

INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Ni

C. Z. CASTELLI¹, C. A. SIVIERO FILHO¹, A. F. de ALMEIDA NETO¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: camilazcastelli@gmail.com

RESUMO – Neste trabalho foi realizado um estudo no qual se verificou a influência da variação de parâmetros para o processo de eletrodeposição da liga metálica Zn-Ni, avaliando a eficiência de deposição em substrato de cobre. Os parâmetros estudados foram agitação mecânica e densidade de corrente elétrica, em 7 experimentos realizados conforme um planejamento fatorial 2² com 3 pontos centrais, sendo as concentrações de componentes do banho eletrolítico fixas, pH 6,0 e temperatura ambiente. De acordo com o estudo estatístico realizado, a variável que apresentou maior influência estatisticamente significativa na eficiência de deposição foi a densidade de corrente elétrica. O modelo construído para o processo apresentou coeficiente de regressão (R²) de 0,9486. O depósito obtido apresentou brilho e aderência nas bordas do substrato, com eficiência de deposição de 93,04%, e os parâmetros utilizados para sua obtenção foram agitação mecânica 15 rpm e densidade de corrente elétrica 50 mA/cm².

1. INTRODUÇÃO

De acordo com os autores Hegde *et al.* (2010), Short *et al.* (1996), Ramanauskas (1999), Fratesi e Roventi (1996), Anicai *et al.* (1992), as ligas metálicas formadas por eletrodeposição de zinco-níquel têm sido bastante estudadas e despertam o interesse desde os anos 90, pois apresentam significativa melhoria das propriedades mecânicas como dureza e ductibilidade, além de serem mais estáveis termicamente e até 6 vezes mais resistentes à corrosão quando comparadas com depósitos de zinco puro. Os revestimentos com esta liga são expressivos na indústria automotiva, e também são empregados em indústrias eletrônicas. (Riedel, 1988; Crotty, 1996 e Brooman, 1993) As ligas Zn-Ni tem sua importância ainda na substituição de ligas tóxicas de cádmio, segundo Alfantazi (1996), Wright (1994), Lin e Selman (1993) e Miyoshi (1991).

A eletrodeposição de uma liga metálica, que acontece a partir de complexos eletrolíticos, geralmente, é afetada pelo tipo de banho eletrolítico e também pelos parâmetros operacionais (Beltowska-Lehman e Indyka, 2012). Dentre os componentes aditivos do banho eletrolítico, o citrato é usado como complexante, e tem a função de estabilizar as condições de eletrodeposição e conduzir uma deposição homogênea e de boa qualidade (Gomez *et al.*, 2001 e Beltowska-Lehman *et al.*, 1998). Os parâmetros operacionais podem ser agitação mecânica, densidade de corrente elétrica, temperatura, aplicação de campo magnético, dentre outros. O presente trabalho apresenta um estudo cuidadoso da formação da liga Zn-Ni, mediante variação de agitação mecânica e densidade de corrente elétrica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente trabalho, o substrato utilizado (cátodo) foi uma placa de cobre previamente tratada, uma malha cilíndrica de platina foi utilizada como contraeletrodo e o banho eletrolítico com componentes e concentrações específicas, contendo complexos de Zn e Ni como ânodos.

O tratamento do substrato de cobre foi realizado utilizando lixas de granulação 220 e 320, respectivamente. Após o polimento, o substrato foi tratado quimicamente em ácido sulfúrico 1% e em seguida em hidróxido de sódio 10%. A superfície do substrato foi lavada com água deionizada, e em seguida, aplicou-se esmalte incolor na haste para evitar que a deposição acontecesse externamente à área quadrada de 4 cm² em cada lado.

Na preparação do banho eletrolítico, foram usados reagentes com elevado grau de pureza analítica, e água destilada e deionizada. O banho eletrolítico foi constituído dos seguintes reagentes: ZnSO₄ 0,1 mol/L, fonte de Zn; NiSO₄ 0,1 mol/L, fonte de Ni; (NH₄)₂C₆H₆O₇ 0,2 mol/L, agente complexante do Zn e Ni; Na₂B₄O₇ 3,75·10⁻² mol/L, utilizado no banho como agente amorfizante; (NH₄)₂SO₄ 0,13 mol/L, usado para dar maior estabilidade à solução; 1-dodecilsulfato-Na 1,04·10⁻⁴ mol/L age como surfactante, acelerando o desprendimento de H₂ liberado durante a deposição para evitar a formação de bolhas na liga aderida. O pH do banho foi ajustado adicionando-se ácido nítrico ou hidróxido de amônio.

