



PIBIC/CNPq/UFPG-2009

## **DESENVOLVIMENTO DO BANHO ELETROLÍTICO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA DE Ni- V.**

Iane O. do Nascimento<sup>1</sup>, Aldrighi L. M. Oliveira<sup>2</sup>, Renato A. C. Santana<sup>3</sup>, Shiva Prasad<sup>4</sup>.

### **RESUMO**

Os problemas com corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, entre outras. O processo da corrosão ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob a influência do meio ambiente. As camadas protetoras, por outro lado, constituem uma importante prevenção contra a corrosão, particularmente contra a corrosão atmosférica. A eletrodeposição é um método muito utilizado na obtenção desses revestimentos metálicos. Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser codepositados na forma de uma liga metálica, resultando propriedades superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal. Dessa forma, o estudo proposto tem como finalidade a otimização do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga de Ni – V, a fim de se obter uma maior resistência a corrosão da liga. Buscou-se otimizar a concentração dos elementos constituintes da liga em função da resistência a corrosão. Os experimentos foram realizados com densidade de corrente de 10mA/cm<sup>2</sup> e agitação de 20rpm. O depósito de melhor resistência a corrosão mostrou um potencial de corrosão de -0,194V e Rp igual a 7,435x10<sup>3</sup> Ohm. Esses resultados foram obtidos para as menores concentrações do sulfato de vanadila e maiores concentrações do sulfato de níquel.

**Palavras-chave:** Ni-V, eletrodeposição, corrosão.

### **DEVELOPMENT OF ELECTROLYTIC BATH FOR ELECTRODEPOSITION OF THE Ni-V**

#### **ABSTRACT**

Problems with corrosion are common and occur in various activities, such as in chemical, petroleum, petrochemical, and others. The process of corrosion occurs on the surface of the metal and its structures under the influence of the environment. The protective layer on the other hand, are an important prevention against corrosion, particularly against atmospheric corrosion. The electrodeposition is a method widely used to generate the metal coatings. With the aim to obtain specific properties, two or more metals may be codepositados in the form of a metal alloy, properties superior to those resulting from the electrodeposition of a simple metal. Thus, the proposed study aims at optimization of the electrolytic bath for electrodeposition of the alloy Ni - V, in order to achieve greater resistance to corrosion of the alloy. We tried to optimize the concentration of the components of the alloy depending on the resistance to corrosion. The experiments were performed with the current density of 10mA/cm<sup>2</sup> and agitation of 20rpm. The deposit of better resistance to corrosion has a potential for corrosion of -0.194 V and equal to Rp 7.435 Ohm x10<sup>3</sup>. These results were obtained for lower concentrations of vanadyl sulphate and higher concentrations of nickel sulphate

**Keywords:** Ni-V, electrodeposition, corrosion.

<sup>1</sup> Aluna do curso de Engenharia Química, Depto. de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [iane1985@hotmail.com](mailto:iane1985@hotmail.com)

<sup>2</sup> Engenharia Química, Mestrando, Depto. de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [aldrighi\\_eq@yahoo.com.br](mailto:aldrighi_eq@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> Engenharia Química, Pesquisador Doutor, Depto. de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: [renatoacs@deq.ufcg.edu.br](mailto:renatoacs@deq.ufcg.edu.br)

<sup>4</sup> Engenharia Química, Prof. Doutor, Depto. de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: [prasad@deq.ufcg.edu.br](mailto:prasad@deq.ufcg.edu.br)

## INTRODUÇÃO

A escolha de materiais para determinados equipamentos ou estruturas é uma atividade bastante árdua, devido à grande variedade de materiais disponíveis. Com relação aos metais, existem aproximadamente, oitenta metais puros, podendo-se obter, com boa parte destes, aproximadamente 40.000 ligas metálicas, cada uma apresentando diferentes propriedades e, naturalmente, diferentes custos e usos. O material ideal será aquele que apresentar as propriedades desejadas, com o menor custo possível e, ainda, uma maior durabilidade. (PRASAD, 1993)

A durabilidade dos materiais, especificamente aqueles relacionados com a resistência à corrosão, depende tanto da natureza do meio em que os mesmos ficarão expostos, como das condições de exposição, sendo por isso de difícil previsão. (SANTANA, 2002)

O processo da corrosão ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob a influência do meio ambiente. As camadas protetoras, por outro lado, constituem uma importante prevenção contra a corrosão, particularmente contra a corrosão atmosférica. (GÓMEZ *et al.*, 2004; NASU *et al.*, 2004).

