de Zn e de Ni e o borato de sódio (Na₂B₄O₇), para favorecer a formação de uma liga amorfa. Em todos os experimentos, empregam-se reagentes de elevado grau de pureza analítica e água destilada e deionizada. Os reagentes (sólidos) são pesados com o auxílio de uma balança e transferidos para balão volumétrico onde todos os sais são solubilizados em água formando uma solução verde clara transparente de 100 ml. A solução é colocada em um béquer com capacidade de 150 ml que será o recipiente onde a eletrólise irá ocorrer. Com o auxílio de um pHmetro (Quimis – Modelo Q400AS) o pH do banho é corrigido para 6, utilizando-se uma solução de hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico. O valor para o pH da solução foi determinado através de um estudo de especiação metálica.

Montagem experimental

A montagem do experimento está ilustrada na Figura 1 e 2. A placa de cobre (1) é acoplada ao eletrodo rotativo (AMETEK – Modelo 616A) (2) responsável por controlar em velocidade predeterminada de 45 rpm a rotação do cátodo. O contra eletrodo de platina (3) consiste em uma malha cilíndrica oca e é o responsável por fechar o circuito elétrico, sendo inerte às reações eletroquímicas. Este dispositivo e o béquer são alinhados de forma concêntrica de modo que o cátodo se encontre exatamente no meio do arranjo. Uma corrente elétrica predeterminada é forçada através do sistema por um potenciostato (AMETEK – VersaSTAT 3) utilizado de forma galvanostática. Um computador conectado ao potenciostato faz a leitura e armazena os dados do processo.

As eletrólises tiveram duração de 80 min sendo dividido em um intervalo de 60 min e 20 min. Após o término de cada eletrólise, o cátodo é lavado, seco e sua massa e espessura são aferidas, além disso o pH do banho é corrigido com hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico, o arranjo experimental então é remontado.

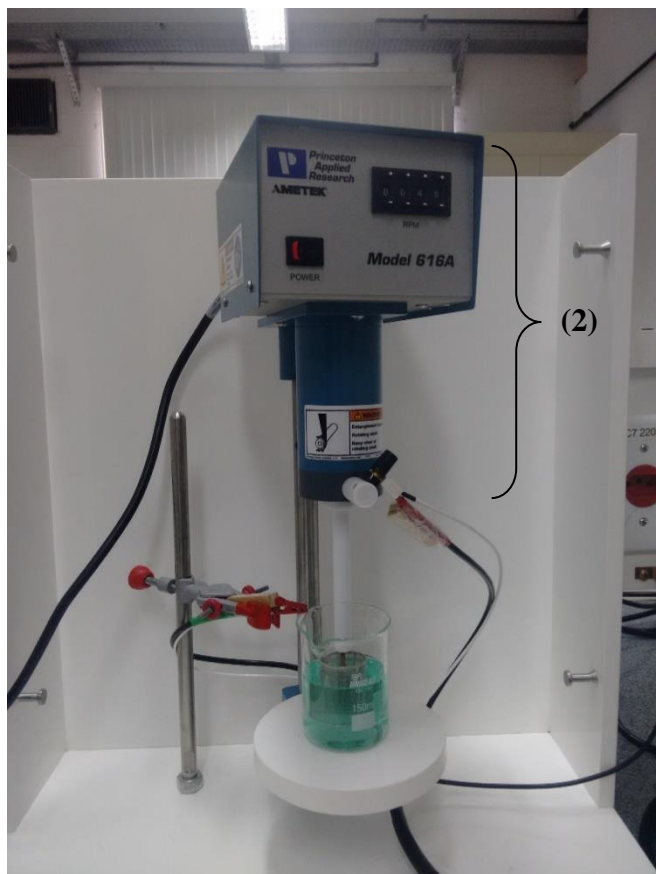


Figura 1 – Montagem experimental: eletrodo rotativo.

