

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-Cu-Mo, RESISTENTE À CORROSÃO

Renato Alexandre Costa de Santana, Aldrighi Luiz Marques de Oliveira, Emanuelle Araújo de Medeiros, Fernando Lucas de Melo, Ana Regina Nascimento Campos, Shiva Prasad

¹Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal: 10108 – CEP: 58109-970 – Campina Grande - PB, renato_acs@yahoo.com

Resumo- Estudou-se o processo de eletrodeposição de uma camada amorfa de liga Ni-Cu-Mo sobre um catodo, utilizando um banho contendo sulfato de níquel 0,300 M, molibdato de sódio 0,020 M, sulfato de cobre 0,030 M, fosfato de boro 0,0728 M, citrato de sódio 0,4 M, sulfato de amônio 0,100 M e 1-docecilsulfato de sódio 0,035 g/L e hidróxido de amônio para pH 7,5. Estudos detalhados sobre a influência da temperatura do banho e densidade de corrente catódica conduziram às condições ótimas para obtenção de depósitos de ligas satisfatórias. Os valores ótimos encontrados foram: densidade de corrente catódica de 20 mA/cm² e temperatura do banho de 50°C. Nestas condições, obteve-se resistência à polarização de 4,804x10⁴ Ohm e potencial de corrosão de -0,495 V. Estas ligas podem ter grande utilidade em várias aplicações nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construções civis e automobilísticas em decorrência de algumas características especiais, como alta resistência à corrosão e desgaste.

Palavras-chave: eletrodeposição; corrosão; ligas de Ni-Cu-Mo

Área do Conhecimento: Engenharias

Introdução

Para proteção contra corrosão atmosférica, os revestimentos utilizados são aplicados por eletrodeposição, imersão a quente e deposição por aspersão térmica. Entre os métodos citados o mais utilizado é a eletrodeposição que consiste em depositar uma fina camada protetora fina sobre a superfície de um substrato (SANTANA et al., 2003) entre os revestimentos mais comuns estão os de cobre, níquel e cromo (HAMID, 2003). Uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir as corrosões metálicas, que ocorre na superfície do metal e na sua estrutura sob a influência do meio ambiente (DONTEM et al., 2005; ELIAZ et al., 2005).

Ligas que contêm molibdênio são de grande interesse por apresentar dureza, alta condutividade térmica, resistência à corrosão e propriedades magnéticas. No entanto, é conhecido que o molibdênio não pode ser eletrodepositado no seu estado puro em solução aquosa, mas pode ser prontamente codepositado em forma de ligas com os metais do grupo do ferro (PRASAD et al., 2000).

O planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia

envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (RAVIKUMAR et al., 2005).

O trabalho presente propõe a otimização dos parâmetros operacionais: densidade de corrente catódica e temperatura, da eletrodeposição da liga de Ni-Cu-Mo, em função da sua resistência à corrosão utilizando a metodologia de planejamento experimental.

Materiais e Métodos

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nestes experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparados com água bidestilada e, em seguida, com água deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-Cu-Mo foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel 0,300 M, molibdato

de sódio 0,020 M, sulfato de cobre 0,030 M, fosfato de boro 0,0728 M, citrato de sódio 0,400 M, sulfato de amônio 0,100 M e 1-docecilsulfato de sódio 0,035 g/L. O pH do banho foi ajustado para 7,5 adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

A eletrodeposição foi realizada sobre a superfície de um substrato de cobre com área superficial de 8 cm². O anodo utilizado foi uma malha cilíndrica oca de platina. No processo de eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato/galvanostato Sycopel Scientific MINISTAT 251, a temperatura do sistema foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2, a agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&G PARC 616.

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Ni-Cu-Mo, foi realizado um planejamento fatorial completo 2², com 2 experimentos no ponto central, avaliando-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e temperatura) sobre a resistência à polarização, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos. A Tabela 1 mostra os valores reais e codificados da matriz de planejamento. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da resistência à corrosão. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente a densidade de corrente e a temperatura do banho. Os dados foram submetidos a um tratamento matemático.

Tabela 1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2²

Variáveis \ Níveis	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura	50	65	80
Densidade de corrente (mA/cm ²)	20	40	60

Para análise de corrosão foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30, para as medidas de polarização potenciodinâmica que foram realizados com um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,004 Hz. Foi usado como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (Ag/AgCl), com meio corrosivo de 0,1M de NaCl em solução.

Tabela 3. Resultados da ANOVA para resistência à polarização.

