

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).

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS SOBRE A ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS DE Co-Ni-Mo E Co-Mo

Luiz Felipe Ferraz^a, Flávio Cosenza Veiga Barbosa^a, Sara Cristina Silva^b, Ambrósio F. de Almeida Neto^c

Abstract

The works had as objective synthesizing and characterizing molybdenum alloys. Taking into account the deposition efficiencies of a ternary alloy and a binary alloy, the results of the electrodeposition were evaluated. To obtain the ideal bath pH with the chosen salt concentrations, in which the wanted complexes coexist in solution, metallic speciations were performed and pH 8 was established for the experiments. To obtain the Ni-Co-Mo alloy, the current density varied in 10 mA/cm², 30 mA/cm² and 50 mA/cm² and the cathodic rotation in 15 rpm, 30 rpm and 45 rpm. The concentrations of the Mo, Ni and Co salts in the electrolytic bath were 0.040 mol/L, 0.170 mol/L and 0.003 mol/L, respectively. The temperature was maintained at 38 °C. The best result was obtained for 30 mA/cm² and 30 rpm, obtaining 2.38 % of efficiency. To study the Co-Mo alloy, the cobalt sulfate concentration varied in 0.05 mol/L, 0.10 mol/L and 0.15 mol/L; the sodium molybdate concentration varied in 0.1 mol/L, 0.2 mol/L and 0.3 mol/L. The current density was 400 mA/cm², the cathodic rotation was 10 rpm and the temperature, 45 °C. The best result was obtained when using 0.1 mol/L of sodium molybdate and 0.15 mol/L of cobalt sulfate, obtaining 3.09 % of efficiency.

Keywords: electrodeposition, alloy, molybdenum.

Resumo

Os trabalhos tiveram o propósito de sintetizar e caracterizar ligas de molibdênio. Os resultados da eletrodeposição foram avaliados considerando as eficiências de deposição de uma liga ternária e uma liga binária de molibdênio. Para obter-se o pH ideal do banho com as concentrações dos sais utilizadas, no qual coexistam os complexos desejados em solução, realizaram-se especiações metálicas e foi estabelecido pH 8 para todos os ensaios. Para a obtenção da liga de Co-Ni-Mo, a densidade de corrente elétrica variou em 10 mA/cm², 30 mA/cm² e 50 mA/cm² e a rotação catódica em 15 rpm, 30 rpm e 45 rpm. As concentrações dos sais de Mo, Ni e Co no banho eletrolítico foram de 0,040 mol/L, 0,170 mol/L e 0,003 mol/L, respectivamente. A temperatura foi mantida em 38 °C. O melhor resultado obtido foi para os valores de 30 mA/cm² e 30 rpm, com eficiência de 2,38 %. Para o estudo da liga de Co-Mo, as concentrações de sulfato de cobalto variaram de 0,05 mol/L a 0,15 mol/L e de molibdato de sódio de 0,1 mol/L a 0,3 mol/L. A densidade de corrente elétrica foi de 400 mA/cm², a rotação catódica de 10 rpm e a temperatura de 45 °C. O melhor resultado foi

^a Graduando, Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas

^b Mestranda, Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas

^c Professor Doutor, Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas

obtido utilizando uma concentração de 0,1 mol/L para o molibdato de sódio e 0,15 mol/L para o sulfato de cobalto, obtendo-se uma eficiência de 3,09 %.

Palavras-chave: eletrodeposição, liga metálica, molibdênio.

Introdução

As ligas metálicas de molibdênio são materiais de grande interesse industrial por apresentar dureza, alta condutividade térmica, resistência à corrosão e propriedades ferromagnéticas. Estas ligas também encontram aplicação na catálise heterogênea, pois apresentam propriedades catalíticas para produção de hidrogênio (1). Essas características fazem com que as ligas de molibdênio sejam de grande utilização nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construção civil e automobilística.

