

ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Zn-Ni UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E SUA EFICIÊNCIA CATÓDICA

Evelyn Louise Santos Souza ¹
Moises Inocêncio Rosas Neto ²
Évany Silva dos Santos ³
Cícero Romerio Pereira da Silva ⁴
Renato Alexandre Costa de Santana ⁵

RESUMO

As ligas de Zinco-Níquel (Zn-Ni) vêm sendo utilizadas em grandes proporções por apresentarem um maior grau de proteção contra a corrosão e possuir propriedades mecânicas superiores quando comparadas com depósitos de zinco puro e outras ligas de zinco. Neste estudo, a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) foi usada como ferramenta de otimização juntamente com um Planejamento Experimental Fatorial 2² completo com 2 pontos centrais, para determinar a significância dos parâmetros de entrada (variáveis independentes) densidade de corrente e pH do banho eletrolítico no processo de eletrodeposição de ligas Zn-Ni sobre as propriedades dos revestimentos, em especial na Eficiência de Corrente Catódica (ECC). Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos. O banho contendo sulfato de zinco, sulfato de níquel, citrato e tartarato de sódio como complexantes produziu revestimentos com propriedades diferentes, com composições compreendidas entre 70% e 90% de zinco e 4% e 30% de níquel, analisadas através da técnica de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX). Todos os experimentos foram realizados em temperatura de 30°C e em duplicata e os resultados comprovaram a influência da densidade de corrente e pH na ECC, que apresentou uma eficiência superior à 50%, sendo notado que a ECC foi maior quando os valores de pH e densidade de corrente foram mais baixos (5,0 e 20 mA/cm²). Todas as ligas encontradas apresentaram boa aderência e a deposição preferencial do zinco em todas elas confirmou o efeito anômalo de codeposição.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Eficiência Catódica, Ligas de Zn-Ni, Planejamento Experimental.

INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo químico ou eletroquímico de degradação de materiais que causa grandes perdas nos setores industriais (GENTIL, 1996). Estima-se que anualmente há uma perda bilionária por causa dos efeitos da corrosão em metais utilizados no nosso dia. (THE

¹ Mestranda pelo Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, evelynssouza@outlook.com;

² Mestrando pelo Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, moisesrneto4@gmail.com;

³ Mestranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, evanyasilva889@gmail.com;

⁴ Mestrando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, cicerorome234@gmail.com;

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

WORLD CORROSION ORGANIZATION, 2020). Esse processo de degradação é irreversível, mas pode ser amenizado.

Submeter o material metálico a uma atividade em ambiente de condições severas de operação pode agilizar a ação da corrosão, comprometendo a estrutura e o desempenho adequado naquela atividade. É dessa maneira que o problema da corrosão pode atuar como causa de acidentes com perdas humanas, danos ambientais e estruturais. Assim, o controle da corrosão é uma das preocupações crescentes no setor industrial. Encontrar maneiras de amenizar os seus efeitos e diminuir a sua ação têm sido foco de pesquisas em diversos segmentos, uma vez que tubulações, maquinários e estruturas metálicas são utilizados largamente nesse meio, comumente sujeitos às mais adversas condições de operação como altas temperaturas, meio ácido, abrasivo e reativo (EVARISTO, 2019).

Atualmente, existem várias formas de retardar a ação da corrosão como inibidores, tintas, proteção catódica e revestimentos protetores. Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físicas, químicas e mecânicas do substrato (GENTIL, 1996).

Uma das maneiras de se obter os revestimentos metálicos é a partir da técnica de eletrodeposição, que tem ganhado destaque no cenário atual pela sua capacidade de formar depósitos com elevado teor de pureza, com as mais diferentes composições e espessuras, baixo custo e permitindo também revestir diferentes tipos de substratos e com variadas formas geométricas (SANTANA, 2007; SOUSA, 2015).

O sucesso da eletrodeposição de revestimentos depende de muitos parâmetros operacionais e de banho como pH, densidade de corrente, temperatura, agitação e composição do banho (ASSELI et al., 2019; FASHU et al., 2015; FENG et al., 2015, 2019; GHAZIOF; GAO, 2014; MOSAVAT; BAHROLOLOOM; SHARIAT, 2011).

A maioria dos estudos investiga o efeito de parâmetros operacionais sobre a eletrodeposição de revestimentos de Zn-Ni seguindo uma metodologia experimental tradicional, ou seja, com métodos univariados (BAHADORMANESH; GHORBANI, 2018; CONDE; ARENAS; DE DAMBORENEA, 2011b; MACIEJ et al., 2019; ROVENTI et al., 2015).

