

PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE Cu-AIO(OH) A PARTIR DE BANHOS CONTENDO SDS COMO AGENTE SURFACTANTE

R. M. Campos¹; T. G. L. Rezende¹; A. V. C. Braga¹; D. C. B. do Lago¹; D. V. César¹;
L. F. de Senna¹

raquelcampos@outlook.com

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro R. São Francisco Xavier, 524, PHLC -
4º andar - Sala 427 - Maracanã, Rio de Janeiro - RJ, 20550-900

RESUMO

A codeposição eletroquímica de revestimentos compósitos metal/partículas cerâmicas constitui um atrativo tecnológico na engenharia de materiais em função de seu baixo custo e da elevada resistência mecânica e anticorrosiva do revestimento produzido. Durante a produção do revestimento, o maior desafio é manter a partícula em suspensão no eletrólito. Deste modo, o uso de agentes surfactantes pode melhorar a estabilidade dessas partículas, evitando sua aglomeração e precipitação. Neste trabalho, foram produzidos revestimentos compósitos de Cu/AIO(OH) sobre substrato de aço carbono, a partir de soluções contendo CuSO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $0,90 \text{ mol L}^{-1}$, AIO(OH) 20 g L^{-1} e dodecil sulfato de sódio (SDS) 8 g L^{-1} como agente surfactante. Foi verificado que existe uma relação entre a densidade de corrente aplicada na produção dos revestimentos compósitos e seu comportamento anticorrosivo.

Palavras-chave: Codeposição eletroquímica, revestimento compósito, cobre, boehmita, SDS

INTRODUÇÃO

Os revestimentos funcionais compósitos despertam grande interesse industrial, uma vez que permitem a combinação de materiais com propriedades e natureza distintas, tendo como produto final um novo material com características superiores tanto ao substrato quanto a matriz que lhe deu origem ⁽¹⁾. Deste modo, os materiais compósitos constituídos por uma matriz metálica de fase dispersa não-metálica

podem proporcionar revestimentos aprimorados, com melhor resistência mecânica e à corrosão, por exemplo ⁽²⁾.

Um dos métodos utilizados para a produção de revestimentos compósitos é a técnica de eletrodeposição. Sua principal vantagem é a produção de revestimentos com espessuras de até 5 μm e com baixa porosidade. Além disso, a técnica se destaca por apresentar baixo custo operacional e poder ser conduzida em condições de pressão e temperatura ambientes ^(3,4,5).

No entanto, o desafio da produção desses revestimentos está em manter as partículas em suspensão durante todo o processo de deposição. Com o objetivo de aumentar a estabilidade dessas partículas no banho eletrolítico, pode-se lançar mão de artifícios como o uso de agentes surfactantes, que atuam reduzindo a energia da superfície das partículas, podendo impedir a aglomeração destas ⁽⁶⁾.

Na produção de revestimentos de Cu/AlO(OH) a partir de banhos contendo pirofosfato de potássio, a agitação prévia e constante do eletrólito não se mostra suficiente para manter a dispersão da partícula ⁽⁵⁾. Deste modo, nesse trabalho foi testada a ação do agente surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) na estabilidade das nanopartículas de boehmita e assim verificar condições apropriadas para a produção dos revestimentos compósitos com características anticorrosivas, aplicando diferentes densidades de corrente catódicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios de dispersão e estabilidade das nanopartículas de boehmita (AlO(OH)), de tamanho 401,033 nm, com e sem a presença do agente surfactante, utilizando um volume de 50 mL das soluções apresentadas na Tab.1. Essas dispersões foram submetidas a agitação magnética de 30 minutos a 500 rpm. O comportamento das dispersões foi avaliado imediatamente e após 1 hora de a agitação ser cessada, a fim de avaliar visualmente a estabilidade das partículas.

Foram retiradas amostras das soluções apresentadas na Tabela 1 e diluídas 500 x (v:v) em NaCl 1,0 mmol L⁻¹ para a determinação dos valores de potencial zeta (ξ). As medidas foram realizadas a partir da técnica de eletroforese (Instruction Manual, Horiba Ltd, utilizando o equipamento Zetasizer®, Nano-ZS 100 (HORIBA)).

