

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
EPUSP**



TRABALHO DE FORMATURA
ELETRODEPOSIÇÃO
DE
REVESTIMENTO DUPLO
NÍQUEL + ZINCO
SOBRE O ALUMÍNIO

Nome: Michelle Scalabrin da Silva
Orientador: Stephan Wolyneć

nºUSP: 2942611

“Aquele que anda na ponta dos
pés não consegue manter-se ereto;
aquele que dá passadas muito largas
não pode andar.”

Lao-Tzu

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVOS	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
4.1. COMPORTAMENTO DE ÂNODOS DE NÍQUEL E ZINCO.....	11
4.1.1. <i>Célula Espectroeletroquímica e Arranjo Optico</i>	<i>11</i>
4.1.2. <i>Espectroscopia Raman (metodologia de ensaio e equipamento).....</i>	<i>14</i>
4.1.3. <i>Instrumentação Eletroquímica (Voltametria Cíclica)</i>	<i>16</i>
4.1.4. <i>Soluções Empregadas na Voltametria Cíclica</i>	<i>17</i>
4.1.5. <i>Materiais dos Eletrodos</i>	<i>17</i>
4.1.6. <i>Pré-tratamento dos Eletrodos (Ânodos)</i>	<i>17</i>
4.2. ELETRODEPOSIÇÃO.....	18
4.2.1. <i>Recipiente Utilizado</i>	<i>18</i>
4.2.2. <i>Materiais Utilizados como Substrato e como Depósitos</i>	<i>18</i>
4.2.3. <i>Pré-tratamento do Substrato de Alumínio</i>	<i>19</i>
4.2.4. <i>Banho para Deposição de Zinco.....</i>	<i>20</i>
4.2.5. <i>Banho para Deposição de Níquel.....</i>	<i>21</i>
4.2.6. <i>Microscopia de Força Atômica (AFM).....</i>	<i>21</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1. RESULTADOS DO COMPORTAMENTO DE ÂNODOS DE NÍQUEL E ZINCO.....	22
5.1.1. <i>Voltametria Cíclica do Eletrodo de Níquel</i>	<i>22</i>
5.1.2. <i>Voltametria Cíclica do Eletrodo de Zinco.....</i>	<i>24</i>
5.1.3. <i>Espectros Raman in situ do eletrodo de Níquel.....</i>	<i>25</i>
5.1.4. <i>Espectros Raman in situ do eletrodo de Zinco</i>	<i>27</i>
5.1.5. <i>Microscopia Óptica</i>	<i>29</i>
5.2. RESULTADOS DA ELETRODEPOSIÇÃO	32
5.2.1. <i>Microscopia de Força Atômica (AFM).....</i>	<i>33</i>

6. CONCLUSÕES	35
7. BIBLIOGRAFIA	36
8. AGRADECIMENTOS.....	38

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - MOLÉCULA DE EDTA ⁽¹⁰⁾	6
FIGURA 4.1 - CÉLULA ESPECTROELETROQUÍMICA E ARRANJO ÓPTICO.....	13
FIGURA 4.2 - FOTO DA CÉLULA ESPECTROELETROQUÍMICA UTILIZADA	13
FIGURA 4.3 - ESQUEMA DE INSTRUMENTAÇÃO PARA MICROSCOPIA RAMAN	15
FIGURA 4.4 - FOTO DA INSTRUMENTAÇÃO PARA MICROSCOPIA RAMAN UTILIZADA	16
FIGURA 4.5 - FOTO DO POTENCIOSTATO / GALVANOSTATO UTILIZADO	17
FIGURA 4.6 - ESQUEMATIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS FEITOS SOBRE O SUBSTRATO DE ALUMÍNIO.....	18
FIGURA 4.7 - FOTO DOS ELETRODOS DE ALUMÍNIO APÓS O PRÉ-TRATAMENTO.	20
FIGURA 5.1 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE NÍQUEL NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1 M DE PH 11 COM E SEM EDTA. AS CURVAS A DA VOLTAMETRIA CÍCLICA FORAM OBTIDAS COM FUNDO DE ESCALA DE 200 μ A. AS CURVAS B DA VOLTAMETRIA CÍCLICA FORAM OBTIDAS COM FUNDO DE ESCALA DE 20 μ A (DETALHE DAS CURVAS A DA VOLTAMETRIA CÍCLICA). VELOCIDADE DE VARRIMENTO = 100 mV/s.....	23
FIGURA 5.2 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE ZINCO NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1 M DE PH 11 COM E SEM EDTA. VELOCIDADE DE VARRIMENTO = 100 mV/s.....	24
FIGURA 5.3 - ESPECTROS RAMAN <i>IN SITU</i> DO ELETRODO DE NÍQUEL NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1M DE PH 11 SEM EDTA. COMPARAÇÃO COM O ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO Ni(OH) ₂	26
FIGURA 5.4 - ESPECTROS RAMAN <i>IN SITU</i> DO ELETRODO NÍQUEL NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1M DE PH 11 COM EDTA.....	26
FIGURA 5.5 - ESPECTROS RAMAN <i>IN SITU</i> DO ELETRODO DE ZINCO NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1M DE PH 11 COM E SEM EDTA. COMPARAÇÃO COM O ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO Zn(OH) ₂	27
FIGURA 5.6 - ASPECTO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE NÍQUEL <i>IN SITU</i> NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1M DE PH 11 SEM EDTA DURANTE A VOLTAMETRIA CÍCLICA. POTENCIAIS INDICADOS. 80X.....	29
FIGURA 5.7 - ASPECTO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE NÍQUEL <i>IN SITU</i> NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1M DE PH 11 COM EDTA DURANTE A VOLTAMETRIA CÍCLICA. POTENCIAIS INDICADOS. 80X.....	30

FIGURA 5.8 - ASPECTO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE ZINCO <i>IN SITU</i> NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1M DE PH 11 SEM EDTA. POTENCIAL = 1,0 V. 80x.....	31
FIGURA 5.9 - ASPECTO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE ZINCO <i>IN SITU</i> NA SOLUÇÃO K ₂ SO ₄ 0,1M DE PH 11 COM EDTA. POTENCIAL = 1,0 V. 80x.	31
FIGURA 5.10 - SUBSTRATO DE ALUMÍNIO COM DEPÓSITO DE ZINCO (DEPÓSITO MAIS ESCURO) E POSTERIOR DEPÓSITO DE NÍQUEL (DEPÓSITO MAIS BRILHANTE)	32
FIGURA 5.11 - IMAGEM DO DEPÓSITO DE NÍQUEL SOBRE O SUBSTRATO DE ALUMÍNIO, TENDO UTILIZADO O BANHO PARA DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL SEM EDTA.	33
FIGURA 5.12 - IMAGEM DO DEPÓSITO DE NÍQUEL SOBRE O SUBSTRATO DE ALUMÍNIO, TENDO UTILIZADO O BANHO PARA DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL COM EDTA.	34

TRABALHO DE FORMATURA

ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DUPLO Ni + Zn SOBRE Al

1. INTRODUÇÃO

A eletrodeposição consiste na obtenção de depósitos metálicos através da redução de íons metálicos (dissolvidos do ânodo) em uma outra superfície metálica (cátodo). Alguns destes exemplos são a deposição de zinco sobre alumínio e de níquel sobre zinco. Uma das aplicações da eletrodeposição do níquel sobre o alumínio é decorativa e, também, na área de cabos elétricos, visto que o depósito de níquel tem propriedades benéficas, como soldabilidade (óxido de alumínio que se forma naturalmente sobre o metal prejudica muito a soldabilidade do alumínio), propriedades magnéticas, além de resistência à corrosão.

Geralmente, nos processos de eletrodeposição mais usuais, a deposição de níquel é feita sobre um depósito de Cu, que apresenta uma maior tendência de formar ligas metálicas com zinco do que o níquel, que por sua vez também apresenta uma tendência de formar ligas com Cu.

Assim, o desenvolvimento de um processo de eletrodeposição que permita eliminar a etapa de deposição de Cu, anterior à deposição de níquel, deve levar a uma redução de custos nos processos de eletrodeposição que envolvam niquelação. Outra vantagem seria a eliminação do banho de cianeto, ainda utilizado por algumas de nossas indústrias, diminuindo assim os efeitos ambientais indesejados.

O desenvolvimento de tais processos requer um estudo criterioso do tipo de interação existente entre os aditivos químicos, existentes no banho de deposição, e a superfície metálica, bem como do efeito que estes causam nos graus de cristalinidade e homogeneidade do material depositado. Neste sentido, se faz necessário o uso de técnicas que permitam uma caracterização, em nível molecular, das espécies presentes na superfície metálica.

A solução sugerida neste trabalho é a eliminação da etapa de deposição do Cu (banho strike), muito utilizado na eletrodeposição de substratos de alumínio zincados (com depósito de zinco na superfície), e a utilização de outro aditivo químico (complexante) - EDTA - menos poluente e menos prejudicial à saúde que o cianeto, comumente utilizado.

O EDTA (ácido etilenodiaminatetracético ⁽⁵⁾) forma complexos ou quelantes com vários metais ⁽¹⁰⁾. A figura 1.1 mostra a molécula do EDTA.

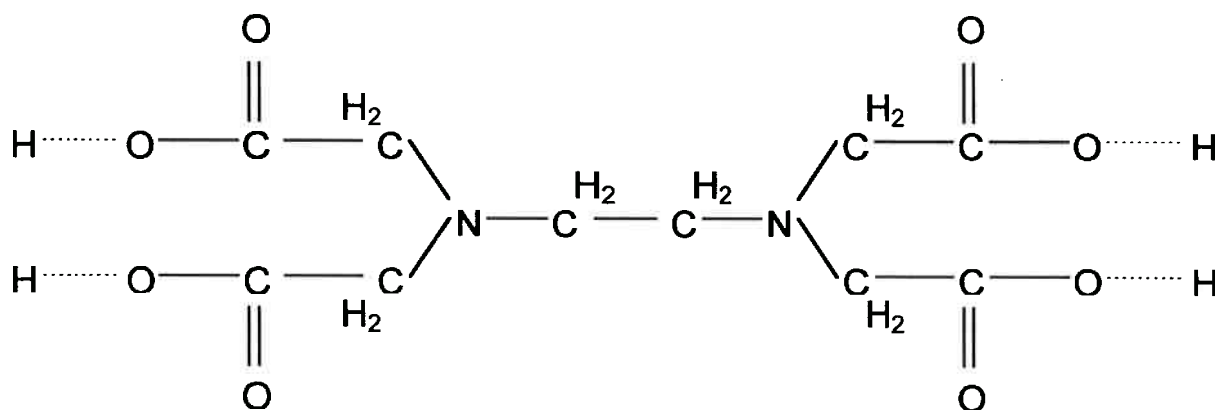


Figura 1.1 - Molécula de EDTA ⁽¹⁰⁾

Agentes complexantes como o EDTA e o cianeto (muito utilizado, atualmente) formam ligações com os íons metálicos, resultando nos íons complexos. A formação destes íons complexos diminui a atividade do íon metálico, inibindo a sua oxidação e, conseqüentemente, inibe a passivação do ânodo. Este efeito é favorável à eletrodeposição, pois aumenta sua eficiência, pois não haverá necessidade de um pico de corrente para a quebra do filme passivante que se forma sobre o ânodo, para permitir a dissolução do metal a ser depositado.

