

ELETRODEPOSIÇÃO DO FILME DE Co-Mo-B RESISTENTE À CORROSÃO: OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

Renato Alexandre Costa de Santana¹, **Ana Regina Nacimiento Campos**², **Aldrighi Luiz Marque de Oliveira**², **Emannuelle Araújo de Medeiros**², **Franklin Oliveira de Araújo**², **Elisângela da Silva Moura**², **Ambrósio Florêncio de Almeida Neto**², **Shiva Prasad**³

¹Doutorando, Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química, CCT, CEP 58109-970, Campina Grande – PB, e -mail: renatoacs@pop.com.br

²Colaboradores do projeto, Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química, CCT, CP 10108, CEP 58109-970, Campina Grande – PB.

³Professor orientador, Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química, CCT, CP 10108, CEP 58109-970, Campina Grande – PB, e -mail: prasad@deq.ufcg.edu.br

Palavras-chave: Eletrodeposição, liga de Co-Mo-B, corrosão.

Área do Conhecimento: III Engenharia

Resumo- Na tentativa de substituir o cromo, metal mais usado para proteção contra corrosão, foi estudada a eletrodeposição da liga de Co-Mo-B, que também apresenta alta resistência à corrosão e ao contrário do cromo não oferece riscos a saúde e ao meio ambiente. A otimização da eletrodeposição da liga de Co-Mo-B foi avaliada através de um planejamento fatorial, no qual foi estudada a influência da densidade de corrente, e do pH, em função da eficiência de deposição do sistema. O banho eletroquímico usado para o estudo contém molibdato de sódio, sulfato de cobalto, fosfato de boro, citrato de sódio, sulfato de amônio e 1-Na-docecilsulfato. Os resultados mostraram que o processo de eletrodeposição da liga pode ser desenvolvido com bom rendimento sob as seguintes condições operacionais: densidade de corrente 20 mA/cm², pH 6, agitação de 20 rpm e temperatura 25°C. A eficiência máxima atingida para a deposição da liga foi de 60%. Os depósitos de Co-Mo-B apresentaram um número significativo de micro rachadura diminuindo assim sua resistência à corrosão.

Introdução

Ligas que contêm molibdênio são de grande interesse por apresentar dureza, alta condutividade térmica, resistência à corrosão e propriedades magnéticas. Estas ligas também apresentam propriedades catalíticas para evolução de hidrogênio [1]. Em decorrência das suas características especiais, estas ligas podem ter grande utilidade em várias aplicações nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construções civis e automobilísticas.

A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas, sendo hoje um processo amplamente utilizado. Uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir as corrosões metálicas, que ocorre na superfície do metal e na sua estrutura sob a influência do meio ambiente. Eletrodepositar o molibdênio no seu estado puro, não vem tendo êxito, no entanto, não há nenhuma dificuldade na eletrodeposição do molibdênio com os metais do oitavo grupo [2]. Os banhos usualmente contêm o molibdênio como

molibdato ao lado de sais dos metais do grupo do ferro e de algum agente complexante.

De acordo com Brenner [3], o fenômeno é conhecido como codeposição induzida. Embora muitos pesquisadores estudaram este assunto [4,5], o entendimento do mecanismo de codeposição induzida ainda não está elucidado. A principal dificuldade encontrada foi devido à eletrodeposição do molibdênio ocorre por transferência de multi-elétrons e os intermediários que aparecem na superfície dos eletrodos não pôde ser identificados com facilidade.

Este trabalho é a continuação de pesquisas sobre ligas de molibdênio e tungstênio realizadas em nosso laboratório [2,6-8], e apresenta os resultados da otimização dos parâmetros operacionais, densidade de corrente catódica, e pH, da eletrodeposição da liga de Co-Mo-B, utilizando o planejamento experimental como ferramenta para a otimização do processo de eletrodeposição.

Materiais e Métodos

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nestes experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparados com água bidestilada em seguida deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Co-Mo-B foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto 0,20 M, molibdato de sódio 0,02 M, fosfato de boro 0,04 M, citrato de amônio 0,44 M, sulfato de amônio 0,12 M e 1-dodecilsulfato de sódio 0,05 g/L. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico [6]. Os experimentos foram realizados com temperatura de 25°C e agitação mecânica de 20 rpm.

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Co-Mo-B, foi realizado um planejamento fatorial completo 2², com 3 experimentos no ponto central totalizando 7 experimentos [9], avaliando-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e pH) sobre a eficiência de deposição do sistema, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente a densidade de corrente e o pH. 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, que foi usado para identificar o efeito de cada variável em função da eficiência de deposição. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi utilizado o software Statistica 5.0.

A eletrodeposição foi realizada sobre a superfície de um substrato de cobre com área superficial de 8 cm². O anodo utilizado foi uma malha cilíndrica de platina. No processo de eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato /galvanostato Sycopel Scientific MINISTAT 251, a agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&G PARC 616.

Para a análise da composição da liga foi utilizado o aparelho de energia dispersiva de raios-X, Philips XL 30 (EDAX). Para a análise da superfície foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips XL 30.