A abordagem mencionada neste caso não é tão viável, pois não identifica a interação entre parâmetros, levando a conclusões muitas vezes errôneas. Deste modo, se torna inadequado para fins de otimização (ATAIE & ZAKERI, 2019).

O design de experimentos pode ser simplificado usando técnicas de otimização de experimentos, como o planejamento fatorial. Algumas vantagens do planejamento fatorial em

relação aos métodos univariados são: redução do número de experimentos, confiabilidade estatística nos resultados obtidos, correlação entre as variáveis, o que resulta em melhorias de rendimento e desempenho do processo (OLIVEIRA et al., 2021). Além disso, o planejamento fatorial é frequentemente associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) como uma ferramenta de otimização (COSTA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2021).

Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da densidade de corrente e pH do banho sobre a eficiência catódica de revestimentos de ligas de Zn-Ni obtidas por eletrodeposição.

METODOLOGIA

O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Zn-Ni foi formulado pelos seguintes reagentes: citrato de sódio 0,2 mol. L⁻¹, sulfato de zinco 0,1 mol. L⁻¹, sulfato de níquel 0,1 mol. L⁻¹ e tartarato de sódio a 0,2 mol. L⁻¹. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄). A composição química do banho está apresentada na Tabela 1, assim como sua função. Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e as mesmas foram preparadas com água destilada. Os reagentes foram pesados em vidro de relógio em balança analítica com precisão de 0,0001 g. As massas são referentes a preparação de um banho de 500 ml.

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

Reagentes	Concentração (mol. L ⁻¹)	Fórmula Molecular	Função
Citrato de sódio	0,2	CH ₂ COONa) ₂ 2H ₂ O	Complexante
Tartarato de sódio	0,2	C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆	Complexante
Sulfato de níquel	0,1	NiSO ₄ .6H ₂ O	Fonte de níquel
Sulfato de zinco	0,1	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Fonte de zinco

Fonte: Autores (2022).

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre cortado na forma de um quadrado 2x2 cm com área superficial de 8 cm². A preparação do eletrodo de cobre foi dividida em duas etapas: tratamento químico e polimento mecânico com lixas de diferentes granulações. A preparação do eletrodo foi dividida em duas etapas: tratamento mecânico - polidos com lixas d'água com granulações de 400, 600 e 1200 - e tratamento químico, consistindo em mergulhar o eletrodo numa solução de 10% de NaOH, para a retirada de graxas e superfícies orgânicas

solúveis, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1% de H_2SO_4 para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição, lavando em seguida com água destilada.

A eletrodeposição foi conduzida sob controle galvanostático em um sistema convencional de deposição de dois eletrodos. Neste sistema, o cátodo que é substrato de cobre permanece localizado no centro do ânodo que neste caso é uma malha cilíndrica de platina, ambas imersas no banho eletrolítico. Um potenciostato Autolab PGSTAT 302N foi usado para controlar a densidade de corrente. Um Banho maria foi utilizado para controle da temperatura e um pHmetro para ajuste do pH. Em seguida, o substrato já revestido com a liga Zn-Ni foi enxaguado com água destilada e novamente seco. A temperatura do banho foi fixada em 30°C.

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Zn-Ni, foi utilizado um planejamento fatorial completo, com 2 experimentos no ponto central totalizando 6 experimentos, e em duplicata. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e pH a do banho) sobre o a eficiência catódica da liga, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima do número de experimentos.

A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável.

Tabela 2. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para a obtenção da liga de Zn-Ni

Variáveis	Nível -1	Nível 0	Nível +1
pH	5	7	9
Densidade de Corrente (mA/cm ²)	20	50	80

Fonte: Autores (2022).

Cada variável independente foi investigada para um nível mais 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 ECC. Para a análise de regressão dos dados experimentais foi utilizado um software estatístico STATISTICA® versão 10.0.

A composição química da liga depositada foi determinada por energia dispersiva de raios-X (EDX) usando o EDX-720 da marca SHIMADZU. Esta é uma técnica não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de cobre, visando conhecer a composição química do depósito.