Resultados e Discussão

Os resultados de resistência à corrosão foram obtidos com o auxílio da matriz fatorial usada para a otimização dos parâmetros operacionais da liga de Ni-Cu-Mo, os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2²

Exp.	Temp. (°C)	Densidade (mA/cm ²)	Ecorr (V)	Rp (Ohm)
1	-1	-1	-0,495	48040
2	1	-1	-0,261	2485
3	-1	1	-0,227	2344
4	1	1	-0,807	1290
5	0	0	-0,425	8345
6	0	0	-0,557	18830

Os resultados foram submetidos à análise de regressão não-linear múltipla para obter os coeficientes para cada um dos parâmetros. Estimativas dos coeficientes com níveis mais alto que 95% (p < 0,05) foram incluídos no modelo final. A resistência à polarização (R_p) pode ser expressa na forma de uma função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1^o ordem representada pela Equação 1, onde (X) é a temperatura, (Y) a densidade de corrente e (X·Y) interação entre a temperatura e a densidade de corrente. Os valores em negrito nesta equação correspondem aos valores significativos.

$$R_p = \mathbf{13556} - \mathbf{11652X} - \mathbf{11723Y} + 11125X \cdot Y \quad (1)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para p < 0,05. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R²), que foi igual a 0,9665 para a resistência à polarização. Segundo Barros Neto et al. (1995) os valores de R² devem ser próximos da unidade. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1^o ordem para o estudo estatístico. Avaliação estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância que é mostrado na Tabela 3. Os resultados da ANOVA listados na Tabela 3 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para p < 0,05.

Fontes	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	p
(1) Temperatura	5,430997x10 ⁸	1	543099720	19,75962	0,047064
(2) Densidade de corrente	5,496915x10 ⁸	1	549691470	19,99945	0,046539
Interação entre 1 e 2	4,950848x10 ⁸	1	495084750	18,01269	0,051283
Erro residual	5,497065x10 ⁷	2	27485326		
Soma total	1,642847x10 ⁹	5			

A Figura 1 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p=0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

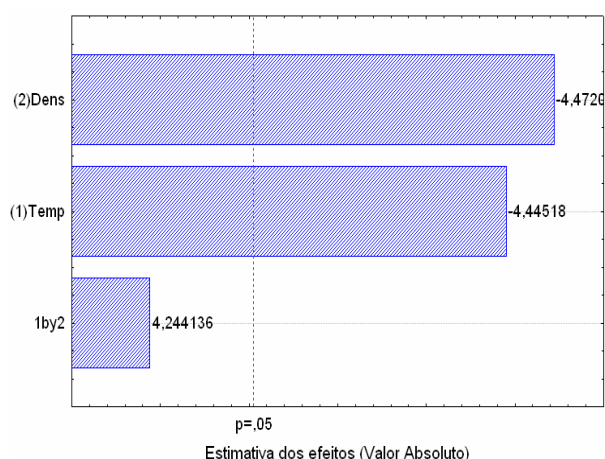


Figura 1 - Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial.

Efeito da temperatura

A temperatura influencia na deposição de forma positiva, por muitas vezes, melhorando as propriedades físicas das ligas eletrodepositadas devido à diminuição da resistência da solução e a elevação da taxa de difusão; ou de forma negativa, pois com a elevação da temperatura há a diminuição da sobrevoltagem do hidrogênio e da estabilidade de muitos complexos. Sabe-se que a concentração dos metais na camada de difusão do cátodo aumenta com o aumento da temperatura e como, nas deposições regulares de ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura sempre acarretará um aumento da quantidade de metal mais nobre no depósito.

Uma série de eletrodeposições foi realizada para diferentes valores de temperatura, desde

50°C a 80°C. A rotação catódica utilizada em todos os ensaios era de 50 rpm. A variação da resistência à polarização com a temperatura é mostrada na Figura 2, nela pode ser visto que a liga depositada com melhor resistência à polarização foi obtida a uma temperatura de 50°C. Nestas condições, foram obtidas ligas com as melhores propriedades corrosivas.

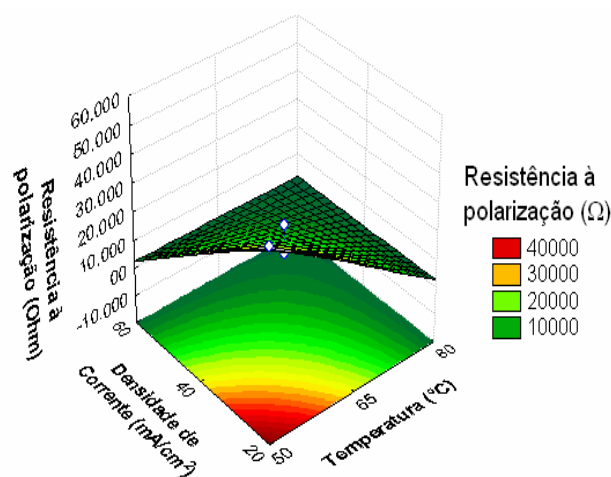


Figura 2 – Superfície de resposta da resistência à polarização em função da temperatura e da densidade de corrente.

Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é a mais importante das variáveis operacionais. O processo de eletrodeposição de ligas poderia ser explicado pela teoria da difusão. Infelizmente, nenhuma explicação simples e semelhante pode explicar todo o mecanismo de sistemas de codeposição induzida com relação à densidade de corrente.

Experimentos iniciais de eletrodeposição de ligas Ni-Cu-Mo foram realizados com densidade de corrente na faixa de 20-60 mA/cm². Observou-se que uma camada de boa qualidade podia ser obtida com uma faixa relativamente estreita de densidade de corrente. A Figura 2 mostra que valores baixos de densidade de corrente favorecem a depósitos com maior resistência à polarização. Valores mais altos conduzem a ligas de baixa qualidade com formação de depósitos

escuros (SANTANA et al., 2006). O valor ótimo de densidade de corrente foi 20 mA/cm².

Resistência à corrosão

O estudo da resistência à corrosão da liga de Ni-Cu-Mo sobre o substrato de cobre foi realizado utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear. A Figura 3 ilustra a curva de polarização potenciodinâmica da liga de Ni-Cu-Mo otimizada para resistência à polarização comparando-a com a liga de Ni-Mo desenvolvido em nosso laboratório. As medidas de corrosão foram realizadas em solução de NaCl 0,1M. As ligas de Ni-Cu-Mo mostraram propriedades anti-corrosivas superiores quando comparadas com a liga de Ni-Mo. A Figura 3 mostra as curvas de PPL.

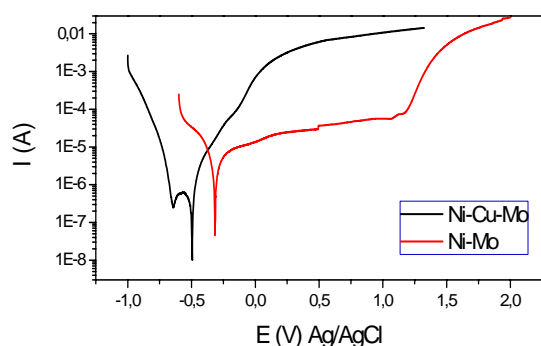


Figura 3 - Curva de polarização das ligas de Ni-Cu-Mo e Ni-Mo.

Observou-se que a liga de Ni-Cu-Mo otimizada apresentou resistência a corrosão superior a da liga de Ni-Mo, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados das medidas de polarização linear.

Dados de corrosão	Ni-Mo-B	Ni-Cu-Mo
E_{corr}	-0,317V	-0,495V
R_p	$1,040 \times 10^4$ Ohm	$4,804 \times 10^4$ Ohm

Conclusão

Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados foram densidade de corrente de 20 mA/cm² e temperatura do banho de 50°C, alcançando uma resistência à polarização de $4,804 \times 10^4$ Ohm e potencial de corrosão de -0,495 V.

As análises estatísticas mostraram que tanto a densidade de corrente como a temperatura influenciaram no processo de eletrodeposição.

A liga de Ni-Cu-Mo otimizada para resistência a corrosão mostrou melhor resistência contra corrosão, quando comparada com os depósitos de Ni-Mo, os depósitos apresentaram cor cinza com brilho e ótima aderência.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CTPetro/FINEP, ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro.

Referências

– BARROS NETO, B. DE; SCARMÍNIO, I.S; BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1995. 299p.

– DONTEM, M; CESIULIS, H; STOJEK, Z. Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous. A comparative study. **Electrochimica Acta**. 50, p.1405, 2005.

– ELIAZ, N; SRIDHAR, T.M; GILEADI E. Synthesis and Characterization of Nickel Tungsten Alloys by Electrodeposition. **Electrochimica Acta**. 50, p.2893, 2005.

– HAMID, Z.A. Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surfactants. **Materials Letters**. 57, p.2558, 2003.

– PRASAD, S; SANTANA, F.S.M; MARINHO F.A. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v.17, n.4-7, p.423-432, 2000.

– RAVIKUMAR, K; PAKSHIRAJAN, K; SWAMINATHAN, T; BALU, K. Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. **Chemical Engineering Journal**. v.105, n.3, p.131-138, 2005.

– SANTANA, R.A.C; OLIVEIRA, A.L.M; MEDEIROS, E.A; CAMPOS, A.R.N; PRASAD, S. Otimização dos parâmetros operacionais da eletrodeposição da liga de Ni-Cu-W. In: **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2006, Santos. XVI COBEQ.2006. p.1-8.

– SANTANA, R.A.C; PRASAD, S; SANTANA, F.S.M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente a corrosão e ao desgaste. **Eclética Química**. v.28, p.69-72, 2003.