Tabela 1: Composição e pH das soluções estudadas nos ensaios de dispersão e estabilidade

Soluções Base	Concentração de AlO(OH) (g L ⁻¹)	Ensaio em Branco	pH	Ensaio com SDS	pH
(1) Água destilada	5,0	A4	8,84	DA1	7,96
	10,0	A3	8,81	DA2	7,88
	15,0	A2	7,95	DA3	7,87
	20,0	A1	7,83	DA4	7,67
(2) CuSO ₄ 0,20 mol L ⁻¹	5,0	A4	5,50	DA5	4,75
	10,0	A3	5,50	DA6	4,80
	15,0	A2	5,28	DA7	4,80
	20,0	A1	5,49	DA8	4,81
(3) K ₄ P ₂ O ₇ 0,90 mol L ⁻¹	5,0	A4	3,20	DA9	8,37
	10,0	A3	3,23	DA10	8,35
	15,0	A2	3,15	DA11	8,27
	20,0	A1	3,18	DA12	8,26
(4) CuSO ₄ 0,20 mol L ⁻¹ + K ₄ P ₂ O ₇ 0,90 mol L ⁻¹	5,0	A4	8,29	DA13	7,95
	10,0	A3	8,23	DA14	7,94
	15,0	A2	8,16	DA15	7,92
	20,0	A1	8,13	DA16	7,90

Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N empregando uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho usado foi um disco de aço ao carbono AISI 1028, acoplado ao eletrodo rotatório (RDE), com área exposta de $7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, o qual foi imerso na solução 4 da Tab. 1 (condições do experimento DA16). Como contra eletrodo, foi utilizada uma placa de cobre enquanto que o potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS). Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente, em velocidades de agitação de 1200 rpm e diferentes tempos de agitação prévia (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h). A partir das curvas de polarização foram selecionados valores de densidade de corrente (i), tempo de agitação prévia (t) e velocidade de agitação (A), objetivando verificar as melhores condições para a produção dos revestimentos compósitos.

Os ensaios de eletrodeposição foram conduzidos utilizando a mesma célula eletroquímica, descrita anteriormente, porém o eletrodo de trabalho de aço carbono apresentava área exposta de $2,545 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Os revestimentos de Cu/AlO(OH)

foram produzidos em duplicata, a partir de três valores de densidades de corrente i , selecionados pela curvas potenciodinâmica catódicas ($3,0 \text{ A m}^{-2}$; $12,0 \text{ A m}^{-2}$ e $20,0 \text{ A m}^{-2}$), com 30 minutos de agitação magnética prévia a 900 rpm e agitação contínua com velocidade de 1200 rpm durante o ensaio.

Para a caracterização eletroquímica dos revestimentos produzidos, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência de polarização linear ($\pm 10 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto) com velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, para determinação da resistência de polarização (R_p) e ensaios de polarização catódica e anódica ($\pm 500 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto) com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, com uma célula eletroquímica composta por um disco de aço carbono recoberto com o revestimento compósito como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de platina e eletrodo de sulfato mercurioso saturado como eletrodo de referência (ESS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de dispersão e estabilidade das partículas de $\text{AlO}(\text{OH})$

A Figura 1 apresenta as imagens do ensaio de dispersão imediatamente após 30 minutos de agitação (A, B, C e D) e após 1 hora em repouso (E, F, G e H), como descrito na Tabela 1, sem a adição de SDS.