A eletrodeposição de materiais metálicos apresenta-se como uma excelente forma de revestir as superfícies metálicas, sendo um dos processos mais aplicados pelas indústrias. O revestimento metálico para inibir a corrosão é uma das aplicações industriais mais importantes do processo de eletrodeposição. Os revestimentos com o molibdênio, no seu estado puro, não são obtidos em qualidade apreciável, porém, quando esse metal se encontra em solução e em presença de metais do oitavo grupo, tem-se a eletrodeposição do molibdênio formando ligas metálicas resistentes à corrosão (2), bem como com outras propriedades de interesse industrial.

Nos banhos eletrolíticos, o molibdênio é usado como molibdato de metais alcalinos, como o sódio, mais os sais dos metais do grupo do ferro e um agente complexante para esses últimos metais. Segundo Brenner (3), esse processo trata-se de codeposição induzida. Todavia, outros pesquisadores (4,5) afirmam que esse mecanismo de codeposição induzida ainda é muito insipiente. Com a mudança de parâmetros como agitação mecânica, densidade de corrente elétrica, temperatura, concentração dos reagentes, pH e presença de outros metais de transição, as características da camada eletrodepositada (aderência ao substrato, dureza, homogeneidade, resistência à corrosão e à fragilização) podem ser modificadas e melhoradas, o que é de suma importância para aplicações industriais. Portanto, neste trabalho pretende-se avaliar a codeposição eletrolítica do cobalto, níquel e molibdênio para a formação de ligas metálicas, comparando os resultados obtidos com os de outras pesquisas, envolvendo outros metais indutores da eletrodeposição do molibdênio.

Metodologia

As ligas metálicas deste estudo foram depositadas sobre um substrato de cobre com 2 cm de lado de um quadrado, o que resulta em aproximadamente 8 cm² de área, uma vez que no cálculo da área superficial devem ser considerados os dois lados da placa. Estes substratos passaram por devida limpeza, sendo polidos e submetidos a um tratamento químico, tratando-os primeiro com NaOH 10 %, para eliminar as gorduras, e depois com H₂SO₄ 1 %, para ativação da superfície. Este procedimento foi imprescindível, na obtenção de um depósito que forneceu dados precisos. Após esse pré-tratamento, o substrato de cobre foi acoplado a um eletrodo rotatório por meio de uma haste de cobre, obtida juntamente com a forma quadrada do eletrodo de trabalho.

Quanto aos banhos eletrolíticos utilizados no trabalho de pesquisa da liga ternária, estes foram preparados com as concentrações que seguem na Tabela 1, empregando como solvente água deionizada. As massas foram medidas com auxílio de balança analítica.

Tabela 1 - Concentrações atuais do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga ternária

Substrato	Concentração (mol/L)	Massa utilizada para 100 mL de solução (g)
Na ₂ MoO ₄	0,040	0,9678
CoSO ₄	0,003	0,0843
NiSO ₄	0,170	4,4685
(NH ₄) ₂ C ₆ H ₆ O ₇	0,200	4,5238
Na ₂ B ₄ O ₇	3,75.10 ⁻²	1,4301
1-dodecilsulfato-Na	1,04.10 ⁻⁴	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,130	1,7178

Os estudos para aperfeiçoar a densidade de corrente elétrica (I) e a rotação catódica (R) da liga de Co-Ni-Mo, seguiram o planejamento experimental (6) da Tabela 2 e os parâmetros dos experimentos realizados podem ser encontrados na Tabela 3.

Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2² para a liga ternária

Níveis	Variáveis	Valores
-1	I (mA/cm ²)	10
	R (rpm)	15
0	I (mA/cm ²)	30
	R (rpm)	30
1	I (mA/cm ²)	50
	R (rpm)	45

Tabela 3 - Parâmetros experimentais para a liga ternária

Experimento	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Rotação catódica (rpm)	Temperatura (°C)	pH	Espessura do substrato (mm)
(+1)(+1)	50	45	45,7	8,08	0,509
(+1)(-1)	50	15	43,0	8,00	0,504
(-1)(+1)	10	45	38,2	8,03	0,502
(-1)(-1)	10	15	41,0	8,01	0,500
(0)(0)	30	30	38,4	7,99	0,503

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, de modo a tentar evitar erros sistemáticos ao se escolher os níveis a serem testados. O ponto central (0)(0) foi testado três vezes, sendo apresentado aqui a média dos resultados. A temperatura do banho foi mantida

por meio de banho-maria e aferida com um termômetro digital. Quanto ao pH, este foi mantido com auxílio de um medidor de pH e regulado com uma solução de hidróxido de amônio concentrada.