A determinação da eficiência de corrente catódica (ECC) foi determinada pela massa dos revestimentos obtida como resultado da diferença da massa antes e depois da deposição que foram medidas em uma balança analítica com precisão de 0,0001 mg, pela carga aplicada e composição química dos depósitos que foi determinada pela análise EDX. A eficiência de corrente catódica foi calculada pela seguinte equação, de acordo com a lei de Faraday (OLIVEIRA et al., 2015).

$$ECC = \frac{w}{EW \cdot I \cdot \frac{t}{F}} = \frac{w \cdot F}{I \cdot t} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100$$

Onde:

w é a massa medida do depósito (g);

t é o tempo de deposição (min);

I é a corrente total aplicada (A);

c_i é fração peso do elemento na liga depositada;

n_i é o número de elétrons transferidos na redução de 1 mol de átomos dos elementos;

M_i é a massa atômica dos elementos (g mol⁻¹);

F é a constante de Faraday (96,485 C mol⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta parte estão apresentados e discutidos os resultados da otimização das condições de operação da liga binária Zn-Ni, em função da eficiência de deposição (ECC). Na Tabela 3 é apresentada a matriz do planejamento fatorial utilizada como ferramenta no processo de otimização dos parâmetros operacionais do processo de eletrodeposição.

Tabela 3. Matriz experimental com variáveis e respostas do planejamento fatorial 2².

Exp.	pH	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Zn (at.%)	Ni (at.%)	ECC (%)
1	-1(5)	-1(20)	95	5	52,2
2	-1(5)	+1(80)	73	27	7,4
3	+1(9)	-1(20)	89	11	12,3
4	+1(9)	+1(80)	93	7	7,1
5	0(7)	0(50)	86	14	8,2
6	0(7)	0(50)	86	14	8,6

Fonte: Autores (2022).

Para se chegar a esses parâmetros foram realizados vários testes, variou-se o pH de 5 a 9 e foi verificado que até o pH 5, macroscopicamente os revestimentos eram mais escuros e opacos quando comparados a pH 7 e 9. Também foram realizados testes para a variável densidade de corrente e dentro do intervalo 20 - 80 mA/cm² não houve dificuldades na eletrodeposição, por isso o mesmo foi escolhido.

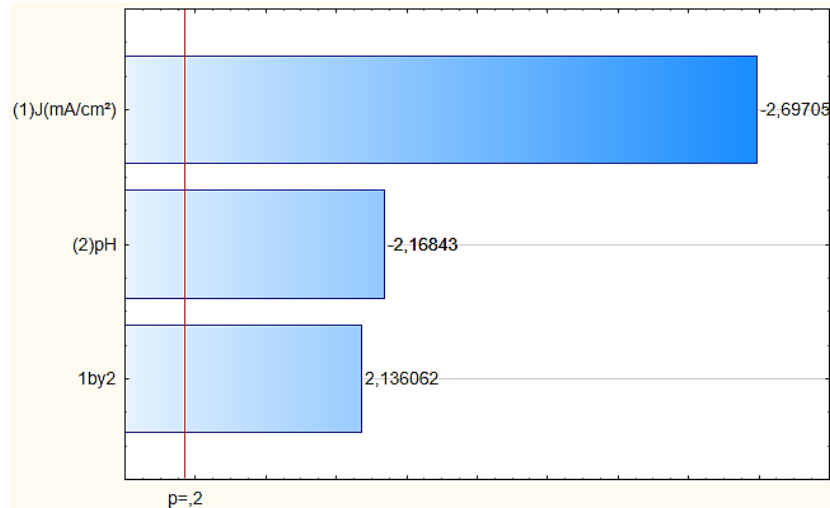
Considerando que um valor de probabilidade de 80% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo linear de 1ª ordem, onde Y é a variável dependente, neste caso a Eficiência de Corrente Catódica, enquanto b₀ é a interseção, b₁, b₂ e b₁₂ são coeficientes de regressão; X₁ e X₂ são as variáveis independentes (densidade de corrente e pH), X₁X₂ é a interação entre as variáveis. A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para estimar a significância do modelo (p < 0,2) e os parâmetros de resposta individual.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2$$

O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R²), que foi igual a 0,89212 para a eficiência de corrente catódica. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1º ordem para o estudo estatístico.

A Fig. 1 mostra o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 80% 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 = 0,2 que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico. Foi verificado que a densidade de corrente foi a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição para os melhores valores de ECC.

Figura 1. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial onde (1) é a densidade de corrente em mA/cm² e (2) o pH e 1by2 a interação dos efeitos