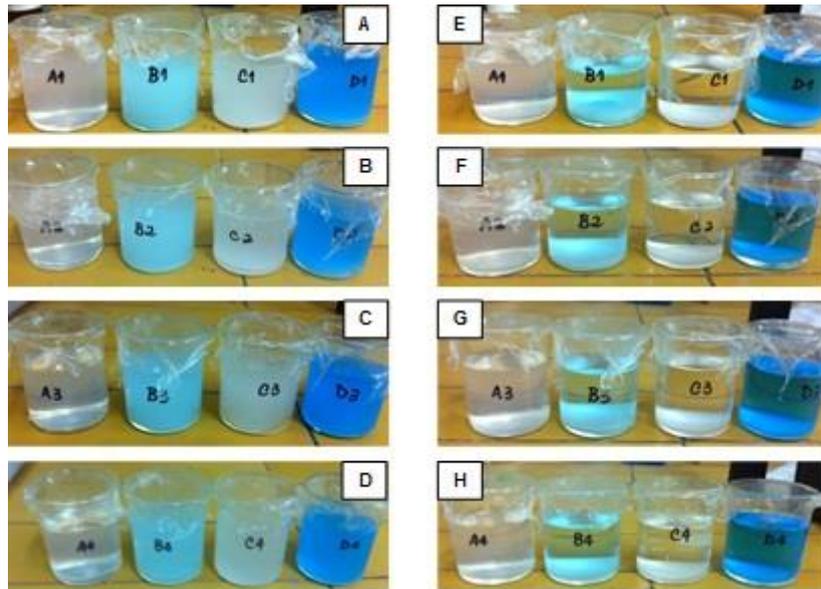


Figura 1: (A, B, C e D) Ensaio de dispersão nas condições apresentadas na Tab. 1, sem SDS, imediatamente após 30 minutos de agitação com velocidade de 500 rpm, (E, F, G e H) e após 1 hora de repouso. Soluções: (A e E) água + AlO(OH), (B e F) CuSO₄ + AlO, (C e G) K₄P₂O₇ + AlO(OH) e (D e H) CuSO₄ + K₄P₂O₇ + AlO(OH).

É possível observar que as partículas de boehmita se mantêm suspensas em todas as condições estudadas, após 30 minutos de agitação. Entretanto, após 1 hora em repouso, a boehmita precipita, em todas as condições estudadas, com exceção do sistema com apenas água. Desta forma, afim de obter condições mais estáveis, foi testado o desempenho do dodecil sulfato de sódio (SDS) na estabilização da partícula de boehmita.

A Figura 2 mostra os ensaios de estabilização realizados na presença de SDS. Pode-se observar que as partículas de boehmita se mantêm suspensas em todas as condições estudadas, exceto nas soluções D, composta por CuSO₄ 0,02 mol L⁻¹, K₄P₂O₇. Após 1 hora de repouso o agente surfactante conseguiu manter as partículas completamente dispersas somente na condição contendo apenas água. Entretanto quando comparadas com as soluções dos ensaios realizados na ausência do SDS para esse mesmo tempo de repouso, onde se identificam duas fases muito distintas, é possível perceber que na presença do SDS as soluções permanecem mais turvas, apesar de uma parcela da boehmita ter precipitado. Esse resultado indica que há mais partículas suspensas, nesse caso.