O EDTA está sendo pesquisado, como outros complexantes, para substituir o cianeto nas fórmulas dos eletrólitos usados atualmente. Embora as soluções contendo cianeto obtêm resultados satisfatórios, o controle da poluição é um problema sério, economicamente, devido à toxicidade do cianeto e os estudos para substituí-lo continua.

2. OBJETIVOS

Tendo em vista os problemas tecnológicos apontados acima, no que diz respeito à eletrodeposição de metais, é nosso objetivo encontrar aditivos químicos, por exemplo, agentes complexantes (quelantes) que levem a uma inibição da formação de filmes de ZnO durante a deposição do níquel ⁽³⁾ e que, ao mesmo tempo, se consiga melhorar a cristalinidade do material depositado, bem como o grau de homogeneidade do filme metálico depositado.

Em resumo, os objetivos são:

- ✓ caracterização de filmes de óxidos (ou hidróxidos) formados sobre eletrodo de níquel e zinco por microscopia Raman;
- ✓ verificar o efeito da adição de agentes complexantes (no caso, EDTA) na formação dos filmes;
- ✓ verificar a qualidade do material depositado, utilizando soluções com agente complexante (EDTA).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O alumínio apresenta alguns problemas como substrato de eletr deposição. O alumínio é um metal ativo que forma, naturalmente, uma camada de óxido na sua superfície que deve ser removido antes da eletr deposição. Esta camada de óxido forma-se rapidamente e a sua remoção é insuficiente; por isso, é utilizado depósitos sobre o alumínio (zinco, por exemplo) para se ter uma eletr deposição satisfatória.

Muitos métodos ⁽¹⁰⁾ foram propostos para depósitos em alumínio; muitos já estão obsoletos. Métodos mais recentes tornam a superfície do substrato mais áspera para se obter aderência mecânica. Outros métodos substituem o filme de óxido natural por outro depósito que proporciona mais aderência à camada eletr depositada. Uma exceção é a utilização da anodização do alumínio que consiste em se obter uma camada de óxido de alumínio com propriedades controladas, usadas em casos especiais. Um dos métodos mais utilizados é o depósito de zinco sobre o alumínio para que este, depois, possa receber outro depósito metálico.

Por ter natureza anfótera, o alumínio pode ser pré-tratado com ácido ou base. Segundo Groshart ⁽⁹⁾, o primeiro passo para eletr deposição de metais sobre o alumínio é o pré-tratamento do alumínio por imersão numa solução alcalina para remover a camada superficial constituída basicamente de óxido. Esta etapa pode ser feita através de:

- 1 a 3 minutos de imersão numa solução quente (70°C - 85°C) de carbonato de sódio (22.5 g/l) e fosfato trisódico (22.5 g/l) ou;
- 30 a 60 segundos de imersão em solução 5% em volume de hidróxido de sódio entre 49°C e 60°C.

O tratamento alcalino pode expor alguns elementos de liga, portanto pode ser necessário um tratamento ácido posterior. Para o alumínio puro, que é utilizado neste trabalho, é recomendada a imersão numa solução 50% em volume de ácido nítrico em temperatura ambiente durante 30 a 60 segundos.

Depois destas etapas, utiliza-se o método de imersão numa solução de zincato para obter uma camada inicial de zinco sobre a superfície limpa do alumínio (deposição química). As soluções sugeridas para esta etapa são:

- hidróxido de sódio (120 g/l) + óxido de zinco (20.2 g/l) + tartrato de sódio-potássio (50.2 g/l) + nitrato de sódio (1.0 g/l): tempo = 30 segundos;
- hidróxido de sódio (502 g/l) + óxido de zinco (97 g/l) + cloreto férrico hexahidratado (2.3 g/l) + tartrato de sódio-potássio (9.7 g/l): tempo = 30 - 60 segundos.

Obtida esta camada inicial, aplica-se uma nova camada de zinco, utilizando uma das soluções acima, após de uma imersão numa solução 50% de ácido nítrico para decapar o zinco inicial. Esta última camada é muito mais uniforme que a primeira.

Para viabilizar a eletrodeposição de outros metais sobre esta camada de zinco, Groshart recomenda a deposição de uma camada de cobre num banho de cianeto, usado para melhorar a aderência de posteriores depósitos (no caso, do níquel) e para ativação de substratos passivos. Uma fórmula deste banho, conhecido como *strike* é:

- cianeto de cobre (41.9 g/l) + cianeto de sódio (50.2 g/l) + carbonato de sódio (30.0 g/l) + tartrato de sódio-potássio (60.0 g/l) + cianeto livre (7.5 - 15 g/l): temperatura = 49°C - 54°C, pH = 10.2 - 10.5, densidade de corrente = 2.7 A/dm² durante 2 minutos ou 1.6 A/dm² durante 3 minutos.

O depósito *strike* de cobre é uma técnica muito usada para se obter depósitos de outros metais sobre metais ativos (como ferro, zinco, ...). É utilizado com o objetivo de se ter uma superfície aderente ao depósito subsequente, devido à inibição da corrosão do metal do substrato durante a eletrodeposição.

Um dos banhos para deposição de níquel muito utilizado é o banho Watts⁽¹⁰⁾. A fórmula típica é a seguinte:

- sulfato de níquel [$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (330 g/l) + cloreto de níquel [$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (45 g/l) + ácido bórico [H_3BO_3] (38 g/l), pH = 1.5 - 4.5, temperatura = 60°C, densidade de corrente = 5 A/dm².

A deposição do níquel é feita por redução, processo no qual os elétrons necessários à redução dos íons metálicos são produzidos também quimicamente, porém, não através da dissolução de um metal e sim de reações de um composto químico, de um redutor. Geralmente, as soluções redutoras contêm os seguintes componentes⁽⁷⁾:

↳ *Sais Metálicos*: usam-se geralmente os sais metálicos que estão presentes nos eletrólitos galvânicos correspondentes;

↳ *Redutores*: correspondem aos doadores de elétrons da fonte elétrica externa na deposição galvânica de metais. Seu tipo e sua concentração dependem dos metais a serem depositados. Em soluções alcalinas (neste caso) usam-se, como redutores, açúcares.

↳ *Substâncias-Tampão*: deverão manter constante o valor do pH da deposição metálica redutora.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em 2 partes: comportamento de ânodos de níquel e zinco, para caracterização de filmes de óxidos (ou hidróxidos) formados sobre eletrodo de níquel e zinco por microscopia Raman e para verificar o efeito da adição de EDTA na formação destes filmes; e eletrodeposição, para verificar a qualidade do material depositado, utilizando soluções com EDTA.

4.1. Comportamento de ânodos de Níquel e Zinco

Na eletrodeposição de metais emprega-se como ânodo uma placa do metal a ser depositado. Muitas vezes, dependendo das condições de trabalho, densidade de corrente, ocorre a formação de óxidos metálicos que passivam o ânodo, prejudicando o processo de eletrodeposição (necessitando de maior densidade de corrente para quebrar o filme de óxido depositado) e acarretando uma má qualidade do depósito metálico no cátodo. Assim, no caso da eletrodeposição de Zn ou Ni, a formação de óxidos (ou hidróxidos) de Zn ou Ni nos respectivos ânodos foi investigado, utilizando a voltametria cíclica para a formação destes filmes na presença ou ausência de EDTA, e, simultaneamente, caracterizados pela microscopia Raman.

4.1.1. Célula Espectroeletroquímica e Arranjo Óptico

A figura 4.1 mostra a célula espectroeletroquímica e o arranjo óptico utilizados para caracterização de filmes de óxidos (ou hidróxidos) metálicos formados sobre o eletrodo durante a redução e oxidação do Ni e Zn.

Nesta primeira parte do trabalho, o eletrodo de níquel ou de zinco opera como eletrodo reversível (ora sofre oxidação, ora sofre redução). Ele faz parte de um circuito completo (figura 4.1), incluindo o eletrodo auxiliar de platina (que opera tanto como um cátodo ou como um ânodo). O potencial do eletrodo de trabalho é determinado acoplando-o com um eletrodo de referência e medindo-

se com um potenciostato. A corrente circula pelo circuito, entre o eletrodo a medir e o eletrodo auxiliar, mas não há corrente passando pelo circuito do potenciostato, que está balanceado para uma corrente nula. Contudo, a corrente circula através do eletrólito na célula eletrolítica, de modo que entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do eletrodo de referência haverá uma queda de potencial através da solução do eletrólito. Essa queda estará incluída na leitura da fem da célula formada pelo eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, e causará um erro experimental na leitura. Esse problema poderá ser resolvido, prolongando-se a extremidade do eletrodo de referência, formando um capilar, colocado tão próximo quanto possível do eletrodo de trabalho. Este efeito de prolongar o eletrodo de referência, reduzindo a quantidade de eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o término do capilar, diminui a queda de potencial.

Para eletrodo de referência auxiliar presta-se qualquer eletrodo cujo potencial, em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio, possa ser determinado previamente com precisão ⁽⁸⁾. Embora, em princípio, qualquer eletrodo possa ser escolhido para essa finalidade, há um aspecto prático a considerar, o de fornecer resultados consistentes e reprodutíveis. Essa limitação restringe a escolha, e a forma mais comum de eletrodos auxiliares de referência atualmente em uso consiste em um metal em contato com uma solução saturada de um sal pouco solúvel desse metal, e que contém, além disso, uma solução de outro sal de ânion comum. O sistema de eletrodo utilizado no presente trabalho é o de prata-cloreto de prata contendo cloreto de potássio ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl}_{\text{aq.}}$).

