

“Desenvolvimento e otimização de um banho para eletrodeposição de ligas Co-Mo resistentes à corrosão”

OTÁVIA MONTINI DOS SANTOS RIBEIRO

MESTRADO

Campina Grande/2008

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE UM BANHO
PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS CO-MO
RESISTENTES À CORROSÃO**

OTÁVIA MONTINI DOS SANTOS RIBEIRO

Campina Grande – PB

Fevereiro 2008

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE UM BANHO PARA
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS CO-MO RESISTENTES À
CORROSÃO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre.

AREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Orientador

Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva
Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R484d

2008 Ribeiro, Otávia Montini dos Santos.

Desenvolvimento e otimização de um banho para eletrodeposição de ligas Co-Mo resistentes à corrosão / Otávia Montini dos Santos Ribeiro.— Campina Grande, 2008.

64f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores : Dr. José Jailson Nicácio Alves, Dr. Gecílio Pereira da Silva.

1. Ligas Co-Mo. 2. Eletrodeposição. 3. Corrosão. I. Título.

CDU – 544.654.2(043)

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
974	04-06-08

DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE UM BANHO PARA
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS CO-MO RESISTENTES À CORROSÃO

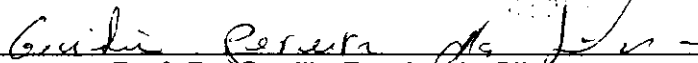
Dissertação aprovada em: 28,02,08

Banca Examinadora



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Orientador (UAEQ/CCT/UFCEG)



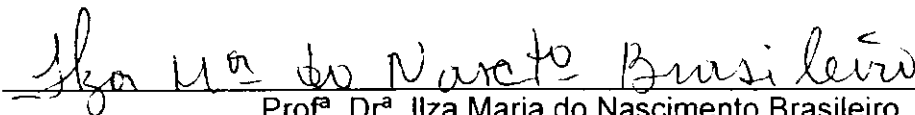
Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva

Orientador (UAEQ/CCS/UFCEG)



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

Examinador (UAEQ/CCT/UFCEG)



Prof.ª Dr.ª Ilza Maria do Nascimento Brasileiro

Examinador Externo

Aos meus pais Eugênia e Sérgio

Aos meus irmãos Montini e Paulo

A vocês dedico esta minha conquista.

Agradecimentos

Acima de tudo agradeço a Deus por sempre iluminar minha vida, e agora mais do que nunca em minha caminhada profissional, me guiando sempre para um caminho melhor. A Santo Expedito e Galadriel pela força, coragem e determinação que me proporcionaram para lutar e superar os obstáculos que surgiram.

Aos meus pais, Eugênia Pacelli dos Santos Ribeiro e Sérgio Araújo Ribeiro, que sempre participaram dos momentos de vitórias e incentivaram nos momentos difíceis. Aos meus irmãos Montini e Paulo por me ajudarem quando possível. A Saulo pelo amor, companheirismo e compreensão.

Aos Professores Drs. José Jailson Nicácio Alves e Gecílio Pereira da Silva pela orientação e confiança depositadas em mim.

A coordenação do Programa de Mestrado em Engenharia Química.

A CAPES, pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de estudo.

A banca examinadora pelas valiosas contribuições que deram para este trabalho.

A Renato pela enorme ajuda e valiosas contribuições dadas para o enriquecimento deste trabalho, tornando possível a realização do mesmo.

A Cristiane por prontamente me ajudar sempre que possível e necessário.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG: Aldrighi, Fernando, Wellington, Eduardo, Emanuelle e Thalita.

A Universidade Federal do Ceará pela realização das análises de EDX e MEV, realizadas no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química da UFC.

Aos meus amigos de pós-graduação pelos bons momentos que me proporcionaram.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química.

Enfim, a todas as pessoas que colaboraram nesse trabalho de forma direta ou indireta.

RESUMO

O processo de corrosão está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais. A eletrodeposição é um método muito utilizado na obtenção de revestimentos metálicos resistentes a corrosão e ao desgaste mecânico. Através da eletrodeposição é possível obter ligas metálicas, as quais são geralmente preparadas com o intuito de melhorar as propriedades dos seus constituintes iniciais. Dentro desta classe, o processo de formação de ligas à base de molibdênio (Mo) é considerado um processo de eletrodeposição induzido. Um exemplo dessas ligas é a de cobalto-molibdênio (Co-Mo) e sua aplicação pode variar, dependendo da composição empregada de cobalto e molibdênio na obtenção da liga. Dessa forma, o estudo proposto teve como finalidade otimizar os componentes do banho para eletrodeposição de ligas Co-Mo em função da resistência à corrosão e eficiência de deposição. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição das ligas de Co-Mo foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto, molibdato de sódio, citrato de sódio, fosfato de boro, sulfato de amônio e 1-dodecilsulfato de sódio. Os valores do pH foram ajustados adicionando-se hidróxidos de amônio ou ácido sulfúrico. As ligas Co-Mo foram eletrodepositadas sobre um substrato de cobre. O anodo consistiu em uma malha cilíndrica de platina. Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas foi realizado um planejamento fatorial completo. Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada sobre a eficiência catódica do sistema e a resistência à corrosão, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. Os valores ótimos encontrados para a resistência à corrosão das ligas Co-Mo foi obtido com o aumento das concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio. Nestas condições foi alcançado o melhor valor de resistência de polarização (R_p) que foi de 4728 Ohm, com um potencial de corrosão (E_{corr}) de -0,711 V e uma eficiência de deposição (E_{ff}) de aproximadamente 44%. Os valores otimizados para os depósitos em função da eficiência de deposição corresponderam a maior concentração de sulfato de cobalto e menor de molibdato de sódio, obtendo uma eficiência de deposição de aproximadamente 55 %, embora o valor de R_p tenha sido o menor. Os depósitos mostraram a presença de nódulos e

microtrincas em sua superfície. A liga de Co-Mo não possui boa resistência à corrosão quando comparada com o cromo. Os resultados de impedância confirmaram que a liga obtida a partir das maiores concentrações de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto foi a mais resistente à corrosão.

ABSTRACT

The corrosion process is constantly transforming the metallic materials in such a way that their durability and performance stop satisfying the purposes to which they are destined. A way to minimize the corrosion of metallic materials is to cover them with other materials. The electrodeposition is a method often applied to obtain metallic coverings resistant to corrosion and mechanical stress. Through electrodeposition it is possible to obtain metal alloys, which are usually prepared with the purpose of enhancing the properties of its initial constituents. Inside this class, the formation process of alloys through molybdenum (Mo) is considered a process of induced electrodeposition. An example of these alloys is the one of cobalt-molybdenum (Co-Mo) and its applicability may vary, depending on the composition of cobalt and molybdenum used to obtain the alloy. Thus the main purpose of the proposed study is to optimize the components of the bath for electrodeposition of alloys Co-Mo as a function of the corrosion resistance and deposition efficiency. The electrochemical bath used for the electrodeposition of alloy of Co-Mo was composed of the following reagents: cobalt sulphate, sodium molybdate, sodium citrate, cobalt sulphate, ammonium sulphate and sodium 1-dodecyl sulphate. The pH values were tuned adding ammonium hydroxide and sulphuric acid. The Co-Mo alloys were electrodeposited over a copper substrate. The anode was a cylindrical mesh of platinum. To optimize the electrodeposition process of the alloys, a full-factorial experimental design was performed. The influence of the input variables over cathodic efficiency and corrosion resistance of the system, and its possible interactions as well were quantitatively assessed through the minimum amount of experiments. The optimum values found for the corrosion resistance of Co-Mo alloys were obtained by increasing the concentrations of cobalt sulphate and sodium molybdate. In such conditions the best value of polarization resistance (R_p) of 4728 Ohm was achieved, with a corrosion potential (E_{corr}) of -0.711 V and a deposition efficiency (E_{ff}) of approximately 44%. The optimized values for the deposits as a function of the deposition efficiency were obtained by the greater concentration of cobalt sulphate and the smaller concentration of sodium molybdate, achieving a deposition efficiency of approximately 55 %, though the R_p value was smaller. The deposits have shown the presence of nodules and microcracks at its surface. The Co-Mo alloy does not

have good corrosion resistance when compared to chromium. The impedance results confirmed that alloy obtained by the greater concentrations of cobalt sulphate and sodium molybdate was the most resistance of corrosion.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	7
1.1 Introdução.....	7
1.2 Objetivos.....	9
1.2.1 Objetivo geral	9
1.2.2 Objetivos específicos.....	9
CAPÍTULO 2	10
2 Revisão bibliográfica.....	10
2.1 Eletrodeposição	10
2.2 Corrosão	11
2.3 Importância da corrosão	12
2.4 Processos corrosivos.....	13
2.5 Ligas metálicas	16
2.5.1 Estado da arte.....	17
2.6 Planejamento experimental	21
2.7 Polarização	23
2.8 Ensaio de corrosão eletroquímica	24
2.8.1 Extrapolção das Retas de Tafel.....	25
2.8.2 Resistência de Polarização	27
2.8.3 Impedância Eletroquímica.....	28
CAPÍTULO 3	30
3 Materiais e métodos.....	30
3.1 Preparação do banho eletrolítico	30
3.2 Preparação do substrato	31
3.3 Planejamento experimental	32
3.4 Eletrodeposição	33
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
3.6 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	34
3.7 Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).....	34
3.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	35
CAPÍTULO 4	36
4 Resultados e Discussão.....	36

4.1 Planejamento experimental e otimização	36
4.1.1 Efeito das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto sobre a resistência à corrosão	36
4.1.2 Efeito das concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio sobre a eficiência de deposição	41
4.2 Morfologia do depósito	44
4.3 Composição química do depósito.....	46
4.4 Corrosão	47
4.5 Parâmetros do banho otimizados.....	49
CAPÍTULO 5	51
5 Conclusões.....	51
CAPÍTULO 6	54
6 Perspectivas	54
CAPÍTULO 7	55
7 Referências bibliográficas	55
ANEXO	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do sistema ligando os fatores às respostas (BARROS NETO <i>et al.</i> , 1996).....	22
Figura 2. Representação gráfica da reta de Tafel	27
Figura 3. Representação esquemática da célula eletrolítica	33
Figura 4. Esquema da bancada utilizada na eletrodeposição.....	33
Figura 5. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para o potencial de corrosão	37
Figura 6. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para a resistência de polarização	38
Figura 7. Superfície de resposta da liga Co-Mo para o potencial de corrosão em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto.....	40
Figura 8. Superfície de resposta da liga Co-Mo para a resistência de polarização em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto.....	40
Figura 9. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para a eficiência catódica	42
Figura 10. Superfície de resposta da liga Co-Mo otimizada para a eficiência de deposição em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto....	43
Figura 11. MEV da superfície das ligas Co-Mo (Exp 01 a 06).....	44
Figura 12. Espectro de EDX da liga Co-Mo otimizada.....	47
Figura 13. Curvas de polarização dos experimentos da matriz de planejamento e do cromo duro.....	48
Figura 14. Diagramas de impedância dos experimentos	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reações catódicas na corrosão metálica (COUTINHO, 1992)	15
Tabela 2. Composição do banho eletrolítico da liga Co-Mo.....	31
Tabela 3. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2 ² da liga Co-Mo.....	32
Tabela 4. Resultado da ANOVA para o potencial de corrosão da liga Co-Mo.....	38
Tabela 5. Resultado da ANOVA para a resistência à polarização da liga Co-Mo	39
Tabela 6. Resultado da ANOVA para a eficiência catódica da liga Co-Mo	42
Tabela 7. Composição química média, em massa, das ligas Co-Mo.....	46

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Constante linear de Tafel
a_a	Constante linear de Tafel para a reação anódica
a_c	Constante linear de Tafel para a reação catódica
b	Constante angular de Tafel
b_a	Constante angular de Tafel para a reação anódica
b_c	Constante angular de Tafel para a reação catódica
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_e	Potencial de equilíbrio
E_{ff}	Eficiência catódica ou de deposição
E_q	Equivalente-grama
E_x	Potencial de polarização
e	Número de elétrons
F	Constante de Faraday ou Teste de Fischer
i	Densidade de corrente medida
i_0	Densidade de corrente de troca
i_a	Densidade de corrente anódica
i_c	Densidade de corrente catódica
i_{corr}	Corrente de corrosão
i_{ox}	Densidade de corrente de oxidação
i_{red}	Densidade de corrente de redução
I	Corrente medida
k	Número de fatores do planejamento experimental
M	Metal induzido
m	Massa do metal envolvido em um processo eletroquímico
m_t	Massa total do depósito
n	Número de oxidação da espécie eletroativa ou número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica
P	Nível de confiança
Q	Carga prática ou teórica
R	Constante dos gases ou resistência elétrica
R^2	Coefficiente de regressão linear

R_p	Resistência de polarização
T	Temperatura
t	Tempo
V	Potencial
X	Reatância
x	Concentração de sulfato de cobalto ou percentagem em peso de cobalto (indutor)
xy	Interação entre a concentração de sulfato de cobalto e molibdato de sódio
y	Concentração de molibdato de sódio ou percentagem em peso de molibdênio
Z	Impedância

Letras gregas

α	Grau de significância
β	Coefficiente de transferência
η	Sobrepotencial ou sobretensão
η_a	Sobrepotencial ou sobretensão anódica
η_c	Sobrepotencial ou sobretensão catódica
Δi	Diferença entre a densidade de corrente anódica e a de corrente catódica

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

A corrosão é um fenômeno que aparece freqüentemente nas mais diversas áreas como, por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte e de comunicação, na medicina (ortopedia), na odontologia (aparelhos de prótese, restaurações metálicas), em obras de arte (GENTIL, 1996).

O processo de corrosão se caracteriza pela transformação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente (COUTINHO, 1992; FONTANA, 1987; PANOSSIAN, 1993; PEREZ, 2004). Também pode ser definido como sendo reações de oxidação que ocorrem nas superfícies de separação entre o metal e o meio corrosivo, onde o metal age como redutor, transferindo elétrons que são recebidos pelo agente oxidante existente no meio corrosivo. A corrosão pode, então, ser tratada como um modo de destruição do metal, que ocorre em sua superfície (PEREZ, 2004).

Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais que apresentam características mais nobres. Dessa forma, o revestimento metálico é uma das formas de pretensão anti-corrosiva. Estes revestimentos podem ser obtidos através de deposição em fase gasosa, eletrodeposição (GÓMEZ *et al.*, 2005a), metalização, imersão a quente, redução química, etc.