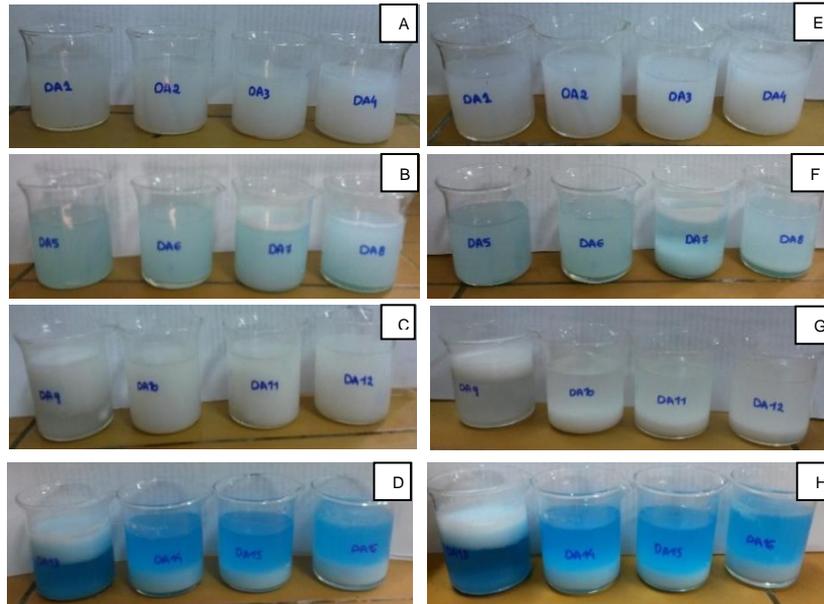


Figura 2: (A, B, C e D) Ensaio de dispersão nas condições apresentadas na Tab. 1, com SDS, imediatamente após 30 minutos de agitação com velocidade de 500 rpm, (E, F, G e H) e após 1 hora de repouso. Soluções: (A e E) água + Al(OH)_3 , (B e F) CuSO_4 + Al(OH)_3 , (C e G) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + Al(OH)_3 e (D e H) CuSO_4 + $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + Al(OH)_3 .

Os resultados das medidas do potencial zeta (ξ) são apresentados na Fig. 3.

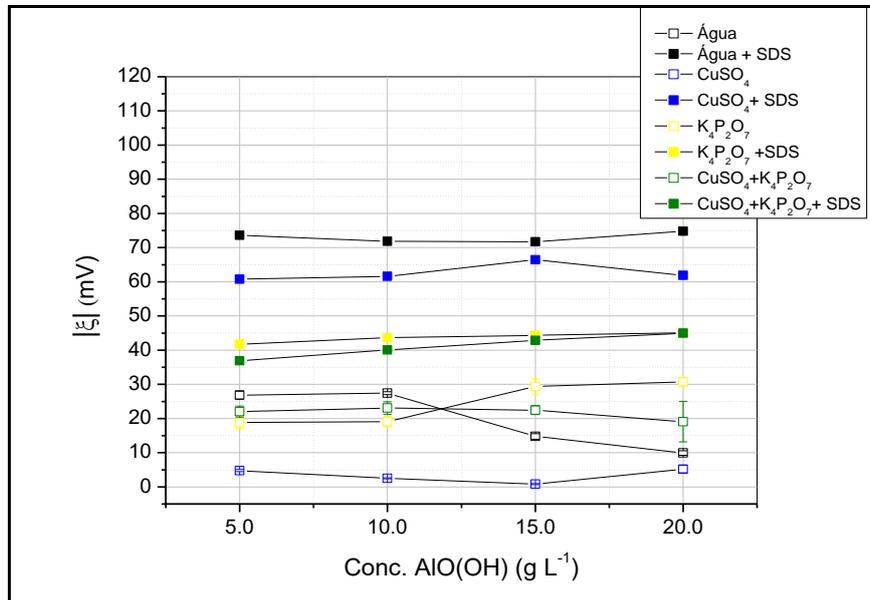


Figura 3: Medidas de potencial zeta para as dispersões de Al(OH)_3 estudadas com e sem adição de SDS.

É possível observar que os maiores valores (em módulo) de potencial zeta obtidos relacionam-se com as soluções que melhor mantiveram a partícula suspensa. Os maiores valores de potencial zeta obtidos foram nas soluções com apenas água e nas soluções de CuSO_4 . Nesses meios, os valores de potencial zeta

se elevaram para todas as concentrações estudadas, quando o SDS foi adicionado. Embora em menor proporção, o mesmo comportamento pode ser observado nas demais soluções, onde se verificam valores de potencial zeta mais elevados na presença de do agente surfactante, em comparação a quaisquer soluções sem SDS.

Dessa forma, as medidas do potencial zeta confirmam as observações feitas a partir da observação das Figura 1 e Figura 2, considerando que, quanto maior o valor (em módulo) do potencial zeta, maior é a estabilidade da suspensão, pois partículas carregadas com a mesma carga se repelem, superando a tendência natural à agregação ⁽⁷⁾.

