

AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA, CORRENTE ELÉTRICA E CONCENTRAÇÃO DE FeSO_4 EM BANHO ELETROLÍTICO PARA FORMAÇÃO DE LIGAS DE TUNGSTÊNIO

F. L. MOREIRA¹, M. B. PORTO¹, M. G. A. VIEIRA¹, M. G. C. da SILVA¹, A. F. de ALMEIDA NETO¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: fernandoeq012@gmail.com

RESUMO – Neste trabalho foi avaliada a síntese de ligas de tungstênio para revestimento industrial em diferentes condições físico-químicas, avaliando o desempenho do ferro como metal indutor para eletrodeposição do tungstênio, o qual forma ligas metálicas bastante resistentes à corrosão. Além disso, foi estudada a influência da densidade de corrente elétrica utilizada e da temperatura. Um planejamento experimental ²³ foi realizado para o estudo dessas variáveis. Os resultados apresentaram uma eficiência de deposição de 50% na condição otimizada das variáveis do planejamento.

1. INTRODUÇÃO

A galvanoplastia destaca-se entre as diversas indústrias que geram efluentes contaminados com metais. Segundo Graef *et al.* (1996) e Wu *et al.* (2003), nas instalações industriais que necessitam de revestimentos de superfícies metálicas, a eletrodeposição de metais e ligas metálicas se apresenta como uma boa maneira para proteger e inibir a corrosão dos materiais. São recorrentemente revestidas peças automotivas, joias, acessórios para móveis, componentes elétricos, metais sanitários, luminárias e outros, de acordo com Bernardes *et al.* (2000). Uma das atividades galvânicas que mais vem crescendo é o chamado ramo de joias folheadas (bijuterias), com um faturamento no Brasil de R\$ 572,3 milhões por ano. As indústrias de bijuterias utilizam grandes quantidades de água limpa no processo de produção para lavar peças brutas antes dos processos de galvanoplastia. Como resultado, a água usada para esse fim também se contamina com resíduos, como o ferro, o cobre, o níquel e o cobalto. Assim, esses efluentes produzidos apresentam uma concentração de íons diluída, mas que está acima dos limites legais de descarte, de modo que é necessária a sua remoção.

O tungstênio forma ligas metálicas muito duras com diversas aplicações. Segundo Davis e Tobias (1956), a eletrodeposição de tungstênio no estado puro, partindo-se de soluções aquosas ou orgânicas, não tem atingido bom êxito. Porém, não se encontra nenhuma dificuldade experimental na eletrodeposição de tungstênio com metais do grupo do ferro. Ainda não existe uma técnica que possibilite o controle de todos os parâmetros que interferem na eletrodeposição de camadas metálicas, cujas características são definidas exclusivamente pela otimização dos parâmetros operacionais e de banho. Os processos para obter ligas metálicas eletrodepositadas ainda se caracterizam totalmente pelo empirismo, como o trabalho de Santana *et al.* (2007).

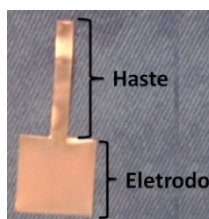
Com a mudança de parâmetros como agitação mecânica, densidade de corrente elétrica, temperatura, concentração dos reagentes, pH e presença de outros metais de transição, as características da camada eletrodepositada podem ser modificadas e melhoradas, o que é muito importante para aplicações industriais. Por outro lado, a remoção de metais como ferro de efluentes industriais surge como uma possibilidade de se obter metais indutores para formação de ligas de tungstênio. Assim, neste trabalho avaliou-se a codeposição eletroquímica do tungstênio com a presença de ferro para formar ligas resistentes à corrosão, sendo uma importante referência para a remoção de ferro de resíduos industriais.

2. METODOLOGIA

2.1 Eletrodeposição

Substrato: No processo de eletrodeposição, o material a ser protegido (substrato) é colocado como cátodo da célula eletrolítica. O ânodo é, geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de um inerte insolúvel nas condições do banho. Todas as ligas foram depositadas sobre um substrato de cobre com 2 cm de lado de um quadrado, resultando em 8 cm² de área. O substrato de cobre foi acoplado ao eletrodo rotatório por uma haste, conforme a Figura 1.

