

Eletrodeposição de alumínio empregando líquidos iônicos

Sabrina Ferreira Seibert*
Célia de Fraga Malfatti**

INTRODUÇÃO

O alumínio é um metal extremamente atraente para vários tipos de indústrias. Sua boa resistência mecânica, considerável condutividade elétrica, resistência à corrosão e leveza, fazem dele um material muito presente, por exemplo, nas áreas automotiva, aeronáutica, alimentícia e eletrônica. Uma das morfologias mais interessantes para o seu uso na indústria, é a de revestimento, que pode ser obtido por meio de eletrodeposição. Por causa disso, nos últimos anos, pesquisas que visam à obtenção de filmes de alumínio têm recebido cada vez mais atenção, pois tais revestimentos conferem propriedades extremamente vantajosas aos materiais, mas não são possíveis de se obter por eletrodeposição em meio aquoso. No presente estudo, utilizou-se o líquido iônico N-triflato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI-NTf₂) como meio orgânico para estabelecer os melhores parâmetros de eletrodeposição de alumínio, a fim de otimizar as propriedades do revestimento.

METODOLOGIA

Preparação da superfície

Inicialmente, utilizou-se um substrato de platina, polido com pasta de alumina 1 µm. Logo, os depósitos foram obtidos em substratos de aço 1045. Estes últimos passaram por processo de lixamento com papel de SiC de granulometrias 120, 320, 400, 600, 800 e 1200.

Preparação das das soluções eletrolíticas

A solução eletrolítica foi preparada dentro de uma caixa seca. Preparou-se uma solução 6 mol.L⁻¹ de AlCl₃ em N-triflato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI-NTf₂), líquido iônico fornecido pela equipe do LAMOCA (laboratório de catálise molecular), coordenada pelo Prof. Jairton Dupont. A adição do AlCl₃ realizou-se lentamente sob aquecimento e agitação. Ao final, obteve-se uma solução bifásica; a fase superior apresentou uma cor amarela e foi esta fase a utilizada na obtenção dos revestimentos.

Caracterização eletroquímica e morfológica.

A caracterização eletroquímica foi realizada, inicialmente, com ensaios de voltametria cíclica para avaliar se a solução era viável para os experimentos de eletrodeposição. Nesse processo, foram utilizados um eletrodo de disco rotatório de platina como eletrodo de trabalho, um fio de alumínio como eletrodo de referência e uma placa de alumínio como contra-eletrodo. A velocidade de rotação utilizada foi de 500 rpm e a velocidade de varredura das voltametrias foi de 10 mV.s⁻¹.

Outra parte da caracterização eletroquímica visava a obtenção do filmes de alumínio. Foram realizadas cronopotenciometrias a densidade de corrente aplicada (-7, -14 e -17 mA.cm⁻²). Os substratos de aço utilizaram-se para os ensaios em temperatura de 60, 80 e 100 °C.

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de um microscópio eletrônico de varredura com análise elementar por raios-X (MEV-EDS) JEOL 6510 LV, com aceleração de 20 kV. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial, e realizou-se a análise de EDS para determinar os principais elementos constituintes do filme obtido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização eletroquímica – Voltametrias Cíclicas e Cronopotenciometrias

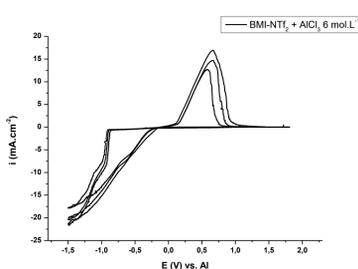


Figura 1. Voltamograma cíclico obtido para substrato de Pt em solução de 3 mol.L⁻¹ AlCl₃/BMI-NTf₂. Eletrodo de referência e contra-eletrodo: Al. Velocidade de varredura: 10 mV.s⁻¹. Velocidade de rotação: 500 rpm. Atmosfera: Argônio. Temperatura: RT.