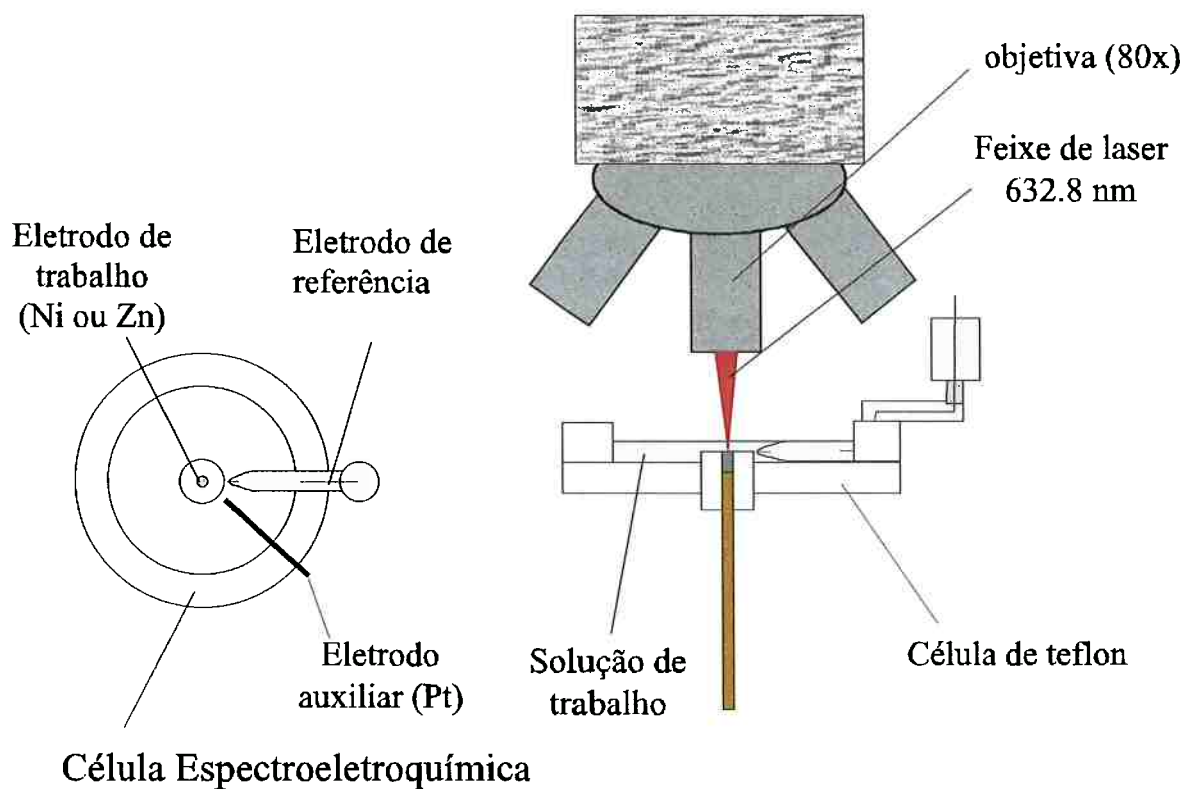


Figura 4.1 - Célula espectroeletroquímica e arranjo óptico

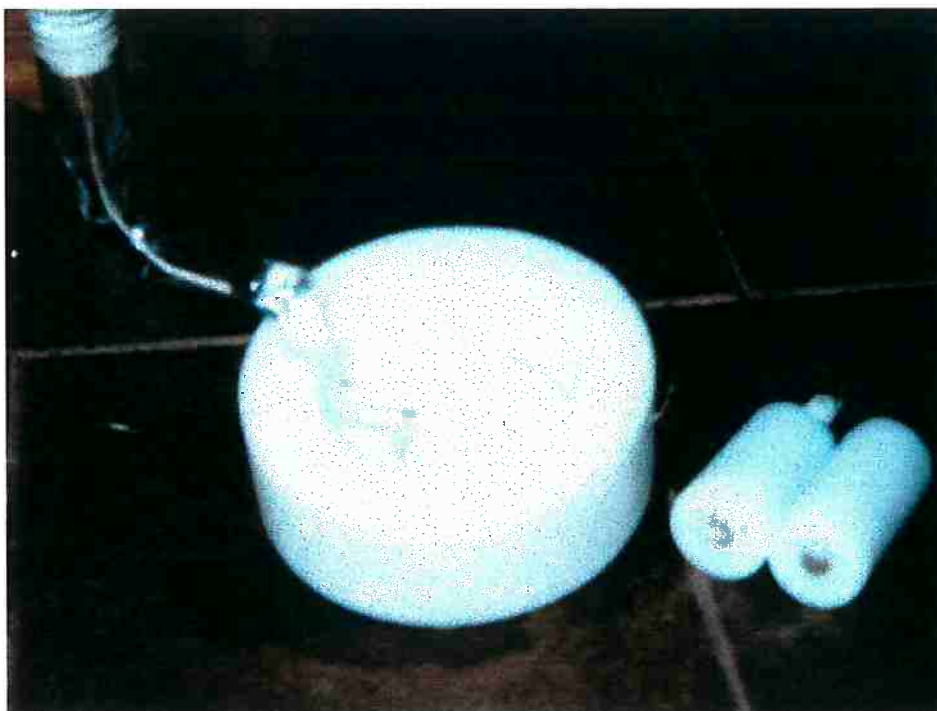


Figura 4.2 - Foto da célula espectroeletroquímica utilizada

4.1.2. Espectroscopia Raman (metodologia de ensaio e equipamento)

A espectroscopia Raman permite a caracterização dos filmes responsáveis pela passivação do metal, bem como permite identificar possíveis produtos de corrosão, através da obtenção de espectros Raman de moléculas adsorvidas em superfícies de eletrodos metálicos ⁽¹⁻²⁾.

Cabe destacar que a espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva de análise, permitindo que a análise Raman destes materiais seja feita diretamente no produto final.

O sistema Raman da Renishaw possui um acessório que permite a obtenção de imagens Raman (figura 4.3). A imagem Raman é obtida mediante a filtragem seletiva, no comprimento de onda de radiação espalhada, da luz coletada pelo microscópio, a qual é detectada por uma câmera CCD (*charge coupled device*), a mesma utilizada na aquisição dos espectros Raman. Por exemplo, se sintonizarmos o filtro de imagem no comprimento de onda correspondente à frequência de espalhamento do ZnO, poderemos obter uma imagem com resolução espacial de até 1 μm , cujos pontos luminosos indicarão as partes da superfície focalizada que contém ZnO. Se um determinado aditivo químico iniba a formação de filmes de óxidos (ou hidróxidos) metálicos no ânodo, poderemos monitorar a variação da intensidade Raman. À medida em que o sinal Raman diminuir, teremos uma evidência experimental e mensurável do efeito do aditivo nas condições de eletrodeposição.

Cabe destacar que este tipo de medida pode ser conduzida *in situ*, isto é, durante a realização do processo de eletrodeposição.

Caso os filmes sejam tão finos que não permitam o registro de seus espectros Raman na forma convencional, poderemos então eletrodepositar um filme de prata sobre o material usado como ânodo com o objetivo de conseguirmos uma intensificação do sinal Raman dos óxidos (ou hidróxidos) presentes na superfície via efeito SERS (*surface-enhanced Raman scattering*) ⁽⁴⁾ (neste trabalho não foi preciso recorrer a esta técnica).