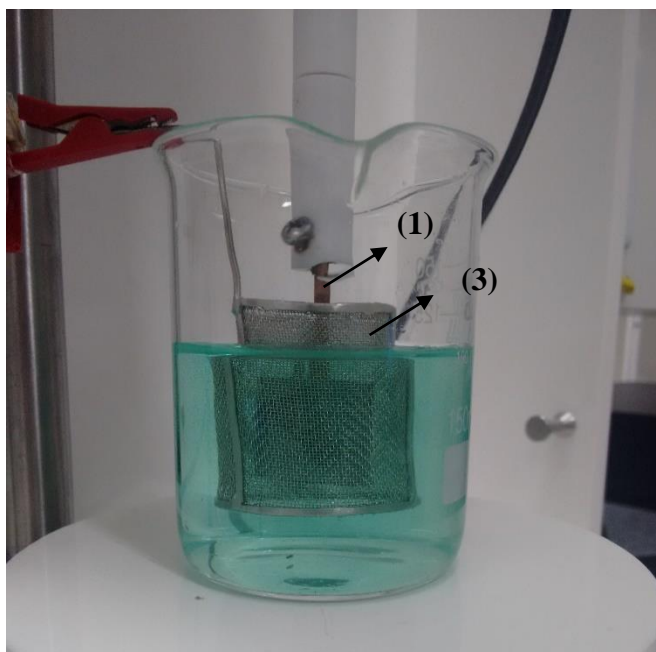


Figura 2 – Montagem experimental: detalhe do esquema.

Para a investigação da influência da temperatura do banho na eficiência de deposição, empregou-se um banho maria (Quimis – Modelo Q218-2) que no arranjo experimental

substitui o suporte para o béquer. A temperatura do banho é aferida com o auxílio de um termômetro digital de espeto antes e após a eletrólise.

Especação Metálica

Diagramas de especação dos componentes do banho de Zn-Ni em função do pH foram simulados usando os programas Hydra e Medusa (PUIGDOMENECH (5)) para se conhecer as diferentes espécies formadas em meio aquoso em diferentes pHs. Estes diagramas foram construídos nas concentrações máximas e mínimas de espécies químicas iônicas nos ensaios de eletrodeposição.

Planejamento Fatorial

A fim de estudar a influência dos parâmetros temperatura do banho e corrente elétrica foi feito um planejamento fatorial de 2^2 com três experimentos no ponto central, totalizando sete experimentos. As faixas de teste para cada fator são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Faixa de trabalho para o planejamento 1.

Variáveis	Valores		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	20	40	60
I (mA)	100	200	300

Neste caso onde a temperatura e a corrente devem ser variadas, a concentração do banho fixa é de 0,17 mol/L de Zn e 0,03 mol/L de Ni e a velocidade de rotação catódica de 45 rpm. É importante ressaltar que a agitação de 45 rpm não é suficiente para impedir os íons de se aproximarem da superfície do substrato.

O software Statistica foi utilizado na avaliação do planejamento.

Eficiência de Deposição

A eficiência de deposição é uma grandeza que quantifica a carga elétrica utilizada para a realização da eletrólise. No caso das ligas de Zn-Ni, a eficiência de deposição deve ser calculada a partir das Equação (1):

$$\varepsilon = \frac{Q_u}{Q} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde ε , dada em termos percentuais (%), representa a eficiência de deposição. Pode-se calcular Q como a carga elétrica total presente no sistema dada em coulomb (Equação 2) e Q_u como a carga elétrica utilizada para a eletrodeposição de determinada quantidade mássica de liga Zn-Ni dada em coulomb (Equação 3, 4 e 5).

$$Q = i \cdot t \quad (2)$$

$$Q_u = Q(Zn) + Q(Ni) \quad (3)$$

$$Q(Zn) = \frac{2 \cdot m(Zn) \cdot F}{M(Zn)} \quad (4)$$

$$Q(Ni) = \frac{2 \cdot m(Ni) \cdot F}{M(Ni)} \quad (5)$$

Sendo i a intensidade da corrente elétrica aplicada dada em ampeères (A) e t o tempo total do experimento, dado em segundos (s). Q , m e M são a carga elétrica necessária para eletrodeposição do metal, a massa de metal depositada sobre substrato de cobre em gramas (g) e a massa atômica do metal, respectivamente. F é a constante de Faraday igual a 96.485,34 C/mol. A proporção mássica de Zn:Ni foi obtida por EDX.