A razão entre a carga elétrica utilizada (Q_u) e a carga total (Q) presente no sistema forneceu a eficiência de deposição do processo, dada pela Equação 1:

$$y = \frac{Q_u}{Q} \cdot 100 \quad (1)$$

sendo, y a eficiência de deposição dada em termos percentuais (%).

2.1. Planejamento experimental e especificação metálica

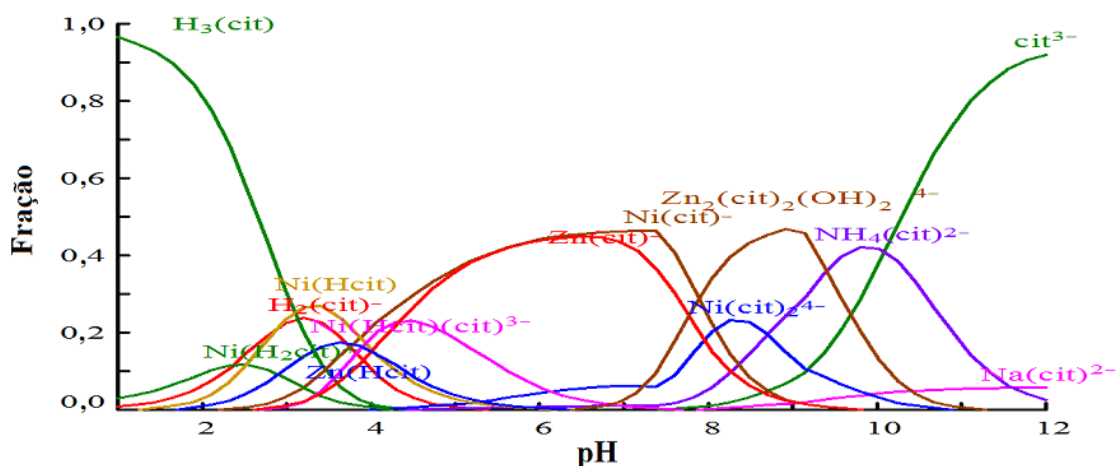
Tendo em vista a avaliação quantitativa da influência das variáveis de entrada sobre a eficiência de deposição do sistema, assim como suas interações, realizou-se um planejamento fatorial (Barros Neto *et al.*, 1996) 2², com 3 experimentos no ponto central, totalizando 7 experimentos, que foram realizados em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos. A análise estatística dos dados experimentais foi realizada com pelo software STATISTICA 7. Foram avaliados dois níveis diferentes (-1 e +1) de agitação mecânica e densidade de corrente elétrica (I). Os resultados dos experimentos do ponto central foram incluídos na análise estatística. Os valores das variáveis de entrada estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Agitação mecânica e densidade de corrente elétrica (I) utilizadas.

Variáveis \ Níveis	Níveis		
	-1	0	+1
I (mA/cm ²)	10	30	50
Agitação (rpm)	15	30	45

Para determinação do pH do banho, foi realizado um estudo de especiação química dos componentes do banho. Na Figura 1 são mostrados os complexos que podem ser formados a diferentes valores de pH.

Figura 1 – Complexos formados com íons de citrato em diferentes valores de pH



Observa-se da Figura 1 que em torno de pH 6, são formados em grande quantidade complexos iônicos de citrato de ambos metais que se deseja depositar. Dessa forma, determinou-se pH 6, como o pH de trabalho dos experimentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

