



INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO BANHO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE LIGAS DE Ni-Mo OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Arthur Filgueira de Almeida¹
Mathews Lima dos Santos²
Joyce Ingrid Venceslau de Souto³
Renato Alexandre Costa de Santana⁴

RESUMO

A eletrodeposição é uma técnica eletroquímica a partir da qual é possível obter revestimentos metálicos em baixas temperaturas. Neste trabalho, foram obtidas ligas de Ni-Mo via eletrodeposição a partir de banhos eletrolíticos de citrato de sódio como agente complexante. A utilização de citratos, assim como outros complexantes orgânicos, possui grande importância do ponto de vista ambiental, devido à sua baixa toxicidade. Diversos são os fatores que influenciam na eletrodeposição: pH, temperatura, agitação e concentração do banho. Neste trabalho, foram avaliados os efeitos da concentração de sulfato de níquel e molibdato de sódio na composição química dos revestimentos de Ni-Mo obtidos. Para isto, a técnica analítica de Energia Dispersiva de Raios-x foi empregada. Como forma de otimização das concentrações de sulfato de níquel e de molibdato de sódio no banho, foi utilizada a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) associada a um planejamento experimental 3². O revestimento que apresentou maior teor de molibdênio (42%) foi obtido com uma razão de 10:3 para as concentrações de sulfato de níquel e molibdato de sódio utilizadas neste trabalho.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Ni-Mo, Citrato de Sódio, Composição Química, Planejamento Experimental.

INTRODUÇÃO

Ligas metálicas de Ni-Mo têm ganhado visibilidade devido às suas propriedades, como alta resistência à corrosão, alta resistência ao desgaste, e também pelo baixo sobrepotencial necessário para processos de reações de evolução de hidrogênio (SANTANA et al., 2007). As principais propriedades físicas do Mo são: elevado ponto de fusão (2623°C), boa ductibilidade, e baixo coeficiente de expansão térmica (MARINHO et al., 2002; SYED et

¹ Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, arthur.filgueira@eq.ufcg.edu.br;

² Mestrando do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, mathewslimads@gmail.com;

³ Graduanda do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, joyceingrid.cg@gmail.com;

⁴ Professor orientador: Doutor, Engenharia de Processos - UFCG, renatoacs@ufcg.edu.br.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



al., 2015; WASEKAR et al., 2019), contribuindo para aplicações em ambientes com elevadas temperaturas. A utilização de Mo como revestimento, entretanto, enfrenta dificuldades em processos convencionais de fusão por apresentar ponto de fusão maior que a maioria dos outros metais. Por isso, além de ser um processo de baixo custo, sugere-se a eletrodeposição na obtenção de Mo para fins de proteção anticorrosiva. No entanto, há impossibilidades de redução de Mo no seu estado puro em soluções aquosas, sendo reportado na literatura ser praticamente impossível.

Em vários trabalhos, autores afirmam dificuldades no processo de obtenção de molibdênio em seu estado puro, concluindo ser impossível. Em seu estado estável, o molibdênio existe na forma de um íon hexavalente em soluções aquosas, e muitas vezes, em estado de óxido, MoO_4 (MARINHO et al., 2002; SYED et al., 2015). Todavia, na obtenção de molibdênio metálico, pesquisadores afirmam a necessidade de introduzir outro metal no processo de deposição, isto é, utilizar-se de um processo codepositivo (KAZIMIERCZAK; OZGA; SOCHA, 2013), no qual o segundo metal participante na eletrodeposição, geralmente metais do grupo 8 (KUZNETSOV et al., 2015; VERNICKAITE et al., 2019), a exemplo do Fe, Co, Ni (MARINHO et al., 2002; SANCHES et al., 2004), auxilie na redução do estado de oxidação do molibdênio, tornando mais fácil a obtenção de Mo metálico. Este tipo de eletrodeposição é conhecido como codeposição induzida (ELIAS; HEGDE, 2017; OHGAI; TANAKA; WASHIO, 2013; SHU et al., 2015) e vários são os fatores que influenciam na eletrodeposição de ligas de Ni-Mo. Fatores como densidade de corrente, temperatura do banho, pH e concentração do banho são alguns que influenciam diretamente nas propriedades dos revestimentos, principalmente na composição química.