A Figura 3 mostra ainda que houve um aumento do potencial zeta em todas as condições estudadas na presença do agente surfactante quando comparadas as soluções sem SDS, mostrando que o uso deste teve influência direta na estabilização das partículas. Desta forma ratifica-se que não é necessário, nesse caso, o uso de agitação magnética prévia por grandes períodos de tempo, com o objetivo de manter a partícula suspensa, já que a adição do SDS contribui para a manutenção das partículas em suspensão.

Curvas de polarização catódica

A Figura 3 mostra as curvas levantadas a partir da polarização catódica do aço carbono, variando a agitação prévia de 1 a 6 horas. Pode-se observar que curvas não mostram grandes diferenças entre si mediante a variação de agitação magnética prévia, sugerindo que essa variável não tem grande influência na polarização do substrato.

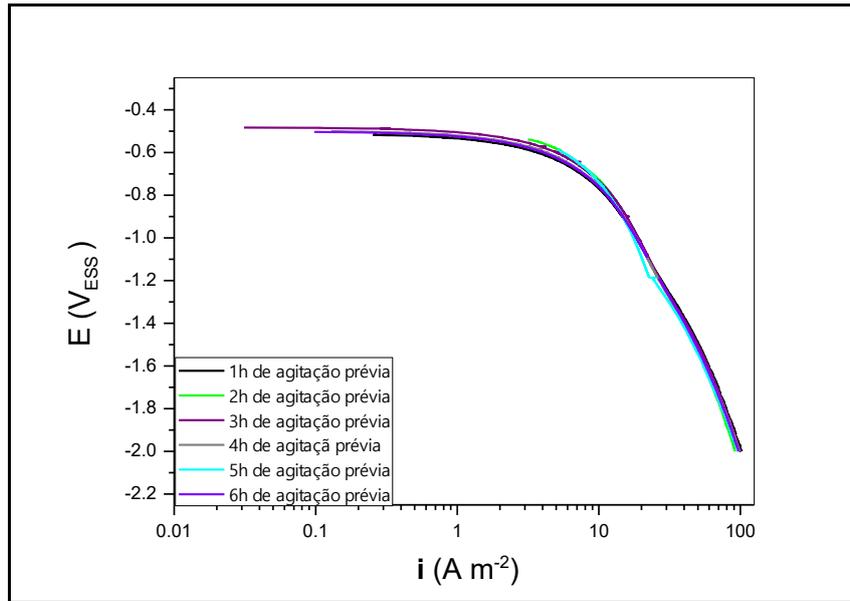


Figura 4: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono, em diferentes tempos de agitação prévia, obtidas a partir de banhos contendo $CuSO_4 + K_4P_2O_7 + SDS\ 80\ g.L^{-1}$, sob velocidade de 1200 rpm, para $v = 1\ mV/s$.

Segundo a literatura, a incorporação da partícula no revestimento é uma função da densidade de corrente, de modo que uma faixa ótima de densidade de corrente otimiza a codeposição de partículas ^(1,8,9). Dessa forma, foram selecionadas três valores de densidades de corrente (3,0; 12,0 e 20,0 $A\ m^{-2}$) para a produção dos revestimentos funcionais compósitos Cu-AlO(OH). Esses valores abrangem três regiões distintas da curva de polarização, com o objetivo de mapear faixas de densidade de corrente favoráveis à incorporação das partículas de boehmita.

Ensaio de caracterização eletroquímica

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados para análise eletroquímica dos corpos de prova revestidos. O diagrama Nyquist para revestimentos produzidos a partir de diferentes densidades de corrente é apresentado na Fig. 5.

