

Otimização de parâmetros para eletrodeposição de alumínio em revestimentos metálicos empregando-se líquidos iônicos.

Thomas Ventura Iser*
Célia de Fraga Malfatti**

Introdução

O alumínio é um metal de grande interesse para diferentes indústrias como a automotiva e aeronáutica por sua leveza e boa resistência mecânica, eletrônica em razão de sua condutividade elétrica e de construção por ser um ótimo revestimento devido sua resistência à corrosão. Uma morfologia interessante para a aplicação do alumínio nessas indústrias, como no último caso citado, é a de revestimento, que pode ser obtido por eletrodeposição. Devido ao fato do alumínio se reduzir em um potencial menor que o de hidrogênio, a utilização de um meio aquoso para a eletrodeposição de alumínio se torna inviável, gerando uma procura por um meio diferente para sua eletrodeposição, como os meios orgânicos. Os líquidos iônicos se adequam como potenciais meios orgânicos para a eletrodeposição de alumínio, apresentam amplas janelas eletroquímicas, grande poder de solvatação para a dissolução do alumínio, alta condutividade, baixa viscosidade e higroscopicidade. O objetivo do presente projeto é a otimização dos parâmetros de eletrodeposição de alumínio em revestimentos metálicos em solução de líquido iônico. Foram selecionados três líquidos iônicos diferentes para atuarem como solventes do precursor de alumínio, dois líquidos iônicos próticos (PILs) Acetato de 2-hidroxiethylamina e Pentanoato de 2-hidroxiethylamina (fornecido pela Profa. Silvana Mattedi – UFBA) e um líquido iônico aprótico N-triflato de 1-butil-3-metilimidazólio (AIL) (fornecido pelo Lamoca - UFRGS).

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 de 120 à 1200, lavagem com água, álcool e acetona, e desengraxe com solução de KOH 3,5 % em peso a 60 °C.

Seleção e caracterização dos líquidos iônicos

Foram selecionados três diferentes líquidos iônicos como possíveis solventes de $AlCl_3$ para a eletrodeposição de alumínio: dois líquidos iônicos à base do cátion amônio e o terceiro, à base do cátion imidazólio.

Líquidos Iônicos	Estrutura
2HEAA – Acetato de 2-hidroxiethylamina	
2HEAPe – Pentanoato de 2-hidroxiethylamina	
BMI-NTf2 – N-triflato de 1-butil-3-metilimidazólio	

Estes líquidos iônicos foram avaliados, para sua utilização como solvente para a eletrodeposição, em relação a sua estabilidade térmica mediante análise termogravimétrica (TGA), utilizando um fluxo de 20 cm³.min⁻¹ de N₂ e rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹; e janela eletroquímica através de ensaios de voltametria cíclica com um potenciostato Autolab PGSTAT101, utilizando uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹, e um eletrodo de disco rotatório de platina (0.0707 cm²), com eletrodo de referência e contra-eletrodo de fio de platina, em uma caixa seca em atmosfera de argônio e a temperatura de 25 °C.

Preparação das soluções eletrolíticas

A solução eletrolítica foi preparada dentro de uma caixa seca. Preparou-se uma solução 6 mol.L⁻¹ de $AlCl_3$ 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 $AlCl_3$ realizou-se lentamente sob aquecimento e agitação. Ao final, obteve-se uma solução bifásica; uma fase inferior, rica em NTf₂, e uma fase superior que apresentou uma cor amarela, rica em $AlCl_3$, e foi esta fase a utilizada na obtenção dos revestimentos.

Ensaio de eletrodeposição

Os ensaios de cronopotenciometria para obter os revestimentos de alumínio se realizaram em uma caixa seca em atmosfera de N₂, com o uso de um eletrodo de disco rotatório de aço 1045 como eletrodo de trabalho. Correntes de 5 mA.cm⁻² e 7.5 mA.cm⁻² foram aplicadas para a obtenção do revestimento, com um potenciostato PINE AFRDE4. Empregou-se uma solução de 6 mol.L⁻¹ de $AlCl_3$ em BMI-NTf₂, com eletrodo de referência e contra-eletrodo de alumínio.