Neste trabalho, foi avaliado o efeito da concentração de sulfato de níquel e molibdato de sódio presente no banho na composição química dos revestimentos de Ni-Mo obtidos por eletrodeposição utilizando citrato de sódio como agente complexante. Um planejamento experimental 3^2 associado à Metodologia de Superfície de Resposta foi utilizado na otimização da concentração dos sais no banho. A composição química dos revestimentos foi obtida por Energia Dispersiva de Raios-x.

METODOLOGIA

Os banhos eletrolíticos utilizados para a obtenção dos revestimentos deste trabalho foram desenvolvidos no laboratório utilizando reagentes de alto grau de pureza e água deionizada. As concentrações dos componentes do banho são mostradas na Tabela 1.



Tabela 1. Formulação do banho eletrolítico para deposição de ligas de Ni-Mo

Reagente	Concentração
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0.20 mol.L^{-1}
Na_2MoO_4	$0.01 - 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0.05 - 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$
$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	0.075 g.L^{-1}

Antes do processo de deposição, o eletrodo de trabalho passou por dois tratamentos: mecânico e químico. No tratamento mecânico, o eletrodo foi polido com lixas de carvão de sílica de diferentes granulações: P400, P600 e P1200 mesh. No tratamento químico, o eletrodo foi tratado em soluções de NaOH e de H_2SO_4 .

A eletrodeposição foi conduzida utilizando substratos de cobre com área superficial total ativa de 8 cm^2 ; os revestimentos foram obtidos sob controle galvanostático utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTATE30 conectado ao software Nova 1.11. A eletrodeposição foi realizada numa célula eletroquímica com dois eletrodos: o eletrodo de trabalho foi o próprio substrato de cobre e o contra eletrodo utilizado foi um anodo de Pt cilíndrico. O pH das soluções para todos os experimentos foi mantido constante em 9.0 e ajustado utilizando NH_4OH e H_2SO_4 . Os banhos não foram agitados e a temperatura foi de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para todos os ensaios, controlada em banho maria. A densidade de corrente empregada nos experimentos foi de 60 mA.cm^{-2} . O tempo de deposição foi de 10 min para cada ensaio.

A obtenção dos revestimentos seguiu um planejamento fatorial completo 3^2 com uma replicata no ponto central. Como forma de otimização das variáveis de entrada (concentração de sulfato de níquel e de molibdato de sódio no banho), foi utilizada a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Os níveis e fatores do planejamento fatorial estão presentes na Tabela 2. A utilização de MSR acoplada ao planejamento experimental garante que as variáveis sejam otimizadas dentro da faixa de variabilidade de trabalho com um número de experimentos reduzido sem perdas na confiabilidade dos resultados.



Tabela 2. Níveis e fatores utilizados no planejamento experimental 3²

	Fatores	Níveis		
		-1	0	1
X	Sulfato de Níquel (mol.L ⁻¹)	0.05	0.075	0.10
Y	Molibdato de Sódio (mol.L ⁻¹)	0.01	0.03	0.05

Ensaio de Energia Dispersiva de Raios-X foram realizados com o objetivo de determinar a composição química das ligas de Ni-Mo. Foi utilizado um espectrômetro de raios-x Shimadzu EDX-720.

REFERENCIAL TEÓRICO

A eletrodeposição é uma técnica eletroquímica na qual é possível reduzir espécies presentes em solução sobre uma superfície metálica. Neste sentido, o aparato básico necessário para uma eletrodeposição é uma fonte elétrica, dois eletrodos (cátodo e ânodo) e uma solução eletrolítica contendo metais de interesse.

A eletrodeposição de ligas do grupo do ferro (Ni, Fe, Co) geralmente não requer o uso de aditivos no banho. Entretanto, há metais de transição que necessitam da presença de outros metais e de aditivos para serem eletroquimicamente reduzidos na superfície do cátodo, a exemplo do molibdênio; este é facilmente reduzido sobre o cátodo em banhos na presença de metais do grupo 8B (CASCIANO et al., 2017; MARINHO et al., 2002). A adição de componentes em soluções eletrolíticas para a deposição de ligas de Ni-Mo facilita a redução desses metais de um estado de oxidação elevado para a forma metálica. Esta é a principal função dos agentes complexantes. Os principais aditivos são os citratos, tartaratos e os oxalatos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um planejamento fatorial completo 3² foi realizado para avaliar a influência da concentração de sulfato de níquel e molibdato de sódio na composição química dos revestimentos de Ni-Mo obtidos por eletrodeposição neste trabalho. A composição química dos revestimentos obtidos em cada experimento está presente na Tabela 3.