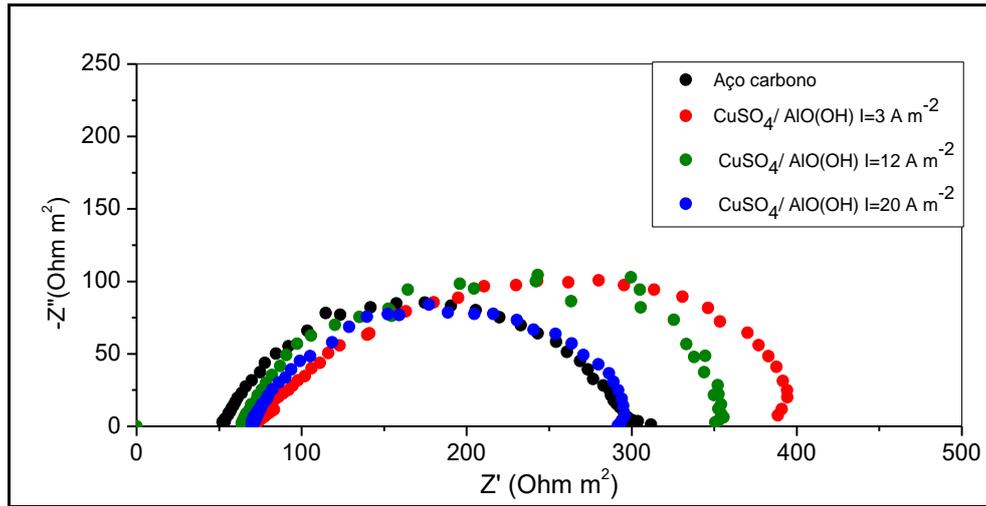


Figura 5: Diagrama Nyquist de revestimentos de Cu/AIO(OH) e aço carbono.

É possível observar que a densidade de corrente catódica aplicada na produção dos revestimentos por codeposição eletroquímica influenciou a resistência à corrosão dos mesmos. Esse comportamento é indicado pelos arcos capacitivos mostrados no diagrama de Nyquist, uma vez que, quanto maior o diâmetro do semicírculo que representa o arco capacitivo, maior a resistência a corrosão.

Dessa forma, o aumento da densidade de corrente catódica aplicada na produção do revestimento diminui sua proteção à corrosão. Observa-se, assim, que o arco capacitivo do revestimento produzido com $3,0 \text{ A m}^{-2}$ é o maior dentro os estudados e o arco do ensaio a $20,0 \text{ A m}^{-2}$ aproxima-se do ensaio realizado sobre aço carbono sem revestimento.

Os resultados obtidos a partir de EIE foram simulados utilizando circuitos elétricos equivalentes, para obter os valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}) e de capacitância da dupla camada elétrica (CDE). Esta, foi determinada a partir do elemento de fase constante (EFC), utilizado no circuito equivalente da Fig. 6 para simular o afastamento do sistema eletroquímico sob estudo de um sistema ideal ⁽¹⁰⁾. Para os ensaios com e sem revestimento, foi utilizado o mesmo circuito elétrico equivalente, mostrado na Fig. 6, onde R_e representa a resistência do eletrólito.

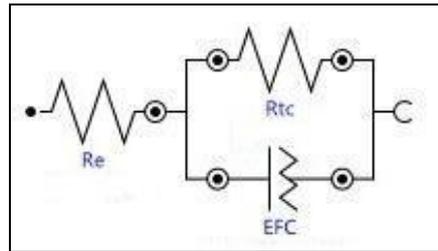


Figura 6: Modelo de circuito equivalente utilizado para simular todos os dados de EIE.

Na Tab. 2 pode-se observar os valores de R_{tc} e CDE obtidos a partir da simulação de dados de EIE, usando o circuito equivalente da Fig. 6. Também são apresentados os parâmetros de corrosão obtidos a partir dos ensaios de resistência de polarização linear (R_p), do extrapolação das curvas de Tafel no gráfico de polarização potênciodinâmica, que serão apresentados posteriormente nesse texto.

Tabela 2: Parâmetros de corrosão obtidos a partir da simulação dos ensaios de EIE dos revestimentos produzidos e ensaios de R_p e polarização.