A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica, geralmente contínua. Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser codepositados como uma liga metálica, resultando propriedades superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal. As ligas depositadas apresentam-se mais densas e mais duras, mais resistentes à corrosão em determinadas faixas de composição, melhores em propriedades magnéticas e mais adequadas para um posterior revestimento por eletrodeposição.

Métodos clássicos e convencionais para estudar um processo mantendo outros fatores envolvidos a um nível constante não especificado não descrevem o efeito da combinação entre os fatores envolvidos. Estes métodos consomem ainda um grande tempo, além de requererem um grande número de experimentos para se determinar o nível ótimo, que é quase sempre incerto. Estas limitações do método clássico podem ser eliminadas pela otimização do efeito de todos os parâmetros de forma coletiva pelo modelo estatístico experimental como a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). O planejamento fatorial completo apresenta muitas vantagens sobre outros métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observarem-se as interações antagonicas e a sinergia envolvendo os fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização. 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- 2005)

Neste trabalho de pesquisa, estudaremos a obtenção de ligas amorfas à base de níquel e vanádio, por estes metais apresentarem características físicas bastante interessantes. Este trabalho tem como finalidade otimizar, a parti da eletrodeposição, a liga Ni-V e avaliar sua resistência a corrosão.

## METODOLOGIA

### ***Preparação do banho eletrolítico***

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e água deionizada. O banho foi desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LEEa) da UFCG e é mostrado na Tabela 1. A composição do banho utilizado foi baseada nos estudos de Medeiros *et al.*, 2007.

A partir do estudo desenvolvido por Medeiros *et. al.*, 2007, utilizou-se como parâmetros operacionais uma densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> e agitação de 20rpm. Com base nesses dados, os ensaios foram realizados variando a concentração do banho.

O pH do banho foi mantido constante em 7,0 e foi ajustado com hidróxido de amônio e/ou ácido sulfúrico de acordo com o desejado.

**Tabela 1-** Composição do banho eletrolítico da liga de Ni-V

Componente	Concentração (M)	Função
Sulfato de vanadila	0,1M a 0,25M	Fonte de Vanádio
Sulfato de níquel	0,1M a 0,5M	Fonte de Níquel - Indutor
Sulfato de amônio	1,10M	Estabilizante
Citrato de amônio	0,51M	Complexante

### **Preparação do substrato**

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de depósitos aderentes, compactas e homogêneas. Inicialmente é fundamental para o êxito da deposição que a superfície do substrato esteja perfeitamente limpa.

Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos, detergentes e soluções alcalinas. Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica ou por decapagem química com soluções ácidas. Depois de completamente limpo, o objeto deverá ser polido levemente, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme (Ticianelli e Gonzalez, 1998).

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre com área superficial de 8 cm<sup>2</sup>. A preparação do eletrodo de cobre pode ser dividido em duas etapas: o tratamento químico com solução a 10% de hidróxido de sódio, para desengraxar a superfície do material e solução a 1% de ácido sulfúrico para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição, e o tratamento de polimento com lixas de diferentes granulometrias (400, 600 e 1200 mesh).

### **Planejamento experimental**

Para a otimização dos parâmetros do banho eletroquímico da liga de Ni-V foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático.

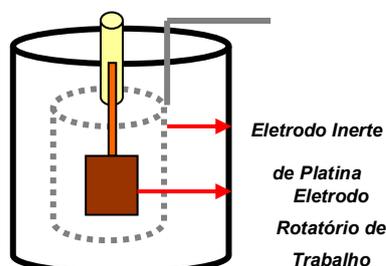
A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função do potencial de corrosão, resistência de polarização.

**Tabela 2-** Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> da liga de Ni-V

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração de Sulfato de Vanadila	0,1M	0,175M	0,25M
Concentração do Sulfato de Níquel	0,1M	0,3M	0,5M

## **Eletr deposição**

A eletr deposição, conduzida de forma galvanostática, foi realizada sobre a superfície do substrato de cobre. O anodo utilizado foi uma malha cilíndrica de platina. Utilizando um potenciostato/galvanostato (PGSTAT30) da AUTOLAB, aplicou-se uma corrente ao catodo de 10 mA/cm<sup>2</sup>. A agitação mecânica de 20rpm, sob forma de rotação catódica, era conferida mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&PARC616. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. O esquema da estrutura montada para se realizar a eletr deposição é mostrada na Figura 1.



