



EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE NI-W UTILIZANDO CITRATO DE SÓDIO

Joyce Ingrid Venceslau de Souto¹
Arthur Filgueira de Almeida²
Heleno da Costa Neto³
Mathews Lima dos Santos⁴
Renato Alexandre Costa de Santana⁵

RESUMO

A liga metálica Ni-W apresenta notória visibilidade na literatura sobre revestimentos obtidos através da eletrodeposição, tendo em vista suas propriedades magnéticas, elétricas, mecânicas, térmicas e de resistência à corrosão, que possibilitam a sua ampla aplicação na indústria. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é estudar a influência da densidade de corrente na eletrodeposição dessa liga usando citrato de sódio como complexante no banho eletrolítico, pH ácido e temperatura do banho igual a 40 °C. Para realizar essa análise e cumprir o objetivo do trabalho, foi necessário realizar a eletrodeposição desse revestimento de liga no substrato de cobre puro e, a partir da análise de ERX (Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia), pode-se obter os resultados referentes a composição química da liga Ni-W e concluir o presente estudo com base nesses resultados e na justificativa para eles através da literatura. Os resultados mostraram que o percentual de tungstênio no revestimento foi crescendo à medida que o mesmo ocorria com a densidade de corrente, atingindo 27,0 wt% com a densidade de corrente igual a 120,45 mA/cm².

Palavras-chave: Densidade de Corrente, Citrato de sódio, Liga Ni-W, Eletrodeposição.

INTRODUÇÃO

A corrosão é entendida como o processo de degradação de um material, geralmente metálico, por vias químicas ou eletroquímicas do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. (GENTIL, 1996, p. 1) Em 1971, um estudo realizado na universidade de Cambridge estimou que cerca de 3,5 % do PIB do Reino Unido era gasto com impactos da corrosão. Dessa forma, o estudo de possíveis revestimentos que proporcionariam proteção contra a corrosão seria de interesse ambiental e econômico. (AMANCIO; SILVA; NETO,

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, joyceingrid@gmail.com;

² Doutorando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, arthur.filgueira@eq.ufcg.edu.br;

³ Mestrando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, netohelleno@gmail.com;

⁴ Mestrando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, mathewslimads@gmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutor, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, renatoacs@ufcg.edu.br.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



2016, p. 2) Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente a atmosférica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies. Os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo. Em face disso, a eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas e, na verdade, ele é comumente utilizado pois se consegue revestimento muito fino e relativamente livre de poros (COSTA, 2008, p. 26). O seu objetivo principal, enfaticamente em aplicações industriais, é minimizar a ocorrência e efeitos da corrosão em equipamentos e máquinas, que ocorre na superfície destes e modifica sua estrutura por conta, principalmente, da sua interação com o meio. (SANTANA, DE *et al.*, 2007, p. 360)

Para ser possível obter melhores revestimentos anticorrosivos, é de elementar importância entender o mecanismo envolvido das reações de corrosão, aja posto que o próprio mecanismo da corrosão pode sugerir modos de combate ao processo corrosivo. Além disso, os métodos práticos adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos consistem em modificações nos meios corrosivos e nas propriedades dos metais; emprego de revestimentos protetores (metálicos e não metálicos); proteção catódica e anódica. (COSTA, 2008, p. 26)

Além dos revestimentos comumente utilizados, um outro possível metal a ser utilizado com essa finalidade é o tungstênio, contudo sua eletrodeposição em estado puro não apresenta bons resultados. O emprego de um metal do grupo do ferro, junto com o tungstênio no banho eletrolítico, permite a obtenção de resultados mais satisfatórios constituindo um processo chamado “codeposição induzida”. Os banhos utilizam o tungstênio na forma de tungstatos, junto com sais de metais do grupo do ferro, como o caso do níquel, e algum agente complexante. Como a mudança de parâmetros físicos e químicos afeta as propriedades da liga final como aderência, cristalinidade, homogeneidade e resistência à corrosão, é possível estudar e determinar parâmetros que proporcionem resultados superiores na liga. Ou seja, é possível aperfeiçoar os aspectos operacionais da eletrodeposição e químicos do banho, para que a liga obtida atenda às necessidades técnicas de interesse para revestimento. (AMANCIO, 2016, p. 2)

Por conta disso, o objetivo deste trabalho é estudar a influência da densidade de corrente na liga Ni-W eletrodepositada sobre um substrato de cobre metálico puro, utilizando o citrato de sódio como complexante, cuja solução possui pH ácido. Os resultados e discussões obtidos, a partir do objetivo do trabalho, foram desenvolvidos a partir da análise de O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



composição química da liga metálica através do EDX (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia), cuja obtenção de dados se constituiu como um dos objetivos específicos do presente estudo. A partir disso, a análise feita permitiu obter com sucesso a liga metálica de Ni-W sobre o substrato e pode-se concluir que a densidade de corrente influencia no teor do tungstênio no revestimento eletrodepositado de forma diretamente proporcional.