Para análise de corrosão foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTATE 30, para as medidas de polarização potenciodinâmica. Foi usado como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂).

Resultados

Com o intuito de otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente e pH), realizou-se um planejamento fatorial com 3 elementos no ponto central.

A Tabela 1 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e na Tabela 2 é apresentado a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros operacionais do sistema de eletrodeposição.

Tabela 1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2².

Variáveis	Níveis	-1	0	1
Densidade (mA/cm ²)		20	30	40
pH		40	50	60

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2².

Exp.	Densidade (mA/cm ²)	pH	Eficiência deposição %
1	-1	-1	10,386
2	+1	-1	15,03
3	-1	+1	60,035
4	+1	+1	46,356
5	0	0	36,983
6	0	0	36,472
7	0	0	35,974

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo linear (Equação 1), onde I é a densidade de corrente, pH é o pH e IpH é a interação entre a densidade de corrente e o pH apresentando como resposta uma função "y", cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 5.0 .

$$y = 34,46 - 2,56I + 20,24pH - 4,58IpH \quad (1)$$

O modelo linear apresentou um coeficiente de regressão (R²) igual a 0,98765. A análise de variância e de regressão demonstrou a significância estatística do modelo, justificando o emprego do modelo linear para análise estatística.

A Figura 1 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada corresponde ao valor de p = 0.05 indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

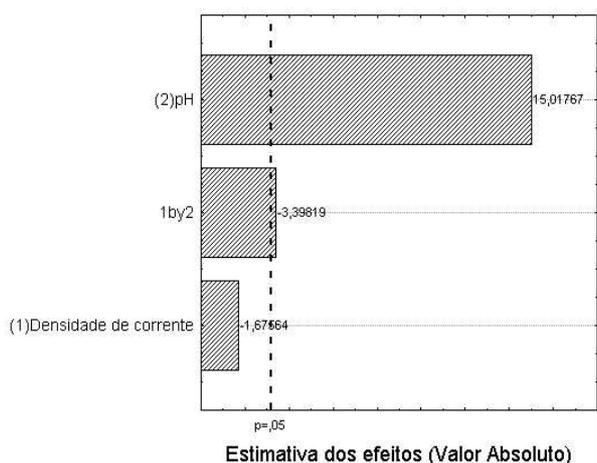


Figura 1 – Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial.

Com essa confiança podemos afirmar que a variável que obteve maior influência no processo de eletrodeposição foi o pH. O pH foi estudado em um intervalo de 4 a 6. A Figura 2 apresenta a superfície de resposta da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta eficiência de deposição. A maior eficiência de deposição foi encontrada utilizando um pH 6, neste pH os depósitos apresentaram boa aderência e brilho. A densidade de corrente que apresentou maior eficiência de deposição aproximadamente de 60% foi a de 20 mA/cm². O estudo da densidade de corrente foi realizado em um intervalo de 20 a 60 mA/cm²

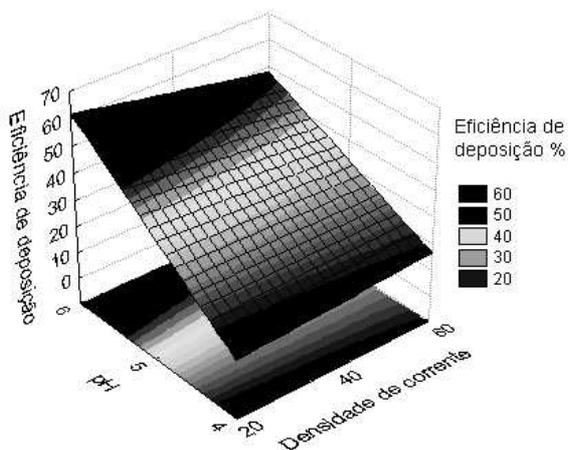


Figura 2 – Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e do pH.

Com os parâmetros operacionais otimizados (pH 6 e densidade de corrente 20 mA/cm²) foi estudado a morfologia da superfície da liga de Co-Mo-B com uma ampliação de 2000 vezes. Este depósito apresentou micro trincas que é apresentado na figura 3. As medidas de EDX mostrou que o depósito otimizado apresentou um

composição média de 73% de cobalto, 26% de molibdênio e 1% de boro.

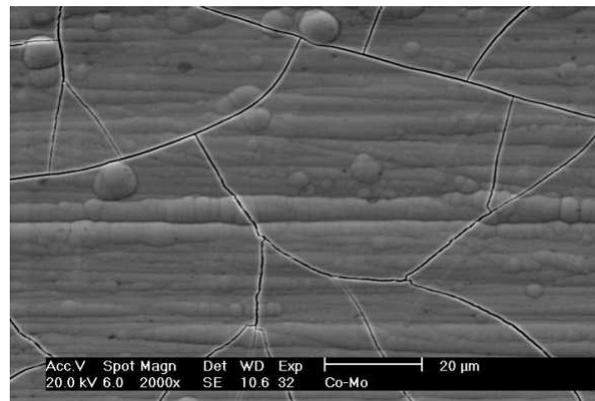


Figura 3 – MEV da superfície da liga de Co-Mo-B com ampliação de 2000X

As medidas de corrosão foram realizadas no filme com os parâmetros operacionais otimizados equivalente ao experimento 4 da matriz de planejamento, este apresentou maior resistência a corrosão com um potencial de corrosão de -0,708 V e uma resistência a polarização de 1,399x10³ Ohm resultado superior aos outros experimentos. A Figura 4 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica do experimento 4.

