

INFLUÊNCIA DO pH NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTO DAS LIGAS DE Ni-Co

Évany Silva dos Santos ¹
Evelyn Louise Santos Souza ²
Cícero Romerio Pereira da Silva ³
Arthur Filgueira de Almeida ⁴
Renato Alexandre Costa de Santana ⁵

RESUMO

Ligas de Ni-Co foram obtidas a partir de eletrodeposição. Este processo consiste na deposição de metais e tem por finalidade o melhoramento como também ajudar retardar o processo de corrosão na superfície de um determinado substrato. É importante salientar que a corrosão não é só um problema em materiais, mas sim um problema econômico para grandes indústrias. Ligas de Ni-Co têm propriedades excelentes, como alta resistência à corrosão, ductilidade, brilho, dureza e também propriedades magnéticas. Desta forma, a liga Ni-Co tem sido estudada em diferentes valores de densidade de corrente, temperatura e pH. Por esta razão, o estudo realizado tem por objetivo observar o efeito do pH na composição química da liga. A densidade de corrente foi fixada em 60mA/cm² e temperatura de 30 °C e conseqüentemente variou-se o pH do banho eletrolítico, sendo pH= 3,17; à 8,83. As amostras foram submetidas a uma caracterização de espectrometria de fluorescência de dispersão de raios-X (EDX) e posteriormente realizado cálculos de eficiência. Ao analisar os dados percebeu-se que em pH ácido (3,17) obteve maior deposição de cobalto sob a liga, diferentemente de quando o pH das soluções se encontravam em meio básico, desta forma o teor de níquel foi superior depositando preferencialmente em relação ao outro metal. Mediante o exposto, o pH tem uma grande influência sobre a composição química de uma liga binária, como também cabe ressaltar que os revestimentos apresentaram bastante aderência ao substrato como também um leve brilho.

Palavras-chave: eletrodeposição, ligas Ni-Co, pH, revestimentos.

INTRODUÇÃO

Muito tem-se discutido sobre o efeito da corrosão em diversos materiais, logo pode ser definida como deteriorização de um metal ou de uma liga, por esta razão muitos são os problemas causados pela corrosão em setores de indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, construções civis, e entre outros (SANTANA et. al., 2003).

¹ Mestranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, evanyilva889@email.com;

² Mestranda pelo Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, evelynssouza@outlook.com;

³ Mestrando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, cicerorome234@email.com;

⁴ Graduando pelo Curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, arthur.filgueira@eq.ufcg.edu.br;

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

Além disso, é importante salientar que a corrosão não é só um problema em materiais mas sim um problema econômico para grandes indústrias.

Diante desta problemática, estuda-se na intenção de amenizar este fenômeno a partir da eletrodeposição. A eletrodeposição pode ser definida como método o qual se deposita uma camada protetora fina de uma liga sobre a superfície de um substrato (SANTANA et al., 2003). Os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo, sendo assim o estudo terá finalidade a obtenção de revestimentos de Ni-Co em substrato de cobre.

As ligas metálicas de Ni-Co são ligas binária, ou seja, liga com a junção de dois metais. Essas ligas de Ni-Co podem ser usadas também como filme magnético e liga de memória de forma. É importante salientar que a liga Ni-Co depende bastante de sua composição, que pode ser afetada por diversos fatores, um dos que pode-se citar é a densidade da corrente, parâmetros como pH, temperatura e agitação que podem afetar a cinética de deposição (SANTANA et al., 2012).

Outro fator que cabe ainda salientar é que as ligas de Ni-Co tem um comportamento anômalo, em que este comportamento é quando o metal menos nobre se deposita preferencialmente ao metal mais nobre na maioria das condições de deposição (BRENNER, 1963). A codeposição anômala ocorre sob certas condições de concentrações iônicas, porém também não ocorre frequentemente, e pode ser associada à eletrodeposições que conhem Fe, Ni e Co (GARCIA, 2013).

O parâmetro a ser estudado é a variação do pH na eletrodeposição da liga Ni-Co, logo o pH de uma solução é responsável por expressar o grau de acidez ou basicidade de uma solução, deste modo pode-se medir o pH de uma solução de maneira simples e rápida utilizando um pHmetro, sendo assim a medição do pH de uma solução é bastante importante pois nele pode observar a concentração de íons hidrogênio em uma solução. Esse parâmetro pode apresentar influência na obtenção das ligas, como também pode sofrer variações (LU et al., 2013).

Logo é importante salientar que a variação do pH em uma eletrodeposição pode interferir nas propriedades funcionais da liga. Em contrapartida em alguns banhos eletrolíticos, o pH tem um considerável efeito, porém em outros isso pode passar despercebido sobre a composição dos depósitos (RAULINO, 2016; BRENNER, 1963; KOCKAR et al., 2013).