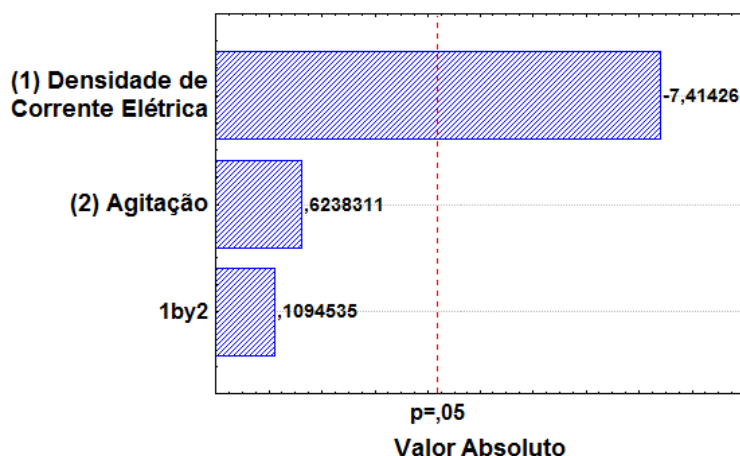
A matriz de planejamento apresentada na Tabela 2 lista os ensaios de eletrodeposição na ordem padrão, e mostra as eficiências de deposição obtidas em cada um deles. O gráfico de Pareto apresentado na Figura 2 com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos, levando-se em consideração a eficiência de deposição foi obtidos a partir dos dados da Tabela 2. As barras representam a magnitude de cada efeito e a linha tracejada que corresponde ao valor de $p = 0,05$ indica significância estatística para efeitos que a ultrapassem. Com essa confiança pode-se afirmar que a densidade de corrente foi a variável que obteve maior influência estatisticamente significativa sobre a eficiência de deposição.

Tabela 2 – Planejamento fatorial 2^2 em função da eficiência de deposição

Exp.	I (mA/cm ²)	Agitação (rpm)	Eficiência (%)
1	-1	-1	88,27
2	+1	-1	18,50
3	-1	+1	93,04
4	+1	+1	25,30
5 (C)	0	0	49,53
6 (C)	0	0	47,80
7 (C)	0	0	39,28

Ainda de acordo com o gráfico de Pareto (Figura 2) observa-se que a densidade de corrente influencia a eletrodeposição quando se apresenta em valores menores, devido ao valor negativo atribuído à barra correspondente a este efeito.

Figura 2 – Diagrama de Pareto dos efeitos da eficiência de eletrodeposição



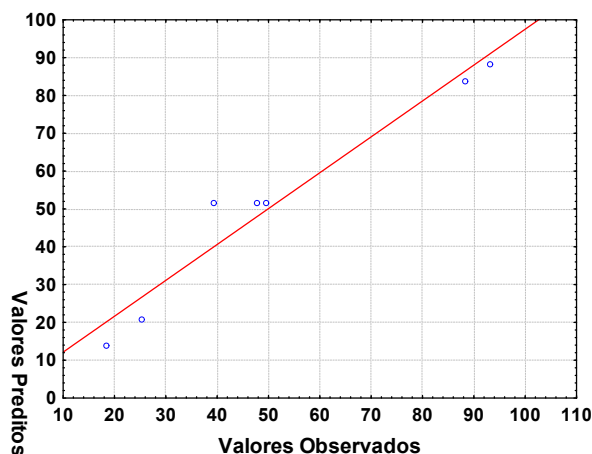
O modelo fornecido pelo aplicativo STATISTICA 7 ajusta-se aos dados experimentais de eficiência de deposição do processo de eletrodeposição da liga de Zn-Ni, conforme a Equação 2. O ajuste do modelo aos dados foi satisfatório, pois, o coeficiente de regressão (R^2) apresentou valor de 0,9486.

$$y = 120,43 - 1,72 \cdot I \quad (2)$$

sendo, y é a eficiência de deposição (%), I é a densidade de corrente elétrica (mA/cm^2) e esta equação é válida para o intervalo de estudo: $10 \text{ mA}/\text{cm}^2 < I < 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

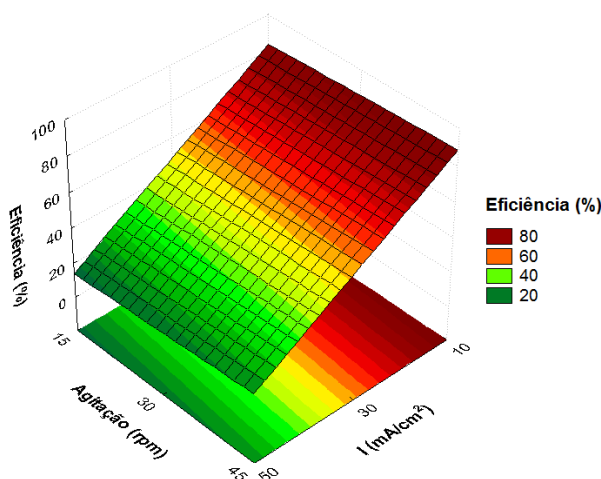
A Figura 3 apresenta a média dos pontos experimentais e modelo ajustado (linha reta) para eficiência de deposição. Observa-se que a linearidade dos experimentos é pouco desviada pelos experimentos do nível (0).