Figura 1 - Eletrodo de cobre com haste para acoplamento



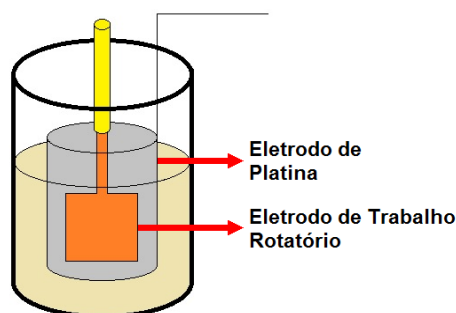
As superfícies de cobre foram submetidas a um rigoroso polimento seguido por um tratamento químico, tratando-as com H₂SO₄ 1%, para ativação da superfície e depois com NaOH 10%, para eliminar as gorduras.

Especiação Metálica: Diagramas de especiação do banho eletrolítico em função do pH foram simulados usando os programas Hydra e Medusa, desenvolvidos por Puigdomenech (2004), para se conhecer as diferentes espécies presentes em meio aquoso. Deve-se salientar que estes diagramas de especiação foram feitos considerando somente as propriedades das soluções aquosas, embora as propriedades do substrato influenciem na especiação metálica.

Banhos Eletrolíticos: Os banhos eletroquímicos utilizados foram preparados com Na₂WO₄ 0,3 mol/L. Também foram utilizados Na₂B₄O₇ 3,75.10⁻² mol/L como fonte de boro, para se obter uma liga amorfa; 1-dodecilsulfato-Na 1,04.10⁻⁴ mol/L, para que o H₂ liberado na eletrodeposição se desprenda rapidamente e não forme bolhas na liga e (NH₄)₂SO₄ 1,287.10⁻¹ mol/L, para dar estabilidade ao banho. As eletrodeposições da liga de Fe-W foram realizadas com soluções de FeSO₄ como fonte do ferro e (NH₄)₂C₆H₆O₇ 0,3 mol/L como agente complexante do Fe. A concentração de FeSO₄ variou de 0,01 a 0,1 mol/L. Para otimizar a concentração de Fe na eletrodeposição das ligas foi levada em conta a eficiência.

Para os ensaios utilizou-se um eletrodo rotatório, um potenciostato para controle da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo, um banho termostático para controle da temperatura e um medidor de pH. A densidade de corrente elétrica variou de 10 a 50 mA/cm² e a temperatura entre 25 e 60 °C. As eletrodeposições foram realizadas usando rotação catódica de 30 rpm. O potenciostato foi usado de forma galvanostática e o pH do banho foi aproximadamente 6. O contraeletrodo foi uma malha cilíndrica oca de platina, como mostrado na Figura 2. Cada eletrólise durou 60 minutos.

Figura 2 - Representação esquemática da célula eletrolítica



Eficiência de Deposição: A eficiência de deposição é uma grandeza que quantifica a carga elétrica utilizada para a realização da eletrólise. No caso das ligas de Fe-W, a eficiência de deposição deve ser calculada a partir da Equação 1:

$$\varepsilon = \frac{91,72 \cdot m}{i} \quad (1)$$

Sendo que ε é a eficiência em termos percentuais, m é a massa depositada em gramas e i é a corrente elétrica utilizada na eletrodeposição em ampères.

2.2 Planejamento Fatorial Experimental

Planejamento Fatorial 2³: Foi realizado um planejamento experimental 2³ para avaliar o processo de eletrodeposição da liga de Fe-W. Analisou-se a influência da concentração inicial de ferro no banho (C_{Fe}), da densidade de corrente elétrica (I) e da temperatura do banho (T) sobre a eficiência de deposição (ε). O método envolveu 2³ = 8 experimentos, com 3 experimentos no ponto central. A Tabela 1 apresenta as variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais de cada variável do sistema.

Tabela 1 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2³

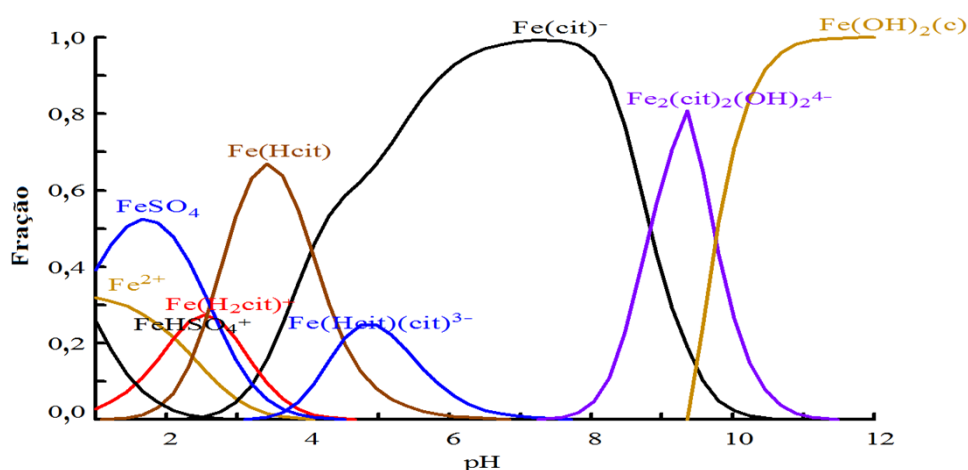
Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
C _{Fe} (mol/L)	0,01	0,055	0,1
I (mA/cm ²)	10	30	50
T (°C)	25	42,5	60