O pH na obtenção de uma boa eletrodeposição depende de limites operacionais, como por exemplo, tempo de tratamento, agitação e temperatura da solução podem interferir em um resultado.

Desta forma o estudo tem por objetivo analisar a influência do pH das ligas de Ni-Co obtidas por eletrodeposição como também a eficiência catódica dos revestimentos a medida que o pH da solução eletrolítica é variado, como também observar a composição química das ligas obtidas. Além disso, utilizar um banho que tem a presença de um agente complexante como o citrato de sódio, como também adição de estabilizadores, como ácido bórico e sulfato de amônio no banho.

METODOLOGIA

Eletrodeposição

A eletrodeposição das ligas de Ni-Co foi obtida a partir de uma sequência de processos, inicialmente foi cortado placas de cobre puro metálico, a qual foi cortada de maneira manual, tendo área de sessão total de 8cm². Desta forma, a placa foi submetida a um tratamento mecânico de lixamento, logo foi utilizado lixas com granulações diferentes de 400,600 e 1200.

Após ser submetida ao lixamento, a placa foi levada a uma estufa a qual ficou por 15min e posteriormente transferindo-a mesma para um dessecador. Para o tratamento químico da amostra, utilizou-se NaOH a 10%, e o ataque químico realizado posteriormente foi realizado com H₂SO₄ a 1%.

O banho escolhido para a eletrodeposição, preparou-se um banho eletrolíticos a partir dos reagentes: citrato de sódio (agindo como um complexante), sulfato de amônio, ácido bórico(estabilizador), sulfato de níquel, sendo a fonte de níquel e sulfato de cobalto, como a fonte de cobalto. Para os ajustes de pH da solução utilizou-se H₂SO₄ a 50% e NH₄OH concentrado. Desta forma o pH da solução foi adotado como um parâmetro para o estudo, logo o pH foi variado.

Tabela 1: Composição do banho eletrolítico

Reagentes	Concentração
Ácido bórico	0,2
Citrato de Sódio	0,3
Sulfato de Amônio	0,3
Sulfato de Cobalto	0,1
Sulfato de Níquel	0,2

Fonte: Autoria própria,2022.

Com o banho eletrolítico feito, foi-se ajustado a solução para uma temperatura de 30°C, mantendo-se constante em todos experimentos realizados. Desta forma foram realizados 3 experimentos com densidade de corrente fixada em 60 mA/cm² e pH variando como segue na tabela abaixo:

Tabela 2: Parâmetros para eletrodeposição

Experimentos	pH	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Temperatura
Experimento 1	4,0	60	30 °C
Experimento 2	6,0	60	30 °C
Experimento 3	8,83	60	30 °C

Fonte: Autoria própria, 2022.

O processo de eletrodeposição foi feito a partir de potenciostato/galvanostato PGSTAT302N, sendo assim as eletrodeposições foram realizadas usando os parâmetros descritos na Tabela 2, como também se realizou os experimentos em duplicatas.

EDX

Espectrofotômetro de energia dispersiva de raio-X (EDX) da empresa Shimadzu modelo 720 foi utilizado para os ensaios de composição química.

Eficiência Catódica

Para realizar uma eletrodeposição é de extrema relevância a utilização de uma corrente na deposição do material de interesse, seja de estudo ou em uma escala industrial, e para tal a eficiência de corrente (EC) pode ser definida como a porcentagem da corrente utilizada na deposição de um metal de maneira toda, logo para calcular esta eficiência usa-se as seguintes equações:

$$EC = \frac{w}{\frac{EWxIxt}{F}} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100$$

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100$$

EDX e Eficiência Catódica

A tabela 3 apresenta dos resultados de composição química. Os resultados foram obtidos em duplicata.

Tabela 3: Composição química dos experimentos realizados

Experimento	pH	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Teor de Ni (%wt)	Teor de Co (%wt)
1	3,17	60	26,717	73,283
2	6,0	60	56,157	43,607
3	8,83	60	96,262	3,739

Fonte: Autoria própria, 2022.

A partir dos resultados obtidos utilizando o espectrômetro de energia dispersiva de raios - x (EDX), para composição química dos revestimentos. Pode-se perceber que em pH ácido (3,17) o revestimento da liga tem comportamento de Co-Ni, comportamento este definido como anômalo (GARCIA, 2013), em que o metal menos nobre deposita-se preferencialmente em relação ao outro metal, desta maneira a deposição de Co é bem maior e assim tendo um comportamento de Co-Ni.

Por outro lado, em pH 6,0 percebe-se que o comportamento da liga já é diferente, sendo assim caracterizando-se como uma liga de Ni-Co, logo é possível destacar que quando o pH do banho eletrolítico utilizado e nas condições definidas está se aproximando para uma zona básica o comportamento será de uma liga de Ni-Co visto que em pH 8,83 também ocorre maior deposição de níquel em relação ao cobalto. Desta feita, em condições básicas há um maior depósito de níquel na liga, então para as condições estudadas onde o pH variava-se e a densidade de corrente e temperatura se mantinham fixos, percebe-se que o maior depósito de níquel na liga é quando a solução eletrolítica está na faixa básica.

