

Otimização das condições operacionais para eletrodeposição da liga Co-Mo, utilizando planejamento experimental

R. A. C. Santana^{1*}, A. L. M. Oliveira¹, A. R. N. Campos¹ e S. Prasad¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

(Recebido em 28/12/2006; revisado em 05/02/2007; aceito em 09/04/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Estudou-se o processo de eletrodeposição da camada da liga Co-Mo sobre um catodo, utilizando um banho contendo sulfato de cobalto, molibdato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio, 1-docecilsulfato de sódio e hidróxido de amônio para pH 8. Estudos detalhados sobre a influência da densidade de corrente e agitação mecânica conduziram a obtenção de valores ótimos da ligas Co-Mo. Os valores ótimos encontrados foram: densidade de corrente catódica de 10 mA/cm² e agitação do banho de 60 rpm. A liga foi depositada com eficiência de deposição aproximada de 46%, com uma composição média de 67wt% Co, 33wt% Mo e traços de boro e com E_{corr} -0,696 V e R_p 2790 Ohm. Os depósitos obtidos nessas condições mostraram boa aderência, resistência à corrosão e presença de nódulos em sua superfície.

Palavras-chave: Corrosão; liga Co-Mo; eletrodeposição.

Abstract:

The process of electrodeposition of a layer of Co-Mo alloy on a cathode, using a bath containing cobalt sulfate, sodium molybdate, boron phosphate, sodium citrate, 1-dodecylsulfate-Na and ammonium hydroxide for pH adjustment to 8, has been studied. Detailed studies on cathode current density and bath agitation led to the optimum conditions for obtaining satisfactory alloy deposit. The optimized values obtained were: cathode current density 10 mA/cm² and bath agitation 60 rpm. The alloy was deposited at 46% current efficiency, with an average composition of 67wt % Co, 33 wt% Mo and traces of boron and with E_{corr} -0.696 V and R_p 2790 Ohm. The deposit obtained under these conditions showed good adherence, high corrosion resistance and presence of grains on its surface.

Keywords: Corrosion; Co-Mo alloy; electrodeposition.

* E-mail: renato_acs@yahoo.com (R. A. C. Santana)

1. Introdução

As ligas metálicas de molibdênio são bastantes conhecidas devido às suas boas propriedades: alta resistência à corrosão e ao desgaste, dureza e boas propriedades catalíticas para evolução do hidrogênio, que as capacitam para muitas aplicações na engenharia [1-3]. Para proteção contra corrosão atmosférica, os revestimentos utilizados são aplicados por eletrodeposição, imersão a quente e deposição por aspersão térmica. No entanto, há certa dificuldade na produção de ligas de molibdênio pelos métodos térmicos tradicionais [4-6].

A eletrodeposição torna-se, portanto, um método alternativo para a produção de tais ligas. Para o estudo dos depósitos binários, de acordo com a classificação de Brenner [7], o sistema de Co-Mo é considerado como uma codeposição do tipo induzida uma vez que a eletrodeposição do molibdênio no seu estado puro não é possível de realizar, sendo depositado apenas na presença de um indutor, geralmente um metal do grupo do ferro [7-10].

O planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) [11] é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais [12].

Para dar continuidade aos trabalhos que estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica da Universidade Federal de Campina Grande [13-16], este trabalho dará ênfase ao processo das condições de operação (densidade de corrente e agitação mecânica) para eletrodeposição da liga Co-Mo em função da sua eficiência de deposição. Foi usada a

metodologia de superfície de resposta para auxiliar no processo de otimização.

2. Materiais e métodos

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e água deionizada. A eletrodeposição, conduzida de forma galvanostática, foi realizada sobre a superfície do substrato de cobre. A composição do banho eletrolítico utilizado para a eletrodeposição da liga de Co-Mo foi desenvolvida em nosso laboratório e é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição do banho eletrolítico da liga de Co-Mo

Componente	Concentração (g/L)
CoSO ₄ .7H ₂ O	28,00
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	1,21
BPO ₄	3,85
(NH ₄) ₂ SO ₄	8,50
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	50,50
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	1,75x10 ⁻²

O substrato utilizado foi uma placa retangular de cobre com área superficial de 8 cm², este foi inicialmente polido com lixa 400, 600 e 1200 mesh e em seguida foi mergulhado em soluções de 10% NaOH para remover algum álcali residual e de 1% de H₂SO₄ para ativar a superfície. A eletrodeposição foi conduzida sobre um controle galvanostático e rotatório sobre o substrato retangular de cobre, atuando como catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo), com área superficial de aproximadamente 52 cm². Um potenciostato/galvanostato PG STAT30 da Autolab foi utilizado no controle da densidade de corrente. Um termostato MTA KUTESZ MD2 foi utilizado no controle da temperatura do banho e um eletrodo rotatório EG&G PARC 616 foi usado para o controle da rotação catódica. A eficiência Faradáica foi calculada pela carga passada e o peso equivalente adquirido. A composição da liga foi levada em consideração ao calcular a eficiência de deposição.