**Figura 01-** Representação esquemática da célula eletrolítica

## **Ensaio de corrosão**

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinação dos potenciais de corrosão e resistência de polarização dos revestimentos de Ni-V, em meio NaCl 0,1M. As curvas foram obtidas a uma velocidade de varredura 1mV/s, utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 conectado a um computador pelo software GPES-4 (General Purpose Electrochemical System), utilizando como contra eletrodo um eletrodo de platina e como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado.

A resposta da técnica potencioestática que descreve a interdependência entre o potencial de eletrodo e a variação de corrente observada em uma célula eletroquímica é conhecida como curva de polarização

Nesse tipo de experimento é fornecida energia suficiente ao sistema de modo a gerar um fluxo externo de corrente promovendo assim, o deslocamento do potencial de circuito aberto.

Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos a temperatura ambiente.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

No processo de eletr deposição, cada parâmetro tem influência independente ou dependente com um ou mais parâmetros dependendo de cada liga estudada, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca desse assunto.

O estudo da composição do banho é imprescindível na deposição de ligas. Pequenas mudanças na concentração dos reagentes podem alterar demasiadamente as propriedades do depósito. Os parâmetros do banho englobam a concentração dos reagentes e o pH, nesse caso pH foi mantido constante.

Por meio da metodologia de superfícies de respostas foi feito o estudo dos efeitos principais e de interação sobre a resistência de polarização do sistema. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto de melhor resistência à corrosão das ligas Ni-V.

### **Otimização dos Parâmetros do Banho**

O estudo da otimização dos parâmetros do banho foi realizado observando a variação da concentração dos elementos constituintes da liga, variando, a concentração do sulfato de vanadila de 0,1M a 0,5M, e a concentração do sulfato de níquel de 0,1M a 0,25M.

### Avaliação das condições ótimas de deposição

Os resultados da resistência de polarização foram obtidos com o auxílio da matriz fatorial usada para a otimização dos parâmetros do banho eletroquímico na deposição da liga Ni-V.

O estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência catódica do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR). Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga. A Tabela 03 é a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros do banho do sistema de eletrodeposição.

Tabela 03- Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  da liga Ni-V

Exp.	Composição do sulfato de vanadila	Concentração do sulfato de níquel	Ecorr (V)	Resistência de polarização (Ohm)
01	-1	-1	-0,222	6,642E+3
02	-1	+1	-0,194	7,435E+3
03	+1	-1	-0,238	5,833E+3
04	+1	+1	-0,208	5,208E+3
05	0	0	-0,214	5,435E+3
06	0	0	-0,206	5,435E+3
07	0	0	-0,211	4,826E+3

Considerando que o valor de probabilidade não foi satisfatório ( $P > 0,05$ ), pode-se afirmar que os experimentos realizados não apresentaram significados estatisticamente preditivos. Mesmo assim, foi possível estabelecer um modelo mostrando a influência das variáveis em função da resistência à polarização. A resistência de polarização ( $R_p$ ) pôde ser expressa na forma de função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1ª ordem representado pela Equação 01, onde  $x$  é a concentração do sulfato de vanadila e  $y$  é a concentração do sulfato de níquel, cujos valores dos coeficientes foram tratados matematicamente. Os valores em negrito nestas equações correspondem aos valores significativos e são mostrados a seguir:

$$R_p = \mathbf{5753.83} + 42.x - 759.y - 354.5xy \quad (01)$$

ANOVA é uma técnica estatística que subdivide a variação total em um conjunto de dados em partes de componentes associadas com fontes específicas de variação com a finalidade de testar hipóteses dos parâmetros do modelo. O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de regressão ( $R^2$ ), que foi igual a 0,45 para resistência de polarização. Segundo Barros Neto *et al* 1995, o valor de  $R^2$  é melhor quanto mais próximo da unidade. A análise da regressão dos dados demonstrou a insignificância estatística do modelo. Avaliação estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância dos resultados mostrados na Tabela 03. De acordo com os resultados da ANOVA (Tabela 04), o valor de F para a maioria das regressões foi baixo. O valor baixo de F indica que a maioria das variações na resposta não pode ser explicada pela equação de regressão. O valor de P é usado para calcular se F é grande o bastante para indicar significância estatística. Um valor de P menor que 0,05 indica que o modelo é considerado estatisticamente significativo<sup>5</sup>. Os resultados da ANOVA, listados na Tabela 04, demonstram que os modelos estatísticos não são significativos nem preditivos para  $P < 0,05$ .