A eletrodeposição, também conhecida como revestimento galvânico, é um método muito utilizado na obtenção de revestimentos metálicos resistentes a corrosão e ao desgaste mecânico. A partir de seu emprego, se consegue um revestimento muito fino (COUTINHO, 1992), além de ser importante do ponto de vista econômico, pois permite uma proteção adequada com uma camada bem fina evitando, assim, excesso de metal utilizado na eletrodeposição, o qual pode ser caro (GENTIL, 1996). Através desse processo, o revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície a partir de uma corrente elétrica, geralmente contínua. Dessa forma, utiliza-se como anodo o metal a ser depositado e como catodo a peça a ser revestida, imersos em um eletrólito que contém o(s) metal(s) de revestimento (COUTINHO, 1992).

De acordo com Gómez *et al.* (2004a) e Nasu *et al.* (2004), através da eletrodeposição é possível obter materiais metálicos com propriedades satisfatórias como dureza, resistência à corrosão, propriedades catalíticas, boa ductibilidade, etc. Além disso, a eletrodeposição tem provado ser um método válido para se preparar materiais magnéticos, onde as ligas de níquel-ferro e de cobalto são bastante empregadas para esse propósito (GÓMEZ *et al.*, 2001; GÓMEZ *et al.*, 2004b).

No intuito de dar continuidade às pesquisas que já foram desenvolvidas no laboratório de eletroquímica (LEEA) da Universidade Federal de Campina Grande (MARINHO *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2006; PRASAD, 1993; PRASAD, 1997; PRASAD *et al.*, 2000; SANTANA, 2003; SANTANA, 2007; SANTANA *et al.*, 2007a; SANTANA *et al.*, 2007b; SILVA, 2006), pretende-se estudar a eletrodeposição da liga cobalto-molibdênio (Co-Mo), realizando a otimização dos parâmetros do banho: concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio no processo da eletrodeposição dessas ligas. Para tal estudo foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo como ferramenta de otimização, para em seguida caracterizar essa liga quanto a sua eficiência de deposição e resistência à corrosão.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho é obter ligas do tipo Co-Mo de boa qualidade e resistentes à corrosão utilizando a técnica de eletrodeposição.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Obter ligas de Co-Mo por eletrodeposição;
- ✓ Otimizar os parâmetros do banho (concentração de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto) em função da eficiência de deposição e da resistência à corrosão (potencial de corrosão e resistência de polarização);
- ✓ Caracterizar as ligas quanto à composição e morfologia.

CAPÍTULO 2

2 Revisão bibliográfica

2.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um dos métodos mais importantes para a produção comercial de películas metálicas protetoras. É comumente utilizada para obtenção de revestimentos protetores que conciliam elevada resistência à corrosão e ao desgaste mecânico. Tais características possibilitam sua aplicação em indústrias eletroeletrônicas para produção de circuitos impressos, bem como na indústria automotiva para obtenção de recobrimentos mecanicamente resistentes, entre outras (GÓMEZ *et al.*, 2001; JARTYCH *et al.*, 2001; RICQ *et al.*, 2001). A deposição pode ser feita em superfície condutora (metais e ligas metálicas: aço carbono, latão) ou não-condutora (plásticos, couro, madeira) (GENTIL, 1996). Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser co-depositados como uma liga metálica, resultando em propriedades superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal (ASM, 1987). Além disso, a eletrodeposição aparece como uma técnica largamente utilizada na obtenção de ligas metálicas (SUBRAMANIA *et al.*, 2007) de forma barata e simples quando comparada com outros métodos (JAFARIAN *et al.*, 2007).

O método de eletrodeposição consiste na deposição de uma camada metálica sobre uma superfície através da eletrólise. Nesse processo, o material a ser protegido é colocado como catodo de uma célula eletrolítica, onde o eletrólito é conhecido como banho eletrolítico e contém o(s) íon(s) do(s) metal(is) a ser(em) depositado(s) (GENTIL, 2003). O anodo desta célula é, geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. Dessa forma, devido à diferença de potencial, os íons metálicos entram na solução por dissolução, movem-se na direção do catodo, onde são depositados na forma metálica (SANTANA, 2003).

A influência das condições de eletrodeposição na composição das ligas vem sendo estudada e alguns mecanismos de deposição já foram propostos para os sistemas do tipo M-Mo (onde M é o metal induzido: cobalto, ferro, níquel). Assim, observou-se que a hipótese mais provável é a formação de um complexo intermediário de óxido de Co-Mo, o qual permite a subsequente redução do molibdênio (GÓMEZ *et al.*, 2003a; GÓMEZ *et al.*, 2003b). De acordo com Gómez *et al.* (2001), alguns autores enfatizam a função do hidrogênio no mecanismo de deposição, propondo que o hidrogênio previamente adsorvido no metal induzido (M) reduz os óxidos de molibdênio para molibdênio metálico. Porém, o que esses autores observaram através de seus estudos é que a existência do hidrogênio no sistema Co-Mo parece ser mínima e, portanto, não parece ser responsável pela deposição do molibdênio. Assim, segundo esses autores, a teoria mais aceitável para explicar a redução do molibdênio seria a formação de um complexo que envolve cobalto (II), citrato e óxido de molibdênio adsorvidos na superfície.

A eficiência de deposição do sistema Co-Mo aumenta na proporção direta da concentração de cobalto (II). Enquanto a percentagem de molibdênio depositado aumenta diretamente com a concentração de molibdênio e inversamente com a concentração de cobalto (II) (GÓMEZ *et al.*, 2004a).

2.2 Corrosão

É definida como a deterioração de um material (ROBERGE, 2000), geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente (COUTINHO, 1992; FONTANA, 1987; PANOSSIAN, 1993; PEREZ, 2004) aliada ou não a esforços mecânicos (PIMENTA, 2007).

Se a expressão corrosão se limita para metais, ela pode ser definida como o inverso do processo metalúrgico, em que o metal retorna ao seu estado original, ou seja, ao minério do qual foi extraído (COUTINHO, 1992; FONTANA, 1986; PANOSSIAN, 1993). Assim, o processo metalúrgico visa à extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, enquanto a corrosão tende a oxidar o metal.

Os processos de corrosão são considerados também reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Dessa forma, os processos de corrosão se

referem às reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos pelo agente oxidante existente no meio corrosivo (RAJA & SETHURAMAN, 2008). A corrosão pode, então, ser tratada como um modo de destruição ou inutilização para uso do metal, que ocorre em sua superfície (PANOSSIAN, 1993).

Atualmente, o processo de corrosão não se limita apenas aos materiais metálicos, sendo considerada também a corrosão em materiais não-metálicos, como por exemplo, concreto, borracha, madeira, polímeros. Existe também a corrosão que é induzida por microorganismos (GENTIL, 1996).

2.3 Importância da corrosão

Como o processo de corrosão é espontâneo, o mesmo está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam (GENTIL, 1996).

Visto como um processo destrutivo, a corrosão pode trazer conseqüências de ordem econômica, assim como pode ocasionar graves acidentes com conseqüências sérias, tanto para a preservação da natureza, quanto do homem (PANOSSIAN, 1993). Pode-se citar como perdas econômicas associadas ao processo de corrosão (GENTIL, 1996):

- ✓ Os custos de substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo-se energia e mão-de-obra;
- ✓ Os custos e a manutenção dos processos de proteção;
- ✓ Paralisações acidentais para, por exemplo, limpeza de trocadores de calor, substituição de um tubo corroído;
- ✓ Perda de produto, como perdas de óleo, soluções, gás ou água através de tubulações corroídas;
- ✓ Perda de eficiência;
- ✓ Contaminação de produtos;
- ✓ Superdimensionamento nos projetos.

Além disso, deve-se levar em consideração o que a corrosão pode representar em termos de segurança, interrupção de comunicações e preservação de monumentos.

Sob outro ponto de vista, a corrosão também pode ser benéfica ou desejável (FONTANA, 1987). Assim, pode-se citar como processos benéficos e de grande importância industrial (GENTIL, 1996):

- ✓ Oxidação de aços inoxidáveis, com formação da película protetora de óxido de cromo;
- ✓ Anodização do alumínio ou de suas ligas;
- ✓ Fosfatização de superfícies metálicas para permitir melhor aderência de tintas;
- ✓ Proteção catódica com anodos de sacrifício ou galvânicos para proteção de aço carbono usado em instalações submersas ou enterradas;
- ✓ Aspecto decorativo de monumentos e esculturas de bronze.

2.4 Processos corrosivos

Segundo Coutinho (1992), a natureza da corrosão é eletroquímica independente da forma como o mecanismo da corrosão pode variar de um metal para outro. Porém, de acordo com Gentil (1996) e Panossian (1993), a corrosão pode ocorrer segundo dois mecanismos: eletroquímico e químico. O que vai diferenciar um mecanismo do outro é a geração de corrente elétrica. Assim, na corrosão eletroquímica, as reações químicas envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito. Enquanto que na corrosão dita química, as reações químicas ocorrem diretamente entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, formando uma pilha de corrosão. Há dois requisitos básicos para a corrosão eletroquímica (COUTINHO, 1992):

- ✓ Anodos e catodos devem estar presentes para formar uma célula.
- ✓ Deve ocorrer a passagem de uma corrente direta.

Assim, o processo de corrosão pode ser dividido em três etapas (RAJA & SETHURAMAN, 2008):

- ✓ Processo anódico – passagem dos íons para a solução;
- ✓ Deslocamento dos elétrons e íons – observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução;
- ✓ Processo catódico – recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.

Uma vez que o processo segue a lei de Faraday, a intensidade do processo de corrosão pode ser avaliada tanto pelo número de cargas dos íons que passam à solução no anodo quanto pelo número de cargas dos íons que se descarregam no catodo, ou ainda pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo (GENTIL, 1996).

Os anodos e catodos podem estar bem próximos (células localizadas) ou bem separados (PANOSSIAN, 1993). A corrente pode ser auto-induzida ou pode ser imposta ao sistema a partir de uma fonte externa (COUTINHO, 1992).

No processo de corrosão, o anodo corresponde à região onde a corrosão ocorre e onde a corrente sai do metal e entra na solução. O catodo é a região onde não ocorre corrosão e onde a corrente, proveniente da solução, entra no metal (FONTANA, 1986). Anodos e catodos podem estar presentes na mesma peça metálica devido a diferenças de potencial localizadas no metal ou no meio que o envolve (COUTINHO, 1992).

Dessa forma, no anodo o metal se dissolve e se torna um íon. O metal é oxidado e perde elétrons. Os elétrons, por sua vez, ficam no metal e se dirigem para a área catódica, onde irão participar de uma reação de redução (COUTINHO, 1992).

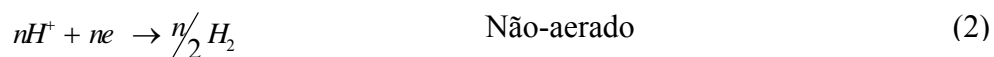
Analisando sob o ponto de vista de processos parciais de oxidação e redução, todos os fenômenos de corrosão podem ser classificados em um pequeno número de reações gerais: reações anódicas e catódicas. Assim, a reação anódica, em todo processo de corrosão, é a oxidação de um metal resultando no seu íon. A forma geral de uma reação anódica é (PEREZ, 2004):



Onde, M é o metal, “e” são os elétrons e n é o número de elétrons.

A reação catódica pode se referir à redução do hidrogênio assim como do oxigênio (GENTIL, 2003):

✓ Redução do íon H^+ (meio ácido)



✓ Redução do oxigênio



Pode-se considerar a redução catódica do oxigênio se processando com formação intermediária de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , que se decompõe, segundo as reações (GENTIL, 2003):

✓ Meio neutro ou básico



✓ Meio ácido



As reações catódicas mais comuns encontradas com frequência na corrosão metálica estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Reações catódicas na corrosão metálica (COUTINHO, 1992)

Reação	Nome da reação
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	Evolução do hidrogênio
$O_2 + 4H + 4e \rightarrow 2H_2O$	Redução do oxigênio (soluções ácidas)
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	Redução do oxigênio (soluções neutras ou básicas)
$M^{+3} + e \rightarrow M^{+2}$	Redução do íon metálico
$M^+ + e \rightarrow M$	Deposição de metal

A corrosão eletroquímica será tanto mais intensa quanto menor o valor de pH, isto é, teor elevado de H^+ , e quanto maior a concentração de oxigênio no meio corrosivo (GENTIL, 1996).

Durante um processo de corrosão, mais de uma reação de oxidação e mais de uma reação de redução podem ocorrer. Como as reações anódicas e catódicas são mutuamente dependentes é possível reduzir a corrosão através da diminuição das taxas de um ou do outro tipo de reação.

Qualquer fenômeno que interfira com as reações parciais (catódicas) ou com o circuito da célula de corrosão pode reduzir a taxa de corrosão. Dessa forma, em água pura, bolhas de hidrogênio se juntam no catodo, constituindo uma camada isolante que reduz o fluxo de corrente e praticamente interrompe a corrosão. Este fenômeno é conhecido como polarização e, neste caso específico, polarização catódica (COUTINHO, 1992).

2.5 Ligas metálicas

As ligas são geralmente preparadas com o intuito de melhorar as propriedades dos seus constituintes. Apesar da grande variedade de metais existentes, a maioria não é empregada em estado puro, mas na forma de ligas com propriedades alteradas em relação ao material inicial visando, entre outras coisas, a redução dos custos de produção (JAFARIAN *et al.*, 2007). Dessa forma, as ligas podem ser definidas como sendo materiais constituídos por dois ou mais elementos químicos sendo ao menos um deles metal. O desenvolvimento de ligas pode ser feito através do método de eletrodeposição (SUBRAMANIA *et al.*, 2007), o qual exhibe grande interesse do ponto de vista econômico, e aparece como uma alternativa àquelas obtidas termicamente (DOLATI *et al.*, 2003).

As ligas podem ser classificadas de acordo com o número de seus constituintes. Assim, uma liga com dois componentes é denominada de binária, uma com três é uma liga ternária (BASU *et al.*, 2007; JAFARIAN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2007; OHMORI *et al.*, 2001; SHIBUYA *et al.*, 2007) e assim sucessivamente. Além disso, pode-se obter ligas cristalinas quanto amorfas. As amorfas são materiais metálicos que exibem muito interesse catalítico, magnético e propriedades eletroquímicas (ALTUBE *et al.*, 2003).

As ligas compreendem um dos materiais que apresentam inúmeras aplicações e, portanto, estão presentes (GENTIL, 1996):

- ✓ Nas estruturas metálicas enterradas ou submersas como, por exemplo, oleodutos, gasodutos, adutoras, píeres de atracação de embarcações, tanques de armazenamento de combustíveis;
- ✓ Nas estruturas metálicas sobre o solo ou aéreas, como torres de linhas de transmissão de energia elétrica, postes de iluminação, linhas telefônicas, viadutos, passarelas, pontes;
- ✓ Nos meios de transporte, como trens, aviões, automóveis, caminhões e ônibus;
- ✓ Em equipamentos como reatores, trocadores de calor, caldeiras;
- ✓ Em equipamentos eletrônicos, torres de transmissão de estações de rádio, de TV, de radar, antenas.