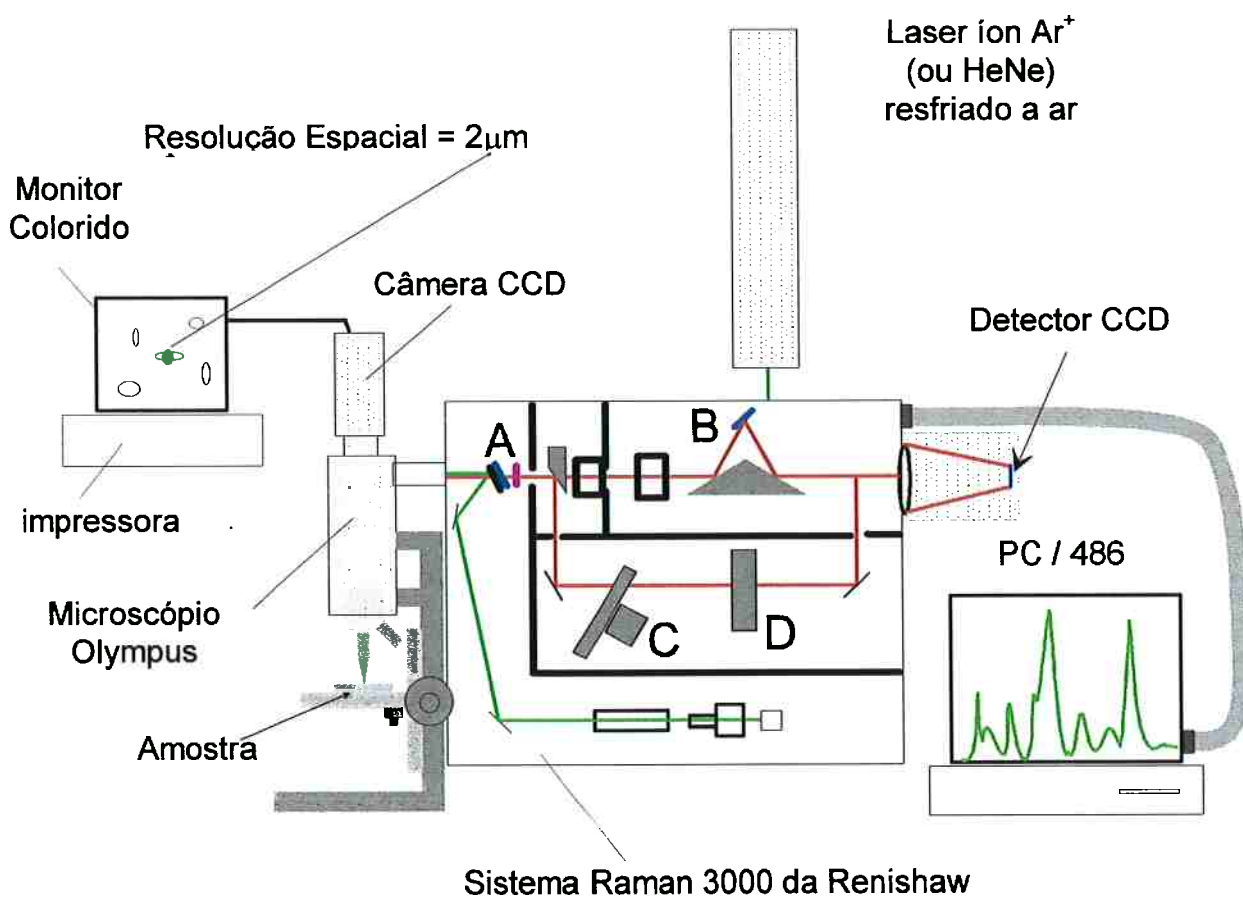


Figura 4.3 - Esquema de instrumentação para microscopia Raman

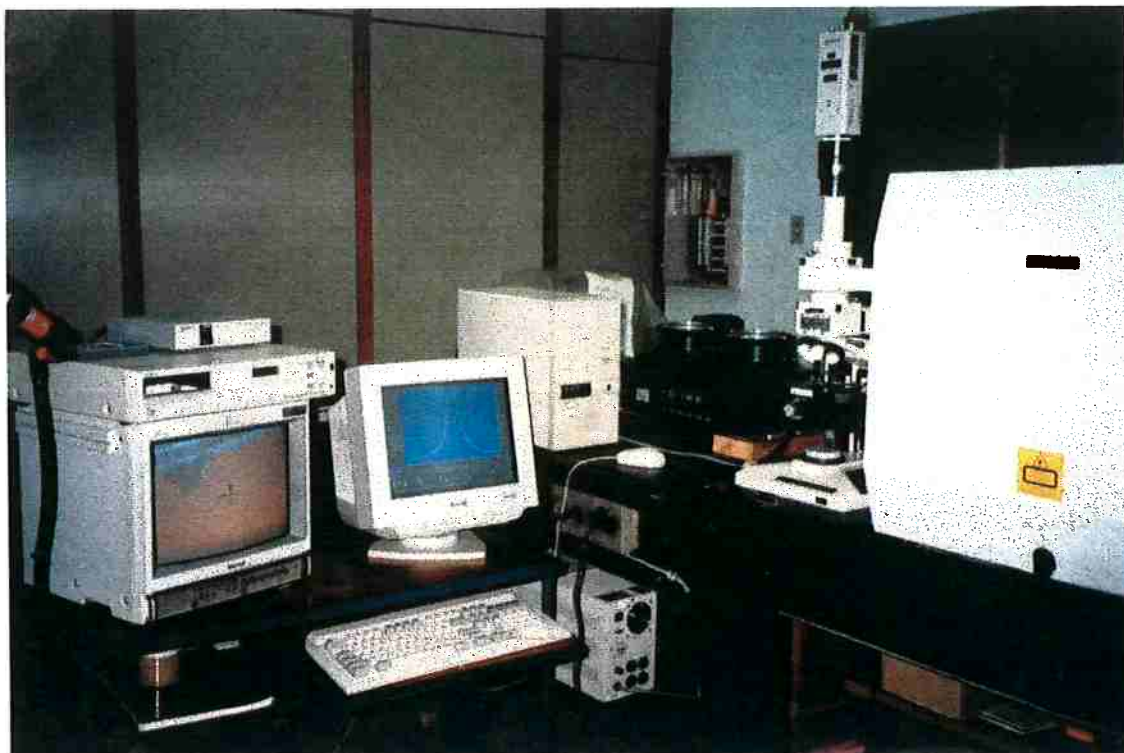


Figura 4.4 - Foto da instrumentação para microscopia Raman utilizada

4.1.3. Instrumentação Eletroquímica (Voltametria Cíclica)

O equipamento utilizado para aplicar potenciais diferentes nos eletrodos e obter as voltametrias cíclicas respectivas mostradas a seguir foi o Potenciostato / Galvanostato 263 da PAR / EG&G. Também foi utilizado na eletr deposição do zinco sobre o alumínio e do níquel sobre o depósito de zinco, aplicando densidades de corrente necessárias para o processo. Este equipamento pode ser visualizado na figura 4.5 .



Figura 4.5 - Foto do Potenciostato / Galvanostato utilizado

4.1.4. Soluções Empregadas na Voltametria Cíclica

- ✓ K_2SO_4 0.1 M, pH 11 (ajustado com NH_4OH);
- ✓ K_2SO_4 0.1 M, pH 11 (ajustado com NH_4OH) e EDTA 1 mM.

OBS: Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada. Os materiais utilizados (K_2SO_4 , NH_4OH e EDTA) tem grau analítico de pureza.

4.1.5. Materiais dos Eletrodos

Os eletrodos foram construídos com os respectivos metais puros (zinco e níquel puros) com um envoltório de teflon (material não atacado pelo eletrólito). Estes eletrodos podem ser visualizados na figura 4.2, ao lado da célula espectroeletroquímica.

4.1.6. Pré-tratamento dos Eletrodos (Ânodos)

Os eletrodos foram polidas com lixa d'água de 800, 1000, 2400 e 4000 mesh e posteriormente lavadas vigorosamente com água bidestilada.

4.2. Eletrodeposição

Nesta parte do trabalho, foram feitas eletrodeposição de zinco sobre alumínio e posterior eletrodeposição de níquel sobre o depósito de zinco (figura 4.6), usando solução contendo EDTA, aditivo, mostrado anteriormente, eficiente na inibição da formação de filmes passivos sobre os ânodos.

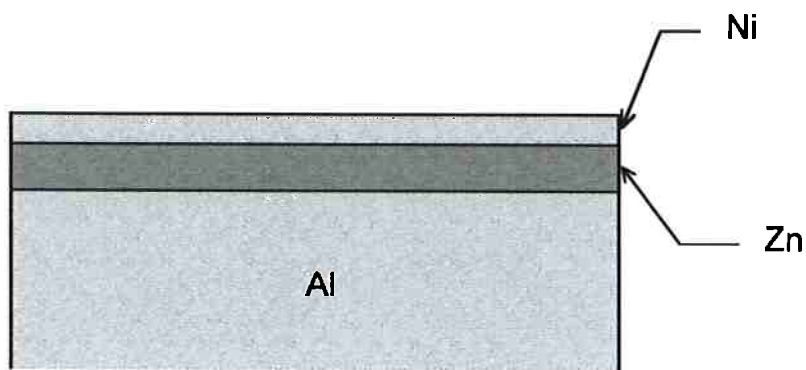


Figura 4.6 - Esquematização dos depósitos feitos sobre o substrato de alumínio.

4.2.1. Recipiente Utilizado

O recipiente utilizado é feito de material sintético (plástico) e foi escolhido devido as suas propriedades físicas e químicas, entre eles, a resistência química, já que o eletrólito utilizado é fortemente alcalino, não sendo recomendado a utilização de recipientes de vidro ⁽⁶⁾.

4.2.2. Materiais Utilizados como Substrato e como Depósitos

O substrato utilizado foi alumínio puro. Os eletrodos de zinco e de níquel tinham grau analítico de pureza (P.A.). Os eletrodos de alumínio tinham as seguintes dimensões, em média: 11 mm x 11 mm, como pode ser visualizado na figura 4.7.

4.2.3. Pré-tratamento do Substrato de Alumínio

O pré-tratamento químico foi feito após o pré-tratamento mecânico (lixamento). As peças precisam ser limpas, o que é feito através do desengraxe e, eventualmente, decapagem, a fim de que as camadas metálicas possam ser perfeitamente depositadas.

Para a eletrodeposição, é fundamental que as superfícies metálicas estejam no estado quimicamente limpo, absolutamente isentas de graxas, a fim de que a deposição metálica tenha uma boa aderência. Mesmo os menores indícios de óleos, graxas, sujeiras, etc. são suficientes para uma má aderência da camada, podendo acontecer que a camada “se solte” com o menor esforço mecânico. Defeitos semelhantes também devem ser esperados no tingimento metálico, quando o desengraxamento prévio não foi suficiente ⁽⁶⁾.

A decapagem de superfícies metálicas é feita como pré-tratamento, a fim de obter uma superfície metalicamente limpa, isenta de impurezas e óxidos. Tem como finalidade, no caso desta experiência, remover a camada de óxido de alumínio que se forma naturalmente sobre o metal de trabalho, através da solução ácida anteriormente citada.

O pré-tratamento feito ⁽¹¹⁾ consistiu em:

- ✓ polimento com lixa d'água de 400 e 600 mesh e posteriormente lavadas com água destilada;
- ✓ desengraxe com solvente orgânico: banho de imersão (2 minutos) em clorofórmio;
- ✓ banho de imersão (2 minutos) em solução de 60% de etanol + 40% de água;
- ✓ decapagem ácida: banho de imersão (2 minutos) em solução de 5% em volume de ácido nítrico.

A figura 4.7 mostra os eletrodos de alumínio após o pré-tratamento sofrido.

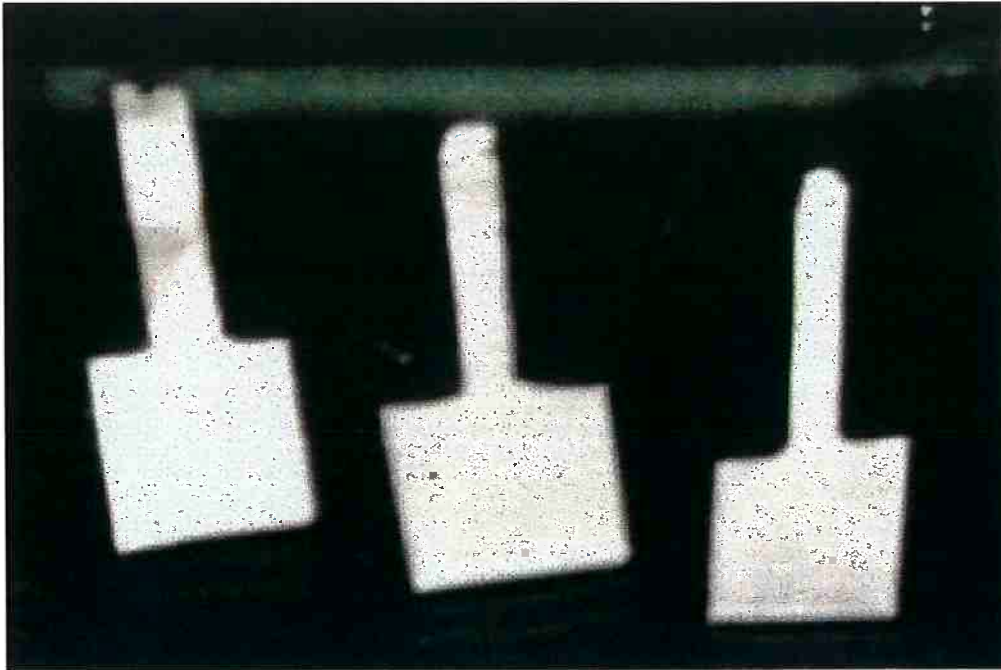


Figura 4.7 - Foto dos eletrodos de alumínio após o pré-tratamento.