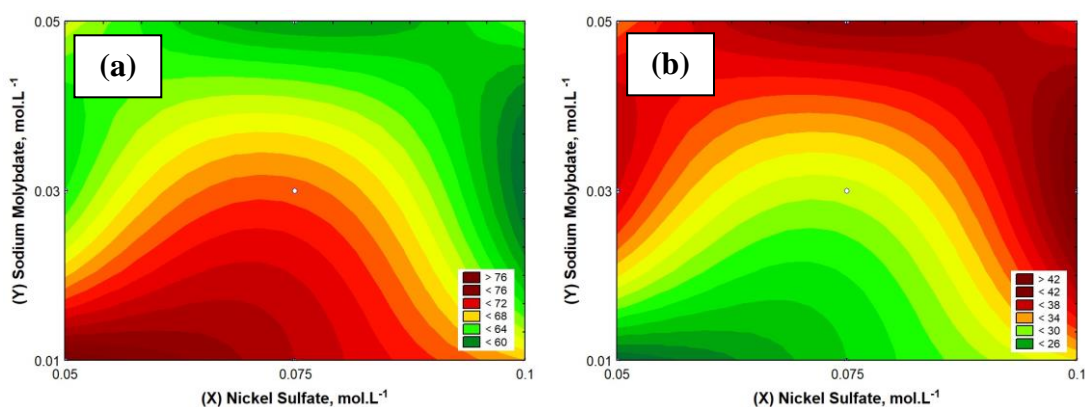


Tabela 3. Resultados de composição química e resistência de polarização

Exp.	Sulfato de Níquel	Molibdato de Sódio	Ni (wt. %)	Mo (wt. %)
1	-1	-1	77	23
2	-1	1	66	34
3	1	-1	68	32
4	1	1	64	36
5	-1	0	63	37
6	0	-1	73	27
7	0	1	60	40
8	1	0	58	42
9	0	0	71	29
10	0	0	69	31

Curvas de contorno para a variação dos teores de (a) Ni e (b) Mo em base mássica no revestimento em função da concentração de sulfato de níquel e molibdato de sódio no banho estão presentes na Figura 1.

Figura 1. Curvas de contorno da variação dos teores em massa de (a) Ni e (b) Mo nos revestimentos em função da concentração de sulfato de níquel e molibdato de sódio na solução eletrolítica



Modelos de segunda ordem foram propostos e validados por análise estatística para um nível de confiança de 95% e estão presentes nas equações (1) e (2).

$$\text{Ni wt. \%} = 69.5 - 2.5X - 9X^2 - 6.5Y - 3Y^2 + 1.75XY - 0.25XY^2 + 2.75X^2Y + 11.25X^2Y^2 \quad (1)$$



$$\text{Mo wt.}\% = 30.5 + 2.5X + 9X^2 + 6.5Y + 3Y^2 - 1.75XY + 0.25XY^2 - 2.75X^2Y - 11.25X^2Y^2 \quad (2)$$

A Figura 1 mostra que a composição química dos revestimentos varia em função das concentrações de sulfato de níquel e molibdato de sódio. O teor de (a) Ni atinge valores maiores para a faixa de concentrações onde a razão entre (X) sulfato de níquel e (Y) molibdato de sódio segue uma relação 5:1. Valores ótimos de (b) Mo são obtidos em faixas de concentrações onde X:Y é de 10:3.