Assim como os metais, as ligas também sofrem processo de corrosão, e como estão presentes em diversas áreas, torna-se necessário estudar sua relação com a corrosão.

2.5.1 Estado da arte

O processo de formação de ligas à base de molibdênio é considerado um processo de eletrodeposição induzido (GÓMEZ *et al.*, 2003a; GÓMEZ *et al.*, 2005b). Isso se deve ao fato do Mo não se depositar sozinho, uma vez que sua redução é incompleta em solução aquosa (GÓMEZ *et al.*, 2003a; NIU *et al.*, 1998; SUBRAMANIA *et al.*, 2007; ZENG *et al.*, 2000). Isso é devido o Mo possuir um potencial de redução muito próximo ao do hidrogênio, além disso, quando em contato com água pode formar complexos e ficar aprisionado no interior dos mesmos impedindo assim o contato com a superfície onde irá ser depositado. Portanto, a deposição do Mo só é possível na presença de outro metal, conhecido como indutor, o qual faz parte do grupo do ferro (Co, Fe, Ni) (GÓMEZ *et al.*, 2001; GÓMEZ *et al.*, 2003a; PELLICER *et al.*, 2006). Dessa forma, o indutor se reduz primeiro e induzirá a redução do Mo causando assim sua eletrodeposição.

Um exemplo dessas ligas é a de Co-Mo e sua aplicação pode variar, dependendo da composição empregada de Co e Mo na obtenção da liga. Então, tem-se que as ligas

de Mo são conhecidas por serem resistentes à corrosão (GÓMEZ *et al.*, 2003a); enquanto as ligas de Co vêm sendo desenvolvidas para serem utilizadas em materiais magnéticos (GÓMEZ *et al.*, 2001; HUANG *et al.*, 2004). Portanto, a adição de Mo na liga leva a formação de ligas mais resistentes à corrosão (GÓMEZ *et al.*, 2006); mas se o objetivo for à obtenção de ligas com aplicação em materiais magnéticos, deve-se aumentar a concentração de Co.

Ligas de Mo podem ser depositadas tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, dependendo da aplicação que se deseja para a liga. Os banhos alcalinos são empregados quando se deseja obter ligas com maior concentração de Mo visando ligas resistentes à corrosão. Os banhos ácidos são empregados para obter ligas com maior concentração de Co e, portanto, que apresentam propriedades magnéticas de grande interesse em sistemas microeletrônicos. Os banhos ácidos são divididos em inorgânicos e naqueles que contêm ácidos orgânicos. Dessa forma, ácidos como celatos, pirofosfatos e carbonatos são empregados nos banhos ácidos, enquanto a presença de NH_3 é indispensável nos banhos alcalinos (SUBRAMANIA *et al.*, 2007).

A faixa de pH utilizada no banho eletrolítico das ligas Co-Mo leva a obtenção de ligas com diferentes aplicações, pois o pH influencia no grau de protonação de citrato (GÓMEZ *et al.*, 2003a). Conseqüentemente, as espécies de Mo e Co presentes no banho eletrolítico formam diferentes complexos com o citrato, o qual foi confirmado através de ressonância magnética (RAMAN) e estudos voltamétricos (GÓMEZ *et al.*, 2003a). Assim, ao se trabalhar com o pH na faixa ácida ($\text{pH} < 5,0$) (GÓMEZ *et al.*, 2005b) obtêm-se ligas de Co-Mo com propriedades magnéticas, as quais possibilitam sua aplicação em aparelhos microeletrônicos. Porém, ao se trabalhar com o pH na faixa alcalina a liga apresenta aplicação para corrosão, pois o mesmo facilita a deposição de Mo (GÓMEZ *et al.*, 2004 b).

A presença de citrato é indispensável para se obter ligas Co-Mo, embora sua concentração deva ser adequada para assegurar ligas homogêneas (GÓMEZ *et al.*, 2003a). A razão entre as concentrações de citrato e cobalto é um fator importante na deposição da liga. Para uma concentração fixa de citrato, o aumento da concentração de Co facilita o início da deposição. Similarmente, aumentando-se a concentração de citrato, a complexação dos íons cobalto (II) é favorecida. A presença de uma pequena quantidade de Co metálico é necessária para induzir a redução do intermediário adsorvido (GÓMEZ *et al.*, 2003a; GÓMEZ *et al.*, 2004a). O ajuste da concentração de citrato no banho é importante, pois o mesmo tem a função de estabilizar o pH do banho

(GÓMEZ *et al.*, 2001) assim como garantir um depósito homogêneo (GÓMEZ *et al.*, 2001; GÓMEZ *et al.*, 2003a). Além disso, como já citado anteriormente, de acordo com o pH empregado, haverá a formação de complexos diferentes entre citrato-molibdênio, citrato-cobalto ou complexo misto intermediário entre citrato, cobalto e molibdênio, os quais irão influenciar no tipo de liga formada. Portanto, observou-se que se a concentração de citrato for menor do que a dos íons cobalto II (Co^{2+}), os depósitos obtidos não são coerentes. Dessa forma, a adição de citrato no banho possibilita a formação de depósitos homogêneos coerentes. Por outro lado, se a concentração de citrato for menor do que 0,5 M, os revestimentos obtidos são quebradiços e irregulares (GÓMEZ *et al.*, 2003a). Percebe-se assim que deve existir a formação de um complexo intermediário que envolve citrato, cobalto e molibdênio, o qual promove a redução de Mo, mesmo este se encontrando em baixa concentração em solução (GÓMEZ *et al.*, 2001).

Molibdênio co-depositado com cobalto pode formar camadas amorfas, as quais apresentam alta resistência à corrosão, e a adição de fósforo aumenta a possibilidade de formação de camadas amorfas (SIU *et al.*, 2005).

As ligas de Co-Mo podem ser usadas como camada protetora de substratos, por exemplo, do tipo Cu/Au (SIU *et al.*, 2005), assim como em aparelhos dentários e implantes ortopédicos na forma de ligas ternárias Co-Cr-Mo (METIKOŠ-HUKOVIĆ & BABIĆ, 2007; YAN *et al.*, 2007). Também apresentam aplicação na área eletrônica em aparelhos microeletrônicos e magnéticos, onde podem ser usadas, por exemplo, como sensores e atuadores (GÓMEZ *et al.*, 2004b). Além disso, a preparação de ligas de Co-Mo com alta percentagem de Mo é interessante devido às propriedades catalíticas que apresentam na reação de evolução de hidrogênio (PELLICER *et al.*, 2006).

Ligas nanocristalinas do tipo Co-Mo, Ni-Mo, Co-Ni-Mo vêm sendo estudadas na reação de evolução do hidrogênio (REH) e reação de evolução de oxigênio (REO), em meio básico, devido às propriedades catalíticas que apresentam (LEE & KANG, 2000). Segundo Plata-Torres *et al.* (2007), ligas de Mo contendo quantidades cristalinas de Co e Ni apresentaram melhor atividade catalítica na REO, cujo desempenho pode ser atribuído ao efeito catalítico do Mo.

Ohmori *et al.* (2001) consideraram o eletrodo de Co-Mo como uma das melhores ligas binárias para a REH, a qual pode ser obtida, por exemplo, através de eletrodeposição ou *sputtering*. Segundo Kubisztal *et al.* (2007) o Mo tem um papel importante na evolução do hidrogênio, o qual atua como ativador nessa reação.

Pellicer *et al.* (2006) estudaram o método de deposição de pulso reverso como forma de obter ligas de Co-Mo com melhores propriedades mecânicas. Eles observaram que ligas obtidas a partir de eletrodeposição de corrente direta apresentaram depósitos com grande quantidade de micro rachaduras, enquanto que aquelas obtidas através de deposição de pulso reverso apresentaram uma diminuição na fadiga e um aumento nas propriedades mecânicas.

A presença de Mo em ligas de Ni-Mo aumenta a polarização anódica e, portanto, a taxa de corrosão pode ser controlada anodicamente (TAWANCY, 2006). Além disso, as ligas de Ni-Mo apresentam grande resistência a meios corrosivos ácidos, por exemplo, meios com ácidos hidrolóricos (CHASSAING *et al.*, 2004; TAWANCY, 2006), como os que se encontram em processos de destilação de óleo cru, onde a presença de água pode decompor cloretos orgânicos em HCl e provocar a corrosão em tubulações e condensadores (TAWANCY, 2006). As ligas de Ni-Mo também podem ser aplicadas em células a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) para substituir a platina e o irídio (HIGHFIELD *et al.*, 1999).

Zeng *et al.* (2000) estudaram a liga de Ni-Mo através da técnica de espectroscopia RAMAN, com o objetivo de compreender seu processo de eletrodeposição. Eles observaram que molibdato pode ser reduzido em uma mistura polivalente de óxidos e/ou hidratos de Mo quando NiSO₄ está presente livre em solução. No caso em que NiSO₄ coexiste em solução com molibdato, Mo se reduz primeiramente na forma de óxidos ou hidróxidos de Mo (IV), cujo intermediário é reduzido a Mo em ligas onde níquel atua como catalisador. Os autores sugerem que o intermediário poderia existir na forma de um complexo adsorvido na superfície sob a forma [Ni(II)LMoO₂]_{ads}, onde L é um ligante, como o citrato.

A liga de Fe-Mo vem sendo estudada com o intuito de ser aplicada em processos de células a combustível em substituição ao eletrodo de platina, a qual pode ser obtida através de eletrodeposição assim como por preparação térmica e mecanossíntese. Dessa forma, Hoor *et al.* (2007) estudaram as ligas de Fe-Mo e Fe-Mo-Pt como anodos em células a combustível do tipo DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) na reação de oxidação do metanol. Eles observaram que as ligas apresentaram boa resistência à corrosão, a qual aumentou com o tratamento térmico e que a liga de Fe-Mo-Pt apresentou melhor atividade eletrocatalítica do que a de Fe-Mo.

Moumeni *et al.* (2006) obtiveram a liga de Fe-Mo mecanicamente e observaram a formação de nanocristais de Mo na liga. Segundo esses autores, a adição de Mo aumenta a resistência à corrosão localizada em meios contendo ânions agressivos.

Prasad *et al.* (2000) estudaram o efeito da densidade de corrente, na faixa de 20-100 mA/cm², na obtenção da liga Co-Mo-B. A melhor densidade de corrente encontrada em seu estudo foi de 50 mA/cm², onde abaixo desse valor a liga tendia a ser cristalina e acima desse valor, a liga apresentava baixa qualidade e aparência escura. Esses autores também fizeram um estudo da temperatura, a qual foi variada entre 25 e 70 °C e foi observado que a 45 °C a liga apresentava maior eficiência catódica, além de mostrar melhores características físicas como aparência e dureza. Resultados similares foram obtidos por Oliveira (2006) e Santana (2007). Também foi observado que a deposição era função da densidade de corrente. Dessa forma, variou-se a densidade de corrente entre 10-50 mA/cm², onde verificou-se que baixos valores de densidade de corrente favoreciam a depósitos com maior eficiência catódica, uma vez que facilitavam a redução de Co na liga. Para o estudo realizado, o valor ótimo de densidade de corrente em função da eficiência catódica foi 10 mA/cm².

Gómez *et al.* (2004b) observaram que a quantidade de Mo depositada na liga variava de acordo com a temperatura empregada. Assim, a 33 °C, os depósitos de Co-Mo apresentavam espessura comparável com os obtidos a 25 °C e não apresentavam rachaduras. Porém, com um aumento adicional de temperatura a aparência da liga mudou, devido à presença de pite por hidrogênio, principalmente a 40 °C e a espessura foi menor do que a esperada. Gómez *et al.* (2005c) também estudaram o efeito da temperatura sobre depósitos de Co-Mo e observaram que a 25 °C os filmes obtidos exibiam rachadura incipiente, mas um aumento na temperatura reduzia ligeiramente a tensão na liga, levando a filmes coerentes. Porém, valores adicionais de temperatura não melhoravam a aparência do revestimento, devido ocorrer pite por hidrogênio.

2.6 Planejamento experimental

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura. Mas, para isso, deve-se saber quais são as variáveis que se quer estudar. Assim, selecionadas as variáveis importantes, o próximo passo é avaliar quantitativamente sua

influência sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Para fazer isso com o mínimo de experimentos o pesquisador pode empregar planejamentos fatoriais completos. Mas quando o objetivo do experimentador é otimizar o sistema (isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta), ele deve fazer uso de técnicas de otimização como, por exemplo, a metodologia de superfícies de respostas (MSR).

A primeira coisa a fazer, no planejamento experimental, é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. O sistema é considerado como uma função que atua sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas (Figura 1). Os fatores são as variáveis controladas pelo experimentador, que tanto podem ser qualitativos como quantitativos.

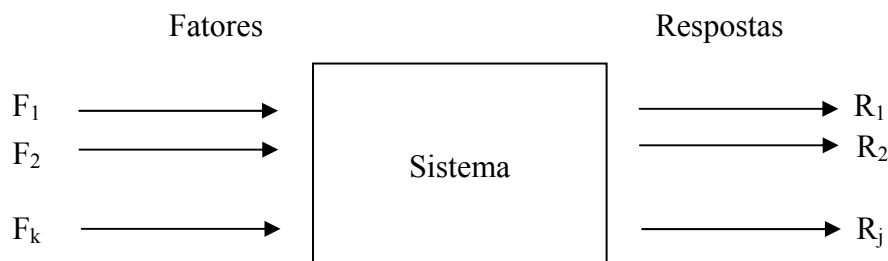


Figura 1. Esquema do sistema ligando os fatores às respostas (BARROS NETO *et al.*, 1996)

O planejamento de experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, dependerá do objetivo particular que ele queira atingir. Dessa forma, cada objetivo irá requerer um planejamento diferente, para que possa ser alcançado de forma eficaz.

Para executar um planejamento fatorial é preciso primeiramente especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Através do planejamento experimental é possível executar todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Assim, para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação; e isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator.

Dessa forma, o planejamento fatorial pode ser do tipo 2^k , 3^k , etc, dependendo do número de fatores (k) e dos níveis (base dos expoentes) em que se pretende avaliar a relação funcional existente entre a resposta e os fatores.

Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é considerado o mais simples de todos eles. Portanto, havendo k fatores, isto

é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k . Mas se o experimentador quiser ter uma estimativa do erro experimental, ele pode realizar os ensaios em duplicata ou triplicata e, nesse caso, o número de experimentos será maior.

Nos planejamentos de dois níveis costuma-se identificar os níveis superior e inferior de cada fator com os sinais (+) e (-), respectivamente (BARROS NETO *et al.*, 1996).