METODOLOGIA

Primeiramente, foram preparadas 5 amostras de cobre puro metálico, obtidas através de operações manuais de corte de chapas, e padronizadas de modo que sua área de seção fosse igual a 8cm². Essas amostras foram tratadas mecânica e quimicamente: para o tratamento mecânico, foram utilizadas lixas com granulações de 400, 600 e 1200; para o tratamento químico, soluções de hidróxido de sódio e de ácido sulfúrico foram utilizadas.

Para a preparação do banho eletrolítico, foram selecionados um total de cinco reagentes, dentre os quais, tem-se o citrato de sódio como complexante, o sulfato de níquel como o reagente fonte de níquel, o tungstato de sódio como o reagente fonte de tungstênio, e a sacarina sódica e o dodecil-sulfato de sódio como aditivos. Além disso, a solução necessitou de um ajuste de pH com ácido sulfúrico, tendo em vista que este parâmetro foi mantido constante e igual a 5 em todos os experimentos. Os detalhes acerca da concentração dos reagentes utilizada nos experimentos podem ser visualizados na Tab. 1, situada logo abaixo.

Tabela 1 - Composição química do banho eletrolítico utilizado para eletrodeposição da liga Ni-W.

Reagente	Concentração molar (mol.L⁻¹)
Citrato de sódio (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	0,300
Sulfato de níquel (NiSO ₄)	0,100
Tungstato de sódio (Na ₂ WO ₄)	0,050
Sacarina sódica (C ₇ H ₄ NNaO ₃ S)	0,150
Dodecil-sulfato de sódio (NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄)	0,075

Fonte: (Autoria própria, 2020)



Vale ressaltar que todos os reagentes utilizados possuem alta pureza e a solução foi preparada com água destilada e deionizada. A seguir, com a solução devidamente preparada e com todos os reagentes homogeneizados, realiza-se o ajuste da temperatura da solução para 40°C, sendo este outro parâmetro da eletrodeposição que foi mantido constante nos experimentos realizados. Ademais, para o preparo da eletrodeposição, considera-se a rotação catódica igual a 0 rpm e a densidade de corrente que, no presente estudo, é variante teve seus valores selecionados para cada um dos cinco experimentos e estão dispostos logo abaixo na Tab. 2.

Tabela 2 - Dados especificados da densidade de corrente utilizada em cada experimento.

Parâmetro	Experimento				
	1	2	3	4	5
Densidade de corrente elétrica (mA/cm ²)	19,55	40,00	70,00	100,00	120,45

Fonte: (Autoria própria, 2020)

Para configurar a eletrodeposição de cada experimento, utilizou-se o software NOVA versão 2.1.4 pois, através dele, foi possível realizar efetivamente o monitoramento do pH da solução e, além disso, realizar o *setup* da eletrodeposição, cujo parâmetro de entrada foi a corrente elétrica (A). Nota-se que a corrente elétrica é estabelecida no circuito elétrico referente à eletrodeposição através do potenciostato cujo modelo utilizado é o da Metrohm Autolab. Com base nisso, pode-se observar os valores dos *inputs* utilizados na eletrodeposição da liga Ni-W no substrato de cobre através da Tab. 3, localizada logo abaixo.

REFERENCIAL TEÓRICO

Em geral, num sistema eletroquímico, é necessário se considerar três modos de transporte de massa, sendo eles: difusão, migração e convecção. Especialmente, tratando-se sobre a difusão - quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de concentração - é definido pela 1ª Lei de Fick que relaciona o fluxo (corrente), à variação da concentração das espécies "i" com a distância a partir da superfície do eletrodo. Pode-se também utilizar esta Lei de Fick, juntamente com a Lei de Faraday, para se relacionar a O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



densidade de corrente à variação química no eletrodo, através da relação do fluxo de O e R – sendo eles elementos metálicos - com o fluxo de elétrons. (PONTE, [s.d.], p. 23)

$$\frac{i}{nF} = -D_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} = -nFD_o \frac{C_o^{sup} - C_o^{\infty}}{\delta} \quad (1)$$