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Especificação Metálica dos Banhos Eletrolíticos

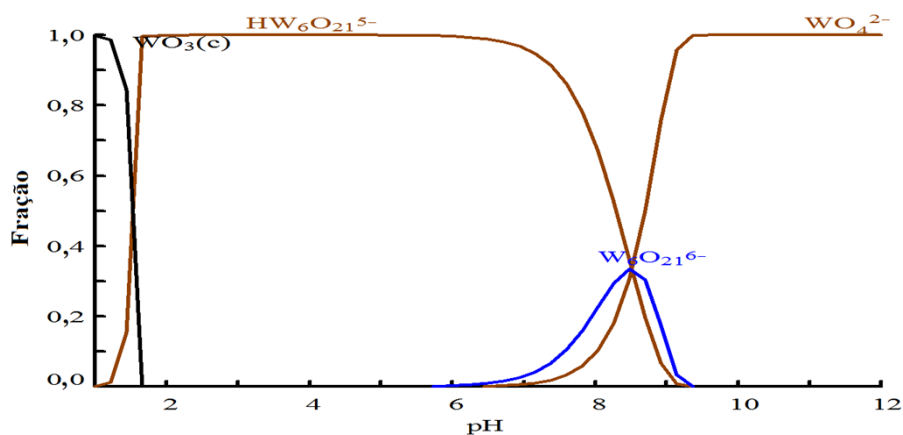
De acordo com os diagramas de especiação da Figura 3, foi possível observar que as espécies químicas Fe^{2+} são complexadas pelo citrato de amônio em pH que vai de 4 a 9,5.

Figura 3 - Espécies de ferro no banho eletrolítico



As espécies químicas de W que surgem na faixa de pH em que o ferro é complexado ($\text{pH} = 4-9,5$) são meta-tungstato ácido na faixa de pH de 2 a 7 e tanto meta-tungstato quanto tungstato em valores de pH acima de 7, conforme a Figura 4.

Figura 4 - Espécies de tungstênio no banho eletrolítico



3.2 Eletrodeposição da Liga Metálica de Fe-W

A Tabela 2 mostra as eficiências obtidas nos ensaios de eletrodeposição, realizados em ordem aleatória. A matriz de planejamento lista os ensaios na ordem padrão. Para a eletrodeposição da liga de Fe-W, os valores ótimos de concentração de FeSO_4 , densidade de corrente elétrica e temperatura do banho são $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $I = 10 \text{ mA/cm}^2$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. O

valor máximo alcançado de eficiência de deposição catódica, nestas condições, foi de aproximadamente 50%.

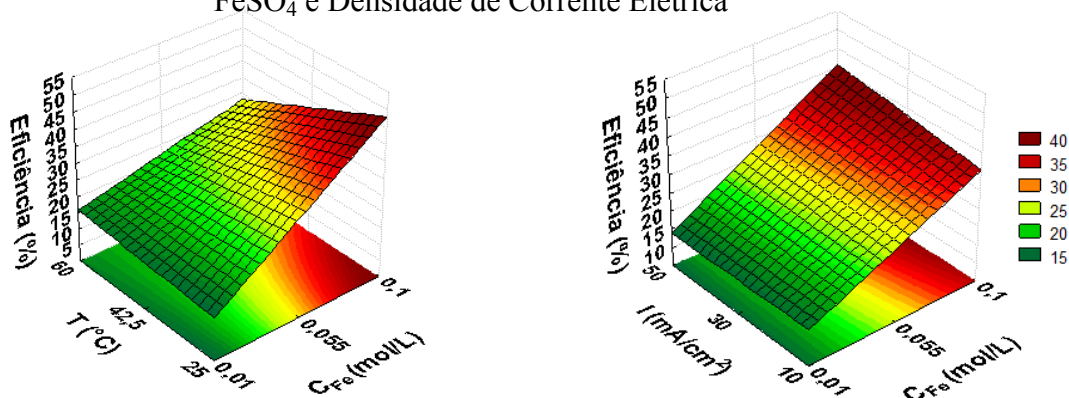
Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 mais eficiência de deposição