4.2.4. Banho para Deposição de Zinco

O banho para deposição de zinco utilizado ⁽¹¹⁾ foi:

- ✓ ZnO (100 g/l) + NaOH (600 g/l) + EDTA ($5,0 \times 10^{-3}$ M);
- ✓ densidade de corrente aplicada $\approx 3,0$ A/dm².
- ✓ distâncias entre os eletrodos (ânodo e cátodo):
 - ↳ Eletrodo 1: 20 mm
 - ↳ Eletrodo 2: 40 mm
 - ↳ Eletrodo 3: 60 mm

As peças a serem tratadas são colocadas manualmente no eletrólito e este é movimentado mecanicamente durante a eletrodeposição para renovar constantemente a camada limite e, assim, evitar a formação de depósitos de hidróxidos na superfície do metal que prejudicam o processo de eletrodeposição. Isto vale, também, para a eletrodeposição de níquel.

Após a deposição, antes de desconectar o circuito, ou seja, antes de interromper a passagem elétrica pelo o eletrodo de alumínio, este deve ser

lavado com água para retirada do eletrólito; do contrário, há desprendimento de hidrogênio, formando bolhas entre a superfície do eletrodo de alumínio e o depósito de zinco, acarretando o descolamento deste depósito e prejudicando a sua aderência.

A eletrodeposição teve duração de 2 minutos.

4.2.5. Banho para Deposição de Níquel

O banho para deposição de níquel utilizado ⁽¹¹⁾ foi:

- ✓ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 g/l) + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60 g/l) + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 g/l) + sacarina (1 g/l) + EDTA ($5,0 \times 10^{-3}$ M);
- ✓ pH = 10, ajustado com NH_4OH ;
- ✓ densidade de corrente aplicada $\approx 4,0 \text{ A/dm}^2$; Tempo de Duração = 4 minutos.

A eletrodeposição de níquel também foi feita em diferentes distâncias para verificar o seu efeito. Foi feita a agitação durante a eletrodeposição, como no caso do zinco, e posterior lavagem antes de desconectar o circuito.

4.2.6. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizado para verificar a qualidade do material depositado, utilizando soluções com EDTA.

O microscópio de força atômica (AFM) funciona da seguinte forma: uma espécie de agulha, com poucos átomos em sua ponta, passa a uma pequena distância da superfície onde estão os átomos, mas sem tocá-los.

A agulha funciona como o pólo positivo de uma pilha e a superfície como o pólo negativo. Conforme ela vai se deslocando, um elétron de cada átomo salta da superfície para a ponta da agulha. Um computador faz um mapeamento da superfície analisada. Cada “monte” do relevo mapeado é um átomo.

Este microscópio tem a precisão de meio ângström, que é o tamanho de um átomo de hidrogênio, o menor que existe.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Resultados do Comportamento de Ânodos de Níquel e Zinco

As curvas da voltametria cíclica dos eletrodos de níquel e zinco mostram o comportamento destes eletrodos nos potenciais aplicados (formação de filmes passivos, redução destes filmes,...), possibilitando verificar o efeito do EDTA na formação dos filmes de óxidos dos metais respectivos (níquel e zinco) e, com o auxílio da microscopia Raman, a caracterização destes filmes.

5.1.1. Voltametria Cíclica do Eletrodo de Níquel

A figura 5.1 mostra as curvas da voltametria cíclica do eletrodo de níquel na solução K_2SO_4 0,1M de pH 11, com e sem EDTA. As curvas A têm fundo de escala igual a 200 μA e as curvas B têm fundo de escala igual a 20 μA , para visualizar melhor o comportamento do eletrodo de níquel em potenciais negativos, o que não foi possível nas curvas A. Os picos de corrente positivos (ondas anódicas) correspondem a oxidação sofrida pelo eletrodo de níquel que volta a se reduzir nos picos negativos de corrente. Portanto, observa-se que o níquel, no potencial de -0.3 V, oxida-se, formando um filme de óxido ou hidróxido, ainda não caracterizado. No potencial de +0.9 V, ocorre a formação de um segundo filme de óxido ou hidróxido. A partir deste valor, há a dissolução do níquel. O primeiro filme formado reduz-se em -0.9 V e o segundo filme, em +0.6 V.

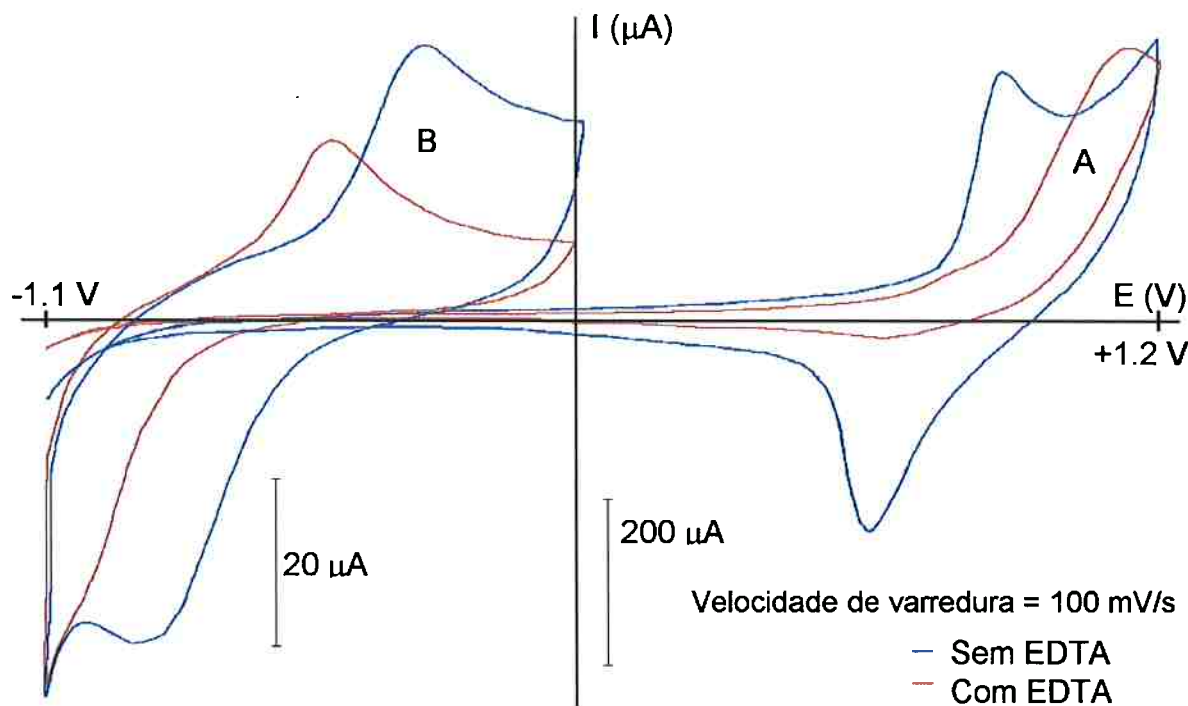


Figura 5.1 - Voltametria cíclica do eletrodo de níquel na solução K_2SO_4 0,1 M de pH 11 com e sem EDTA. As curvas A da voltametria cíclica foram obtidas com fundo de escala de 200 μA . As curvas B da voltametria cíclica foram obtidas com fundo de escala de 20 μA (detalhe das curvas A da voltametria cíclica). Velocidade de varredura = 100 mV/s.

O EDTA influe na voltametria cíclica, diminuindo o potencial e os picos de corrente da formação do primeiro filme, como pode ser observado na tabela 5.1 . Observa-se que o EDTA inibe a formação do segundo filme passivante.

Tabela 5.1 - Influência do EDTA em algumas variáveis, no ânodo de níquel

	Sem EDTA	Com EDTA
Potencial de formação do 1° filme	-0.3 V	-0.5 V
Potencial de formação do 2° filme	+0.9 V	--
Pico de corrente do 1° filme	33.6 μA	22.4 μA
Pico de corrente do 2° filme	300 μA	--

5.1.2. Voltametria Cíclica do Eletrodo de Zinco

A figura 5.2 mostra as curvas da voltametria cíclica do eletrodo de zinco na solução K_2SO_4 0,1M de pH 11, com e sem EDTA. Observa-se que o zinco, no potencial de -1.0 V, oxida-se, formando um filme de óxido ou hidróxido, ainda não caracterizado. Acima de -0.7 V, ocorre a dissolução do zinco. O filme formado reduz-se em -1.3 V.

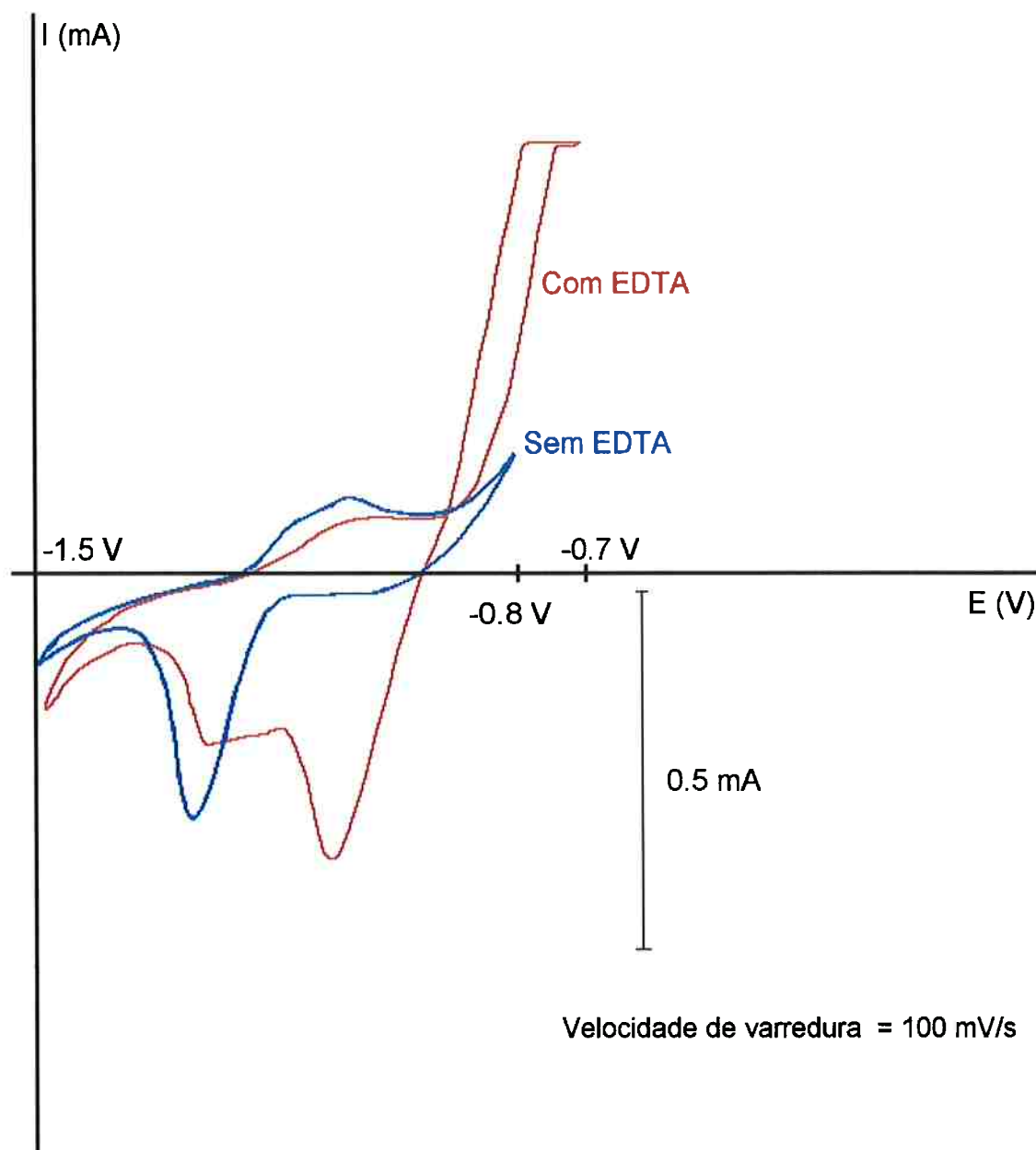


Figura 5.2 - Voltametria cíclica do eletrodo de zinco na solução K_2SO_4 0,1 M de pH 11 com e sem EDTA. Velocidade de varredura = 100 mV/s.