2.7 Polarização

Quando um eletrodo metálico se encontra em equilíbrio estabelece-se um potencial de equilíbrio (E_e) através da dupla camada elétrica, no qual a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução. Entretanto, quando se impõe a esse sistema um potencial externo que altera esse potencial, diz-se que o eletrodo está polarizado. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E_x , tem-se então:

$$\eta = E_x - E_e \quad (9)$$

Quando η é positivo diz-se que a polarização é anódica e são criadas condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação, a qual procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente anódica (i_a):

$$i_a = i_{ox} - |i_{red}| > 0 \quad (10)$$

Quando η é negativo a polarização é dita catódica, tem-se um suprimento de elétrons e a reação ocorre no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente catódica (i_c) (WOLYNEC, 2003):

$$i_c = i_{ox} - |i_{red}| < 0 \quad (11)$$

As densidades de correntes, anódicas e catódicas, são formas freqüentes para se representar às respectivas correntes por unidade de área.

Sendo o potencial inicial diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, que é o que ocorre em corrosão, o valor é conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial misto. Da mesma forma, ao circular uma corrente pelo eletrodo, o potencial de corrosão sofrerá uma polarização.

Entre os numerosos métodos utilizados para se estudar a corrosão, a polarização é fundamental. O método experimental consiste em realizar uma eletrólise, onde o eletrodo e o eletrólito são respectivamente o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente) (GENTIL, 2003).

2.8 Ensaios de corrosão eletroquímica

No estudo dos processos corrosivos, para se verificar se um metal, num determinado meio, irá ou não corroer utiliza-se como grandeza de medida o potencial de corrosão. Dessa forma, comparando-se o potencial de corrosão com o potencial de equilíbrio do metal pode-se verificar se o metal tem tendência ou não para sofrer corrosão. Se o potencial de corrosão for menor que o potencial de equilíbrio, o metal não corroerá. Entretanto, se o potencial de corrosão for maior que o potencial de equilíbrio, o metal corroerá. Porém, o conhecimento do potencial de corrosão trata-se de um estudo termodinâmico que prevê apenas se uma reação irá ou não corroer, não informando sobre seus mecanismos ou sobre sua velocidade (PANOSSIAN, 1993). Para isso, é necessário conhecer a velocidade de corrosão ou a taxa de corrosão ou a densidade de corrente de corrosão (WOLYNEC, 2003).

A corrente de corrosão é igual à corrente anódica que circula no metal no potencial de corrosão. Todavia, esta corrente não pode ser medida diretamente, uma vez que no potencial de corrosão circula também, pelo metal, uma corrente catódica que tem valor igual ao da corrente anódica, mas de sentido oposto. Sendo assim, a corrente de corrosão só pode ser medida através de métodos indiretos como, por exemplo, extrapolação das retas de Tafel, medida da resistência de polarização e impedância (GENTIL, 2003).

2.8.1 Extrapolação das Retas de Tafel

Butler-Volmer deduziu uma equação que relaciona a corrente com a sobretensão, conhecida como equação da cinética eletroquímica:

$$i = i_0 \left\{ \exp(\beta \eta nF / RT) - \exp[-(1-\beta) \eta nF / RT] \right\} \quad (12)$$

Onde,

i é a densidade de corrente medida;

i_0 é a densidade de corrente de troca;

β é o coeficiente de transferência;

n é o número de oxidação da espécie eletroativa;

F é a constante de Faraday;

η é a sobretensão em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{\text{corr}}$);

R é a constante dos gases;

T é a temperatura em Kelvin.

A equação de Butler-Volmer é bastante complexa, mas pode ser simplificada para valores de sobretensão superiores a 0,03 V, onde um dos termos da equação se torna desprezível em relação ao outro (WOLYNEC, 2003). Isto foi verificado empiricamente nos casos de corrosão por Tafel, originando a equação conhecida como equação de Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (13)$$

Para o domínio de Tafel anódico tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (14)$$

Onde:

$$a_a = (-2,3 RT / \beta nF) \log i_{\text{corr}} \quad (15)$$

$$b_a = 2,3 RT / \beta nF \quad (16)$$

Para o domínio de Tafel catódico tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (17)$$

Onde:

$$a_c = [2,3 RT/(1-\beta)nF] \log i_{corr} \quad (18)$$

$$b_c = 2,3 RT/(1-\beta)nF \quad (19)$$

Assim tem-se que:

a e b são as constantes de Tafel;

R é a constante dos gases;

β é o coeficiente de transferência;

n é o número de oxidação da espécie eletroativa;

F é a constante de Faraday;

i é a densidade de corrente medida;

i_{corr} é a corrente de corrosão;

η é a sobretensão em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{corr}$).

Dessa forma, partindo-se do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica, cujas correntes são medidas para cada sobrepotencial. À medida que a polarização avança, os dois fenômenos (anódico e catódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel. Então, extrapolando-se as retas até o potencial de corrosão, obtém-se a corrente de corrosão, conforme pode ser visto na Figura 2.

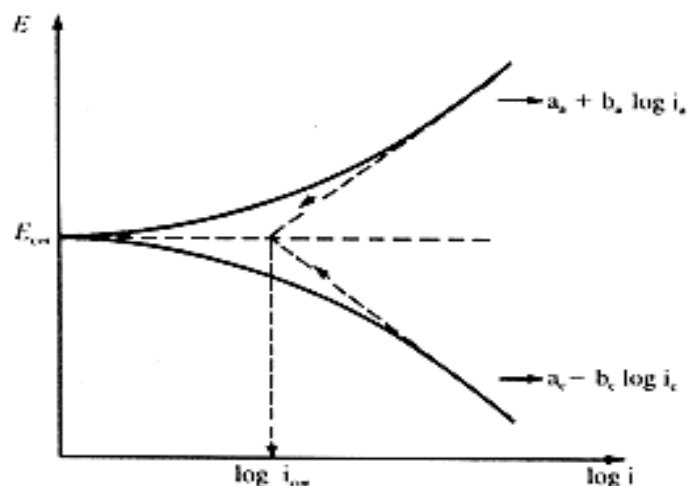


Figura 2. Representação gráfica da reta de Tafel

A equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel seguem da suposição de que a velocidade de reação que ocorre na interface é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão pela qual a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação e a correspondente polarização de polarização de ativação (PANOSSIAN, 1993).

2.8.2 Resistência de Polarização

O termo resistência de polarização (R_p) foi proposto por Stern em 1958 e representa a resistência elétrica devido à reação eletroquímica, sendo também designada por resistência faradaica ou resistência de reação (WOLYNEC, 2003).

O método empregado para obter a resistência de polarização e, conseqüentemente, calcular a corrente de corrosão é o de polarização potenciodinâmica linear. A equação de Stern-Geary é a base do método de polarização linear para a medida da velocidade de corrosão, muitas vezes designado também como método de Stern-Geary. Nesse método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel b_a e b_c . Para o cálculo da velocidade de corrosão é necessário o valor de R_p , o qual pode ser determinado a partir da curva de polarização plotada no gráfico E_{corr} versus Δi (diferença entre a densidade de corrente anódica e a de corrente catódica), traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão, conforme mostra a Figura 2.

Este método evita algumas dificuldades práticas quando comparado com o método anterior, ou seja, a influência da queda ôhmica e dos fenômenos de transporte pode ser minimizada, uma vez que a densidade de corrente utilizada é baixa (SANTANA, 2007).

Os ensaios de polarização são realizados em equipamentos denominados potenciostatos e galvanostatos. A partir do potenciostato é possível controlar o potencial e ler a resposta em corrente do sistema. Com o galvanostato se controla a corrente e lê-se a resposta em potencial do sistema. Os equipamentos disponíveis funcionam basicamente com um circuito semelhante, que consistem em uma fonte de tensão ou corrente estabilizada à qual estão acoplados, respectivamente, um amperímetro e um voltímetro de alta impedância.

Através da polarização potenciodinâmica linear é possível obter informações sobre a resistência a corrosão de uma determinada liga e o efeito da adição de um reagente sobre este potencial de corrosão (GÓMEZ *et al.*, 2006).

2.8.3 Impedância Eletroquímica

O método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC ou ainda espectroscopia de impedância eletroquímica se caracteriza por utilizar um potencial de corrente alternada ao invés de um potencial de corrente contínua (WOLYNEC, 2003), como acontece com os métodos de extrapolação das retas de Tafel e medida de resistência de polarização.

A impedância de um circuito representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. Quando uma voltagem alternada for aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada utilizando a lei de Ohm ($V = I.R$) através da substituição da resistência R pela reatância X de cada elemento passivo em questão. Dessa forma, é possível representar qualquer reatância, ou a impedância Z de uma combinação de reatâncias, como um vetor em um plano real-imaginário, de acordo com o diagrama de Argand.

A técnica para determinar a impedância de um sistema eletroquímico é a espectroscopia de impedância. Através da espectroscopia de impedância eletroquímica é possível estudar os processos de corrosão e passivação (ALTUBE *et al.*, 2003), ou seja, caracterizar os processos que ocorrem na interface do eletrodo (NIU *et al.*, 2003).

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização, enquanto os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método. Dessa forma, o método de impedância pode ser utilizado em conjunto com o de resistência de polarização no estudo da corrosão em ligas (SANTANA *et al.*, 2007a; SANTANA *et al.*, 2007b).

CAPÍTULO 3

3 Materiais e métodos

O processo de obtenção das ligas pode ser dividida em quatro etapas:

- 3.1. Preparação do banho eletrolítico;
- 3.2. Preparação do substrato;
- 3.3. Planejamento experimental;
- 3.4. Eletrodeposição.

As ligas também foram caracterizadas físico-quimicamente através das técnicas:

- 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- 3.6 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).

Além dessas etapas foi realizada a etapa de corrosão, a qual consistiu nos seguintes ensaios de corrosão:

- 3.7 Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL);
- 3.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

3.1 Preparação do banho eletrolítico

O banho eletroquímico empregado na eletrodeposição das ligas Co-Mo foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto, molibdato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio, sulfato de amônia e 1-dodecilsulfato de sódio. A Tabela 2 apresenta a concentração utilizada dos reagentes. O sulfato de cobalto é adicionado ao banho como fonte de cobalto, além de servir como indutor para o molibdênio. O molibdato de sódio é adicionado como fonte de molibdênio. O fosfato de boro é acrescentado como fonte de boro, que é utilizado como agente amorfizante, impedindo a formação de estrutura cristalina, o qual é obtido a partir de ácido fosfórico e tetraborato de sódio. O citrato de sódio é utilizado como agente complexante para garantir a estabilidade do banho, assim como o sulfato de amônio é empregado para melhorar a

estabilidade do banho. O 1-dodecilsulfato de sódio é adicionado como agente surfactante para impedir a formação de bolhas de hidrogênio no catodo.

As concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio foram variadas dentro de uma faixa de concentração estabelecida de acordo com testes preliminares realizados, onde se verificou em que faixa ocorria à eletrodeposição dos metais. Enquanto a concentração dos outros reagentes permaneceu constante, cujos valores foram retirados de estudo realizado por Santana *et al.* (2007b).

Tabela 2. Composição do banho eletrolítico da liga Co-Mo

Reagentes	Concentração
Molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0,005; 0,0075 e 0,010 M
Sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0,025; 0,0625 e 0,100 M
Fosfato de boro ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0,0025 M
Citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0,1700 M
Sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	0,0643 M
1-Dodecilsulfato de sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$)	$6 \cdot 10^{-5}$ M

Dessa forma, os reagentes foram adicionados sob agitação mecânica à temperatura ambiente. Após essa etapa, o pH do banho foi ajustado para 8,0 adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

3.2 Preparação do substrato

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre, cortado na forma de um quadrado 2 x 2 cm com área superficial de 8 cm².

A preparação do eletrodo de cobre pode ser dividido em duas etapas:

- ✓ Tratamento químico;
- ✓ Polimento com lixas de granulações diferentes.

O tratamento químico consistiu em mergulhar o eletrodo numa solução de 10 % de hidróxido de sódio, para desengraxar a superfície do material, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1 % de ácido sulfúrico para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição.

Para o polimento foram utilizadas três tipos de lixas: 400, 600 e 1200 mesh.

Dessa forma, a preparação do substrato consistiu nas seguintes etapas:

- ✓ Tratamento químico do eletrodo;
- ✓ Polimento com a lixa de granulação 400;
- ✓ Tratamento químico do eletrodo;
- ✓ Polimento com a lixa de granulação 600;
- ✓ Tratamento químico do eletrodo;
- ✓ Polimento com a lixa de granulação 1200 para uniformizar a superfície do eletrodo.

3.3 Planejamento experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas de Co-Mo foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 (GRUM & SLABE, 2004). Todos os experimentos foram realizados em duplicata. A influência das variáveis de entrada (concentração de sulfato de cobalto e de molibdato de sódio) foi avaliada quantitativamente sobre o potencial de corrosão, resistência de polarização e eficiência catódica, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, utilizando o *software* STATISTICA 5.0 como ferramenta computacional.

A Tabela 3 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função do potencial de corrosão, resistência de polarização e eficiência catódica.

Tabela 3. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 da liga Co-Mo

Variáveis \ Níveis	-1	0	1
Concentração de molibdato de sódio (M)	0,005	0,0075	0,010
Concentração de sulfato de cobalto (M)	0,025	0,0625	0,100

3.4 Eletrodeposição

Antes de se iniciar o processo de eletrodeposição, o substrato de cobre foi pesado e anotada sua massa inicial.

O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o catodo (substrato de cobre) centralizado no interior do anodo (malha cilíndrica de platina) e mergulhar no banho eletrolítico a pH 8,0 e 45 °C, cuja temperatura foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2. Então, colocou-se o catodo para rotacionar a 60 rpm durante 1 hora e 30 minutos. A agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. A densidade de corrente foi controlada em 10 mA/cm² durante a eletrodeposição através de um potenciostato MQPG-01 da MicroQuímica. As Figuras 3 e 4 mostram o esquema experimental utilizado na eletrodeposição das ligas.

Depois de terminado o processo de eletrodeposição, o substrato de cobre foi seco em estufa, resfriado em dessecador e pesado. Dessa forma, a massa depositada sobre o substrato foi calculada.