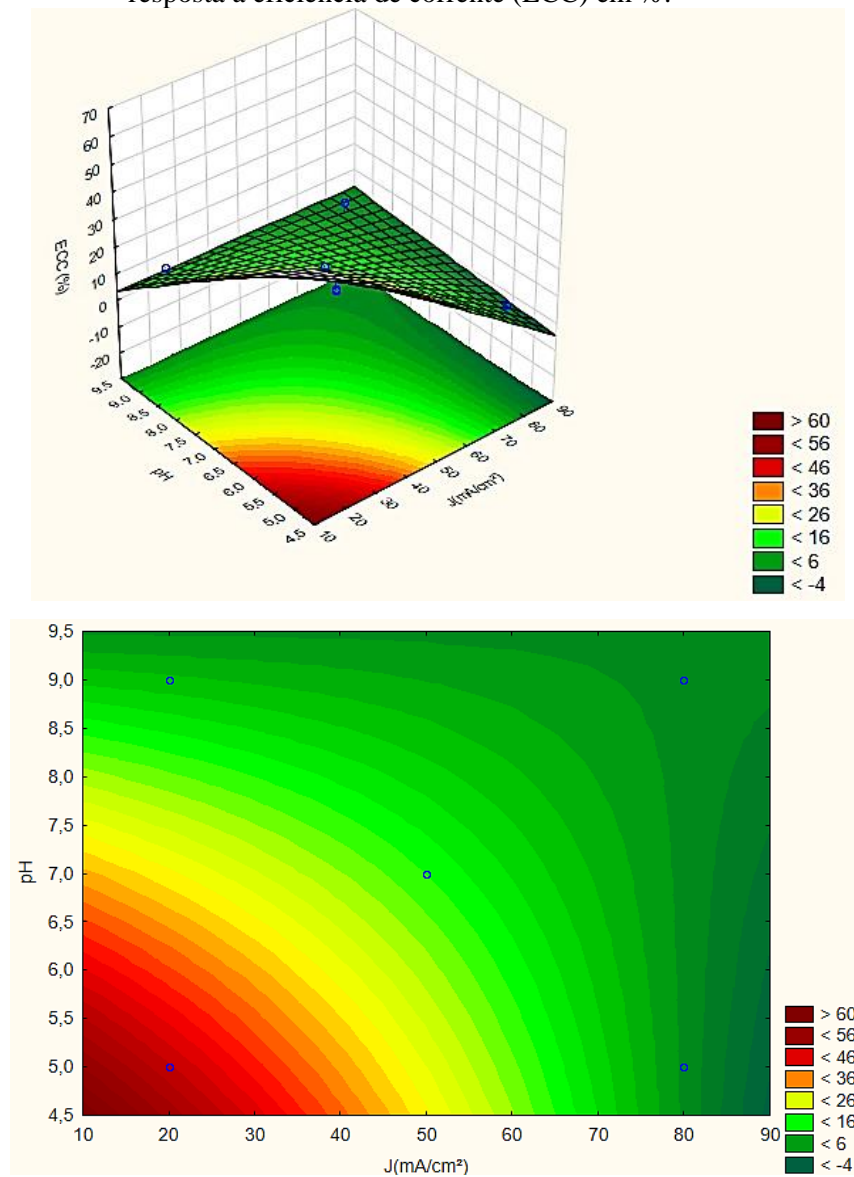


Fonte: Autores (2022).

Através do planejamento fatorial notaram-se tendências no processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni e com 80% de confiança, observando a Tabela 3 podemos afirmar que tanto a densidade de corrente como o pH influenciaram na composição química e na eficiência de corrente das ligas em questão. A Fig. 2 mostra através da superfície de resposta o comportamento da eficiência de corrente com relação à variação dos valores da densidade de corrente e pH do banho eletrolítico.

A metodologia de superfícies de respostas tem duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Figura 2. Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e do pH tendo como resposta a eficiência de corrente (ECC) em %.



Fonte: Autores (2022).

Pode-se observar na superfície de resposta da Figura 2 que a ECC variou de acordo com os valores de densidade de corrente e pH do banho eletrolítico. Os valores de ECC foram maiores para um pH menor (5,0) e densidade de corrente menor (20 mA/cm^2).

A partir da Tabela 3, também é possível verificar o efeito da densidade de corrente nos experimentos. Nos experimentos 1 e 2, por exemplo, para um mesmo valor de pH (5,0) um aumento da densidade de corrente (20 para 80 mA/cm^2) provocou uma diminuição na eficiência de 52,2% para 7,4%.

Comportamento parecido também foi observado no trabalho de Adudin et al. (2021), onde um aumento na densidade da corrente na faixa de operação estudada, diminui a eficiência da corrente de 80 a 40% ou de 60 a 10%, dependendo do conteúdo total de íons metálicos na solução. Esse caráter de correlação entre a eficiência da corrente catódica e a densidade da corrente, como é conhecido, contribui para a uniformidade da espessura do revestimento de uma base de forma complexa.

Já um aumento na eficiência de corrente catódica pode ser observado nos experimentos 3 e 4, onde para um mesmo pH, desta vez alcalino (9,0), uma diminuição da densidade de corrente (80 para 20 mA/cm²) provocou um aumento na eficiência de corrente catódica de 7,1% para 12,3%.

