

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Ni-W OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO

Cicero Romerio Pereira da Silva ¹
Evelyn Louise Santos Souza ²
Évany Silva dos Santos ³
Moisés Inocência Rosas Neto ⁴
Renato Alexandre Costa de Santana ⁵

RESUMO

A grande demanda de produção nas indústrias petrolíferas, petroquímicas, automobilísticas, entre outras tem contribuído para uma elevação no desgaste de equipamentos, especialmente constituídos por metais e, conseqüentemente, elevação nos gastos com manutenções. Com base nisso, muitas pesquisas têm sido realizadas com objetivo de desenvolver revestimentos de ligas metálicas, por meio de técnicas de eletrodeposição, a fim de amenizar estes problemas. Os revestimentos a partir de Ni-W têm ganhado destaque devido as suas propriedades físicas e químicas excelentes, tais como alta resistência ao desgaste, à corrosão e temperaturas elevadas. As características dessas ligas se dão principalmente devido a presença de tungstênio (W). No entanto, é fato que o teor de W pode ser influenciado pelo pH, densidade de corrente e temperatura, afetando diretamente as propriedades de tais revestimentos. Este trabalho avaliou a influência do pH da solução eletrolítica para eletrodeposição da liga Ni-W e como essa variação influenciou a composição química das ligas obtidas. Para isso, foram realizados três experimentos, mantendo-se a temperatura (60 °C) e a densidade de corrente (55 mA.cm⁻²) constantes, variando somente o pH: 4,17, 7,0 e 9,83. Com base nos dados obtidos verificou-se que para pH 4,17 o teor de W foi de 28,69 atom%, sendo este o maior valor atingido; para pH 7,0 o teor de W foi de 14,89 atom%, e para pH 9,83 o teor foi de 16,96 atom%. Portanto, percebe-se que, nas condições trabalhadas, uma determinada diminuição no pH contribui para o aumento do teor de W na liga.

Palavras-chave: Ligas metálicas, resistência à corrosão, revestimentos de Ni-W.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, em virtude do avanço tecnológico, tem surgido uma grande demanda de produção nas indústrias, e, com isso, o desgaste de equipamentos também tem se

¹ Mestrando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, cicerorome234@gmail.com;

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

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

⁴ Mestrando do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, moisesrneto4@gmail.com;

⁵ Doutor pelo Curso de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, renatoacs@ufcg.edu.br.

elevado. Consequentemente, maiores despesas tornam-se necessárias para a manutenção dos tais. As indústrias petrolíferas, petroquímicas e automobilísticas, por exemplo, enfrentam problemas relacionados a corrosão e ao desgaste de metais. Devido a isso, tem sido realizadas muitas pesquisas a fim de desenvolver recobrimentos de ligas metálicas resistentes à corrosão e ao desgaste (SANTANA *et al.*, 2003; RAULINO, 2016).

As ligas de Níquel-Tungstênio (Ni-W) têm se mostrado bastante eficiente para os fins citados anteriormente. Os revestimentos a partir de Ni-W apresentam características notáveis de resistência à corrosão, ao desgaste e a altas temperaturas. As propriedades apresentadas na liga em questão devem-se principalmente ao W, pois este possui propriedades físico-químicas excelentes. Entre suas várias propriedades estão: resistência à corrosão, excelentes propriedades magnéticas, alta resistência a temperaturas elevadas (isso se deve ao seu alto ponto de fusão) e dureza elevada (SANTANA; CAMPOS; PRASAD, 2007).