Resultados e discussão

As Figuras 3 e 4 são os diagramas obtidos a partir da especiação metálica para o Ni e Zn, respectivamente, simulada no software Hydra/Medusa para as concentrações de 0,17 mol/L de Zn e 0,03 mol/L de Ni.

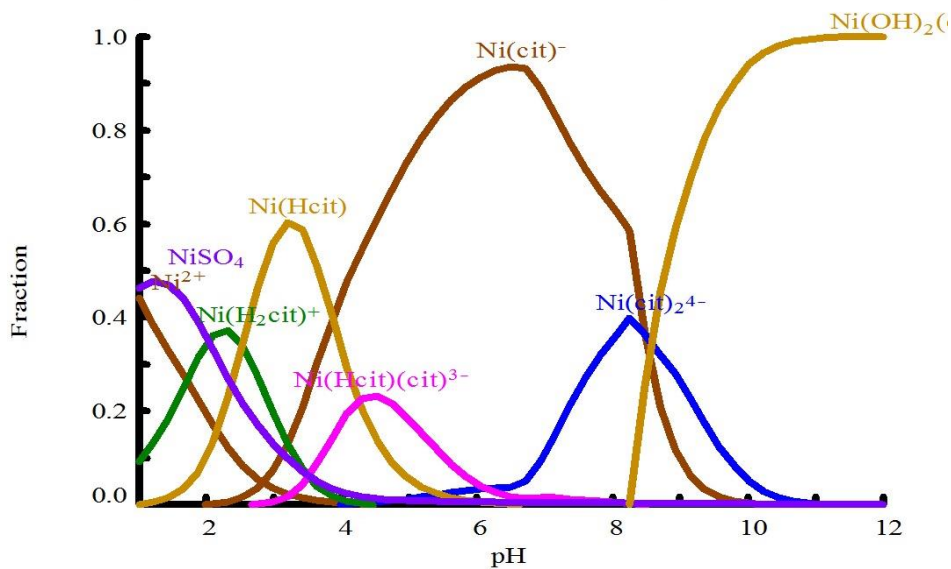


Figura 3 – Especiação metálica para o Ni em diferentes pHs.

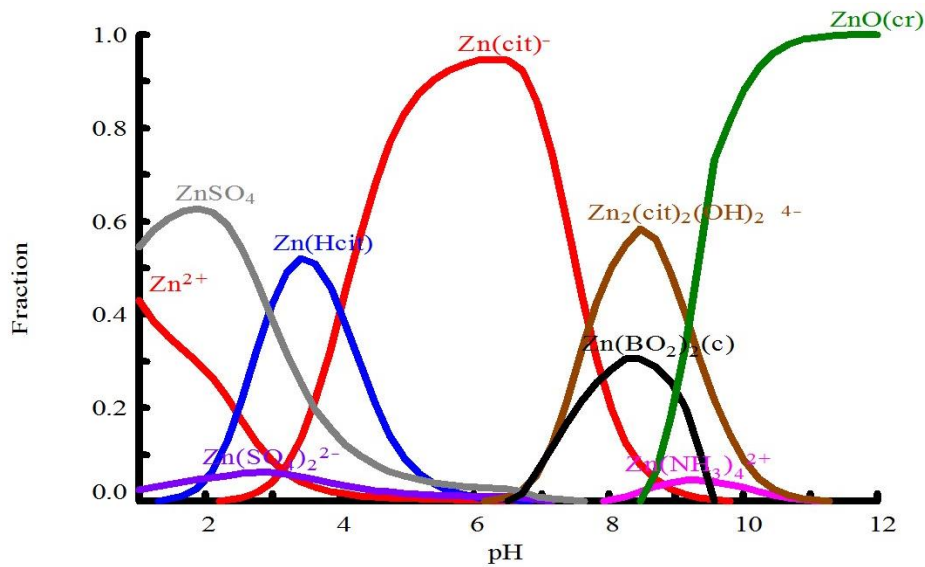


Figura 4 – Especiação metálica para o Zn em diferentes pHs.