Onde δ é a espessura da camada em que a difusão é importante, C é a concentração superficial da espécie O e C^{∞} é a concentração da espécie O no seio da solução. Observa-se nesta equação que, quando C é zero, a densidade de corrente atinge um valor limite definido como densidade de corrente limite, dada pela expressão:

$$i_{lim} = \frac{nFD_o C_o^{\infty}}{\delta} \quad (2)$$

Para entender acerca do mecanismo envolvida na eletrodeposição de ligas metálicas, é necessário observar que o eletrocrescimento de um metal sobre outro envolve dois aspectos distintos: O primeiro aspecto envolve uma série de etapas, iniciando no deslocamento do íon solvatado do interior da solução em direção ao catodo, até a sua completa desolvatação e perda total de carga num conveniente sítio na superfície do catodo – a este conjunto de etapas denomina-se deposição; o segundo aspecto refere-se à incorporação do “átomo” à rede cristalina – processo de cristalização (eletrocristalização). O tipo de depósito envolve as características estruturais dos cristais formados, ou seja, o tipo de cristalização (número de cristais por unidade de área, suas orientações e ligações mútuas) e a relação entre o depósito e o metal base. As propriedades do depósito tais como porosidade, rugosidade, dureza, resistência a esforços mecânicos, resposta a variação de temperatura, dentre outras, dependem fundamentalmente das características estruturais, que não podem ser alteradas. Porém as condições da eletrólise, como a velocidade de renovação dos íons na interface catodo-eletrólito, a presença de outros componentes (de natureza eletrolítica ou coloidal) na solução e a polarização catódica, podem ser alteradas por meio da densidade de corrente, concentração e natureza do eletrólito, agitação e temperatura do banho, além da adição de substâncias estranhas com fins específicos.(CECCONELLO, 2006, p.36)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



Além disso, os processos eletroquímicos que envolvem a deposição de metais podem ser classificados em quatro tipos, sendo eles: galvanotécnico, eletrorecuperação, eletrorefino e de produção de pós metálicos. No caso objeto de estudo, cujo processo se classifica como sendo o galvanotécnica, nele se faz a eletrodeposição de um metal sobre um material condutor, revestindo-o com o objetivo de melhorar a proteção do material base (galvanostegia). Neste processo, as qualidades físicas do depósito quanto à uniformidade da espessura (delgada, em geral), aderência ao substrato, brilho ou polimento fácil, e a dureza, são de extrema importância. (CECCONELLO, 2006, p.34) Assim sendo, os depósitos obtidos pela redução eletroquímica podem apresentar grandes variações em sua aparência externa. Eles podem ser extremamente planos e brilhantes, ou rugosos, granulares, possivelmente dendríticos e ainda pulverulentos. (PONTE, [s.d.], p. 25)

Além disso, o aumento da densidade de corrente favorece a formação de novos núcleos diretamente pelo aumento do número de íons que se descarregam por unidade de área e indiretamente por outros fatores que também determinam a natureza do depósito. Um aumento da densidade de corrente leva a uma aumento da concentração dos cátions no filme catódico, de forma que os íons permanecem a maiores distâncias das superfícies de crescimento dos cristais que já tenham sido formados. O campo elétrico através do filme catódico também se torna mais intenso, o que aumenta a velocidade de deslocamento dos íons, e ocorre um aumento da formação de novos núcleos. Todos estes fatores contribuem para um aumento na formação de novos núcleos, gerando grãos mais finos, conseqüentemente. Uma vez ultrapassado o valor da densidade de corrente limite, não haverá nenhuma diminuição no tamanho do grão, mas sim o simultâneo desprendimento de hidrogênio, resultando em um depósito mais poroso e esponjoso, pulverulento. (CECCONELLO, 2006, p.24)

Ademais, a vantagem desse tipo de eletrodeposição é a possibilidade de codepositar simultaneamente vários metais, bem como incorporar pós de metais, não metais ou compostos químicos no revestimento. Muitos metais são usados atualmente como materiais de eletrodo em vários processos eletroquímicos. Entre eles estão os metais do grupo do ferro, principalmente o níquel, que se caracteriza pela boa resistência à corrosão e alta atividade catalítica no processo de evolução do hidrogênio. Para melhorar a utilização dos revestimentos de níquel, vários métodos de suas modificações podem ser aplicados, como o uso de ligas em vez de elementos puros. O interesse em ligas de Ni-W eletrodepositadas é devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, mecânicas, térmicas e de corrosão. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



específicas. Esses revestimentos de liga são amplamente utilizados nos elementos de máquinas que operam sob alta carga mecânica, em altas temperaturas, bem como em ambientes agressivos. Revestimentos de Ni-W também são usados como materiais de eletrodo para a reação de evolução de hidrogênio. Deve-se notar que ligas de Ni-W só podem ser obtidas a partir de soluções aquosas por meio de uma codeposição induzida, ou seja, o tungstênio é codepositado com níquel. Banhos de sulfato, sulfamina e citrato com adição de tungstato de sódio são geralmente usados.(POPCZYK *et al.*, 2020, p.1)