Ensaio	$I_{aplicada}$ ($A\ m^{-2}$)	R_{tc} (Ω)	CDE ($F\ cm^{-2}$)	R_p (Ω)	I_{corr} ($A\ m^{-2}$)
Cu/AIO(OH)	3,0	150,0	$1,9 \times 10^{-3}$	133,7	$2,0 \times 10^{-1}$
Cu/AIO(OH)	12,0	107,0	$3,9 \times 10^{-3}$	103,9	$2,3 \times 10^{-1}$
Cu/AIO(OH)	20,0	99,7	$3,5 \times 10^{-3}$	113,0	$2,7 \times 10^{-1}$
Aço	-	96,3	$5,3 \times 10^{-4}$	117,3	$2,9 \times 10^{-1}$

Ao analisar os dados da Tab. 2 verifica-se que os valores de R_{tc} , diminuem de acordo com o aumento da densidade de corrente aplicada. Assim, menores densidades de corrente tendem a resultar em maiores valores de R_{tc} .

Esta mesma tendência de aumento da corrosão com a densidade de corrente aplicada também pode ser observada nos valores R_p e I_{corr} . Desta forma, os revestimentos produzidos a partir da menor densidade de corrente ($3,0\ A\ m^{-2}$) apresentaram maior resistência a polarização (R_p) e menor densidade de corrente (I_{corr}), quando comparado ao aço puro.

Ao comparar os dados da Tabela 2 aos diagramas de Nyquist observados na Fig. 5, é possível perceber que os todos os revestimentos produzidos resultam em arcos com aparência achatada, este comportamento pode ser relacionado com revestimentos pouco uniformes e porosos ⁽¹¹⁾.

As curvas de polarização dos revestimentos produzidos a partir das densidades de corrente $3,0 \text{ A m}^{-2}$, $12,0 \text{ A m}^{-2}$ e $20,0 \text{ A m}^{-2}$ em solução de Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ são apresentados na Fig. 7.

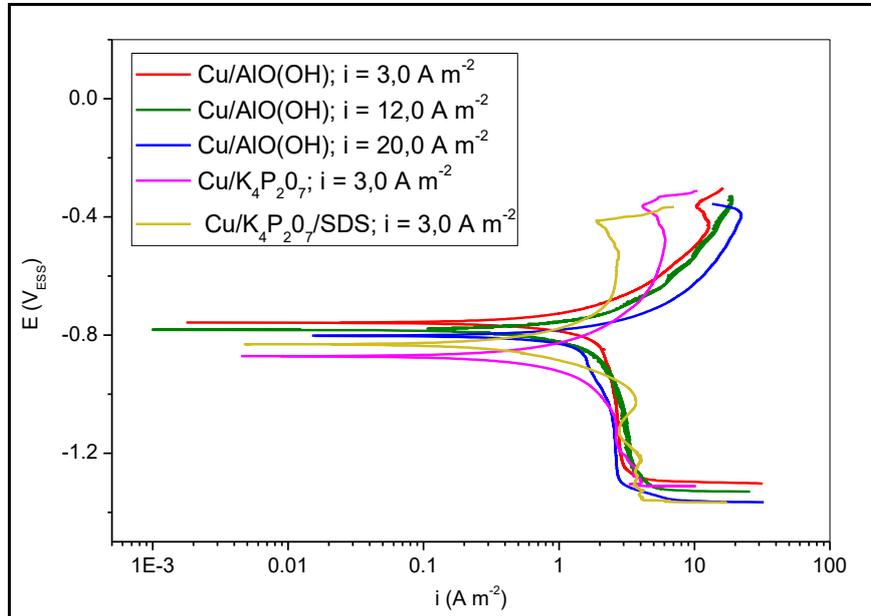


Figura 7: Curvas de polarização catódica e anódica de Cu/AIO(OH) sob o substrato de aço carbono variando a densidade de corrente

Em todas as condições as curvas apresentam o mesmo perfil, indicando que o processo de corrosão acontece de formas semelhantes, independente da densidade de corrente aplicada na produção do revestimento. É possível observar também que o revestimento produzido na condição de menor densidade de corrente está levemente deslocado para valores de potencial de corrosão mais nobre, indicando uma maior resistência à corrosão que os demais. Os dois ensaios realizados em banhos sem boehmita, na presença e na ausência do surfactante SDS, mostram ser os menos resistentes à corrosão, indicando que a incorporação de boehmita, nas condições estudadas, age no aumento da resistência à corrosão do revestimento de cobre puro.