Uma técnica que tem ganhado bastante destaque na obtenção de revestimentos é a de eletrodeposição, sendo considerada uma técnica mais vantajosa em relação às demais; isso ocorre em função do seu baixo custo financeiro, condições de trabalho e as diversas possibilidades que oferece (OLIVEIRA *et al.*, 2021; GAO *et al.*, 2022). A eletrodeposição consiste numa técnica de recobrimento de superfícies metálicas. Os recobrimentos produzidos a partir dessa técnica podem ser utilizados para diversas finalidades, como por exemplo, simplesmente questão de estética e inibir a corrosão em metais – sendo esta última uma das aplicações mais importantes dos revestimentos de ligas metálicas (MA *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A eletrodeposição do W em seu estado puro não apresenta resultados satisfatórios, uma vez que a redução completa dos íons W não é possível em sua solução aquosa. Todavia, as ligas contendo W podem ser obtidas a partir da “co-deposição induzida” – termo este que é utilizado para descrever situações em que a eletrodeposição de um metal ocorre na presença de outro metal. A eletrodeposição de ligas de W é viável na presença de um metal do grupo do ferro (Fe, Ni, Co), pois, dessa forma, os íons tungstênio são reduzidos. Portanto, a eletrodeposição de ligas Ni-W é denominada “co-deposição induzida” (ALLAHYARZADEH *et al.*, 2016; AMANCIO; SILVA; ALMEIDA NETO, 2016).

O banho eletrolítico para a co-deposição induzida Ni-W, de forma geral, é composto por um sal como fonte de tungstênio (geralmente o tungstato de sódio), um sal como fonte de níquel e um agente complexante, em alguns casos, aditivos são adicionados ao banho com o propósito de obter melhorias nas propriedades do revestimento (SOUTO *et al.*, 2020). Além das espécies que compõe o banho e suas concentrações, outros fatores que influenciam nas

propriedades físico-químicas dos revestimentos são os parâmetros controláveis: pH, densidade de corrente, temperatura e agitação (BALDESSIN; ALMEIDA NETO, 2016).

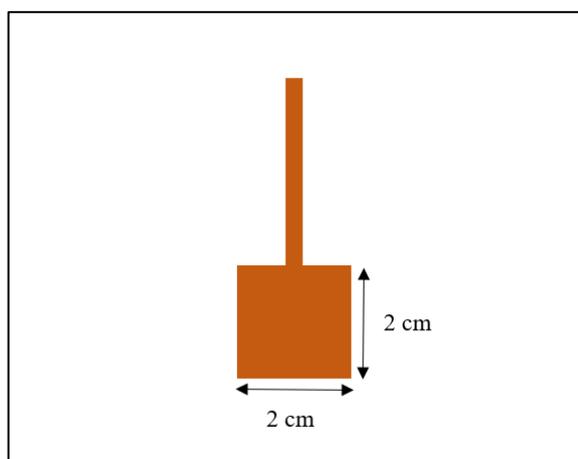
O pH é um dos parâmetros que mais influenciam nas propriedades dos revestimentos (OLIVEIRA *et al.*, 2019). Por exemplo, o pH pode influenciar positiva ou negativamente na formação dos complexos na solução eletrolítica; ou seja, dependendo do pH os compostos de coordenação formados possuirão uma estrutura mais estável (difícil de ser quebrada) ou instável (quebra-se facilmente), afetando diretamente a eficiência da corrente, bem como as propriedades físico-químicas do revestimento (ALMEIDA *et al.*, 2021).

Portanto, neste trabalho é realizado uma avaliação da influência do pH da solução eletrolítica na composição química da liga Ni-W obtida por eletrodeposição.

METODOLOGIA

Para o processo de eletrodeposição foram utilizados, como eletrodos de trabalho, substratos de cobre com área útil de 8cm^2 (figura 1) previamente tratados mecânica e quimicamente. Para o tratamento mecânico foi realizado o polimento dos substratos utilizando lixas de carbeto de silício (SiC) com granulação de 400, 600 e 1200 respectivamente. Para o tratamento químico, primeiramente foi mergulhado a área útil do substrato em solução de hidróxido de sódio, NaOH (10% m/v) por cerca de 10 segundos, a fim de eliminar quaisquer gorduras presentes na superfície do substrato. Posteriormente, após ser enxaguada com água destilada, a placa foi mergulhada em solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 (1% v/v) para eliminação de possíveis óxidos presentes e ativação da superfície.