Os banhos eletrolíticos utilizados na pesquisa da liga binária foram preparados com as concentrações que seguem na Tabela 4, empregando como solvente água deionizada e as massas foram medidas com auxílio de balança analítica.

Tabela 4 – Concentrações atuais do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga binária

Substrato	Concentração (mol/L)	Massa utilizada para 100 mL de solução (g)
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$	0,150	3,3929
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	1,4301
1-dodecilsulfato-Na	$1,04 \cdot 10^{-4}$	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,130	1,7178

Os estudos para aperfeiçoar as concentrações de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto seguiram o planejamento experimental da Tabela 5 e os parâmetros dos experimentos realizados podem ser encontrados na Tabela 6.

Tabela 5 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para a liga binária

Níveis	Variáveis	Valores
-1	Co^{2+} (mol/L)	0,05
	Mo^{6+} (mol/L)	0,10
0	Co^{2+} (mol/L ²)	0,10
	Mo^{6+} (mol/L)	0,20
1	Co^{2+} (mol/L)	0,15
	Mo^{6+} (mol/L)	0,30

Tabela 6 - Parâmetros experimentais para a liga binária

Experimento	Concentração de Co^{2+} (mol/L)	Concentração de Mo^{6+} (mol/L)	Temperatura (°C)	pH	Espessura do substrato (mm)
(+1)(+1)	0,15	0,30	45,7	8,24	0,514
(+1)(-1)	0,15	0,10	43,0	8,09	0,516
(-1)(+1)	0,05	0,30	38,2	8,07	0,499
(-1)(-1)	0,05	0,10	41,0	7,55	0,505
(0)(0) ^a	0,10	0,20	38,4	8,15	0,497

^a Média de três experimentos

Resultados e discussão

A estimativa do melhor pH do banho com as concentrações dos sais da Tabela 1, no qual coexistam os complexos desejados em solução, foi feita com o auxílio dos softwares HYDRA e MEDUSA, desenvolvidos por Puigdomenech (7) e de acesso gratuito. Os resultados dessas especiações para a liga ternária podem ser observados nas Figuras 1, 2 e 3.