CONCLUSÃO

A adição de SDS como surfactante para a partícula de boehmita age contribuindo positivamente para a manutenção da partícula em suspensão, aumentando o valor do potencial zeta em todos os casos estudados. Foi constatado que o tempo da agitação prévia não é uma variável influente para as deposições,

podendo optar-se, deste modo, por uma agitação prévia curta com o objetivo de dispersar as partículas de boehmita.

Pode-se verificar também que a variação da densidade de corrente tem influência significativa na resistência dos revestimentos, sendo os melhores revestimentos produzidos sob condição de menores densidades de corrente aplicadas.

REFERÊNCIAS

1. MUSIANI, M. Electrodeposition of composites an expanding subject in electrochemical materials science. *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 20, p. 3397-3402, 2000.
2. KHAN, T.R., ERBE, A., AUINGER, M., MARLOW, F., ROHWERDER, M. Electrodeposition of zinc-silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix. *Science and Technology of Advanced Materials*, v.12, p.1-9, 2011.
3. BOARKAR, T.; HARIMKAR, S. P. Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 17–18, p.4124-4134, 2011.
4. GURRAPPA, I.; BINDER, L. Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization-a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 9, n. 4, 2008.
5. SHI, L.; SUN, C.; GAO, P.; ZHOU, F.; LIU, W. Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 10, p. 3591-3599, 2006.
6. MALFATTI, C.F., VEIT H.M., MENEZES T.L, ZOOPAS FERREIRA J., RODRIGUESZJ.S, BONINO J-P. The surfactant addiction effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. *Surface & Coatings Technology* v.201, p. 6318-6324, 2007.
7. HUNTER, R. J. Zeta Potential in colloid. *Science Principles and Applications*. Londres. Academic Press Limited, 1988.
8. TUAWERI, T.J.; WILCOX, G.D. Behaviour of Zn-SiO₂ electrodeposition in the presence of N,N – dimethyldodecylamine. *Surface & Coatings Technology*. v. 200, p. 5921 – 5930, 2005.

9. LIMA, T.G. Eletrodeposição de Revestimentos Funcionais Compósitos Cu/partículas de óxidos de alumínio. 155p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro/RJ, Rio de Janeiro. 2013.
10. CARVALHO, L.A. e ANDRADE, A.R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. Química Nova, São Paulo, v. 29, n.4, p.796-804, 2006.
11. BARCIA, O.E; D'ELIA, E.; FRATEUR, I; MATTOS, O. R.; PÉBÈRE, N; TRIBOLLET, B. Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes. Electrochimica Acta, v.47, p. 2109-2116, 2002.

Production of composite coatings of Cu-AIO (OH) from baths containing SDS as surfactant.

ABSTRACT

The electrochemical codeposition metal composite coatings / ceramic particles is an attractive technology in engineering materials due to their low cost and high mechanical and corrosion resistance of the coating produced. During the coating producing the greatest challenge to keep the particle in suspension in the electrolyte, thus the use of surfactants can improve the stability of the particles avoiding their agglomeration and precipitation. In this work we were produced composite coatings Cu / AIO (OH), on carbon steel substrate from solutions containing CuSO₄ 0.02 mol L⁻¹, K₄P₂O₇ 0.90 mol L⁻¹, AIO (OH) 20g L⁻¹ and sodium dodecyl sulfate (SDS), 80 g L⁻¹ as a surfactant. We analyzed the relationship of current density applied in the production of coatings from electrochemical characterization assays and observed that this variable influences directly the production of composite coatings.

Keywords: composite coatings, boehmite, sodium dodecyl sulfate, SDS.