O pH do banho eletrolítico influencia diretamente nos compostos que serão formados em solução. Neste sentido, procura-se um pH que favoreça a formação de íons metálicos complexados pelo citrato, como o $\text{Zn}(\text{cit})^-$ e $\text{Ni}(\text{cit})^-$, cuja configuração facilita a eletrodeposição destes metais. Assim, de acordo com as Figuras 3 e 4, pode-se perceber que estes compostos se encontram em um pH próximo a 6, valor fixo que foi utilizado nos experimentos.

A rotação catódica fixada em 45 rpm foi reportada por Castelli e Almeida Neto (6) em seu trabalho cujo objetivo foi a otimização dos parâmetros rotação e corrente em ensaios de eletrodeposição de ligas de Zn-Ni. Apesar dos autores sugerirem um valor de corrente ideal, pelo fato das concentrações dos componentes do banho utilizado neste trabalho serem distintos, viu-se a necessidade de estudar seu ponto ótimo novamente e a faixa de corrente estudada foi também baseada no trabalho de Castelli e Almeida Neto. Os valores de concentração dos componentes do banho foram reportados por uma indústria de galvanoplastia situada na região metropolitana de Campinas.

Através dos ensaios de eletrodeposição foi possível construir a Tabela 2 que contém os resultados das eficiências de deposição obtidas.

Tabela 2 – Valores obtidos para eficiência de deposição.

Exp	Níveis		Variáveis reais		Eficiência (%)
	I	Temperatura	I (mA)	Temperatura (°C)	
1	-1	-1	100	20	89,55
2	+1	-1	300	60	66,00
3	-1	+1	100	20	1,91
4	+1	+1	300	60	4,27
5 (C)	0	0	200	40	77,05
6 (C)	0	0	200	40	82,62
7 (C)	0	0	200	40	77,02

De acordo com a Tabela 2, pode-se observar que o maior valor de eficiência encontrado foi de 89,55 % para os níveis inferiores de corrente (100 mA) e temperatura (20 °C). Pode-se observar também que para os experimentos 3 e 4, em que a temperatura tinha os maiores valores (60 °C), as eficiências obtidas foram as menores.

O software Statistica foi empregado na análise estatística dos resultados. A Tabela 3 é a tabela dos efeitos, em que, através dos testes p e limite de confiança (7) pode-se concluir que os efeitos significativos são a média e a temperatura, que estão destacados em vermelho.

Tabela 3 – Tabela de efeitos do planejamento estatístico

Fatores	Efeito	Desvio Padrão	p	-95% Limite de Conf	95% Limite de Conf
Média	56,9171	1,218760	0,000458	51,6732	62,1610
(1) Corrente (mA)	-10,5950	3,224536	0,081467	-24,4691	3,2791
(2) Temperatura (°C)	-74,6850	3,224536	0,001859	-88,5591	-60,8109
Relação (1) e (2)	12,9550	3,224536	0,056732	-0,9191	26,8291

O gráfico de Pareto (Figura 5) ordena a significância dos efeitos, do maior para o menor, permitindo uma visualização rápida e fácil dos mesmos. A linha vermelha vertical divide os efeitos entre os significativos ou não, definindo um limiar de significância.