Com a adição de EDTA, a corrente de formação do filme passivante é reduzido e a dissolução do zinco ocorre em potenciais mais negativos, influências observadas na tabela 5.2 . O filme é reduzido em -1.1 V.

Tabela 5.2 - Influência do EDTA em algumas variáveis, no ânodo de zinco

	Sem EDTA	Com EDTA
Potencial de dissolução do zinco	-0.7 V	-0.9 V
Potencial de formação do filme	-1.0 V	--
Potencial de redução do filme formado	-1.3 V	-1.1 V
Pico de corrente do filme formado	0.1 μ A	0.08 μ A

5.1.3.Espectros Raman *in situ* do eletrodo de Níquel

A espectroscopia Raman permite caracterizar a constituição dos filmes formados sobre os eletrodos de níquel e zinco durante a aplicação de potenciais mostrados nas respectivas voltametrias anteriores. A caracterização é feita pela comparação dos espectros obtidos sobre a superfície dos eletrodos e os espectros obtidos de compostos conhecidos, como o Ni(OH)_2 e Zn(OH)_2 que são possíveis constituintes dos filmes formados.

A figura 5.3 mostra os espectros Raman do eletrodo de níquel *in situ* numa solução sem EDTA. Observa-se que no potencial de -0.4 V aparece um sinal que corresponde à formação do primeiro filme passivante (figura 5.1). No potencial de +1.0 V, aparece o mesmo Raman de maior intensidade com três bandas, bem parecidas com as bandas características do composto Ni(OH)_2 . A figura 5.4 mostra os espectros Raman do eletrodo de níquel *in situ* numa solução com EDTA. Observa-se o mesmo sinal Raman com intensidade bem menor no potencial de -0.4 V, o que caracteriza a formação do primeiro filme passivante de menor espessura. Já no potencial de -0.9 V, em que o EDTA inibe a formação do segundo filme passivante (figura 5.1), observa-se que não há sinais Raman, confirmando a não formação do filme.

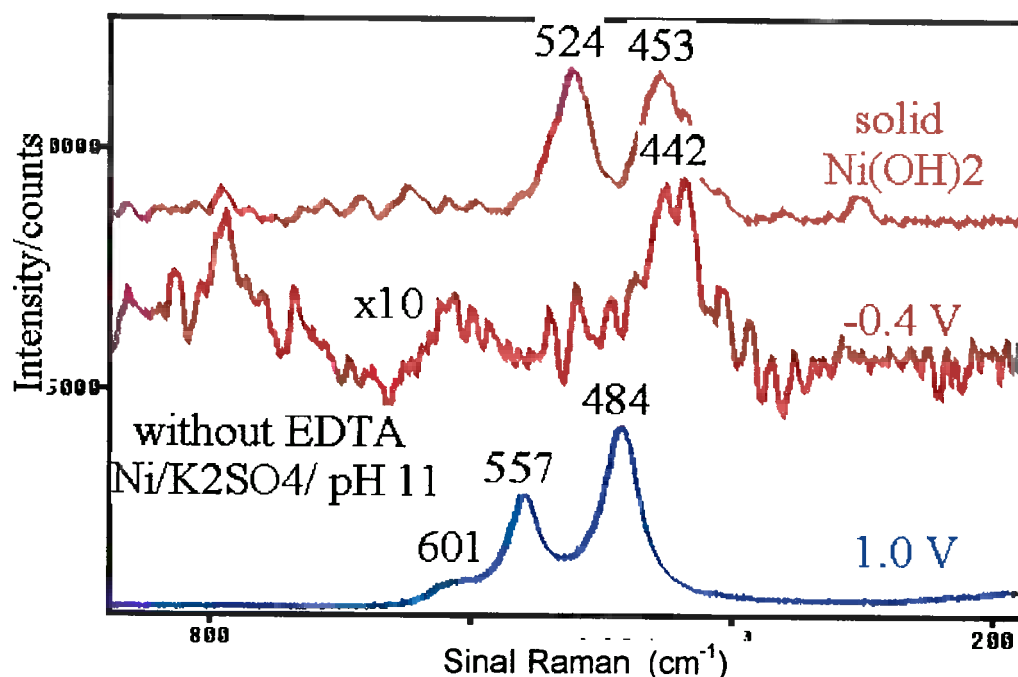


Figura 5.3 - Espectros Raman *in situ* do eletrodo de níquel na solução K₂SO₄ 0,1M de pH 11 sem EDTA. Comparação com o Espectro Raman do Composto Ni(OH)₂.

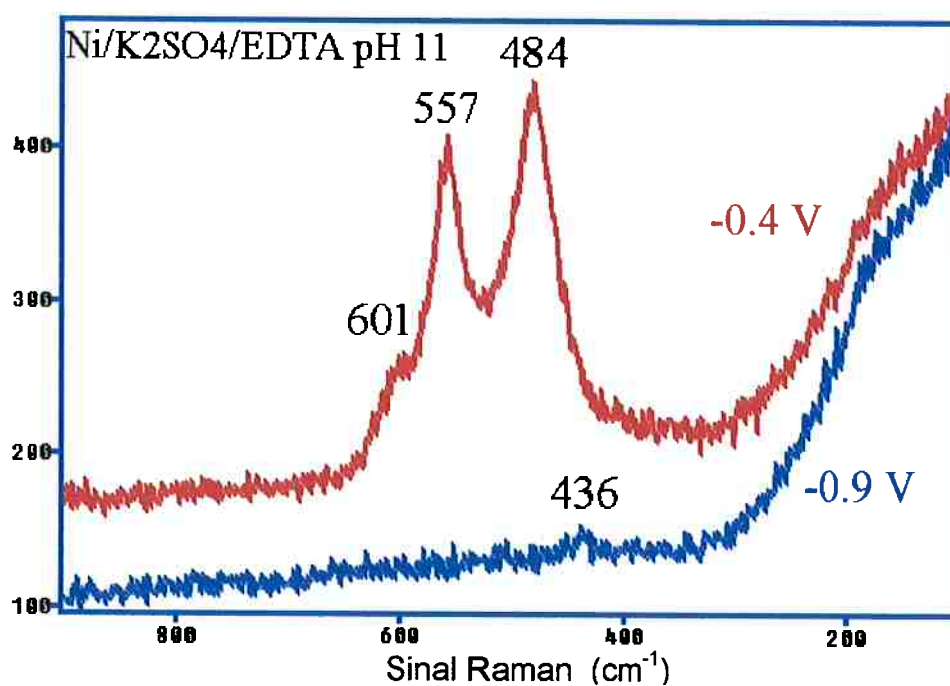


Figura 5.4 - Espectros Raman *in situ* do eletrodo níquel na solução K₂SO₄ 0,1M de pH 11 com EDTA.

5.1.4. Espectros Raman *in situ* do eletrodo de Zinco

A figura 5.5 mostra sinais Raman do eletrodo de zinco *in situ* numa solução com e sem EDTA. Observa-se que no potencial de -1.0 V, onde se forma o filme passivante (figura 5.2), aparece um sinal Raman muito semelhante ao composto $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Na presença de EDTA, esse sinal tem menor intensidade, comparado com o sinal Raman do eletrodo na solução sem EDTA, o que caracteriza num filme menos espesso.

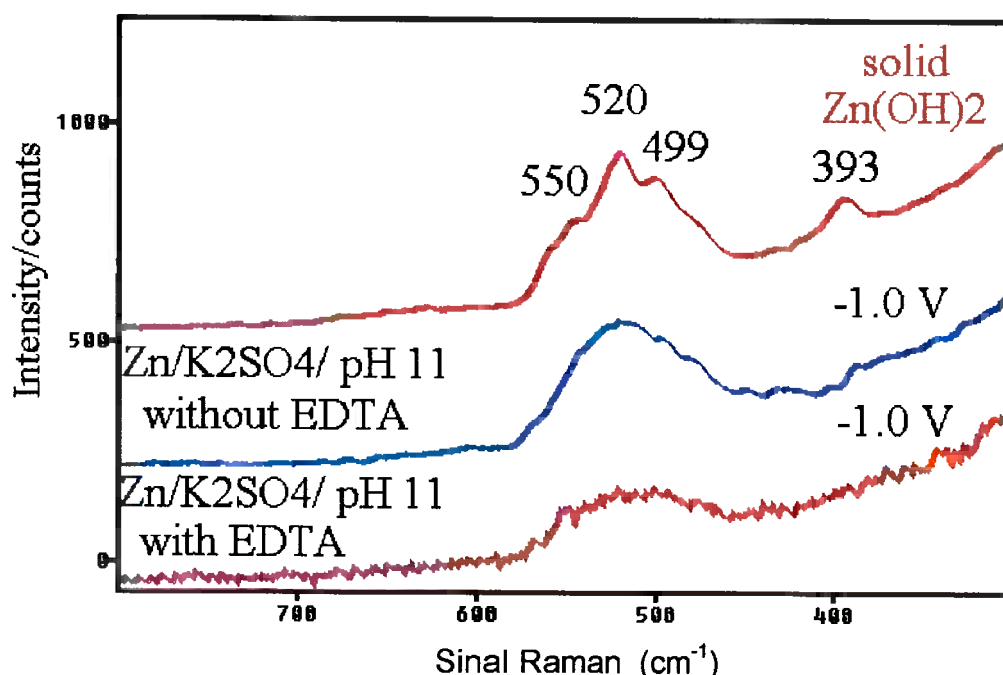


Figura 5.5 - Espectros Raman *in situ* do eletrodo de zinco na solução K_2SO_4 0,1M de pH 11 com e sem EDTA. Comparação com o espectro Raman do composto $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Com os resultados da voltametria cíclica e da microscopia Raman dos ânodos estudados, pode-se dizer que:

5.1.4.1. Comportamento do ânodo de níquel

- A onda anódica próximo a -0.3 V (figura 5.1) se deve à formação de um filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na superfície do eletrodo. Este filme se reduz em -0.9 V.
- A segunda onda anódica, em +0.9 V, se deve à presença de $\text{Ni}(\text{III})$ no filme superficial, provavelmente o óxido-hidróxido NiOOH .