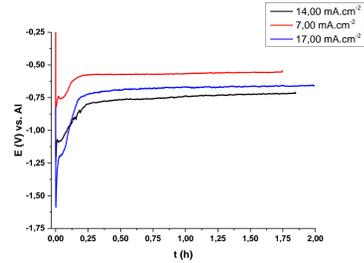


Figura 2. Cronopotenciometrias obtidas em substrato de platina para as densidades de corrente aplicadas. Velocidade de rotação: 500 rpm. Atmosfera: Argônio. Temperatura: RT.

A primeira figura apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para testar a viabilidade do uso da solução para eletrodeposição de alumínio. Obteve-se um pico de redução e um pico de oxidação, de áreas praticamente equivalentes, o que revela a possibilidade de utilização desta solução como precursora do revestimento. Como as áreas dos picos são semelhantes, a reação é praticamente reversível. O voltamograma (Figura 1) também permitiu selecionar as densidades de corrente mais adequadas para obter os revestimentos. Tais densidades encontram-se por dentro da área do pico de redução. Portanto, selecionaram-se as densidades de corrente 7 e 17 mA.cm⁻². Aplicou-se esta densidade de corrente por até duas horas; os resultados das cronopotenciometrias se encontram na Figura 2. As cronopotenciometrias indicaram a ocorrência de dois fenômenos durante o processo de eletrodeposição: a formação de pequenos núcleos de alumínio durante os primeiros minutos de deposição (até 0,125 h), seguida pelo crescimento dos núcleos durante o resto do tempo.

Microscopia eletrônica de varredura com análise elementar por raios-X (MEV-EDS)

CONCLUSÕES

O líquido iônico BMI-NTf₂ mostrou-se como um solvente adequado para o processo de eletrodeposição de alumínio. Ao ser misturado com o precursor de alumínio (AlCl₃), formou-se uma mistura bifásica, cujas composições ainda não foram determinadas. Os filmes obtidos sobre substrato de platina não foram aderentes; enquanto os filmes obtidos sobre aço podem ser aderentes ou não, segundo as condições de eletrodeposição. Os filmes contiveram cloro, o que é inconveniente. Com as condições estudadas, obtiveram-se filmes formados por micropartículas ou núcleos de aproximadamente 3,5 µm de diâmetro.

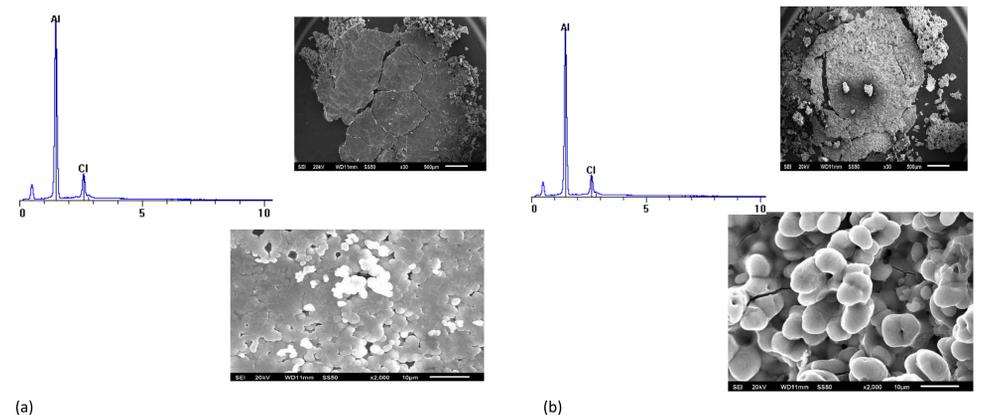


Figura 5. Morfologia e composição dos revestimentos de alumínio obtidos sobre substrato de platina com densidades de corrente de a) 14 mA.cm⁻² e b) 17 mA.cm⁻². Velocidade de rotação: 500 rpm. Atmosfera: Argônio. Temperatura: RT.