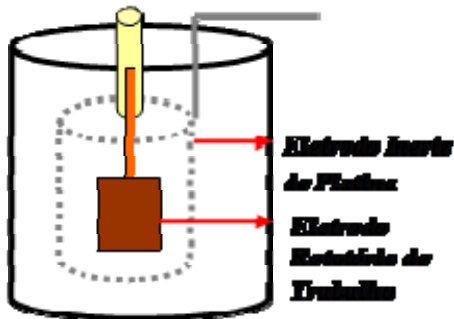


Figura 3. Representação esquemática da célula eletrolítica

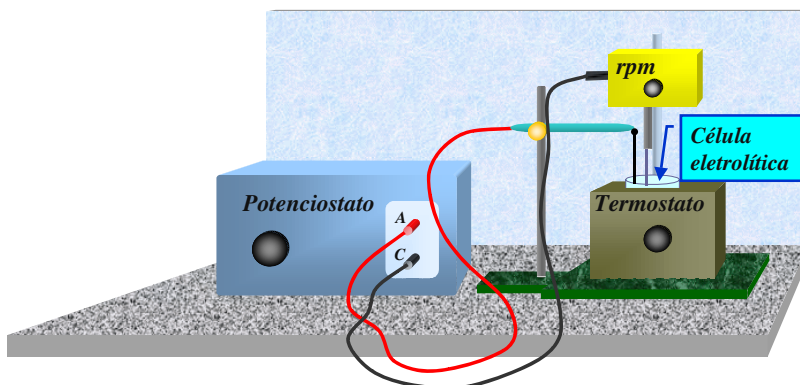


Figura 4. Esquema da bancada utilizada na eletrodeposição

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo superficial dos revestimentos foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio *Philips* modelo XL-30. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do revestimento em forma de imagem. Tem como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de micro rachaduras e/ou nódulos nos depósitos.

3.6 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A análise da composição química das ligas foi determinada por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro digital. As análises de EDX foram obtidas usando um espectrômetro digital EDAX (modelo XL 30) acoplado ao microscópio *Philips*. Esta é uma técnica não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de cobre, visando conhecer a composição química do depósito.

3.7 Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

Para realização dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos empregando uma solução de cloreto de sódio de concentração 0,1 M. O eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de cobre revestido com a liga Co-Mo como eletrodo de trabalho.

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão e resistência de polarização dos revestimentos de Co-Mo, em meio NaCl 0,1 M. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} através de um postentostato/galvanostato *Autolab PG STATE 30* conectado a um computador pelo software GPES-4 (*General Purpose Electrochemical System*).

3.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no mesmo equipamento utilizado para a polarização potenciodinâmica, porém utilizando o software FRA (*Frequency Response Analyser*), com um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz e amplitude de 0,01 V. Os dados de entrada utilizados nesta análise consistiram nos potenciais de corrosão calculados através das curvas de PPL.

Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos em meio corrosivo a temperatura ambiente e área exposta do eletrodo de trabalho nesta solução de 1,8 cm².

CAPÍTULO 4

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à investigação da influência dos parâmetros do banho eletroquímico: concentração de sulfato de cobalto (0,025; 0,0625 e 0,100 M) e molibdato de sódio (0,005; 0,0075 e 0,010 M) sobre o potencial de corrosão, a resistência de polarização e a eficiência catódica.

4.1 Planejamento experimental e otimização

Os resultados mostrados nesta seção foram tratados matematicamente com auxílio do *software* STATISTICA 5.0.

4.1.1 Efeito das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto sobre a resistência à corrosão

Considerando que um valor de probabilidade de 95 % de confiança é satisfatório ($P < 0,05$), foi possível estabelecer um modelo matemático de 1ª ordem mostrando a influência das variáveis sobre o potencial de corrosão e a resistência de polarização, conforme mostram as Equações 20 e 21. Os valores em negrito nestas equações correspondem aos valores estatísticos significativos e são mostrados a seguir:

$$E_{corr} = - \mathbf{0,701} - \mathbf{0,009}x + \mathbf{0,009}y - \mathbf{0,012}xy \quad (20)$$

$$R_p = \mathbf{3405,167} - 42,375x + \mathbf{524,625}y + \mathbf{485,125}xy \quad (21)$$

Onde, x é a concentração de sulfato de cobalto, y é a concentração de molibdato de sódio e xy é a interação entre a concentração de sulfato de cobalto e molibdato de sódio, apresentando como respostas as funções E_{corr} (potencial de corrosão) e R_p (resistência de polarização).

O ajuste dos modelos também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2), que foram iguais a 0,8734 e 0,7070, para E_{corr} e R_p , respectivamente. Tem-se, assim, que os modelos de regressão prevêm uma explicação de aproximadamente 87 % e 71 % da relação entre as variáveis independentes ou fatores (concentração de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto) e as respostas (E_{corr} e R_p), respectivamente.

As Figuras 5 e 6 mostram os gráficos de Pareto, com um nível de confiança de 95 %, para o cálculo dos efeitos lineares principais e o efeito de interação. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e a linha tracejada corresponde ao valor de $P = 0,05$, o qual indica o quanto deve ser grande o efeito para que tenha significado estatístico.

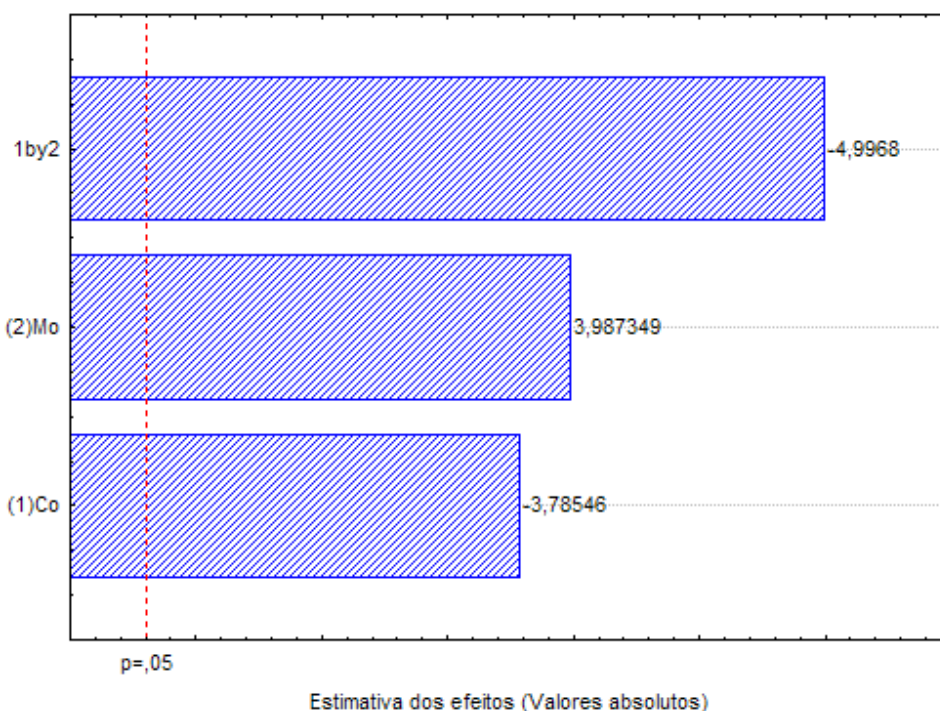


Figura 5. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para o potencial de corrosão

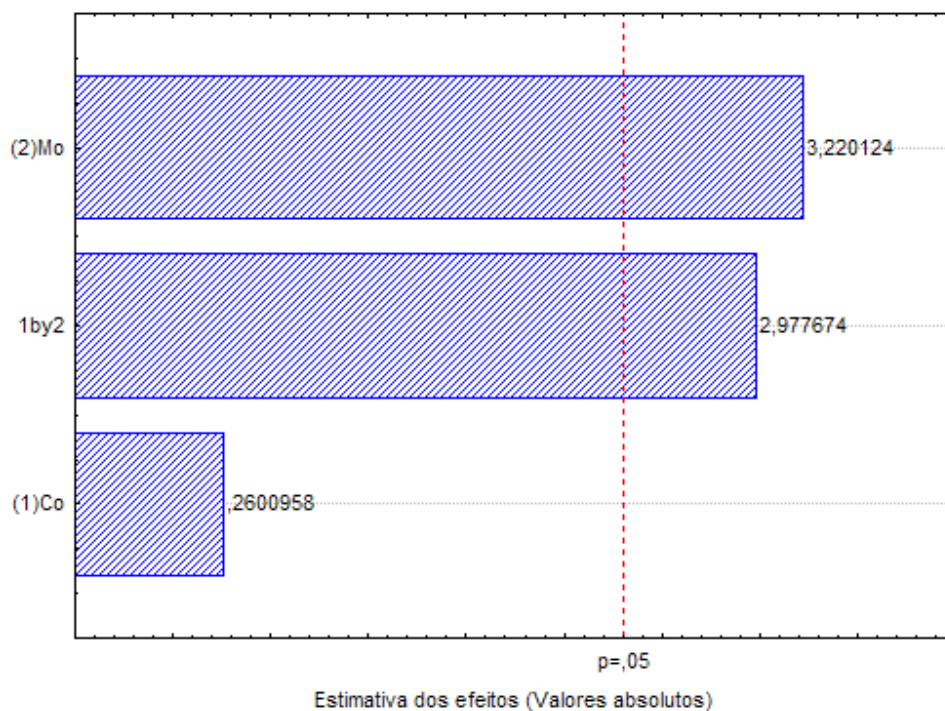


Figura 6. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para a resistência de polarização

É possível perceber através da Equação 20 e da Figura 5 que a interação das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto foi a variável que mais influenciou o potencial de corrosão. Enquanto no caso da resistência de polarização, não houve influência da concentração de sulfato de cobalto, conforme visto na Equação 21 e Figura 6.

As Tabelas 4 e 5 mostram a análise de variância (ANOVA) para os modelos.

Tabela 4. Resultado da ANOVA para o potencial de corrosão da liga Co-Mo

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Co	0,000703	1	0,000703	14,32969	0,005346
(2) Mo	0,000780	1	0,000780	15,89895	0,004020
Interação	0,001225	1	0,001225	24,96805	0,001057
Erro residual	0,000393	8	0,000049		
Soma total	0,003101	11			

Tabela 5. Resultado da ANOVA para a resistência à polarização da liga Co-Mo

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Co	14365	1	14365	0,06765	0,801359
(2) Mo	2201851	1	2201851	10,36920	0,012237
Interação	1882770	1	1882770	8,86654	0,017663
Erro residual	1698763	8	212345		
Soma total	5797750	11			

Os resultados mostram que os modelos estatísticos são significantes e preditivos para $P < 0,05$ (isto é, $\alpha = 0,05$ ou 95 % de confiança), uma vez que a significância do modelo pode ser indicado através de um valor de P menor que 0,05 ($P < 0,05$) e F o maior possível (FAVERI *et al.*, 2004). Valores altos de F indicam que a maior variação na resposta pode ser explicada através de uma equação de regressão (RAVIKUMAR *et al.*, 2007).

O estudo dos efeitos principais e de interação sobre o potencial de corrosão e a resistência de polarização do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR). Dessa forma, através das superfícies de respostas, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga Co-Mo em função da sua resistência à corrosão.

As Figuras 7 e 8 mostram as superfícies de respostas para o potencial de corrosão e resistência de polarização, respectivamente, da liga Co-Mo em função das concentrações de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto.

Os resultados mostram que, no intervalo de 95 % de confiança estatística, a quantidade de molibdato de sódio apresenta influência estatística significativa, ou seja, o aumento da quantidade de molibdato de sódio promove um aumento no potencial de corrosão e resistência de polarização, como demonstrado pelas Equações 20 e 21. Assim, analisando a Figura 7 percebe-se que ao aumentar a concentração de molibdato de sódio no banho, a liga correspondente obtida apresenta potencial de corrosão mais positivo. Isto pode ser atribuído ao fato da percentagem de molibdênio depositada aumentar diretamente com a concentração de molibdato em solução e inversamente com a concentração de cobalto (II) (GÓMEZ *et al.*, 2004a).

Para o estudo realizado, o valor ótimo encontrado para o potencial de corrosão foi de -0,667 V, quando se utilizou 0,010 M de molibdato de sódio e 0,025 M de sulfato de cobalto.

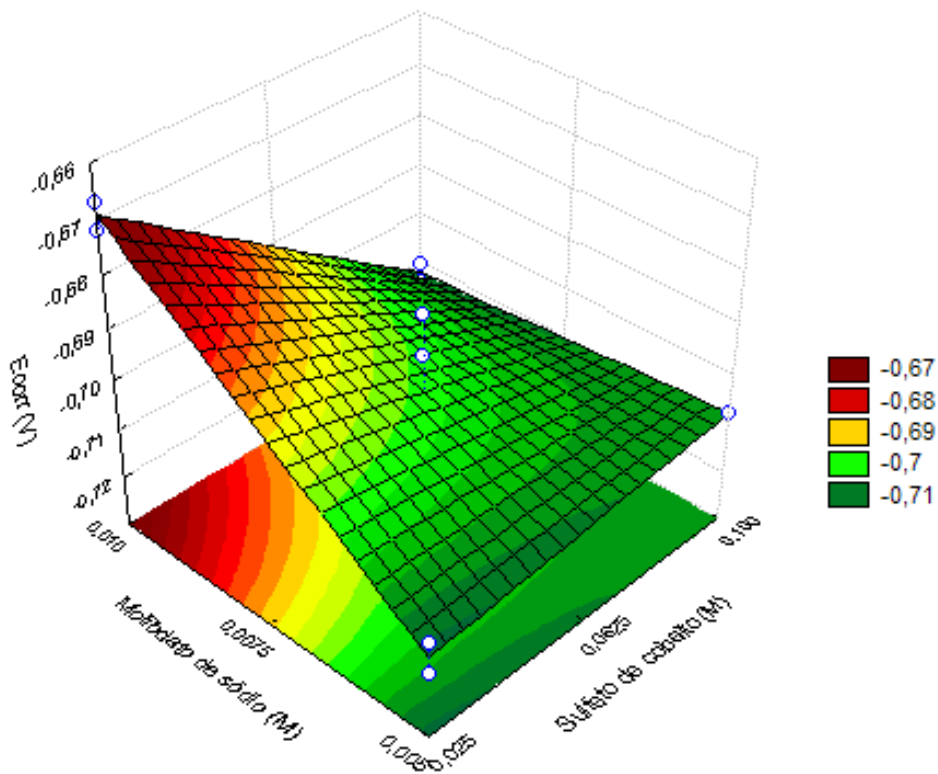


Figura 7. Superfície de resposta da liga Co-Mo para o potencial de corrosão em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto

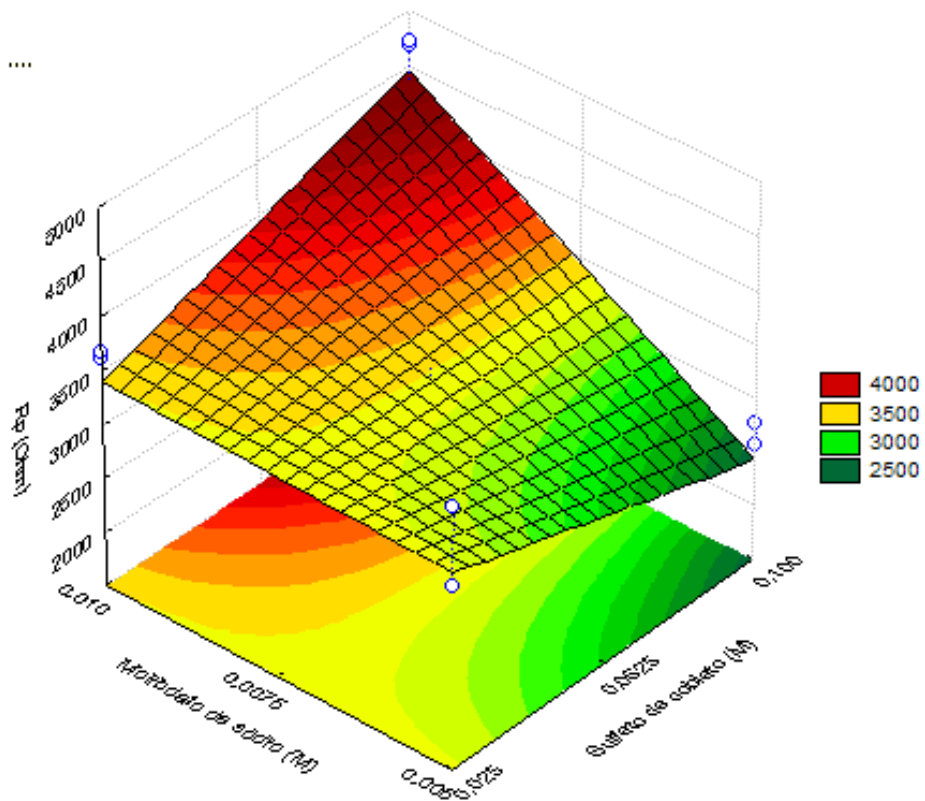


Figura 8. Superfície de resposta da liga Co-Mo para a resistência de polarização em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto

Os resultados da Figura 8 mostram que diminuindo as concentrações dos componentes do banho, a camada superficial não protege suficientemente a liga obtida contra a corrosão (METIKOŠ-HUKOVIĆ & BABIĆ, 2007). Assim, percebe-se que os valores ótimos obtidos (4670 e 4728 Ohm) para a resistência de polarização foram quando se utilizou as maiores concentrações de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto. Portanto, a resistência à corrosão aumenta com o aumento tanto de sulfato de cobalto quanto de molibdato de sódio no meio.

4.1.2 Efeito das concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio sobre a eficiência de deposição

A Equação 22 representa o modelo estatístico que mostra a influência das variáveis em estudo sobre a eficiência catódica, para um valor de probabilidade de 95% de confiança.

$$Eff = \mathbf{41,713} + \mathbf{22,031.x} - 12,475.y - 0,202.xy \quad (22)$$

Onde, x é a concentração de sulfato de cobalto, y é a concentração de molibdato de sódio, xy é a interação entre as concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio e *Eff* a eficiência catódica. Os valores em negrito nesta equação correspondem aos valores significativos. Os cálculos utilizados na obtenção dos valores de eficiência catódica se encontram em anexo.

Conforme demonstrado pela Equação 22, a quantidade de cobalto apresenta influência estatística significativa, ou seja, o aumento do teor de cobalto promove um aumento na eficiência da deposição. Esse comportamento pode estar relacionado com a facilidade de redução do cobalto em relação ao molibdênio.

O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,8481.

A Figura 9 mostra o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95 % para o cálculo dos efeitos lineares principais e o efeito de interação sobre a eficiência catódica.

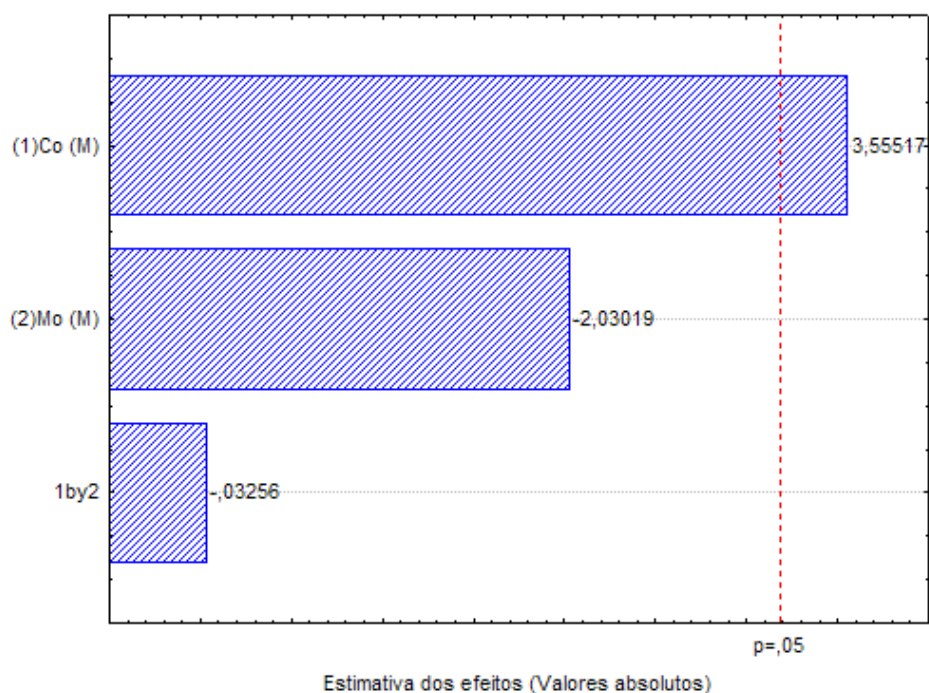


Figura 9. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para a eficiência catódica

Percebe-se na Figura 9 que a variável que teve influência estatística sobre a eficiência catódica foi a concentração de sulfato de cobalto. Resultados similares também foram obtidos por Santana *et al.* (2007b). Assim, de acordo com Gómez *et al.* (2004a), a eficiência de deposição do sistema Co-Mo aumenta na proporção direta da concentração de sulfato de cobalto. Gómez *et al.* (2004a) atribuíram esse aumento da eficiência de deposição a quantidade de íons cobalto II (Co^{2+}) livre em solução, a qual está associada a razão $[\text{Co(II)}] / [\text{citrato}]$ que, sendo menor do que 1, leva a diminuição da eficiência de corrente e acentua a evolução do hidrogênio (GÓMEZ *et al.*, 2005c).

A Tabela 6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo.

Tabela 6. Resultado da ANOVA para a eficiência catódica da liga Co-Mo

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Co	485,3960	1	485,3960	12,63928	0,037950
(2) Mo	158,2882	1	158,2882	4,12168	0,135319
Interação	0,0407	1	0,0407	0,00106	0,976071
Erro residual	115,2113	3	38,4038		
Soma total	758,3079	6			

De acordo com a Figura 10, que mostra o gráfico de superfície resposta das concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio, a maior eficiência de deposição foi de aproximadamente 55 %, e o valor ótimo encontrado para os parâmetros em estudo foi 0,100 M de sulfato de cobalto e 0,005 M de molibdato de sódio. É possível observar através desta figura que quando se utilizou 0,010 M de molibdato de sódio e 0,025M de sulfato de cobalto, obteve-se uma baixa eficiência de deposição. Gómez *et al.* (2001) também observou uma diminuição na eficiência de corrente com o aumento da concentração de Mo. Portanto, segundo Gómez *et al.* (2003a), embora baixas concentrações de Mo favoreçam a deposição da liga, altas concentrações levam a formação de óxidos de Mo que impedem a deposição de Co-Mo (GÓMEZ *et al.*, 2004a), dependendo da faixa de potencial empregada. Dessa forma, a formação de óxido de Mo impede a redução de Co (GÓMEZ *et al.*, 2003a) e, conseqüentemente, diminui a eficiência de deposição, pois a mesma aumenta na proporção direta da concentração de Co (GÓMEZ *et al.*, 2004a). A presença de óxidos na superfície dos depósitos obtidos foi confirmada através das análises de MEV e EDX.

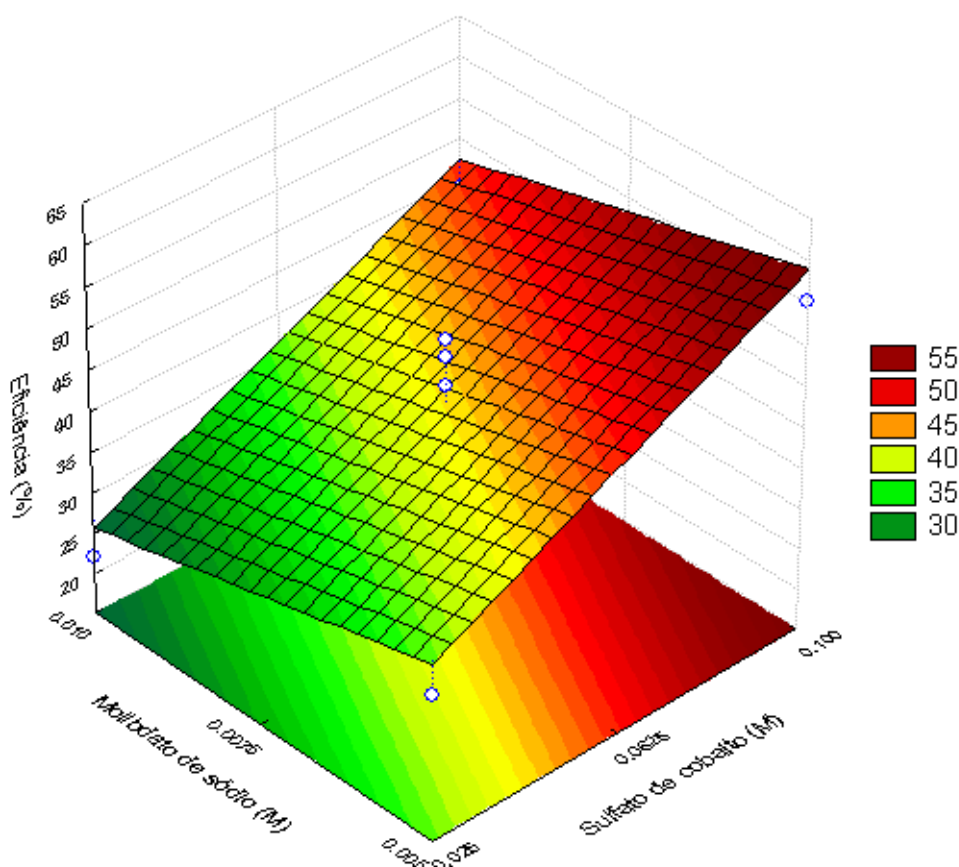


Figura 10. Superfície de resposta da liga Co-Mo otimizada para a eficiência de deposição em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto

4.2 Morfologia do depósito

A análise morfológica da superfície das ligas obtidas foi feita através de MEV. Nesta análise foi observado que os depósitos de Co-Mo apresentaram trincas e nódulos (Figura 11). Resultados similares também foram observados por Santana (2007). Gómez *et al.* (2001) observaram que aumentando a concentração de Mo em solução, a percentagem de Mo depositada aumentava. Porém os depósitos obtidos eram quebradiços. Gómez *et al.* (2005c) também relatam, a partir de seus estudos com MEV, que a morfologia era afetada pela quantidade de Mo.

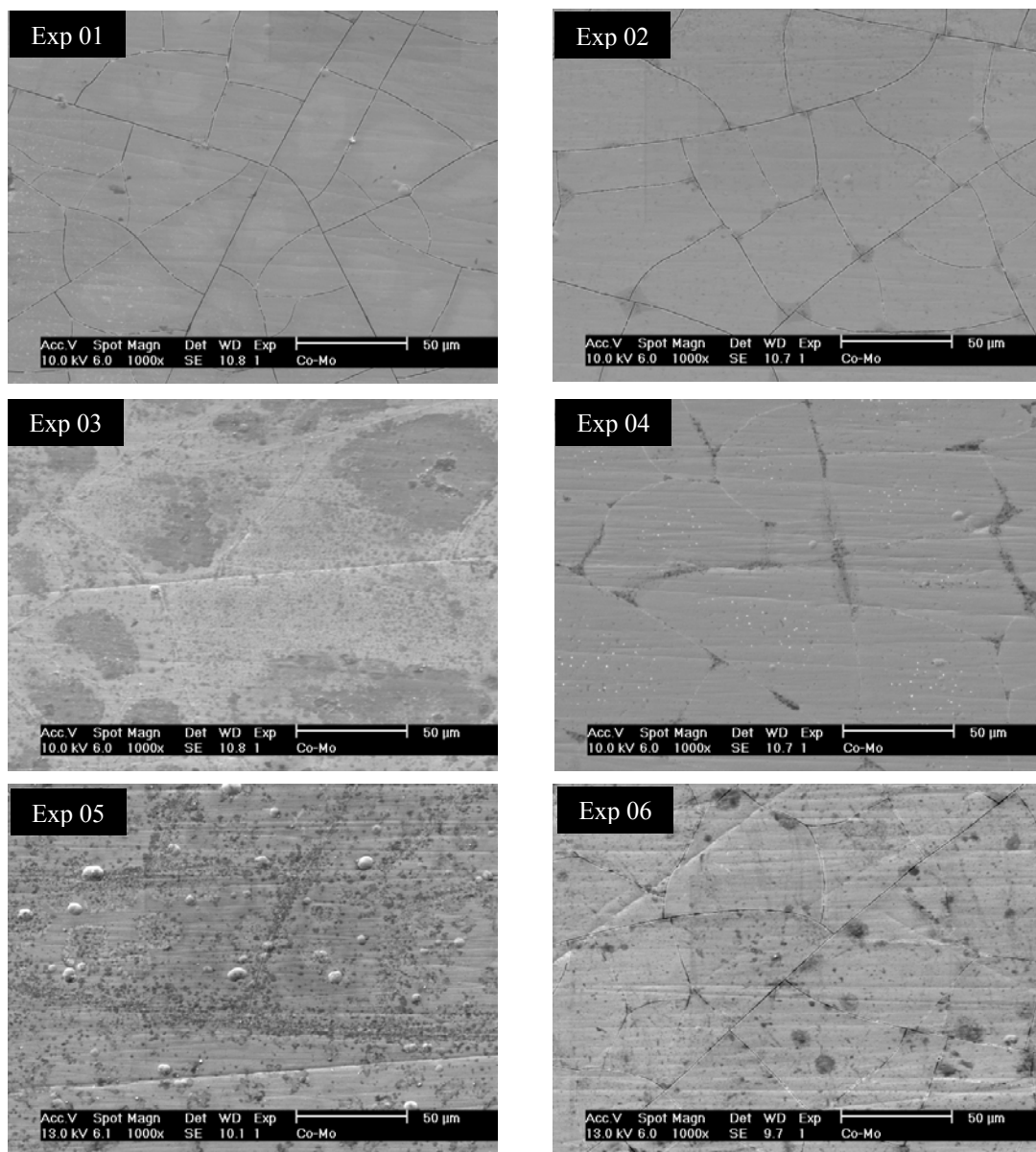


Figura 11. MEV da superfície das ligas Co-Mo (Exp 01 a 06)