Quando analisado o cálculo de eficiência da corrente utilizada na eletrodeposição, percebeu-se que o experimento de número 3 a qual utilizou-se pH 8,83 obteve a maior eficiência quanto a corrente utilizada, em pH ácido observa-se que a corrente tem menor eficiência.

Tabela 4: Eficiência da corrente

Experimento	pH	Eficiência da corrente (%)
1	3,17	46,985

2	6,0	64,985
3	8,83	69,035

Fonte: Autoria própria, 2022.

Mediante os valores da correntes expostos, percebe-se que em em pH 3,17 a eficiência não é tão alta, mas a medida que este pH é variado nota-se também o aumento da eficiência da corrente. Comparado a outros estudos, TIAN 2011 observou a variação do pH nas faixas de 2,0, 3,1, 4,3 e 5,4, a partir dos experimentos realizados identificou-se que em pH 3,1 a eficiência da corrente foi de 62,3% e em pH 5,4 a eficiência foi de 81,2% então é possível perceber que a medida que o pH da solução eletrolítica aumenta, a eficiência da corrente também aumenta, isto porque em valores de pH mais altos tem-se uma menor concentração de H^+ e sendo assim a corrente é menos consumida quanto a evolução do hidrogênio e sendo assim tendendo a ter uma eficiência de corrente maior(TIAN, 2011). Em contrapartida quando o pH da solução esta em valores mais baixos a concentração de H^+ tende ser maior e consequentemente favorece a evolução do hidrogênio e sendo assim o consumo da corrente será maior(TIAN,2011).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das eletrodeposições realizadas percebeu-se que o banho utilizado como também as variações de pH que foram usadas, apresentou resultados bastante significativos. O teor de níquel nos experimentos cresceu a medida que o pH da solução era variado, saindo da zona ácida para uma zona básica, sendo assim o maior teor de níquel apresentado foi quando se estava em pH básico. O teor de cobalto foi maior quando o pH estava em uma zona ácida. Logo, a influência do pH na composição de uma liga é de extrema importância, pois percebe-se que ao variar o pH interfere na composição e na eficiência da corrente do determinado revestimento. Com a variação de pH nos banhos eletrolíticos pode-se ressaltar que o comportamento anômalo que é característicos nas ligas de Ni-Co, onde o Co deposita-se preferencialmente em relação ao níquel, nas condições em que foram usadas. Desta feita, observa-se que com as condições utilizadas para a deposição o comportamento anômalo da liga pode ser observado quando utilizado um pH mais ácido..



REFERÊNCIAS

BRENNER, A.; Electrodeposition of alloys: principles and practice. New York: Academic Press, 1963. 2v.

GARCIA, Julyana Ribeiro. Eletrodeposição de ligas Zn-Co por corrente contínua e pulsada simples, a partir de banhos ambientalmente não agressivos. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

GRACIANO, Vinícius Primo. Estudo do mecanismo da codeposição anômala na presença de aditivos. 2017. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. doi:10.11606/T.46.2017.tde-16082017-132206. Acesso em: 2022-06-16.

LU, W.; OU, C.; HUANG, P.; YAN, P.; YAN, B. Effect of pH on the Structural Properties of Electrodeposited Nanocrystalline FeCo Films. International journal of electrochemical science, v. 8, p. 8218 - 8226, 2013.

SANTANA, A. I. D. C.; DÍAZ, S. L.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. Caracterização eletroquímica e morfológica de ligas Ni-Fe obtidas em soluções de sulfato. Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, v. 9, p. 42 - 47, 2012.



SILVA, Silmar Barbosa. Efeito dos parâmetros eletroquímicos na deposição normal e anômala de ligas Ni-Zn. 1997. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997. Acesso em: 16 jun. 2022.

SU. F., LIU. C., HUANG. P., Effect of complexing agents and pH on microstructure and tribological properties of Co-W coatings produced by double pulse electrodeposition, *Applied Surface Science*, n. 258, p. 6550-6557, 2012.

RAULINO, J. L. C. Avaliação do efeito das variáveis densidade de corrente e PH do banho eletrolítico na liga Ni-Co-Fe obtida por eletrodeposição. 2016. 73f. (Dissertação de Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia), Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal Campina Grande - Cuité - Paraíba - Brasil, 2016

YANG, Y.; DENG, B.; WEN, Z. Preparation of Ni-Co alloy foils by electrodeposition. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v.1, p. 27-32, 2011.

ZHANG, Y. Investigation Into Current Efficiency for Pulse Electrochemical Machining of Nickel Alloy. p.1-94, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 2010.