Resultados e Discussão

Viabilidade dos líquidos iônicos

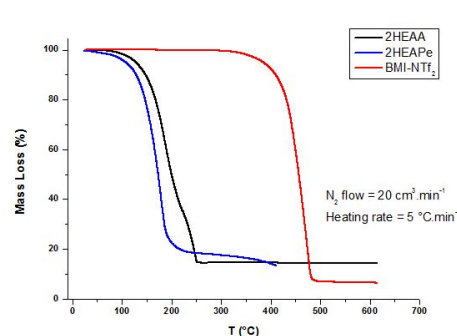


Figura 1: Termogramas para os líquidos iônicos 2HEAA, 2HEAPe e BMI-NTf₂

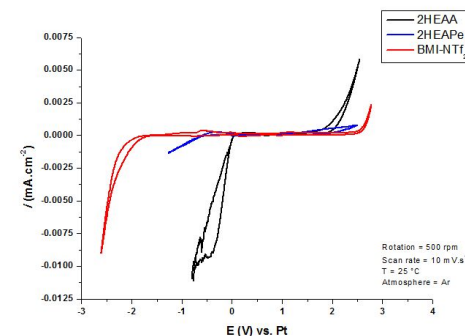


Figura 2: Voltametrias cíclicas de estudo de janelas eletroquímicas dos líquidos iônicos.

O líquido iônico mais estável termicamente foi o BMI-NTf₂, com uma temperatura de degradação de aproximadamente 450°C, como visto na figura 1. Os líquidos iônicos à base do cátion amônio apresentaram temperaturas de degradação em torno dos 200°C, que de acordo com a literatura não é o suficiente já que a reação de dissolução do $AlCl_3$, em meio orgânico, atinge a temperatura de 200 °C. Os resultados das voltametrias, figura 2, mostram que o líquido iônico aprótico apresenta a maior janela eletroquímica dos líquidos iônicos testados, e como, para a reação de eletrodeposição do Al, a janela eletroquímica deve ser ampla, a continuação dos ensaios, portanto, foi realizada somente com o líquido iônico aprótico.

Ensaio de eletrodeposição

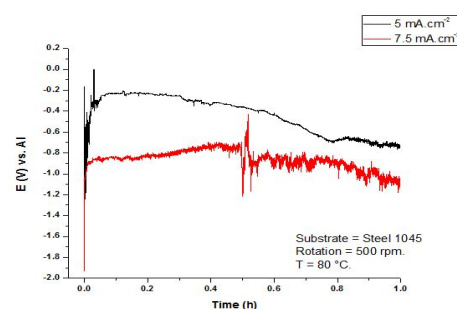


Figura 3: Cronopotenciometrias para a obtenção de revestimentos de alumínio em solução de 6 mol.L⁻¹ de $AlCl_3$ em BMI-NTf₂.



Figura 5: Eletrodo de aço após cronopotenciometria.

A figura 4 apresenta as cronopotenciometrias quando são aplicados valores constantes de densidades de corrente nas amostras de aço, para obter os depósitos de alumínio, utilizando uma velocidade de rotação de 500 rpm e temperatura de 80°C. Os resultados das cronopotenciometrias mostram num primeiro momento um importante sobrepotencial relacionado, segundo a literatura, com a formação de núcleos. Logo depois os potenciais diminuíram sem estabilizar num valor; a menor densidade de corrente testada promoveu uma redução paulatina do potencial, enquanto a maior densidade de corrente provocou um ligeiro aumento seguido por um descenso de potencial. A diminuição e a não estabilização do potencial pode se explicar dada a alta taxa de dissolução do alumínio depositado e do ferro do aço na solução após a formação do revestimento promovida pelo excesso de íons cloreto na solução. Os filmes obtidos foram pretos, pouco aderentes e desmancharam durante a lavagem do eletrodo, figura 5. Em trabalhos anteriores, obteve-se um revestimento cinza aderente com a aplicação de 25,5 mA.cm⁻² de corrente catódica. Após os ensaios de cronopotenciometria, a solução de eletrodeposição apresentou mudanças na cor, de uma cor amarela para laranja. Isto pode ser devido à possível entrada de água na caixa seca (problemas na vedação), dissolução do ferro no meio de cloreto e/ou decomposição da solução.

Conclusão e Considerações finais

Dos três líquidos iônicos testados somente o BMI-NTf₂ foi considerado um solvente adequado para a eletrodeposição de alumínio. Ao misturar o solvente com $AlCl_3$ foi obtido uma solução bifásica, cujas composições químicas foram determinadas no presente estudo. Observou-se que após realizadas as cronopotenciometrias soluções trocavam de cor, sendo as razões possíveis: uma infiltração de água na caixa seca, evidenciando uma possível falha de vedação, dissolução do ferro do eletrodo no meio de cloreto e/ou uma possível dissolução da solução. A vedação da caixa seca não foi a ideal, houveram casos de infiltração durante alguns ensaios. Sugere-se a utilização de vidraria Schlenk ou melhorar a vedação da caixa seca, para se assegurar da ausência de água nos experimentos. Recomenda-se, também, realizar testes outros tipos de líquidos apróticos e avaliar sua morfologia.