**Tabela 04-** Resultados ANOVA para a Eficiência Catódica para a liga Ni-V

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Sulfato de Vanadila	7056	1	7056	0.004217	0.954130
(2) Sulfato de Níquel	2304324	1	2304324	1.377192	0.361414
(3) Interação	502681	1	502681	0.300430	0.638617
Erro Puro	3346410	2	1673205		
Soma Total	6160471	5			

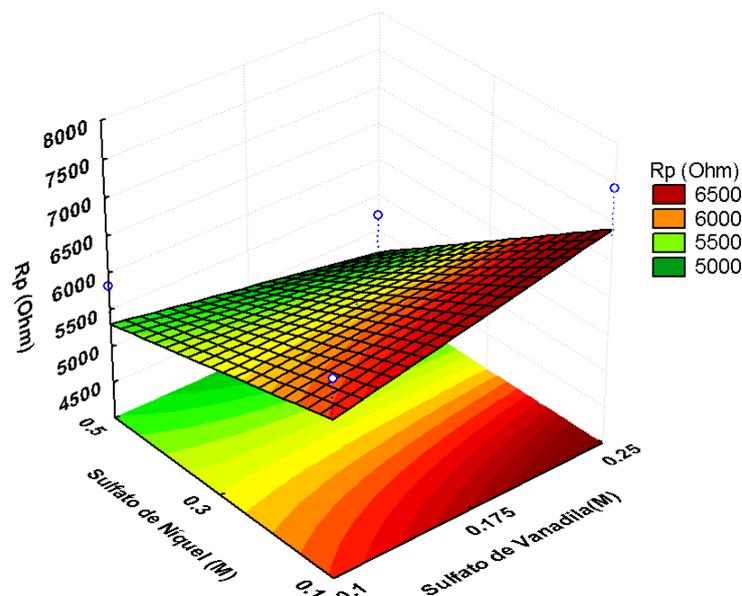
### ***Influência da Concentração do Sulfato de Vanadila***

Para estudar o efeito da concentração do sulfato de vanadila sobre a eficiência catódica foi avaliado um intervalo de 0,1 a 0,25 M. Dentro da faixa de valores estudados, observou-se que as concentrações do sulfato de vanadila tiveram grande influência na resistência de polarização, aumentando esta estatística ao interagir com a concentração do sulfato de níquel, como mostrou a Figura 02. Estes resultados podem ser comprovados ao analisar a Tabela ANOVA.

Os maiores valores de concentrações do sulfato de vanadila apresentaram uma melhor tendência para o aumento dos valores de Rp. A análise dos resultados obtidos revelou que os melhores valores para a resistência à corrosão estão para maiores valores de sulfato de vanadila e para menores valores de concentração do sulfato de níquel.

### ***Influência da Concentração do Sulfato de Níquel***

Para os depósitos da liga de Ni-V, foi estudado o efeito da concentração do sulfato de níquel variando entre 0,1M e 0,5M. Dentro da faixa de valores propostos, observou-se que os valores de resistência de polarização (Rp) foram menores para maiores concentrações de sulfato de níquel como é mostrado na Figura 02.



**Figura 2** - Superfície de contorno da influência da concentração de sulfato de vanadila e sulfato de níquel tendo como resposta a resistência de polarização.

De acordo com a análise estatística a concentração do sulfato de níquel foi a variável que apresentou maior tendência de influência estatística, apresentando uma influência ainda maior ao interagir com a concentração de sulfato de níquel.

## Resistência de Polarização

Resistência a polarização é a propriedade que o material tem de evitar danos causados por outros materiais que possam o deteriorar.

Após a deposição da liga de Ni-V sobre o substrato de cobre com as condições de operação ótimas foram realizadas utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). As medidas de corrosão foram realizadas em solução de NaCl 0,1M. Os experimentos foram realizados em forma aleatória para evitar o erro sistemático.

Buscou-se, inicialmente, um valor para o potencial de circuito aberto ou potencial de equilíbrio que é um potencial que se estabelece como resultado do equilíbrio entre duas tendências: a dos átomos metálicos de deixarem o metal e passarem à solução e a dos cátions de depositarem-se sobre o metal. No equilíbrio, o metal se oxida, mas à medida que isto ocorre e na mesma velocidade, o íon desse metal se reduz, depositando-se sobre ele. No balanço final, na há dissolução do metal e, portanto, não há corrosão. Assim os melhores valores para esta variável são os que estão mais próximos do zero.