Figura 3 – Valores preditos de eficiência *versus* valores observados



É possível observar o efeito da densidade de corrente *versus* agitação mecânica na superfície de resposta apresentada na Figura 4, onde a resposta corresponde à eficiência de deposição. De acordo com a superfície de resposta da Figura 4, verifica-se que com a maior densidade de corrente (I) é obtida a máxima eficiência de deposição, 93,04%, sendo a variação da agitação pouca significativa na resposta.

Figura 4 – Superfície de resposta da eficiência de deposição em função da densidade de corrente (I) e da agitação mecânica



A aparência do depósito variou a cada ensaio, tendo o experimento 3 apresentado não só a melhor eficiência de deposição, mas também brilho e aderência nas bordas, como é possível verificar na Figura 5.

Figura 5 – Depósito da liga de Zn-Ni em substrato de cobre obtido por processo de eletrodeposição nas condições do Experimento 3



4. CONCLUSÃO

Para a liga de Zn-Ni, os melhores valores dos parâmetros agitação mecânica e densidade de corrente elétrica num sistema de eletrodeposição à temperatura ambiente, pH 6,0 e concentrações do banho eletrolítico constantes foram 10 mA/cm² e 45 rpm, respectivamente. O valor da eficiência de deposição máxima obtida foi de 93,04%. As análises estatísticas mostraram que a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição foi a densidade de corrente elétrica. Os parâmetros trabalhados neste estudo foram otimizados em um depósito com brilho e aderência nas bordas do substrato de cobre.

5. REFERÊNCIAS

- ALFANTAZI, A. M.; PAGE, J.; URB, U. Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings. J. Appl. Electrochem. 26, p. 1225-1234, 1996.
- ANICAI, L.; SITEAVU, M.; GRUNWALD, E. Corrosion behavior of zinc and zinc alloy deposition. Corros. Prevention Control 39 (4), p. 89-93, 1992
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos, 2. Ed., Campinas – SP: Editora da Unicamp, 1996.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E.; INDYKA, P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. Journal Elsevier, Thin Solid Films 520, p. 2046-2051, 2012.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E.; OZGA, P.; SWIATEK, Z.; LUPI, C. Cryst. Eng. 5, p. 335, 2002.
- BROOMAN, E. W. Alternatives to cadmium coating for electrical/electronic applications, Plating Surf. Finish. 80, p. 29-35, 1993.
- CROTTY, D.; Zinc alloy plating for the automotive industry. Met. Finish. 94, p. 54-58, 1996.
- FRATESI, R.; ROVENTI, G. Surface and Coatings Technology 82, p.158, 1996.
- GOMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLES, J. Electroanal. Chem. 517, p.109, 2001.
- HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys. Journal Elsevier, Surface and Coatings Technology 205, p.2031-2041, 2010.
- LIN, Y. P.; SELMAN, J. R. Journal Electrochem. Soc. 140, p. 1299, 1993.
- MIYOSHI, Y. Journal ISIJ Int. 31, p.1, 1991.
- RIEDEL, Protección contra la corrosión mediante recubrimientos de aleaciones de zinc depositados electrolíticamente, Pinturas y Acabados Industriales 30 (162), p. 13-16, 1988.
- RAMANAUSKAS, R. Appl. Surf. Sci. 153, p. 53, 1999.
- SHORT, N. R.; ZHOU, S.; DENNIS, J. K. Surface and Coatings Technology 79, p.218, 1996.
- WRIGHT, D. A.; GAGE, N.; WILSON, B. A. Zinc-nickel electroplate as a replacement for cadmium on high-strength steels, Plating Surf. Finish. 81, p 18-21, 1994.

6. AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo auxílio financeiro.