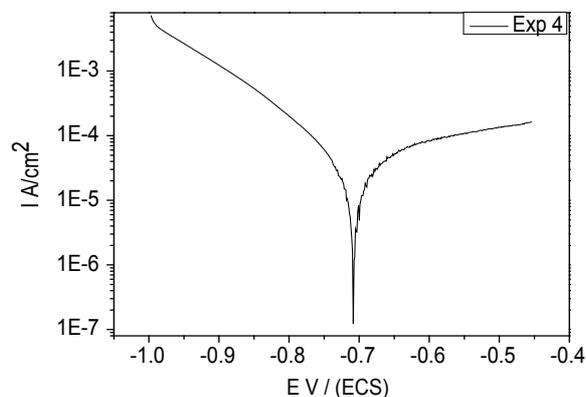


Figura 4 – Curva de polarização linear da liga de Co-Mo-B.

Discussão

O estudo dos efeitos principais lineares e de interação sobre a eficiência de deposição do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção

para encontrar o ponto de melhor eficiência de deposição da liga de Co-Mo-B.

A análise estatística mostrou que o modelo matemático adotado é preditivo além de apresentar um bom coeficiente de correlação. Os valores em negrito da Equação 1 correspondem aos efeitos significativos das variáveis estudadas. O gráfico de Pareto apresenta a magnitude dos efeitos com uma confiança de 95% que destaca a grande contribuição do pH no processo de eletrodeposição quando comparado com a densidade de corrente. O pH 6 apresentou o melhor comportamento no processo obtendo uma eficiência de deposição de 60%. A densidade de corrente estatisticamente não apresentou influência significativa demonstrando comportamento praticamente constante (Figura 2), apresentado uma leve tendência para valores mais baixos de densidade de corrente, tal comportamento também foi encontrado por Gómez et al. obtendo melhores depósitos com densidades de correntes baixas [10].

A morfologia do depósito apresentou micro trincas que pode afetar sua resistência a corrosão. As medidas de corrosão realizadas nos filmes de Co-Mo-B apresentou uma resistência menor quando comparada com outras ligas de molibdênio [11] este comportamento pode estar associado à facilidade de dissolução do cobalto presente na liga depositada durante o processo corrosivo.

Conclusão

Para a liga de Co-Mo-B, os valores ótimos dos parâmetros operação do sistema de eletrodeposição, foi densidade de corrente catódica de 20 mA/cm² e pH de 9,0

O valor máximo alcançado de eficiência de deposição catódica foi de 60%. As análises estatísticas mostraram que a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição foi o pH.

A liga de Co-Mo-B apresentou micro trincas e uma baixa resistência a corrosão quando comparadas com outras ligas de molibdênio.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CT-Petro/FINEPE – Processo: 22.01.0762.00 ref-1300-01, CNPq, ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro.

Referências

[1] HAMID, Z. A. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants, **Materials Letters**, 2003, 57, p.2558-2564.

[2] SANTANA, R.A.C; PRASAD, S; SANTANA, F.S.M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Eclética Química**, v. 28, p.69-72, 2003.

[3] BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys. Academic Press, New York , 1963.

[4] SANCHES, L. S; DOMINGUES, S. H; CARUBELLI, A; MASCARO L. H. Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 14p. 556-563, 2000.

[5] ZENG, Y; LI, Z; MA, M; ZHOU, S. In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys. **Electroch. Commu.** V. 2 p. 36-38, 2000.

[6] PRASAD, S; SANTANA F. S. M; MARINHO F. A. Control and Optimization of Baths for Electrodeposition of Co-Mo-B Amorphous Alloys. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 17 p.423-432, 2000.

[7] PRASAD, S; GUIMARÃES, T.L.M. Electrometric Investigations on the System Acid-Molybdate and the Formation of Heavy Metal Molybdates. **J. Braz. Chm. Soc.**, v.9(3), p. 253-259, 1998.

[8] GUIMARÃES, T. L. M; MARINHO, F.A; PRASAD, S. Otimização e Controle de Banhos Eletrolíticos para Obtenção da Liga Amorfa de Ni-Mo-B. **Anais do 11º Cong. Bras. Eng. Quím.**, p. 974-979, 1996.

[9] BARROS NETO, B; SCARMINIO, J.S; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. São Paulo: Editora Unicamp, 1995.

[10] GÓMEZ, E; PELLICER, E; VALLÉS. E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2001, 517, p.109-116.

[11] SANTANA, R. A. C; PRASAD, S; SILVA, G P; LIMA NETO, P. Otimização dos parâmetros operacionais aplicando o planejamento experimental para eletrodeposição da liga Ni-Mo-B, resistente a corrosão. In: **XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2004, Curitiba. XV COBEQ. 2004. v. 1, p. 1-8 (no prelo)