Para otimização dos experimentos foi utilizado um planejamento fatorial completo 2², com 2 experimentos no ponto central, totalizando 6 experimentos [17]. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e agitação

mecânica), sobre a eficiência de deposição do sistema, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. A Tabela 2 mostra os valores reais e codificados da matriz de planejamento. 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 da eficiência do processo [18]. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. As análises da regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando o software MATLAB 6.5 para estimar a resposta da variável dependente.

Tabela 2: Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Densidade de Corrente (mA/cm^2)	10	30	50
Agitação Mecânica (rpm)	10	35	60

As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula convencional de três eletrodos. Foram utilizadas as mediadas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Nessas medidas foi utilizado o potenciostato/galvanostato PG STATE30 da Autolab conectado aos softwares GPES e FRA2. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga Co-Mo. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl. Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. O contra eletrodo foi uma lâmina de platina de 2 cm^2 de área superficial. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . As medidas de EIE foram realizadas com um intervalo de frequência de 1 kHz a 0,004 Hz e amplitude de 0,001 V. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos no meio corrosivo contendo 0,1M NaCl em solução a temperatura de aproximadamente 30°C .

A análise da morfologia da superfície das camadas depositadas foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o Philips XL-30. As composições das ligas eletrodepositadas foram determinadas por energia dispersiva de raios X (EDX) usando o Analytical QX-2000 acoplado ao MEV. O boro

foi determinado usando a análise de espectrometria de absorção atômica.

3. Resultados e discussão

No processo de eletrodeposição, cada parâmetro tem influência independente ou dependente com um ou mais parâmetros dependendo de cada liga estudada, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca desse assunto.

Os resultados da eficiência catódica foram obtidos com o auxílio da matriz fatorial usada para a otimização dos parâmetros de operação na deposição da liga de Co-Mo.

3.1. Planejamento Experimental

O estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência catódica do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR). Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga Co-Mo.

A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e a Tabela 3 é a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros do banho do sistema de eletrodeposição e as respostas.

Tabela 3: Matriz do planejamento fatorial 2² e resposta da eficiência de deposição e a concentração dos metais nos depósitos

Exp.	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Agitação Mecânica (rpm)	% Co*	% Mo*	Eficiência (%)
1	-1	-1	62	38	29
2	+1	-1	65	35	21
3	-1	+1	67	33	46
4	+1	+1	63	37	22
5	0	0	64	36	28
6	0	0	63	37	27

* Percentagem em peso do metal no depósito

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório ($P < 0,05$), foi possível estabelecer um modelo mostrando a influência das variáveis em função da eficiência catódica; essa eficiência pode ser expressa em forma de uma função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1ª ordem representado pela Equação (1), onde x é a densidade de corrente e y é a agitação mecânica, cujos valores dos coeficientes foram tratados matematicamente. Os valores em negrito nesta equação correspondem aos valores significativos e são mostrados a seguir:

$$Eff. = \mathbf{28,80} - \mathbf{8,20x} + 4,33y - 4,02xy \quad (1)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para $P < 0,05$. O ajuste do modelo

também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,9789 para eficiência catódica. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1º ordem para o estudo estatístico. Avaliação estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância que são mostrados na Tabela 4. Os resultados da ANOVA, listados na Tabela 4, demonstram que os modelos estatísticos são significantes e preditivos para $P < 0,05$.

Com os resultados da ANOVA e analisando a equação (1), conclui-se que a densidade de corrente foi a variável que mais influenciou estatisticamente no processo de eletrodeposição da liga Co-Mo.