Os resultados apontam que a quantidade de Mo reduzida eletroquimicamente não foi tão expressiva para os níveis inferiores do planejamento experimental 3^2 quanto para os demais níveis. Isso está diretamente ligado à concentração de molibdato de sódio no banho. O baixo teor de Mo nas ligas para os níveis (-1) e (-1) para as concentrações dos dois sais está relacionado também com a independência do níquel em ser reduzido de um estado de oxidação +2 para zero. Menores quantidades de Ni^{2+} conduz à diminuição do teor de Mo nos revestimentos,

Já para concentração de molibdato de sódio no ponto central (nível 0 do planejamento fatorial), a variação da concentração de sulfato de níquel teve influência na composição da liga diferentemente. Para a razão X:Y de 5:3, no experimento 5, o teor de Mo no revestimento foi de 37 wt.%. Para X:Y de 7.5:3, no ponto central, o teor de Mo obtido foi em torno de 30 wt.%. Por último, para X:Y de 10:3, no experimento 8, o teor de Mo foi de 42 wt.%.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram avaliados os efeitos das concentrações de sulfato de níquel e molibdato de sódio, presentes no banho, na composição química dos revestimentos obtidos por eletrodeposição utilizando citrato de sódio como complexante. Foi possível perceber que essas concentrações afetam diretamente a composição química das ligas de Ni-Mo. Para baixas concentrações de molibdato de sódio no banho, a influência da concentração de sulfato de níquel foi responsável pela determinação da composição química dos revestimentos. Foi possível obter ligas de Ni-Mo com elevado teor de Mo em suas composições, sendo o maior teor de Mo de 42%.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LaMMEA pelo fornecimento de parte dos insumos para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

CASCIANO, P. N. S. et al. **Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction.** *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 723, p. 164–171, 2017. ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.06.282.

ELIAS, L.; HEGDE, A. C. **Effect of magnetic field on corrosion protection efficacy of Ni-W alloy coatings.** *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 712, p. 618–626, 2017. ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.132.

KAZIMIERCZAK, H.; OZGA, P.; SOCHA, R. P. **Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions.** *Electrochimica Acta*, [s.l.], v. 104, p. 378–390, 2013. ISBN: 0013-4686, ISSN: 00134686, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.140.

KUZNETSOV, V. V. et al. **Electrodeposition of iron–molybdenum alloy from ammonium–citrate solutions and properties of produced materials.** *Russian Journal of Electrochemistry*, [s.l.], v. 51, n° 8, p. 748–757, 2015. ISBN: 1023193515, ISSN: 1023-1935, DOI: 10.1134/S1023193515080066.

MARINHO, F. a. et al. **Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [s.l.], v. 13, n° 4, p. 522–528, 2002. ISSN: 01035053, DOI: 10.1590/S0103-50532002000400018.

OHGAI, T.; TANAKA, Y.; WASHIO, R. **Nanocrystalline structure and soft magnetic properties of nickel-molybdenum alloy thin films electrodeposited from acidic and alkaline aqueous solutions.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, [s.l.], v. 17, n° 3, p. 743–750, 2013. ISBN: 1432-8488, ISSN: 14328488, DOI: 10.1007/s10008-012-1924-z.



SANCHES, L. S. et al. **Characterisation of electrochemically deposited Ni–Mo alloy coatings.** *Electrochemistry Communications*, [s.l.], v. 6, n° 6, p. 543–548, 2004. ISSN: 13882481, DOI: 10.1016/j.elecom.2004.04.002.

SANTANA, R. a C. et al. **Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni-Fe-Mo alloy.** *Journal of Materials Science*, [s.l.], v. 42, n° 7, p. 2290–2296, 2007. ISSN: 00222461, DOI: 10.1007/s10853-006-0615-5.

SHU, X. et al. **Parameter optimization for electroless Ni-W-P coating.** *Surface and Coatings Technology*, [s.l.], v. 276, p. 195–201, 2015. ISSN: 02578972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.068.

SYED, R. et al. **Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte.** *Surface and Coatings Technology*, [s.l.], v. 261, p. 15–20, 2015. ISSN: 02578972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.073.

VERNICKAITE, E. et al. **Design of highly active electrodes for hydrogen evolution reaction based on mo-rich alloys electrodeposited from ammonium acetate bath.** *Coatings*, [s.l.], v. 9, n° 2, p. 1–15, 2019. ISSN: 20796412, DOI: 10.3390/COATINGS9020085.

WASEKAR, N. P. et al. **Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy.** *Surface and Coatings Technology*, [s.l.], v. 370, n° February, p. 298–310, 2019. ISSN: 02578972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.059.