Figura 1 – Esquema ilustrativo demonstrando a área útil do substrato de cobre



Fonte: Autoria própria (2022).

O banho eletrolítico foi preparado utilizando os seguintes reagentes: citrato de sódio, como agente complexante; tungstato de sódio, como fonte de tungstênio; sulfato de níquel, como fonte de níquel; sacarina sódica e dodecil sulfato de sódio, como aditivos. O ajuste do pH da solução foi realizado com ácido sulfúrico (50% v/v). Cabe, ainda, salientar que, todos os reagentes envolvidos no processo possuem grau de pureza analítico e a água é destilada. Na tabela 1 é possível observar as concentrações dos reagentes utilizados.

Tabela 1 – Reagentes utilizados e suas respectivas concentrações

Reagentes	Concentração (mol.L ⁻¹)
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,1500
Na ₂ WO ₄	0,1000
NiSO ₄	0,0400
C ₇ H ₄ NNaO ₃ S	0,0100
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	1,3871E ⁻⁴

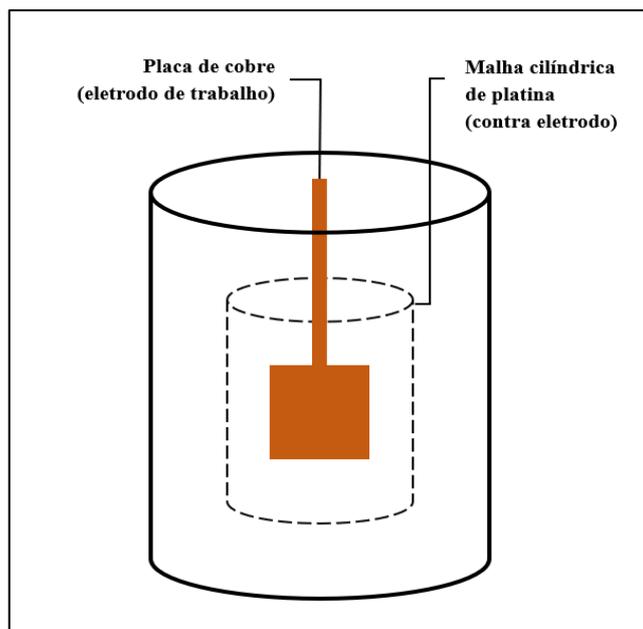
Fonte: Dados da pesquisa (2022).

Com relação às condições operacionais de eletrodeposição utilizadas neste trabalho, a temperatura (T) foi mantida constante à 60 °C; a densidade de corrente (DC) também foi mantida constante à 55 mA.cm⁻²; os valores de pH da solução eletrolítica foram: 4,17 (experimento1), 7,0 (experimento 2) e 9,83 (experimento 3); a agitação catódica foi de 0 rpm (sem agitação). Vale ainda ressaltar que os experimentos foram realizados em duplicata.

A configuração de eletrodeposição dos experimentos foi realizada utilizando o software NOVA, versão 2.1. Para a eletrodeposição foi utilizado um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PG STATE 302N. Quanto às análises da composição química da liga, foram realizadas por Energia Dispersiva de Raios X, com auxílio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva da marca SHIMADZU, modelo EDX-720.

A célula eletrolítica utilizada para deposição foi composta por dois eletrodos: placas de cobre, como eletrodo de trabalho e uma malha cilíndrica de platina como contra eletrodo. O volume de solução eletrolítica utilizada em cada experimento foi de 100 mL. A figura 2, a seguir, apresenta um esquema representativo da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição da liga Ni-W.

Figura 2 – Esquema ilustrativo da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição



Fonte: Autoria própria (2022).