A Figura 11 mostra que os depósitos obtidos a partir das soluções com menores concentrações de molibdato de sódio (Exp. 01 e 02) apresentaram trincas mais acentuadas, quando comparadas com as ligas obtidas a partir de soluções com concentrações maiores de molibdato de sódio. Além disso, é possível observar a presença de poucos nódulos em todos os depósitos. Segundo Gómez *et al.* (2001), a presença de nódulos na superfície do depósito confirma a presença de Mo na liga e aumenta com o aumento de Mo depositado (GÓMEZ *et al.*, 2003a). Pellicer *et al.* (2006) também observaram a presença de nódulos em todos os depósitos de Co-Mo obtidos. A explicação dada por esses autores para justificar a presença de nódulos nas superfícies dos depósitos não é válida no caso deste trabalho, uma vez que não se observou o aumento de nódulos com o aumento de Mo depositado nas ligas. A presença dos nódulos nos revestimentos também pode ser associada à utilização de densidades de correntes elevadas (SILVA, 2005), o que não foi o caso deste trabalho, e que pode ocasionar um maior desprendimento gasoso durante a eletrodeposição. Outra observação que pode ser notada ao analisar as micrografias é que o experimento 05 apresentou uma diferença morfológica quando comparado com o experimento 06, ambos os experimentos referentes ao ponto central e que, portanto, deveriam apresentar morfologias semelhantes. Esta diferença morfológica observada entre estes revestimentos pode ser atribuída aos efeitos de borda que ocorreram durante a eletrodeposição; ou seja, provavelmente a micrografia relativa ao experimento 05 refere-se a uma região próxima a borda, a qual recebe uma densidade de corrente mais alta do que regiões mais centrais do revestimento, revelando a ocorrência de uma maior quantidade de nódulos no depósito.

A tendência à formação de micro-trincas é atribuída ao aumento das tensões internas provocadas pelas distorções estruturais internas, que podem ser causadas pela evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição, elevado teor de um dos constituintes metálicos da liga ou, ainda, pela presença de metalóide nas mesmas (SILVA, 2005). Além disso, uma razão de concentração entre sulfato de cobalto e citrato menor do que 1 pode acarretar uma diminuição na eficiência de deposição e acentuar a evolução de hidrogênio, além de influenciar na aparência do depósito (GÓMEZ *et al.*, 2005c). Assim, analisando a Figura 11, verifica-se que os depósitos que apresentaram maior densidade de trincas foram os que tiveram menor razão [sulfato de cobalto] / [citrato]. Além disso, o aumento da concentração de molibdato de sódio não levou ao aumento

das trincas, o que confirma que a presença de trincas não está associada ao Mo e sim à evolução de hidrogênio.

A aparência apresentada pelo depósito correspondente ao experimento 03 pode ser associada à formação de um filme de óxido, cuja presença foi confirmada por EDX. Resultados similares foram obtidos por Gómez *et al.* (2003a), onde observaram a formação de óxido de molibdênio quando utilizaram um eletrodo de carbono vítreo.

4.3 Composição química do depósito

A composição química dos depósitos foi analisada através de EDX. A análise confirmou que os depósitos eram formados por Co e Mo. A Tabela 7 apresenta a composição média, em massa, das ligas Co-Mo obtidas. As ligas apresentaram boa aderência e brilho.

Tabela 7. Composição química média, em massa, das ligas Co-Mo

Experimento	Mo (%)	Co (%)	O (%)
01	32,70	63,39	3,91
02	22,90	74,01	3,09
03	36,63	56,17	7,20
04	31,32	65,31	3,37
05	34,66	59,69	5,65
06	33,62	61,85	4,53

Uma análise dos dados da tabela 7 mostra que a percentagem de Mo depositado na liga aumenta diretamente com a concentração de molibdato de sódio e inversamente com a concentração de sulfato de cobalto (GÓMEZ *et al.*, 2004a). Assim, Gómez *et al.* (2001) observaram que a percentagem de Mo no depósito é função da composição do banho e do potencial de deposição, cuja formação de ligas ricas em Mo foi observada através de estudos voltamétricos. Portanto, estes estudos mostraram que formam-se ligas com maiores teores de Mo com o aumento da concentração de molibdato em solução, por aplicação de potenciais de deposição mais negativos ou densidades de corrente numa faixa moderada de potenciais (LEE & KANG, 2000; GÓMEZ *et al.*, 2001).

A Figura 12 mostra o espectro de EDX, para a liga que apresentou maior resistência à corrosão (Exp. 04), com composição média de 31 % Mo e 65 % Co.

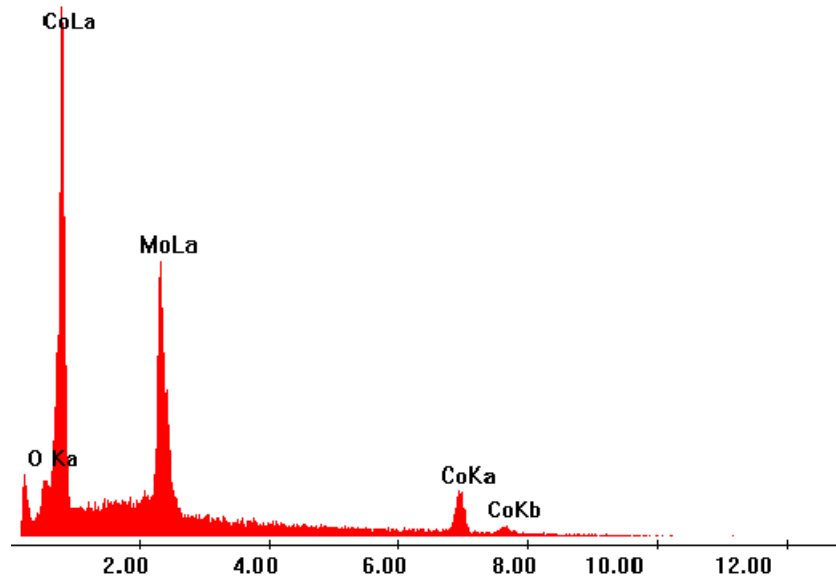


Figura 12. Espectro de EDX da liga Co-Mo otimizada

Pode-se observar desta figura a presença de oxigênio, o qual está associado à formação de óxidos. Além disso, percebe-se da Tabela 7 que com o aumento do teor de molibdênio na liga, aumenta a percentagem de oxigênio. Como já mencionado anteriormente, isto está de acordo com Gómez *et al.* (2003a), os quais verificaram que altas concentrações de molibdênio em solução levam a formação de óxidos, causando a diminuição da deposição metálica.

4.4 Corrosão

O estudo da resistência à corrosão das ligas Co-Mo foi feito utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear, as quais podem ser vistas na Figura 13, onde utilizou-se o cromo como metal de referência.

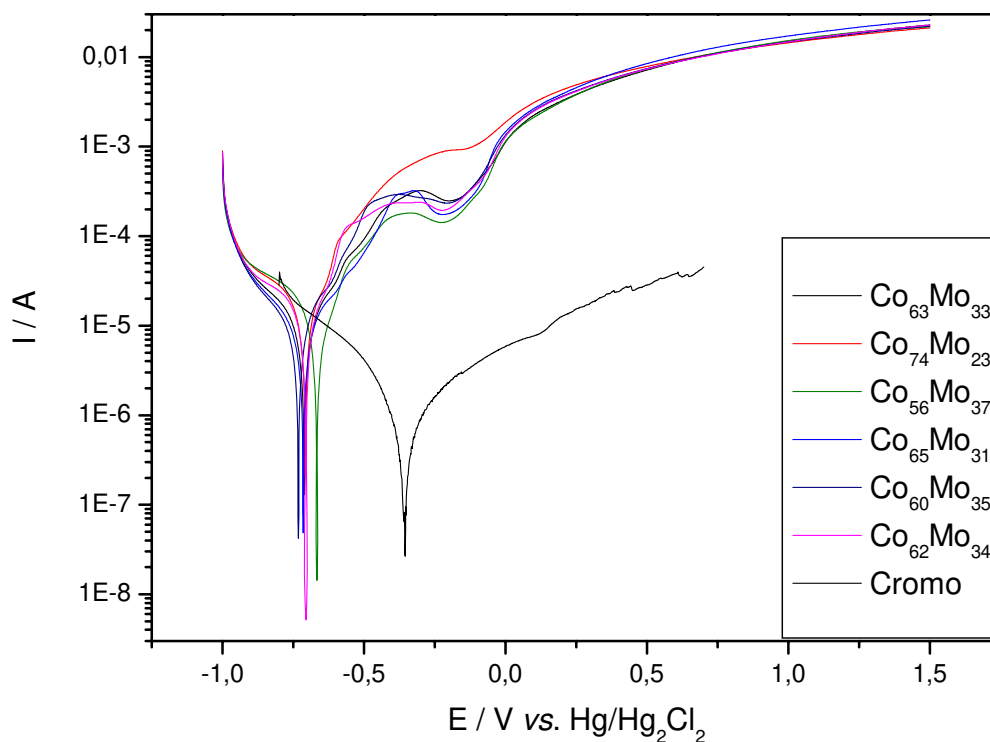


Figura 13. Curvas de polarização dos experimentos da matriz de planejamento e do cromo duro

Observa-se da Figura 13 que todas as ligas apresentaram potenciais de corrosão bastante próximos. A liga Co-Mo, correspondente ao maior teor de Mo e menor de Co (Exp. 03), deslocou o potencial de corrosão para um valor mais positivo e, portanto, pode ser considerada como a mais nobre. Gómez *et al.* (2005d) também obtiveram resultados similares para o potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} = -0,668 \text{ V}$), no caso da liga Co-Mo contendo 11 % de Mo, utilizando 0,3 M CoSO_4 , 0,012 M Na_2MoO_4 , 0,2 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, nas condições de 25 °C, pH 4,0 e 60 rpm. Além disso, a presença de microtrincas, como pode ser verificado através das micrografias das ligas obtidas, pode acarretar uma diminuição na resistência à corrosão (SILVA, 2006). Resultados similares foram observados por Santana *et al.* (2006).

Pode-se observar também na Figura 13, que os comportamentos dos ramos catódicos e anódicos foram diferentes em todas as ligas obtidas, sugerindo que há mudança de mecanismo da reação catódica de redução de oxigênio no ramo catódico e no mecanismo das reações anódicas. Embora não se tenha observado mudanças desse comportamento com as diferentes morfologias e composições das ligas. Comparativamente, percebe-se também que as ligas Co-Mo apresentam potencial de corrosão menos nobre do que o do cromo.

A Figura 14 mostra os resultados de impedância eletroquímica para as ligas Co-Mo.

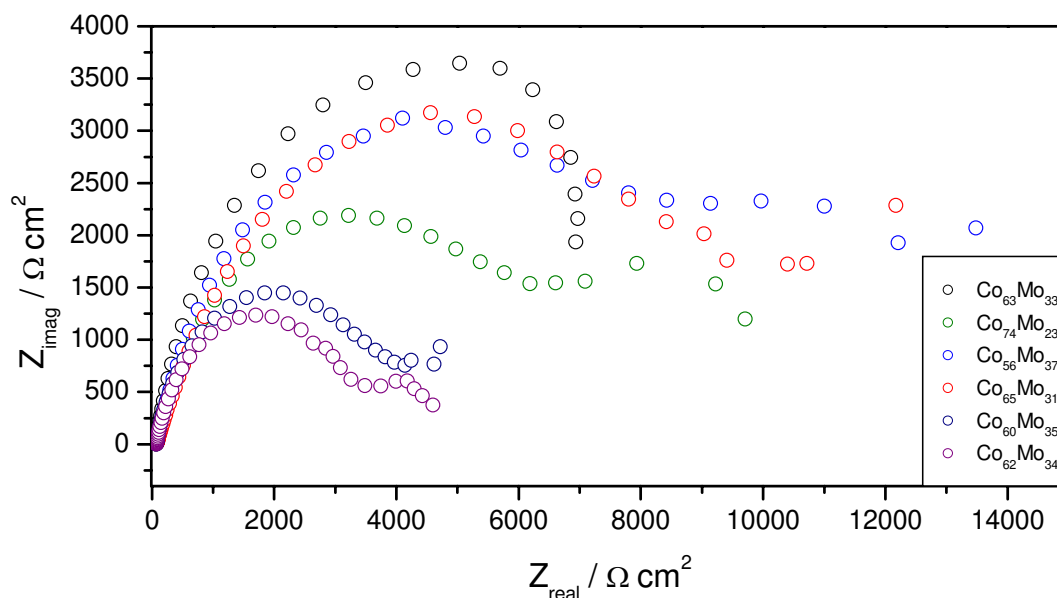


Figura 14. Diagramas de impedância dos experimentos

Os resultados da Figura 14 mostram que a liga Co-Mo obtida a partir das maiores concentrações de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto (Exp. 04) apresentou maior valor de impedância (9445 Ohm) quando comparada com as outras ligas de Co-Mo. Observa-se também, que todas as ligas apresentaram comportamento associado ao processo de transferência de carga.

Os diagramas de impedância confirmam os resultados obtidos pelas curvas de polarização linear, ou seja, a liga Co-Mo, obtida a partir de soluções com maiores concentrações de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto, apresenta maior resistência à corrosão quando comparada com as outras ligas Co-Mo, uma vez que esta apresenta valores de resistência de polarização e impedância maiores que o das outras.

4.5 Parâmetros do banho otimizados

De acordo com os resultados obtidos através do planejamento experimental e do estudo da corrosão das ligas Co-Mo, encontraram-se dois pontos ótimos para a liga Co-

Mo referentes à resistência à corrosão e eficiência de deposição, conforme visto na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros do banho otimizados

Resistência à corrosão		Eficiência de deposição	
Sulfato de cobalto (M)	0,100 (+1)	Sulfato de cobalto (M)	0,100 (+1)
Molibdato de sódio (M)	0,010 (+1)	Molibdato de sódio (M)	0,005 (-1)
E_{corr} (V)	-0,715	E_{corr} (V)	-0,708
R_p (Ohm)	4670	R_p (Ohm)	2570
E_{ff} (%)	44	E_{ff} (%)	55

Dessa forma, como o que se buscava era uma liga que satisfizesse tanto a resistência à corrosão quanto a eficiência de deposição, os valores ótimos dos parâmetros da liga Co-Mo foram obtidos quando se utilizaram as maiores concentrações do banho eletroquímico.