- A adição de EDTA à solução de trabalho causa um decréscimo significativo dos picos de corrente em -0.5 e +0.9 V, sugerindo que o EDTA inibe a passivação do eletrodo de Ni.
- O espectro Raman *in situ* do eletrodo de Ni em -0.4 V (na primeira onda de passivação - figura 5.4) mostra um pico de intensidade baixa em 442 cm^{-1} . Este sinal Raman pode ser atribuído à presença de Ni(OH)_2 no filme passivante, uma vez que uma estrutura semelhante é observada no espectro Raman de uma amostra de Ni(OH)_2 . Nenhum sinal Raman é observado nesta região espectral após a adição de EDTA.
- Em potenciais próximos a +1.0 V (figura 5.3), o filme de Ni(OH)_2 é oxidado e três novas bandas Raman aparecem no espectro em 484, 557 e 601 cm^{-1} . De acordo com a literatura [1], estes sinais Raman podem ser atribuídos ao óxido-hidróxido de Ni(III), NiOOH . A adição de EDTA causa um decréscimo significativo nas intensidades dos sinais Raman do NiOOH , indicando que a presença de EDTA provoca uma diminuição significativa na passivação do Ni.

5.1.4.2.Comportamento do ânodo de zinco

- A onda de passivação próxima a -1.0 V (figura 5.2) se deve, provavelmente, à formação do filme de Zn(OH)_2 na superfície do eletrodo. Para potenciais maiores que -0.8 V ocorre a dissolução do Zn. O filme passivante é reduzido em -1.3 V.
- A adição de EDTA reduz a corrente de formação do filme passivante e antecipa a dissolução do Zn para potenciais mais negativos. Este efeito se deve à formação de algum complexo solúvel de Zn(II) com EDTA. Este complexo é reduzido em -1.1 V.
- O espectro Raman *in situ* do eletrodo de zinco em -1.0 V (figura 5.5) mostra um sinal Raman largo em 520 cm^{-1} que pode ser atribuído à presença de

Zn(OH)_2 no filme passivante. Após adição de EDTA, a intensidade deste pico diminui, sugerindo que a passivação do eletrodo de Zn foi inibida.

5.1.5. Microscopia Óptica

As imagens ópticas dos eletrodos foram obtidas durante a voltametria cíclica. As imagens do eletrodo de níquel estão mostradas nas figuras 5.6 e 5.7 com objetivas de 80x (resolução espacial = 2 μm) nos potenciais indicados:

Estas imagens foram obtidas durante a aplicação de potenciais diferentes (alguns valores mostrados nas figuras), seguindo a voltametria dos respectivos eletrodos mostrados anteriormente.

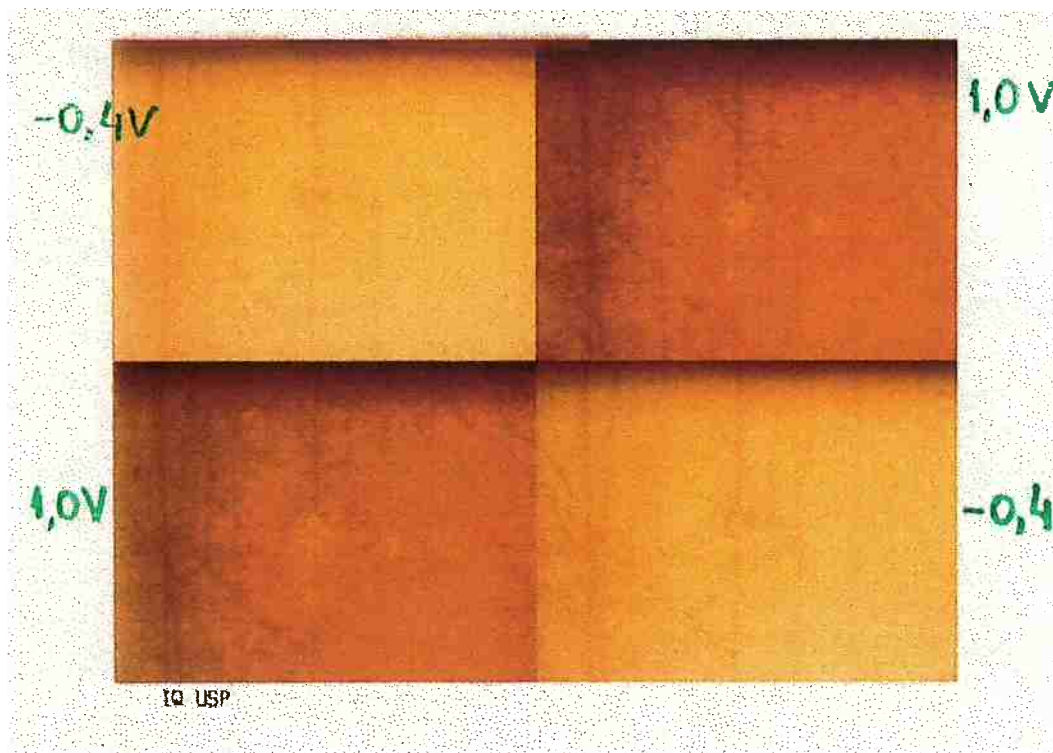


Figura 5.6 - Aspecto da superfície do eletrodo de níquel *in situ* na solução K_2SO_4 0,1M de pH 11 sem EDTA durante a voltametria cíclica. Potenciais indicados. 80x.

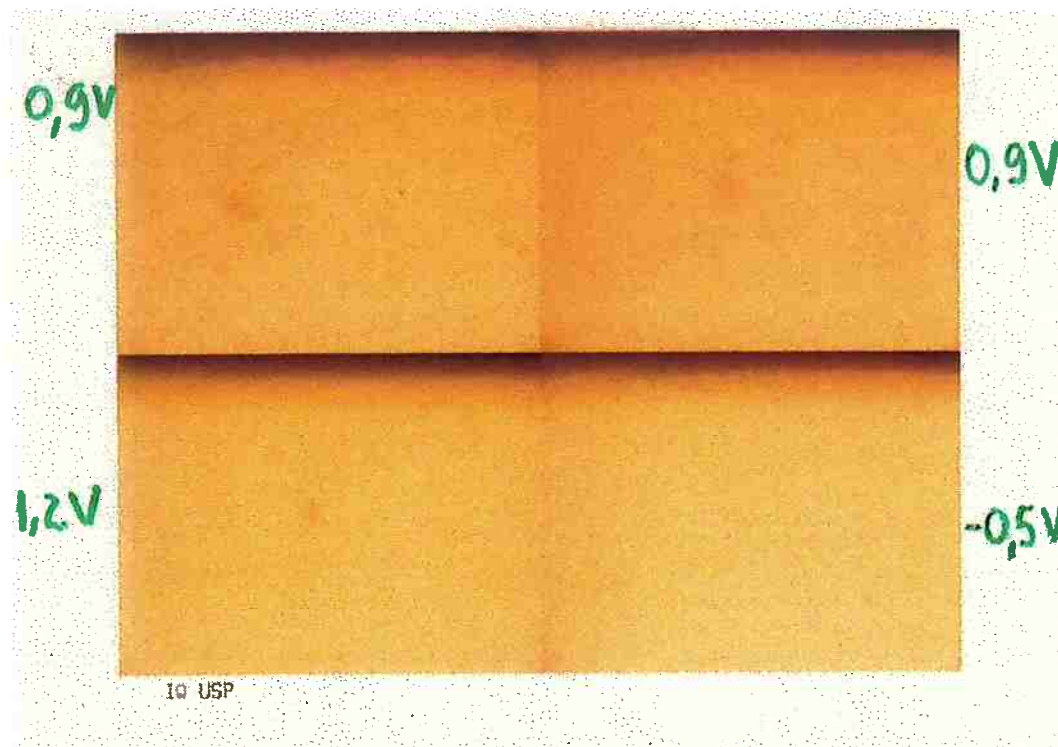


Figura 5.7 - Aspecto da superfície do eletrodo de níquel *in situ* na solução K_2SO_4 0,1M de pH 11 com EDTA durante a voltametria cíclica. Potenciais indicados. 80x.

Comparando-se as figuras 5.6 e 5.7, podemos observar o efeito do EDTA sobre o comportamento do ânodo de níquel. Sem EDTA no eletrólito, nota-se que a superfície do eletrodo de níquel fica escura quando oxida-se, devido à já formação do segundo filme passivante no potencial de +1.0 V, ficando a superfície limpa quando este filme se já se reduziu no potencial de -0.4 V. Na presença de EDTA no eletrólito, a superfície não se torna escura num potencial de +0.9 V, devido à inibição da formação do filme passivante sobre o eletrodo, o que facilita o processo de eletrodeposição, já que o filme, não formado, dificulta a dissolução do ânodo durante o processo, sendo necessário, na presença do filme, de um aumento da densidade de corrente para quebrá-lo.

As imagens do eletrodo de zinco estão mostradas nas figuras 5.8 e 5.9 com objetivas de 80x (resolução espacial = 2 μm) no potencial de -1.0 V, potencial em que se forma um filme passivante sobre o eletrodo, no caso da utilização da solução com EDTA (figura 5.2).



IQ USP LCM (80x)

Figura 5.8 - Aspecto da superfície do eletrodo de zinco *in situ* na solução K_2SO_4 0,1M de pH 11 sem EDTA. Potencial = 1,0 V. 80x.



IQ USP LCM (80x)

Figura 5.9 - Aspecto da superfície do eletrodo de zinco *in situ* na solução K_2SO_4 0,1M de pH 11 com EDTA. Potencial = 1,0 V. 80x.