O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito da densidade de corrente na obtenção de revestimentos de Ni-W obtidos pelo processo de eletrodeposição. Foi avaliado o efeito da densidade na composição dos revestimentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo do efeito da densidade de corrente na eletrodeposição da liga Ni-W foi realizado através de cinco experimentos que tiveram o objetivo de obter o revestimento da liga indicada e, a partir disso, obter a composição química da amostra utilizada em cada experimento cujo método de obtenção de dados foi o EDX quantitativo. Através desse ensaio, fez-se possível a discussão e justificativa dos resultados obtidos, bem como legitimá-los em face de resultados similares obtidos por estudos análogos na literatura. Os resultados referentes à composição química do revestimento de Ni-W eletrodepositado podem ser visualizados na Tab. 3, situada logo abaixo.

Tabela 3 - Dados de composição química da liga Ni-W obtida por eletrodeposição nos experimentos realizados.

Composição Química (wt%)	Experimento				
	1	2	3	4	5
Níquel (Ni)	86,0	86,0	82,0	74,0	73,0
Tungstênio (W)	14,0	14,0	18,0	26,0	27,0

Fonte: (Autoria própria, 2020)

A partir da Tab. 4, nota-se que houve um aumento no percentual de W com o aumento da densidade de corrente utilizada e isso já foi previsto através do referencial utilizado. Além O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



disso, o aumento da densidade de corrente levou a um aumento do percentual de W, sendo a faixa de densidade de corrente trabalhada de 50-200 mA/cm² e, abaixo dessa faixa de densidade de corrente, o efeito sobre o percentual de tungstênio é reverso.(VAZ, 2007, p.30)

Quanto à morfologia das amostras ao final da eletrodeposição, pode-se observar através de ensaio visual que todas as amostras apresentaram aspecto brilhoso com uma coloração acinzentada, que migrava para um tom mais escuro a cada experimento, decorrente do aumento do percentual do tungstênio (W) na composição química, uma vez que a medida que a densidade de corrente aumenta, o mesmo ocorre ao tamanho de grão do níquel e sua porosidade. Ademais, observou-se que, com o crescimento da densidade de corrente, a espessura da camada eletrodepositada diminuiu sensivelmente e isso pode ser legitimado por ensaio visual e pelos resultados apresentados no EDX (Espectroscopia de raios X por Dispersão em energia) quantitativo.

O fato do estudo ter sido realizado com a solução em pH ácido mostrou que as curvas de potencial elétrico ao longo da eletrodeposição refletiam um crescimento a alta taxa até a sua estabilização, inferindo que as ligas foram eletrodepositadas rapidamente e, com o aumento da intensidade de corrente utilizada, a curva passava a apresentar um decaimento sensível até o final da eletrodeposição.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista toda a discussão abordada anteriormente, pode-se concluir que foi possível obter com êxito os revestimentos de liga Ni-W sobre o substrato de cobre metálico puro e, que submetendo a eletrodeposição a intensidades de correntes distintas, notou-se um aumento no percentual de tungstênio no revestimento. Esse resultado se demonstra notoriamente positivo porque esse elemento metálico já é conhecido pela sua excelente resistência à corrosão.

Em face disso, busca-se agora analisar essa liga de Ni-W através do ensaio de corrosão e, a partir dos resultados dele, quantificar a influência da densidade de corrente na resistência à corrosão da liga e, possivelmente, caracterizar esse revestimento através de ensaios de microdureza, aja visto que esse tipo de ensaio mecânico também tem sua importância no estudo sobre o desgaste dos materiais com aplicações específicas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



REFERÊNCIAS

AMANCIO, R. J.; SILVA, S. C.; NETO, A. F. De A. Codeposição Induzida Usando Cobalto como Metal Indutor para Formação de Ligas de Tungstênio. **INTERCORR**, 2016. p. 6.

CECCONELLO, E. L. S. **Morfologia e Porosidade de Níquel Eletrodepositado em Cobre**. [S.l.]: UFMG, 2006. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/CMPS-6W2PD3>>.

COSTA, E. A. Da. Avaliação da Resistência a Corrosão da Liga Ni-W Obtida por Eletrodeposição. 2008. p. 71.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. V. 1.

PONTE, H. De A. Fundamentos da Eletrodeposição: introdução. **GEA - Grupo de Eletroquímica Aplicada (UFPR)**, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos da Eletrodeposicao.pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2020.

POPCZYK, M. *et al.* Corrosion resistance of heat-treated Ni-W alloy coatings. **Materials**, 2020. v. 13, n. 5, p. 1–11.

SANTANA, R. A. C. DE *et al.* Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, 2007. v. 30, n. 2, p. 360–365.

VAZ, G. L. Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de Revestimentos de Ni-Mo e Ni-W. 2007. p. 59.