Tabela 9. Parâmetros do banho otimizados levando em consideração resistência à corrosão e eficiência catódica

Parâmetros	Concentrações
Sulfato de cobalto (M)	0,100 (+1)
Molibdato de sódio (M)	0,010 (+1)

CAPÍTULO 5

5 Conclusões

Neste trabalho foram obtidas ligas Co-Mo por eletrodeposição, as quais foram submetidas à caracterização física e química e avaliadas em relação à resistência à corrosão em meio de cloreto. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

✓ Planejamento experimental e otimização

As análises estatísticas demonstraram que a variável que mais influenciou o processo de corrosão foi a concentração de molibdato de sódio (em solução), enquanto a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição (em relação à eficiência catódica) foi a concentração de sulfato de cobalto.

Os estudos realizados em relação à eficiência catódica, através do planejamento experimental, demonstraram que aumentando a concentração de cobalto, a eficiência de deposição também aumenta. Porém, aumentando-se a concentração de molibdênio, a eficiência de deposição diminui. Além disso, percebeu-se que com o aumento da concentração do teor de molibdênio na liga, houve formação de óxidos na superfície e uma conseqüente diminuição da eficiência catódica. Assim, notou-se que a presença de óxidos na superfície influencia na eficiência de deposição.

Em relação à resistência à corrosão, o que se observou foi que esta aumenta com o aumento das concentrações de molibdênio e de cobalto.

Assim, os valores otimizados para a eficiência de deposição, empregando-se o planejamento experimental, foram: sulfato de cobalto 0,100 M, molibdato de sódio 0,005 M, para $E_{\text{corr}} = -0,708 \text{ V}$, $R_p = 2570 \text{ Ohm}$ e eficiência de deposição de 55 %. Enquanto os valores otimizados para a resistência à corrosão foram: sulfato de cobalto 0,100 M, molibdato de sódio 0,010 M, para $E_{\text{corr}} = -0,711 \text{ V}$, $R_p = 4728 \text{ Ohm}$ e eficiência de deposição de 44 %. Tomando-se por base esses resultados obtidos, os valores ótimos dos parâmetros do banho, levando em consideração tanto à resistência à corrosão quanto a eficiência de deposição, foram: sulfato de cobalto 0,100 M, molibdato de sódio 0,010 M.

Observou-se assim que as concentrações do banho otimizadas apresentaram comportamento inverso na eficiência de deposição e na resistência à corrosão. Isso provavelmente ocorre devido ao fato de o molibdênio influenciar mais o processo de corrosão, enquanto que o cobalto influencia mais diretamente a eficiência de deposição. Além disso, os depósitos obtidos a partir de concentrações médias dos componentes do banho apresentaram valores tanto de eficiência catódica quanto de potencial de corrosão próximos aos máximos.

✓ Morfologia dos depósitos

Os depósitos apresentaram cor cinza com brilho e boa aderência. Assim, as micrografias revelaram a presença de nódulos e micro-trincas superficiais nos depósitos. Além disso, o aparecimento de trincas nos depósitos pode estar associado à razão [sulfato de cobalto] / [citrato] menor que 1.

Diferente dos resultados obtidos por outros autores, as ligas obtidas neste trabalho não apresentaram muitos nódulos na superfície. Isso pode ser atribuído às condições de operação utilizadas, a saber: densidade de corrente, concentração dos componentes do banho e concentração de citrato de sódio.

✓ Composição química dos depósitos

Através da análise de EDX observou-se que a composição média do depósito otimizado foi de 31 % de cobalto, 65 % de molibdênio e 3 % de oxigênio. Dessa forma, percebeu-se que ao aumentar o teor de molibdênio na liga houve o aparecimento de óxidos na superfície.

✓ Corrosão

Os resultados obtidos a partir de polarização potenciodinâmica linear revelaram que todas as ligas apresentaram potenciais de corrosão próximos. Enquanto os resultados de impedância demonstraram que a liga obtida a partir das maiores concentrações de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto foi mais resistente à corrosão, o que confirma os resultados obtidos através de polarização.

Portanto, conclui-se que o objetivo do trabalho foi alcançado, uma vez que foi possível obter, através de eletrodeposição, ligas Co-Mo resistentes à corrosão e caracterizá-las físico-quimicamente. Assim, embora as ligas Co-Mo não tenham se mostrado mais resistente à corrosão do que o cromo, isso não impede sua utilização em

outras áreas, as quais não requerem um material mais nobre. Dessa forma, foi importante conhecer o comportamento dessas ligas em relação à corrosão, pois os estudos realizados nos possibilitam direcionar a aplicação dos revestimentos de Co-Mo.

CAPÍTULO 6

6 Perspectivas

Para dar continuidade desta linha de pesquisa, pode-se apresentar as seguintes sugestões:

1. Estudar a influência da concentração de citrato de sódio;
2. Complementar o estudo da resistência à corrosão dessas ligas utilizando outras técnicas de corrosão;
3. Estudar essas ligas na reação de evolução do hidrogênio;
4. Realizar estudos semelhantes sobre ligas contendo níquel.

CAPÍTULO 7

7 Referências bibliográficas

ASM – American Society for Metals, Metal handbook. 9.ed. Metals Park: Surface cleaning, finishing and coating. ASM, 1987, 17, 715.

ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A. R. Corrosion Science, 2003, 45, p. 685-692.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. 2.ed. Campinas: Editora da Unicamp. 1996, p. 17-19, 61-71.

BASU, J.; MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Journal of Alloys and Compounds, 2007, doi:10.1016/j.jallcom.2007.10.131.

CHASSAING, E.; PORTAIL, N.; LEVY, A.-F.; WANG, G. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34, p. 1085–1091.

COUTINHO, C. B. Materiais Metálicos para Engenharia. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1992, p. 9-13.

DOLATI, A. G.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. Surface & Coatings Technology, 2003, 166, p. 105.

De FAVERI, D.; TORRE, P.; PEREGO, P.; CONVERTI, A. Journal of Food Engineering, 2004, 61, p. 407–412.

FONTANA, M.G. Corrosion engineering. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1986, p. 445-556.

GENTIL, V. Corrosão. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC. 1996, p. 1-44.

_____. Corrosão. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC. 2003, p. 48-52.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 517, p. 109-116.

_____. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003a, 556, p. 137-145.

GÓMEZ, E.; KIPERVASER, Z. G.; VALLÉS, E. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003b, 557, p. 9-18.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004a, 568, p. 29-36.

_____. Electrochemistry Communications, 2004b, 6, p. 853-859.

_____. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005a, 580, p. 238-244.

_____. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005b, 580, p. 222-230.

_____. Surface & Coatings Technology, 2005c, 197, p. 238-246.

_____. Electrochemistry Communications, 2005d, 7, p. 275-281.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; DUCH, M.; ESTEVE, J.; VALLÉS, E. Electrochimica Acta, 2006, 51, p. 3214–3222.

GRUM, J.; SLABE, J. M. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 155–156, p. 2026-2032.

HIGHFIELD, J. G.; CLAUDE, E.; OGURO, K. *Electrochimica Acta*, 1999, 44, p. 2805-2814.

HOOR, F. S.; THARAMANI, C. N.; AHMED, M. F.; MAYANNA, S. M. *Journal of Power Sources*, 2007, 167, p. 18-24.

HUANG, J. H.; KARGL-SIMARD, C.; OLIAZADEH, M.; ALFANTAZI, A. M. *Hydrometallurgy*, 2004, 75, p. 77-90.

JAFARIAN, M.; AZIZI, O., GOBAL, F.; MAHJANI, M. G. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, p. 1686.

JARTYCH, E.; CHOCYK, D.; BUDZYNSKI, M.; JALOCHOWSKI, M. *Applied Surface Science*, 2001, 180, p. 246-254.

KUBISZTAL, J.; BUDNIOK, A.; LASIA, A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, p. 1211-1218.

LEE, C. R.; KANG, S. G. *Journal of Power Sources*, 2000, 87, p.64-68.

LIU, X. J.; YU, P.; WANG, C. P.; ISHIDA, K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, doi:10.1016/j.jallcom.2007.11.069

MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2002, 13, p. 522-528.

METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; BABIĆ, R. *Corrosion Science*, 2007, 49, p. 3570-3579.

MOUMENI, H.; ALLEG, S.; GRENÈCHE, J. M. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 419, p. 140-144.

NASU, T.; SAKURAI, M.; KAMIYAMA, T.; USUKI, T.; UEMURA, O.; TOKUMITSU, K.; YAMASAKI, T. *Materials Science & Engineering A*, 2004, 375-

377, p. 163.

NIU, Z.-J.; YAO, S.-B.; ZHOU, S.-M. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 455, p. 205-207.

NIU, L.; LI, Q.; WEI, F.; CHEN, X.; WANG, H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 544, p. 121-128.

OHMORI, T.; GO, H.; NAKAYAMA, A.; MAMETSUKA, H.; SUZUKI, E. *Materials Letters*, 2001, 47, p. 103-106.

OLIVEIRA, A. L. M.; MEDEIROS, E. A.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Estudo da influência dos parâmetros de operação na eficiência catódica da liga de Co-Mo. In: I Jornada Regional e IV Semana Científico-Pedagógica e Tecnológica do CCT, Campina Grande. I JRCPT e IV SCPT. 2006, 1, p.1-4.

PANOSSIAN, Zehbour. *Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. v. 1, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993, p. 2- 3.

PELLICER, E.; GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201, p. 2351-2357.

PEREZ, Nestor. *Electrochemistry and Corrosion Science*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 1.

PIMENTA, Gutemberg de Souza. Conceito de Corrosão. Disponível em: http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm. Acessado em: 24 de setembro de 2007.

PLATA-TORRES, M.; TORRES-HUERTA, A. M.; DOMÍNGUES-CRESPO, M. A.; ARCE-ESTRADA, E. M. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, p. 4142 - 4152.

PRASAD, S. Eletrodeposição de camadas de liga níquel-tungstênio e determinação de níquel por voltametria de onda quadrada. Tratamento de Superfície, 1993, 58, p.23-28.

_____. Electrodeposition of Tungsten Alloys with Cobalt, Nickel and Iron. Proc. Interfinish. Latino-amer., São Paulo, 1997, p.107.

PRASAD, S.; MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2000, 17, 4-7.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Materials Letters, 2008, 62, p. 113-116.

RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; DEEBIKA, B.; BALU, K. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122, p. 75-83

RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; RAMALINGAM, S.; BALU, K. Dyes and Pigments, 2007, 72, p.66-74.

RICQ, L.; LALLEMAND, F.; GIGANDET, M. P.; PAGETTI, J. Surface and Coatings Technology, 2001, 138, p. 278-283.

ROBERGE, Pierre R. Handbook of Corrosion Engineering. EUA: McGraw Hill, 2000, p. 1.

SANTANA, R. A. C. Desenvolvimento de Ligas Especiais Resistentes à Corrosão para o Desenvolvimento de Dutos, Reservatórios e Equipamentos ligados ao Petróleo e Derivados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/Paraíba, 2003.

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A. R. N.; ARAÚJO, F. O.; SILVA, G. P.; LIMA-NETO, P. Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–B amorphous alloy. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36, p.105-113.

SANTANA, R. A. C. Otimização do Processo de Eletrodeposição das Ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para Mitigar o Efeito da Corrosão. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/Paraíba, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. *Química Nova*, 2007a, v. 30, n. 2, p. 360-365.

SANTANA, R. A. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2007b, v. 2, n. 1, p. 1-9.

SHIBUYA, M.; NAKAMURA, J.; AKIBA, E. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, doi:10.1016/j.jallcom.2007.11.120.

SILVA, L. M. F. Otimização da Composição do Banho para Eletrodeposição das Ligas de Co-W e Ni-Co-W e Avaliação da sua Resistência à Corrosão. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/Paraíba, 2006.

SILVA, G. P. Estudos de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P. Tese de Doutorado. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2005.

SIU, C. L.; MAN, H. C.; YEUNG, C. H. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200, p. 2223-2227.

SUBRAMANIA, A.; PRIYA, A. R. S.; MURALIDHARAN, V. S. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, p. 2843-2847.

TAWANCY, H. M. J. *Mater. Sci.*, 2006, 41, p. 8359-8362.

WOLYNEC, Stephan. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2003.

YAN, Y.; NEVILLE, A.; DOWSON, D. *Tribology International*, 2007, 40, p. 1492-1499.

ZENG, Y.; LI, Z.; MA, M.; ZHOU, S. *Electrochemistry Communications*, 2000, 2, p. 36-38.

ANEXO

Cálculo da eficiência catódica

A massa do metal envolvido em cada um dos processos eletródicos foi calculada pela equação 23, considerando uma eletrólise onde a corrente é mantida constante:

$$m = \frac{E_q \cdot i \cdot t}{F} \quad (23)$$

Onde, i é a corrente, t é o tempo e E_q é o equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico, ou seja,

$$E_q = \frac{mol}{n} \quad (24)$$

Sendo n o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

Dessa forma, baseando-se nas leis de Faraday, calcularam-se as quantidades de cargas práticas e teóricas obtendo assim as eficiências catódicas.

O cálculo da carga prática consistiu em calcular a carga de Co (indutor) e a carga de Mo. Assim, fez-se o cálculo da carga de Co utilizando a equação 25.

$$Q_{Co} = \frac{m_t \times 96498}{E_{qCo}} \cdot x \quad (25)$$

A equação 26 foi utilizada para o cálculo da carga do molibdênio.

$$Q_{Mo} = \frac{m_t \times 96498}{E_{qMo}} \cdot y \quad (26)$$

Onde,

m_t é a massa total do depósito (g)

E_{qCo} é o equivalente-grama de Co (indutor) (g/mol)

E_{qMo} é o equivalente-grama de molibdênio (g/mol)

x é a percentagem em peso do indutor presente no depósito obtida por EDX

y é a percentagem em peso do molibdênio presente no depósito obtida por EDX

Dessa forma, o cálculo da carga prática foi realizado através da equação 27.

$$Q_{prática} = Q_{Co} + Q_{Mo} \quad (27)$$

A carga teórica foi calculada utilizando a equação 28:

$$Q_T = i \times t \quad (28)$$

Onde,

i é a corrente elétrica aplicada, (A)

t é o tempo de eletrodeposição, (s)

Portanto, o cálculo da eficiência catódica (*Eff*) foi obtido através da equação 29:

$$Eff = \frac{Q_p}{Q_T} \times 100 \quad (29)$$