O efeito da densidade de corrente foi estudado na faixa de 20 a 80 mA/cm² e o do pH na faixa de 5,0 a 9,0, o que pode ser visualizado na Tabela 2, onde os melhores resultados foram obtidos em pH 5,0 e densidade de corrente de 20 mA/cm², com uma ECC de 52,2 %.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos experimentos realizados, conclui-se que é possível a obtenção de um revestimento de Zn-Ni, eletrodepositado sobre substrato de cobre, com boa aderência. A composição química da liga obtida teve variação para cada um dos componentes, apesar da composição do banho eletrolítico não ter sido variada. As concentrações dos componentes da liga sofreram influência da densidade de corrente e pH utilizadas no processo de obtenção do revestimento.

O banho contendo sulfato de zinco, sulfato de níquel, citrato e tartarato de sódio como complexantes produziu revestimentos com propriedades diferentes, com composições químicas compreendidas entre 70% e 90% de zinco e 4% e 30% de níquel.

Percebeu-se que o resultado otimizado em relação à ECC ocorreu quando os valores de pH e densidade de corrente foram mais baixos (5,0 e 20 mA/cm²), resultando em uma maior eficiência (52,2%). Todas as ligas encontradas apresentaram boa aderência e a deposição preferencial do zinco em todas elas confirmou o efeito anômalo de codeposição.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba – (FAPESQP) pelo apoio financeiro. Ao laboratório de Eletroquímica e Corrosão

(LabCorr/UFCG) e ao laboratório de Microscopia Eletrônica do departamento de engenharia mecânica da UFCG pelas análises de MEV.



REFERÊNCIAS

ADUDIN, I. A. *et al.* A study of zinc–nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte. **International Journal of Corrosion and Scale Inhibition**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 580–591, 2021.

ASSELI, Rabah *et al.* Electrochemical nucleation and growth of Zn-Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 847, 2019.

ATAIE, Sayed Alireza; ZAKERI, Alireza. RSM optimization of pulse electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposites under ultrasound irradiation. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 359, p. 206–215, 2019.

BAHADORMANESH, Behrouz; GHORBANI, Mohammad. Ni-P/Zn-Ni compositionally modulated multilayer coatings – Part 2: Corrosion and protection mechanisms. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 442, p. 313–321, 2018.

CONDE, A.; ARENAS, M. A.; DE DAMBORENEA, J. J. Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 1489–1497, 2011.

COSTA, Josiane Dantas *et al.* Effect of electrochemical bath composition on the preparation of Ni-W-Fe-P amorphous alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 2969–2985, 2018.

EVARISTO, Bianca de Oliveira. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS DE Zn-Ni-P DEPOSITADOS SOBRE O AÇO API 5L X65**. [S. l.: s. n.], 2019.

FASHU, S. *et al.* Effect of EDTA and NH₄Cl additives on electrodeposition of Zn-Ni films from choline chloride-based ionic liquid. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 2054–2064, 2015.

FENG, Zhongbao *et al.* Electrochemical studies of 2-aminopyridine on nanocrystalline Zn–Ni alloy electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 835, p. 114–122, 2019.

FENG, Zhongbao *et al.* Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 270, p. 47–56, 2015.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. [S. l.: s. n.], 1996. v. 3

GHAZIOF, Soroor; GAO, Wei. Electrodeposition of single gamma phased Zn-Ni alloy coatings from additive-free acidic bath. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 311, p. 635–642, 2014.

MACIEJ, A. *et al.* Improvement of corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings by anodizing in selected alcoholic solutions. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 158, 2019.

MOSAVAT, S. H.; BAHROLOLOOM, M. E.; SHARIAT, M. H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 257, n. 20, p. 8311–8316, 2011.

OLIVEIRA, José Anderson Machado *et al.* Effect of current density, temperature and bath pH on properties of Ni–W–Co alloys obtained by electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 853, 2021.

ROVENTI, G. *et al.* Electrodeposition of nickel-zinc alloy coatings with high nickel content. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 276, p. 1–7, 2015.

SANTANA, R.A C. **Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão**. [S. l.: s. n.], 2007.

SOUSA, Mikarla Baía. **Estudo da caracterização da liga Cu-Zn-Ni obtida pelo processo da eletrodeposição**. [S. l.: s. n.], 2015. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/bitstream/handle/riufcg/422/MIKARLA%20BA%c3%8da%20DE%20SOUSA%20-%20DISSERTA%c3%87%c3%83O%20%28PPGEQ%29%202015.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso at: 15 Mar. 2022.