RESULTADOS E DISCUSÃO

As análises da composição química, realizadas por energia dispersiva de raios X (EDX) comprovaram que a formação da liga Ni-W foi alcançada com êxito. A tabela 2 apresenta o percentual em base atômica de níquel e de tungstênio que compõe as ligas de acordo com os valores de pH da solução eletrolítica. Os dados da composição química são apresentados com 95% de confiança.

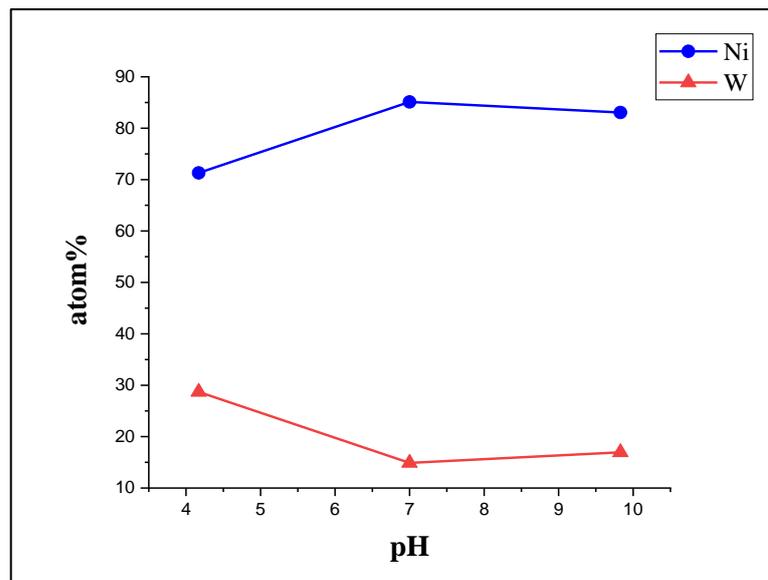
Tabela 2 – Composição química da liga Ni-W em função do pH da solução

Composição Química (atom%)	Valores de pH		
	4,17	7,0	9,83
Ni	71,31 ± 0,85	85,10 ± 3,12	83,04 ± 9,09
W	28,69 ± 0,85	14,89 ± 3,12	16,96 ± 9,09

Fonte: Dados da pesquisa (2022).

Na tabela 2 pode-se perceber que o experimento 1, que tem pH 4,17 (ácido) apresentou maior teor de tungstênio na liga, em relação ao experimento 2 (pH 7,0) e o experimento 3 (pH 9,83). Adicionalmente, é perceptível que a variação no teor de W ocorre com a variação no pH. Em faixas de pH ácido o teor de W tende a aumentar. A figura 3 apresenta o comportamento do teor de Ni e W em função do pH do banho eletrolítico utilizado em cada experimento.

Figura 3 – Comportamento do teor de Ni e W em função do pH da solução



Fonte: Dados da pesquisa (2022).

As ligas Ni-W são sensíveis ao pH da solução eletrolítica; variações no pH afetam diretamente a composição química da liga. O aumento no teor de W em pH ácido está relacionado à concentração de íons hidrogênio presentes na solução eletrolítica – uma vez que, o processo de redução do íon tungstato (WO_4^{2-}) a tungstênio metálico ocorre na presença de íons hidrogênio. Adicionalmente, em faixas de pH mais alcalinas o teor de W tende a diminuir devido a diminuição na concentração de íons hidrogênio (TSYNTSARU *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2014).

Resultados semelhantes a este foram obtidos no trabalho de Oliveira *et al.* (2019), no qual, os valores de pH utilizados foram 3, 5 e 7. A composição química da liga Ni-W apresentou maior teor de W (51,427 atom%) em pH 3 e, à medida que o pH da solução eletrolítica aumentou o teor de W decaiu até o valor mínimo obtido de 14,577 atom% em pH 7.