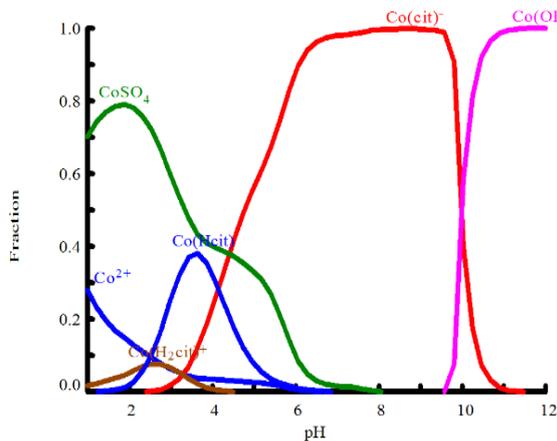


Figura 1 – Especiação do cobalto no banho para liga ternária

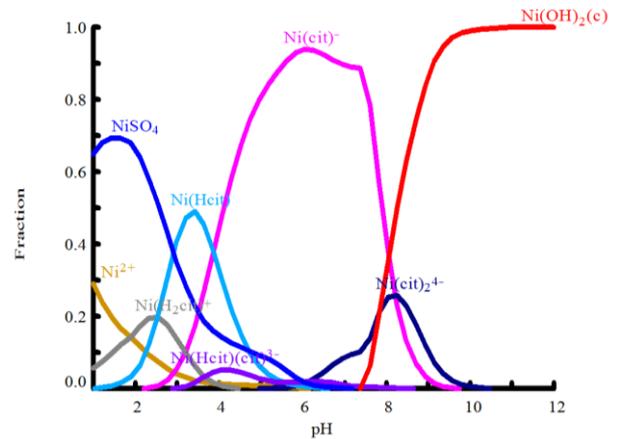


Figura 2 – Especiação do níquel no banho para liga ternária

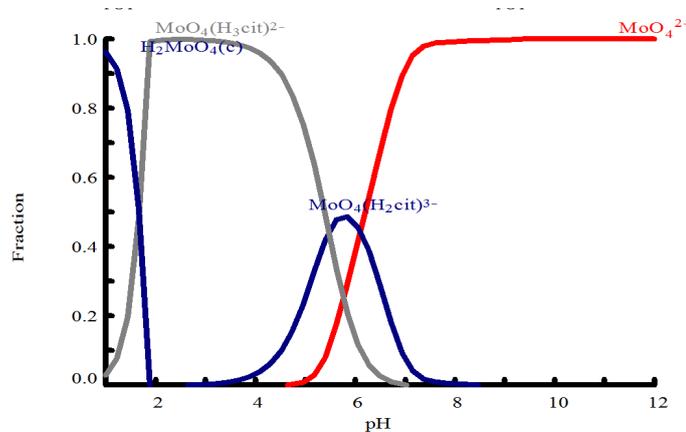


Figura 3 – Especiação do molibdênio no banho para liga ternária

O pH estimado foi de 5,8. No entanto, o comportamento do Mo é pouco estudado e esse pH se mostrou ineficiente na eletrodeposição, sendo utilizado pH 8 como o mais eficiente para o processo. Os resultados das especiações para a liga binária podem ser vistos nas Figuras 4 e 5.

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).

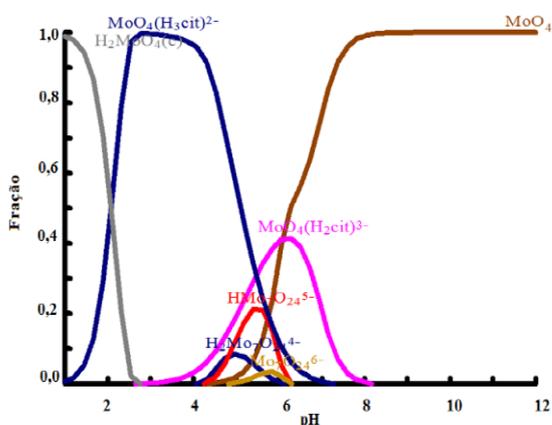


Figura 4 – Especiação do molibdênio no banho para liga binária

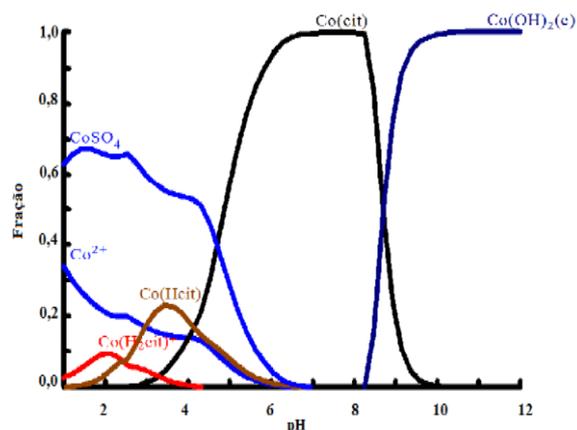


Figura 5 – Especiação do cobalto no banho para liga binária

De modo análogo à liga ternária, para a liga binária também foi estabelecido pH 8. A temperatura do banho nesse caso foi de 45 °C.