Tabela 4: Resultados ANOVA para a Eficiência Catódica

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de Corrente	268,9436	1	268,9436	393,6064	0,032061
Agitação Mecânica	75,10820	1	75,10820	109,9230	0,060537
Interação	64,57730	1	64,57730	94,51070	0,065255
Falta de Ajuste	8,124700	1	8,124700	11,89070	0,179690
Erro Puro	0,683300	1	0,683300		
Soma Quadrática Total	417,4371	5			

Efeito da densidade de corrente

Experimentos de eletrodeposição da liga Co-Mo foram realizados com densidade de corrente na faixa de 10-50 mA/cm². Observou-se que um depósito de boa qualidade poderia ser obtido com uma faixa relativamente estreita de densidade de corrente. A Figura 1 mostra que valores baixos de densidade de corrente favorecem a depósitos com maior eficiência catódica. Valores baixos de densidade de corrente favorecem a redução do cobalto no

banho, o que acarreta uma maior deposição deste metal. Valores mais altos conduzem a ligas de baixa qualidade com formação de depósitos escuros. Para o estudo realizado, o valor ótimo de densidade de corrente em função da eficiência catódica foi 10 mA/cm².

Efeito da agitação mecânica

A agitação mecânica do banho eletrolítico, implementada sob forma de rotação catódica, afeta diretamente a composição do depósito pela redução da camada de difusão no catodo e por

manter a concentração do metal ao redor do catodo relativamente igual à concentração no corpo da solução. Um aumento na agitação mecânica geralmente conduz a uma maior deposição do metal mais nobre na liga depositada, compensando o efeito do aumento da densidade de corrente.

O efeito da agitação mecânica foi estudado numa faixa de 10-60 rpm. Pode-se observar que,

com a agitação mecânica igual a 60 rpm foram obtidos os melhores resultados de eficiência catódica. A mudança dessa eficiência com a agitação mecânica não pode ser explicada somente pela simples transferência de massa, devendo ser incluído algumas seqüências de reações complexas envolvendo uma série de etapas de transferência eletrônica e modificações na superfície do eletrodo [7].

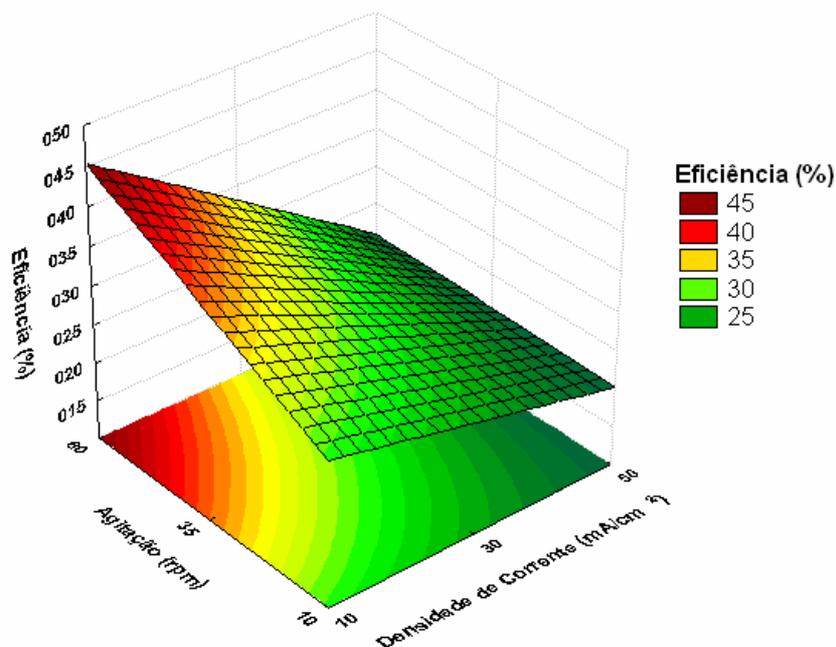


Figura 1: Superfície de resposta da eficiência catódica do sistema em função da densidade de corrente e da agitação mecânica.

Composição e aparência do depósito

A composição dos depósitos foi obtida usando o EDX que, para o experimento de melhor eficiência catódica, apresentou uma composição média de 37wt% de molibdênio, 63wt% de cobalto e traços de boro (Figura 2). Através de ensaios utilizando o MEV foi observada presença de micro-rachaduras no

filme da liga Co-Mo (Figura 3). Resultado semelhante foi observado por Gómez et al. [9]. A partir das micrografias, observou-se a presença de nódulos que possui morfologia quase esférica com um tamanho de partícula de 4–10 μm . Segundo Gómez et al. [19] a presença de nódulos na superfície do depósito confirma a presença de molibdênio na liga.