Exp.	C_{Fe} (mol/L)	I (mA/cm ²)	T (°C)	Eficiência (%)
1	0,01	10	25	8,6
2	0,1	10	25	49,81
3	0,01	50	25	8,1
4	0,1	50	25	37,24
5	0,01	10	60	12,04
6	0,1	10	60	12,04
7	0,01	50	60	10,85
8	0,1	50	60	35,36
9	0,055	30	42,5	39,75
10	0,055	30	42,5	39,67
11	0,055	30	42,5	35,05

3.3 Efeito das Variáveis Estudadas

Para estudar o efeito da concentração de $FeSO_4$, foi avaliado o intervalo de 0,01 a 0,1 mol/L. O valor ótimo encontrado foi para concentração de 0,1 mol/L, conforme as superfícies de resposta da Figura 5.

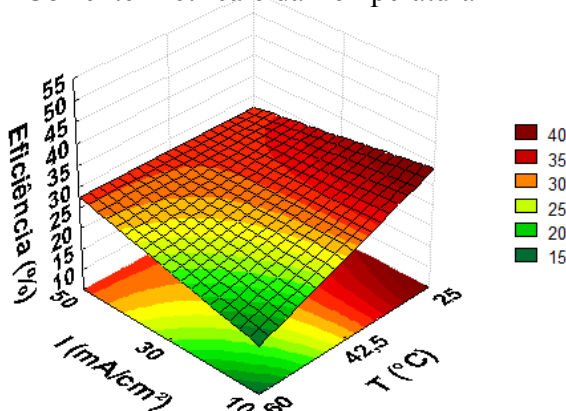
Figura 5 – Superfícies de resposta da Eficiência em função da Temperatura, Concentração do $FeSO_4$ e Densidade de Corrente Elétrica



As interações entre as concentrações de $FeSO_4$ e a temperatura sugerem a temperatura ambiente como a temperatura em que se obtém a maior eficiência de deposição. Para a interação entre as concentrações de $FeSO_4$ e a densidade de corrente verifica-se que com a maior densidade de corrente, 50 mA/cm², ocorre a maior eficiência.

O efeito da interação entre a densidade de corrente elétrica e a temperatura sobre a eficiência de deposição apresentou uma superfície de resposta, explicitada na Figura 6. Essa superfície de resposta sugere um comportamento não tão linear quando comparada com as superfícies de resposta da Figura 5, confirmando a temperatura ambiente e a densidade de corrente elétrica indicadas anteriormente.

Figura 6 – Superfície de resposta da Eficiência de deposição em função da Densidade de Corrente Elétrica e da Temperatura



4. CONCLUSÃO

Na faixa de pH em que o ferro é complexado (pH entre 4 e 9,5), de acordo com os diagramas de especiação obtidos, não há a presença considerável de compostos cristalinos precipitados. Dessa forma, a eficiência de deposição não é afetada, uma vez que os dois metais foram completamente dissolvidos. As ligas depositadas em geral apresentaram boa qualidade, aderência e opacidade. Como pôde ser observado pelas superfícies de resposta, nos intervalos analisados os maiores valores de eficiência de deposição foram obtidos para maior concentração de FeSO_4 , maior densidade de corrente elétrica e temperatura ambiente.

5. REFERÊNCIAS

- BERNARDES, A. M.; NÍQUEL, C. L. V.; SCHIANETZ, K.; Manual de Orientações Básicas para Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica. Porto Alegre, SENAI, p. 63, 2000.
- DAVIS, G. L.; TOBIAS, C. W.; Metallurgia. 53, 3-17, 1956.
- GRAEF, G.; ANDERSON, K.; GROZA, J. R.; PALAZOGLU, A.; Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy. *Materials Science and Engineering*; B41, 253-257, 1996.
- PUIGDOMENECH, I.; Chemical Equilibrium Diagrams. Stockholm, Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.
- SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. *Química Nova*; 30, 360-365, 2007.
- WU, Y.; CHANG, D.; KIM, D.; KWON, S.; Effects of 2-butyne-1,4-diol on structures and morphologies of electroplating Ni-W alloy; *Surface and Coatings Technology*; 162, 269-275, 2003.

6. AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.