Os resultados obtidos de eficiência de deposição da liga ternária estão listados na Tabela 7. Observa-se pela Tabela 7 que a eficiência estimada é relativamente baixa. No entanto, visualmente, as ligas apresentaram características interessantes, como boa aderência ao substrato e recobrimento homogêneo.

Tabela 7 - Resultados da eletrodeposição e eficiência

Experimento	Tempo (s)	Massa de liga depositada (g)	Espessura final (mm)	Eficiência estimada (%)
(+1)(+1)	4800	0,0037	0,510	0,73
(+1)(-1)	4800	0,0035	0,512	0,69
(-1)(+1)	4800	0,0019	0,503	1,88
(-1)(-1)	4800	0,0024	0,501	2,38
(0)(0) ^a	4800	0,0026	0,507	0,86

^a Média de resultados em triplicata.

Os resultados de eficiência de deposição para a liga de Co-Mo podem ser observados na Figura 6. Pela Figura 6, verifica-se que a eficiência estimada é baixa. A máxima eficiência foi obtida utilizando a concentração de 0,30 mol/L para o molibdato de sódio e 0,05 mol/L para o sulfato de cobalto, sendo de aproximadamente 3,09 %. Visualmente, as ligas apresentaram recobrimento heterogêneo com pouca aderência ao substrato.

^a Graduando, Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas

^b Mestranda, Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas

^c Professor Doutor, Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas

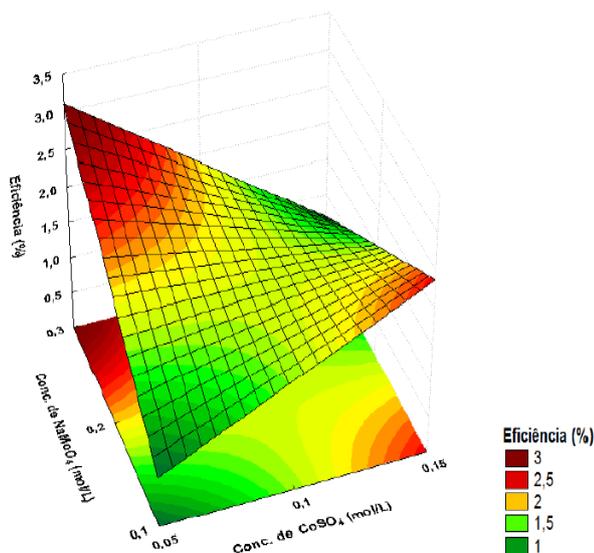


Figura 6 – Superfície de resposta para eficiência de deposição de Co-Mo em função das concentrações de Co e Mo.

Conclusões

O estudo da eletrodeposição da liga ternária Co-Ni-Mo, apesar de apresentar uma eficiência relativamente baixa, levou à observação de características interessantes à função de revestimento dessa liga: recobrimento homogêneo e boa aderência. O estudo da eletrodeposição da liga binária Co-Mo apresentou eficiências baixas, como também recobrimento heterogêneo e pouca aderência ao substrato. Conclui-se que o cobalto não é um bom metal de indução para o molibdênio, nas condições experimentais estudadas.

Referências bibliográficas

- (1) HAMID, Z. A. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. **Materials Letters**. v. 57, p. 2558-2564, 2003.
- (2) SANTANA, R. A. C; PRASAD, S; SANTANA, F. S. M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Eclética Química**. v. 28, p. 69-72, 2003.
- (3) BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys**. New York: Academic Press, 1963, v. 2. p. 734.
- (4) SANCHES, L. S; DOMINGUES, S. H; CARUBELLI, A; MASCARO L. H. Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 14, p. 556-563, 2000.
- (5) ZENG, Y; LI, Z; MA, M; ZHOU, S. In situ surface Raman study of the induced co-deposition mechanism of Ni-Mo alloys. **Electrochemical Community**. v. 2, p. 36-38, 2000.
- (6) BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2a ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.
- (7) PUIGDOMENECH, I. **Chemical Equilibrium Diagrams**. Stockholm: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.