Com o depósito obtido com os parâmetros do banho otimizados foram realizados os ensaios de corrosão, obtendo como respostas os valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) e potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).

As curvas de polarização potenciodinâmica linear obtidas nos ensaios de corrosão da liga Ni-V estudada são mostradas na Figura 3.

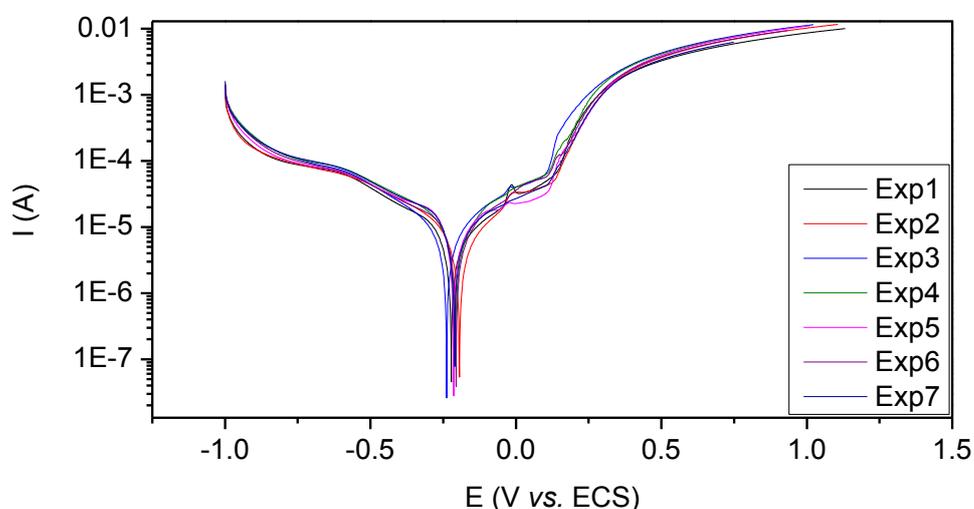


Figura 03 – Curvas de polarização linear das ligas Ni-V.

## CONCLUSÕES

Realizou-se o estudo da variação das concentrações do sulfato de vanadila e do sulfato de níquel, para otimização da liga de Ni-V. Para confecção desses materiais os parâmetros operacionais utilizados foram os seguintes: temperatura ambiente, densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> e rotação catódica de 20 rpm para pH 7,0.

Dentro da faixa de valores propostas para o estudo das variáveis do banho eletrolítico, as ligas obtidas com menos concentrações do sulfato de vanadila e maiores concentrações do sulfato de níquel apresentaram maior resistência a polarização.

Com relação ao fato dos experimentos não apresentarem significados estaticamente preditos, os mesmo podem apresentaram essa tendência para concentrações baixas de sulfato

de níquel e altas concentrações de sulfato de vanadila, estudos podem ser realizados para verificação deste fato.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 580, p. 222-230, 2005.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 517, p. 109-116, 2001.

PELLICER, E.; GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. Use of the reverse pulse plating method to improve the properties of cobalt-molybdenum electrodeposits. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2351-2357, 2006.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 556, p. 137-145, 2003.

MURAT, E. Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium. *Process biochemistry*. 38(2002) 667-673.

NIU, Z.-J.; YAO, S.-B.; ZHOU, S.-M. In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of an Fe-Mo alloy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455, p. 205-207, 1998.

PRASAD, S.; Eletrodeposição de camadas de ligas Níquel-Tungstênio e Determinação de Níquel por voltametria Quadrada. *Tratamento de superfícies*. 58, 23-28(1993).

PRASAD, S.; Eletrodeposição de Ligas Amorfas de Tungstênio. *Tratamento de Superfícies*. 87, 32-38 (1998).

SANTANA, F.S.M.; *Novos Materiais Resistentes à Corrosão de Dutos*. Monografia UFPB, CCT, DEQ, Campina Grande, PB (2002).

SUBRAMANIA, A.; PRIYA, A. R. S.; MURALIDHARAN, V. S. Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2843-2847, 2007.

Ravikumar, K ; Pakshirajan, K ; Swaminathan, T ; Balu, K . *Chemical Engineering Journal*. 105(2005), 131.

Barros Neto, B. de; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Planejamento e otimização de experimentos*, Ed. da UNICAMP: Campinas, 1995.