As figuras acima apresentam as imagens de MEV dos revestimentos obtidos sobre substrato de platina. A amostra obtida com 7 mA.cm⁻², desmanchou-se na lavagem com BMI-NTf₂. Nenhum dos revestimentos obtidos sobre platina aderiu ao substrato e apresentou-se fissurado. As micropartículas dos revestimentos de alumínio obtidos em líquido iônico, aplicando densidades de corrente entre 12,00 e 19,00 mA.cm⁻², tendem a apresentar forma esférica. Além disso, a análise de composição química por EDS demonstrou que o depósito foi, efetivamente, de alumínio; porém, há presença de cloro e oxigênio, devidos, muito provavelmente àqueles átomos que se encontravam presentes na solução.

Eletrodeposição em substrato de aço 1045

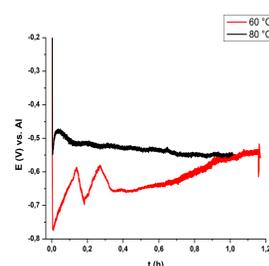


Figura 5. Cronopotenciometrias obtidas em substrato de aço 1045 para as temperaturas estudadas. Velocidade de rotação: 500 rpm. Densidade de corrente: 12,48 mA.cm⁻². Atmosfera: Argônio.

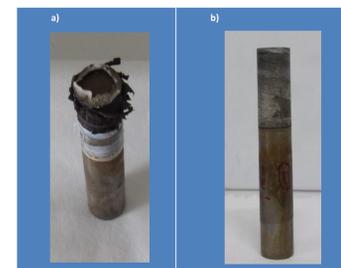


Figura 6. Filmes de alumínio depositados sobre substrato de aço 1045 para a) 60 °C e b) 80 °C. Velocidade de rotação: 500 rpm. Densidade de corrente: 12,48 mA.cm⁻². Atmosfera: Argônio.

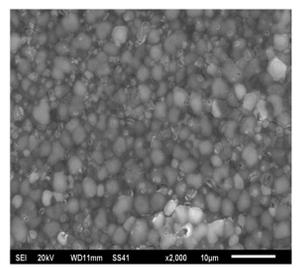


Figura 7. Micrografia de MEV do filme de alumínio obtido sobre substrato de aço 1045 a 80 °C. Velocidade de rotação: 500 rpm. Densidade de corrente: 12,48 mA.cm⁻². Atmosfera: Argônio.

Utilizando velocidade de rotação 500 rpm para obter os depósitos de alumínio sobre substrato de aço, realizaram-se ensaios de voltametria cíclica. Porém, tais ensaios foram mal sucedidos por causa da interferência das reações de dissolução do substrato (à base de ferro) em presença de íons cloreto no eletrólito. Desta maneira, procedeu-se à realização das eletrodeposições diretamente. Das eletrodeposições à temperatura ambiente, não se obteve nenhum depósito aderente; os obtidos desmancharam-se nas lavagens. A partir disto, optou-se por incrementar a temperatura do processo; testaram-se 60 °C e 80 °C. Os resultados encontram-se nas Figuras 5 e 6. Observou-se que a 60 °C houve várias etapas de nucleação (Figura 5), o que pode ter criado um filme com tensões internas que, em consequência, gerou a ruptura do revestimento (Figura 6-a). O filme obtido a 80 °C teve uma única etapa de nucleação (Figura 5) e o potencial manteve-se diminuindo com o tempo; este filme apresentou boa aderência, um aspecto bastante liso e uma cor cinzenta (Figura 6), e aparentemente não apresentou tensões residuais. Em 80 °C, formaram-se micropartículas de entre 2,8 e 4,0 µm de diâmetro (Figura 7). A determinação do tamanho das partículas realizou-se através do software de análise de imagem ImageJ®. A aderência do alumínio pode se explicar pois o contato do substrato de aço com a solução antes de iniciar a eletrodeposição, funciona como um pré-tratamento anódico que promove a adesão do alumínio depositado.