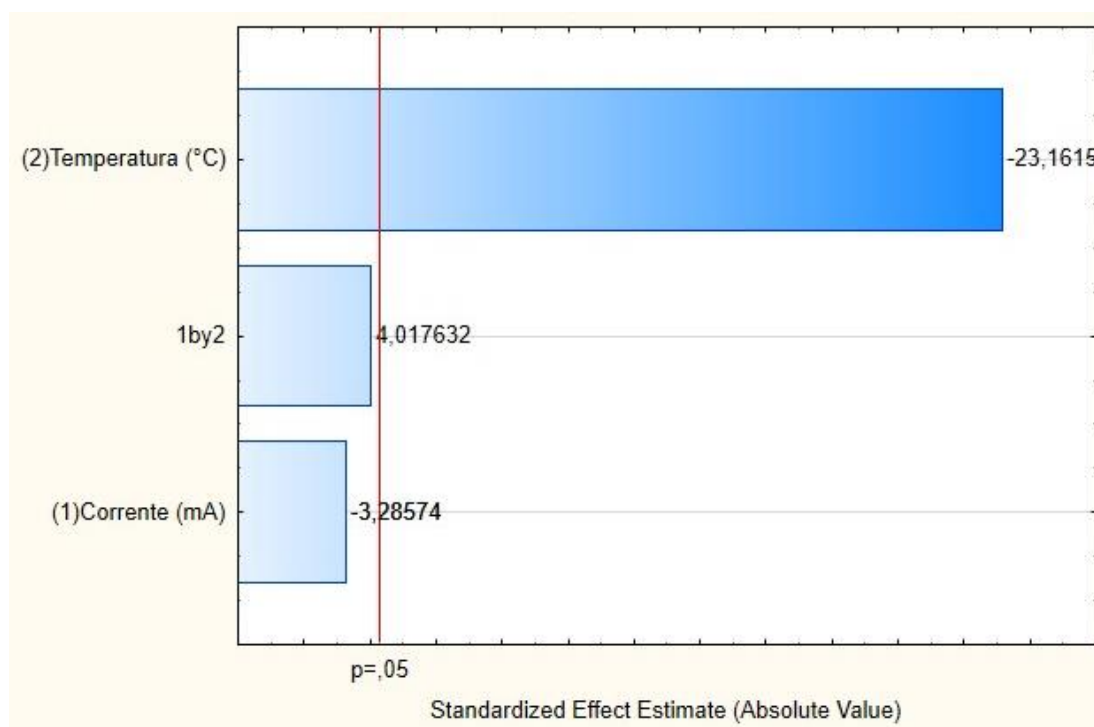


Figura 5 – Gráfico de Pareto para os efeitos de corrente e temperatura

É possível observar pela Figura 5, que apesar dos efeitos de corrente e a interação da corrente e temperatura não serem significativos, eles estão próximos ao limiar. Pode-se observar também, que a temperatura influencia fortemente a eficiência de deposição de maneira

negativa, ou seja, quanto maior seu valor, menor a eficiência. A corrente também tem uma influência negativa na eficiência.

A Figura 6 ilustra a superfície de resposta obtida. Os eixos das variáveis temperatura e corrente estão codificados em níveis -1 a +1.

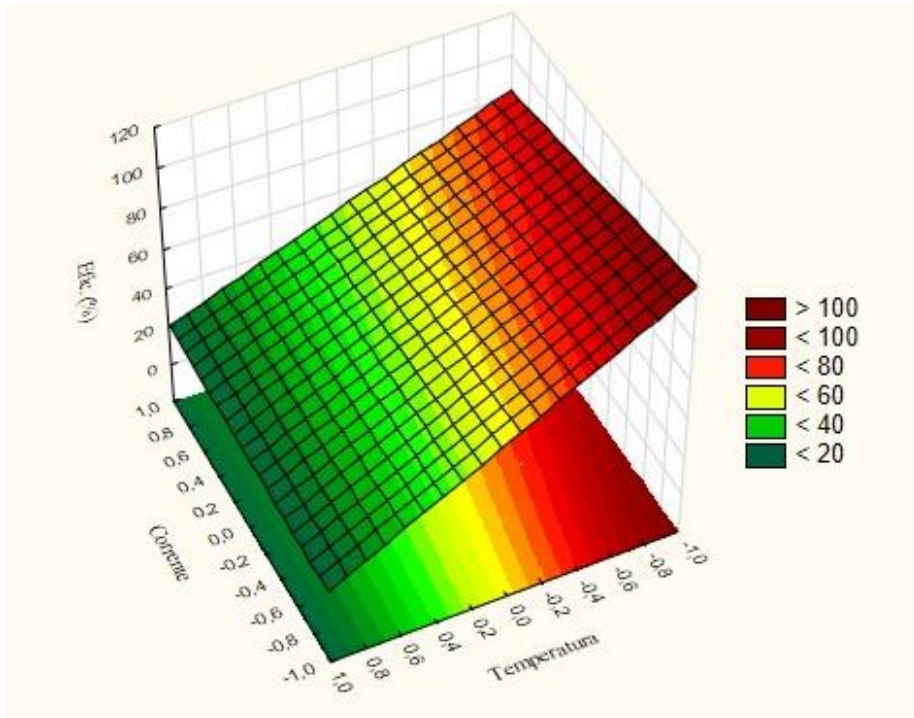


Figura 6 – Superfície de resposta da eficiência de deposição em função da corrente elétrica e da temperatura.