No entanto, é oportuno salientar que o efeito da variação do pH da solução eletrolítica pode apresentar resultados diferentes para experimentos realizados em outras condições. De acordo com Allahyarzadeh *et al.* (2016), a influência do pH na composição química da liga Ni-W é dependente da composição da solução eletrolítica e das condições utilizadas na deposição. Dessa forma, espera-se que experimentos distintos apresentem resultados distintos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os resultados obtidos nesta pesquisa, verifica-se a eficiência do método de eletrodeposição para obtenção de revestimentos a partir de Ni-W, uma vez que os

revestimentos foram obtidos com êxito. Além disso, é evidente que para as condições utilizadas neste trabalho, uma faixa de pH acida contribui para o aumento do teor de W na liga, devido a maior concentração de íons H^+ . Adicionalmente, em faixas de pH mais altas (básicas) o teor de W no depósito tende a diminuir em decorrência da diminuição da concentração de íons H^+ .

AGRADECIMENTOS



REFERÊNCIAS

ALLAHYARZADEH, M.H. *et al.* Ni-W electrodeposited coatings: characterization, properties and applications. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 307, p. 978-1010, dez. 2016.

ALMEIDA, Arthur Filgueira de *et al.* Establishing relationships between bath composition and the properties of amorphous Ni–Mo alloys obtained by electrodeposition. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 888, p. 161595, dez. 2021.

AMANCIO, Rodolfo J.; SILVA, Sara Cristina; ALMEIDA NETO, Ambrósio F. de. Codeposição induzida usando cobalto como metal indutor para formação de ligas de tungstênio. In: INTERCORR, 36., 2016, Búzios/Rj. **Anais [...]**. Búzios/Rj: Abraco, 2016. p. 1-6.

BALDESSIN, Caio F.; ALMEIDA NETO, Ambrósio F. de. Estudos eletroquímicos sobre a deposição da liga ternária de Ni-Co-W. In: INTERCORR, 36., 2016, Búzios/Rj. **Anais do INTERCORR**. Búzios/Rj: Abraco, 2016.

GAO, Zhaoqing *et al.* Electrodeposited Ni-W coatings as the effective reaction barrier at Ga-21.5In-10Sn/Cu interfaces. **Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 30, p. 101838, jun. 2022.

MA, L. *et al.* Fabrication and characterization of electrodeposited nanocrystalline Ni-Fe alloys for NiFe₂O₄ spinel coatings. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 1, p. 146–153, 1 jan. 2015.

OLIVEIRA, J.A.M.; RAULINO, A.M.D.; RAULINO, J.L.C.; CAMPOS, A.R.N.; PRASAD, S.; SANTANA, R.A.C. Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. **Revista Matéria**, v. 22, n.1, set. 2017.

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, p. 157104, fev. 2021.

OLIVEIRA, José Anderson Machado. **Estudo dos parâmetros operacionais e de composição para o enriquecimento de tungstênio na liga Ni-W**. 2014. 47 fl. (Trabalho de Conclusão de Curso – Monografia), Curso de Licenciatura em química, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité – Paraíba – Brasil, 2014.

OLIVEIRA, José Anderson Machado *et al.* ESTUDO DO EFEITO DO PH DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA LIGA NI-W OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO. **Educação, Ciência e Saúde**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 16, 5 set. 2019.

RAULINO, José Leonardo Costa. **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.

SANTANA, R. A. C. de; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. de. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Eclética Química**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 69-76, 2003.

SANTANA, Renato Alexandre Costa de; CAMPOS, Ana Regina Nascimento; PRASAD, Shiva. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, [S.I.], v. 30, n. 2, p. 360-365, 2007.

SOUTO, Joyce Ingrid Venceslau de *et al.* EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE NI-W UTILIZANDO CITRATO DE SÓDIO. In: CONAPESC, 5., 2020, Campina Grande/Pb. **Anais do Conapesc**. Campina Grande/Pb: Editora Realize, 2020.

TSYNTSARU, N. *et al.* Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 48 n. 6, 2012.