Comparando as figuras 5.8 e 5.9 , observa-se o comportamento do ânodo de zinco em potencial onde já se formou o filme passivante. Na ausência de EDTA, nota-se que a superfície do eletrodo fica com manchas escuras e estas permanecem quando o potencial é reduzido, parecendo ter sofrido corrosão superficial. Já na presença de EDTA, a superfície do eletrodo de zinco fica mais limpa, inibindo a formação das manchas escuras e melhorando o processo de eletrodeposição.

5.2. Resultados da Eletrodeposição

A figura 5.10 mostra a eletrodeposição final, com o depósito de níquel (mais brilhante) sobre o depósito de zinco (mais escuro), os dois sobre o substrato de alumínio.



Figura 5.10 - Substrato de Alumínio com Depósito de Zinco (depósito mais escuro) e Posterior Depósito de Níquel (depósito mais brilhante)

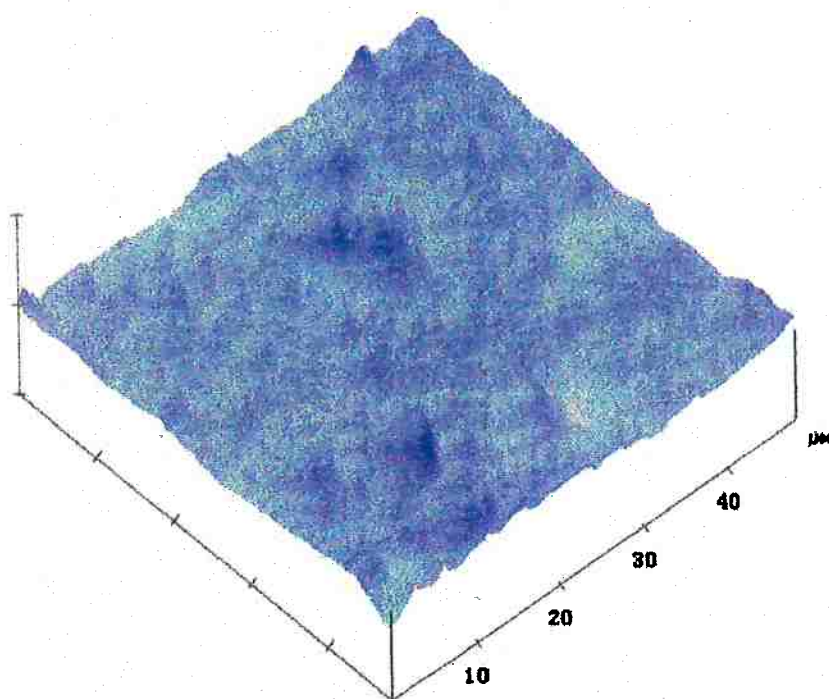
Os melhores resultados foram obtidos na maior distância utilizada entre os eletrodos (3.60 mm). Na distância menor, houve sobrecarga (overload) no potencial do equipamento e a aderência do depósito ficou prejudicada. Na distância intermediária, a qualidade do depósito foi inferior ao da distância

maior, que foi a escolhida, nos dois casos (no depósito de zinco e no depósito de níquel).

É imprescindível que se lave os depósitos com água corrente (foi utilizado uma bureta com água destilada) sem desconectar o circuito, mantendo o potencial abaixo e evitando, assim, que o hidrogênio presente no eletrólito não reduza, formando bolhas de hidrogênio e “descolando” o depósito do substrato.

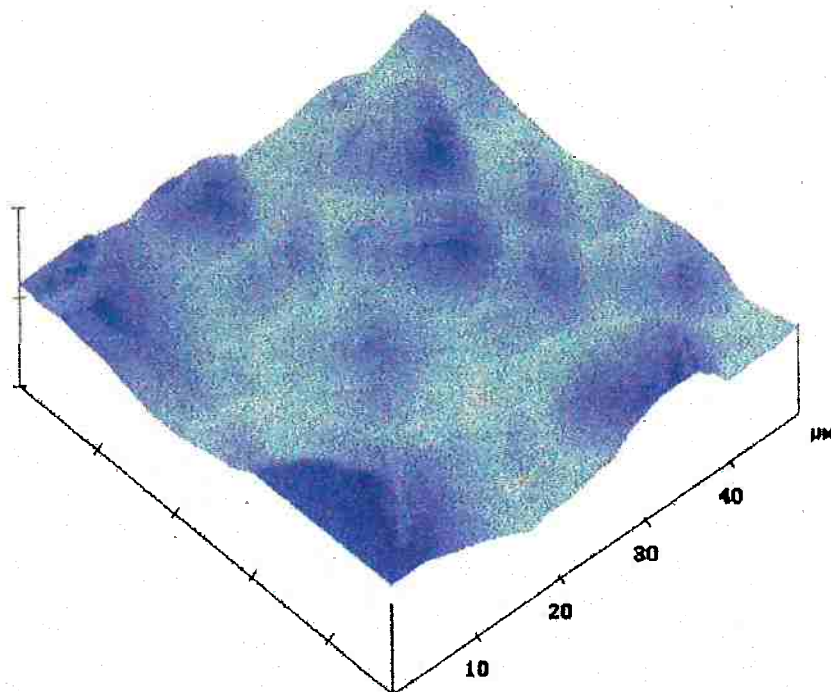
5.2.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As figuras a seguir mostram a microscopia de força atômica de depósitos de níquel na ausência e na presença de EDTA no eletrólito da eletrodeposição. Verifica-se o efeito do EDTA sobre o depósito.



Ni sem EDTA

Figura 5.11 - Imagem do depósito de níquel sobre o substrato de alumínio, tendo utilizado o banho para deposição de níquel sem EDTA.



Ni com EDTA

Figura 5.12 - Imagem do depósito de níquel sobre o substrato de alumínio, tendo utilizado o banho para deposição de níquel com EDTA.

No depósito de níquel, usando banho para deposição de níquel sem EDTA (figura 5.11), os grãos são muito pequenos, o que prejudica a aderência e o aspecto do depósito (este terá o aspecto escuro).

Na figura 5.12, o aspecto e a aderência se tornam melhores, pois na presença de EDTA, o depósito de níquel tem grãos maiores, devido ao seu efeito sobre o ânodo durante o processo de eletrodeposição (a inibição da formação do filme passivante, facilita a dissolução do ânodo, resultando num depósito melhor).

6. CONCLUSÕES

O filme passivante formado no eletrodo de Ni em -0.3 V foi caracterizado como sendo composto por Ni(OH)_2 , provavelmente com uma estrutura cristalina diferente do sólido obtido por precipitação, em laboratório.

O filme passivante formado no eletrodo de Zn em -1.0 V foi caracterizado como sendo composto por Zn(OH)_2 , visto a semelhança do sinal Raman.

O decréscimo nos sinais Raman, dos diferentes hidróxidos ou óxido-hidróxidos, observado na presença de EDTA se deve à formação de complexos solúveis envolvendo Ni(II) ou Ni(III) ou Zn(II) e EDTA.

A formação destes complexos solúveis é responsável pelo decréscimo nas correntes de pico das ondas de passivação e pelo fato de as superfícies dos eletrodos parecerem mais limpas e brilhantes após o tratamento eletroquímico em presença de EDTA.

Pelas imagens obtidas por microscópio de força atômica (AFM) de amostras de eletrodepósitos de níquel, obtidos na ausência e na presença de EDTA, conclui-se que na ausência do complexante, o depósito fica escuro devido à formação de grãos muito pequenos; a formação de complexos com EDTA inibe a passivação do anodo (um eletrodo de níquel) durante a eletrodeposição de níquel, mantendo a concentração de níquel em solução relativamente constante, obtendo, assim, depósitos de boa qualidade.

A eletrodeposição feita na segunda parte do processo confirma a viabilidade de uma substituição do cianeto por EDTA como complexante no eletrólito, obtendo resultados bons (depósitos de boa qualidade), tendo em vista a redução de custo do processo, tornando desnecessário sistemas de controle ambiental.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] RUBIM, J.C.; Gutz, I.G.R.; Sala, O; Orville-Thomas, W.J. *Surface enhanced Raman spectra of benzotriazole adsorbed on a copper electrode*. J. Molec. Struct. , V. 100, p. 571, 1983.
- [2] RUBIM, J.C. *Surface enhanced Raman scattering (SERS) from benzotriazole adsorbed on brass electrodes*. Chem. Phys. Lett. , V. 167, p. 209, 1990.
- [3] HUGOT-LE GOFF, A.; Joiret, S.; Saidani, B.; Wiat, R. *In-situ Raman spectroscopy applied to the study of the deposition and passivation of zinc in alkaline electrolytes*. J. Electroanal Chem. , V. 263, p. 127, 1989.
- [4] RUBIM, J.C. *In situ spectroelectrochemical study of the passivation of iron in alkaline solutions*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I , V. 85, p. 4247, 1989.
- [5] Vogel, Arthur I. *Análise Química Quantitativa*, 1992, p. 44.
- [6] GALVANOTÉCNICA PRÁTICA. São Paulo, Polígono / EDUSP, 1973. Vol. 1, p. 9, 97, 122, 123, 133 - 140, 281 - 284.
- [7] GALVANOTÉCNICA PRÁTICA. São Paulo, Polígono / EDUSP, 1973. Vol. 2, p. 357 - 365.
- [8] Denaro, A. R. *Fundamentos da Eletroquímica*. São Paulo, Edgard Blücher / EDUSP, 1974. p. 121 - 141.
- [9] Groshart, Earl C. *Preparation of Basis Metals for Plating*. Metal Finishing - Guidebook and Directory Issue , V. 94, p. 177 - 179, 1996.
- [10] Lowenheim, Frederick Adolph *Electroplating* McGraw-Hill, Inc., 1978, p. 89 - 91, 124, 125, 218 - 219, 533.

- [11] RUBIM, J.C. *Desenvolvimento de banhos eletrolíticos para deposição de filmes metálicos* Relatório Científico do Programa de Bolsas de Iniciação Científica USP/CNPq - PIBIC. 1994.

8. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao Prof. Dr. Joel Camargo Rubim que me ofereceu uma bolsa de iniciação científica e orientação durante este período, possibilitando assim a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Stephan Wolynech pela sua paciente orientação e tempo dispendido na conclusão da parte escrita, além de esclarecer algumas questões pendentes até aquele momento.

Ao Engº Rodrigo Canto Martensen por ter me auxiliado e incentivado, me acompanhando na fase experimental e escrita deste presente trabalho.

A todos os meus colegas e amigos que de uma forma ou outra me ajudaram, em especial a Leandro F. C. Lavra que escaneou todas as figuras.

Agradeço a minha mãe Rosely Scalabrin da Silva que, mesmo estando distante, me apoiou durante toda minha formação universitária.