A superfície de resposta é mais um indicativo de que os valores de eficiência são maiores quanto menores os valores de corrente e de temperatura. Além disso, as deposições com maior aderência ao substrato e melhor textura e cor foram as obtidas com a corrente de 10 mA e temperatura de 20 °C. É visível a diferença das deposições feitas sob baixas correntes e temperaturas e as feitas sob altos valores destes parâmetros. Para este segundo caso, é obtida uma liga de coloração preta, com superfície áspera e um pó se desprende constantemente do substrato. Logo, é possível afirmar que altas temperaturas não proporcionam a síntese de ligas com boa qualidade. Apesar do efeito da corrente não ser tão pronunciado, como acontece com a temperatura, acredita-se que para menores correntes mais estável é a liga formada. A Figura 7 demonstra a diferença entre as ligas obtidas sob condições operacionais distintas.

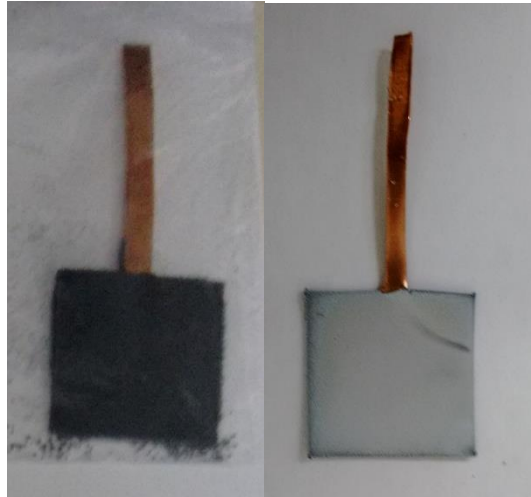


Figura 7 – O substrato à direita foi obtido à 40 °C e 200 mA e o substrato esquerda foi obtido à 20 °C e 100 mA.

Conclusões

Considerando os valores de eficiência de deposição obtidos e a qualidade das ligas sintetizadas, os parâmetros operacionais ótimos para se trabalhar são 100 mA e 20 °C, com rotação de 45 rpm.

O maior valor de eficiência de deposição obtido foi de 89,55 % para os parâmetros supracitados. É válido ressaltar que a eficiência é quantificação da energia elétrica, importante insumo nas indústrias de galvanoplastia, que está sendo despendida para a deposição dos metais em solução sobre o substrato. Assim, quanto maior é a eficiência, maior a economia com este insumo o processo terá.

Apesar da corrente elétrica não ter sido considerada um parâmetro significativo na variação da eficiência de deposição, acredita-se que nos processos reais ela não pode ser desconsiderada de maneira alguma, uma vez que pode influenciar em parâmetros como aderência da liga, trincas e bolhas.

Referências bibliográficas

- (1) KOCH, G. H., BRONGERS, M. P. H., THOMPSON, N. G. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. 2002. Disponível em: <https://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>. Acesso em: 10 de março de 2016.
- (2) CROTTY, D. Zinc alloy plating for the automotive industry. **Metal Finishing**. v. 94, p. 54-58, 1996.
- (3) ALFANTAZI, A. M., PAGE, J., URB, U. Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 26, p. 1225-1234, 1996.
- (4) BELTOWSKA-LEHMAN, E., INDYKA, P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from

Ni-rich citrate baths. **Journal Elsevier**, Thin Solid Films. v. 520, p. 2046-2051, 2012.

- (5) PUIGDOMENECH, I. Chemical Equilibrium Database and Plotting Software. KTH Royal Institute of Tecnology, freely downloadable software. 2004. Disponível em: <https://www.kth.se/en/che/medusa>. Acesso em: 10 de março de 2016.
- (6) CASTELLI, C. Z., ALMEIDA NETO, A. F. Influência de parâmetros operacionais no processo de eletrodeposição de ligas Zn-Ni. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - COBEQ IC 2015**. São Paulo: Edgard Blücher, 2015.
- (7) BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S., BARROS NETO, B. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.