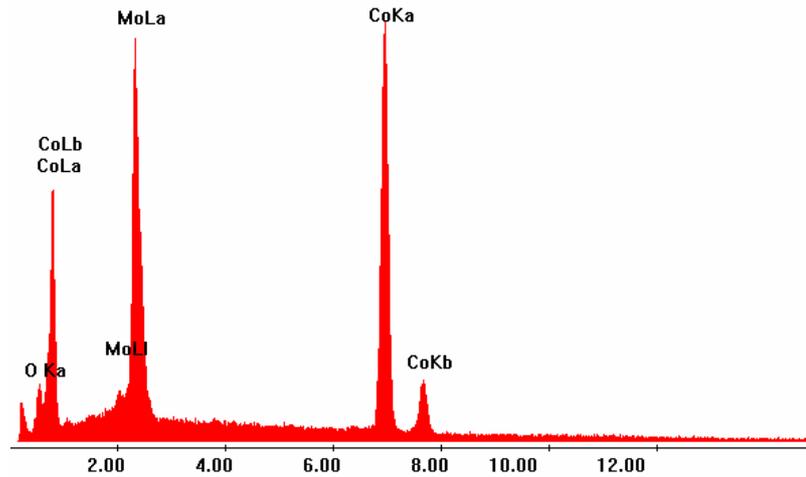


Figura 2: Diagrama de EDX da liga Co-Mo obtida com as condições de operação otimizados.

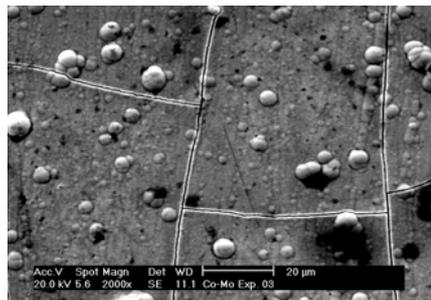


Figura 3: MEV do depósito com as condições operacionais otimizados.

Resistência à corrosão

O estudo da resistência à corrosão da liga de Co-Mo sobre o substrato de cobre com as concentrações ótimas de operação foram realizadas utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). A Figura 4

ilustra a curva de polarização potenciodinâmica de todos os experimentos (1 a 6; Tabela 3). As medidas de corrosão foram realizadas em solução de NaCl 0,1M. Pode-se observar que a liga Co-Mo otimizada para eficiência de deposição, o Exp.3, apresentou potencial de corrosão menos positivo quando comparado com o Exp.1.

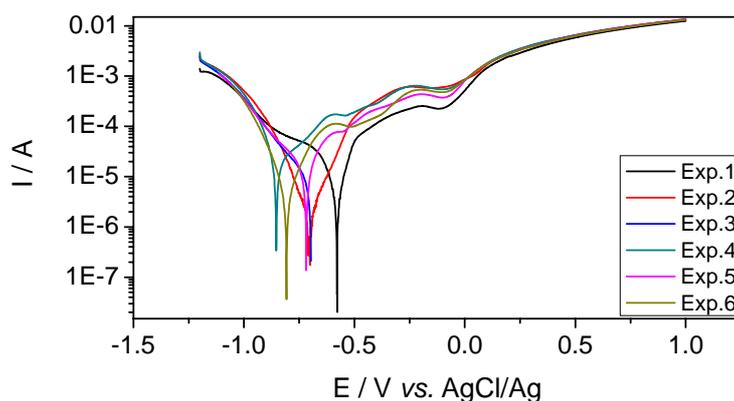


Figura 4: Curvas de polarização dos Exp. 1 a 6

Estes resultados mostram que a liga otimizada em função da eficiência de deposição tende a ser menos resistente a corrosão quando comparada com o Exp.1 que apresentou um

potencial de corrosão mais positivo. Este Resultado foi avaliado através dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 5).

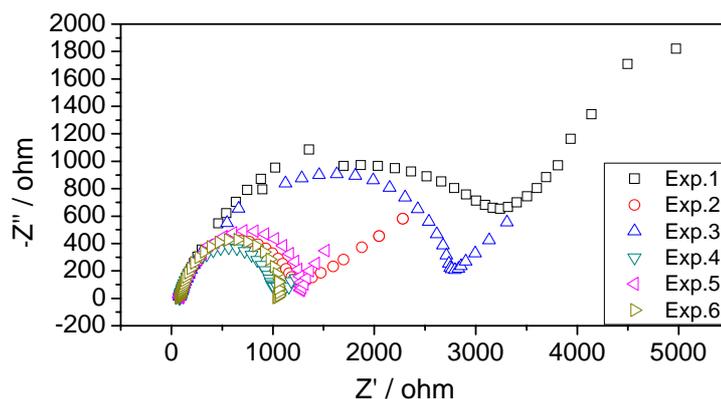


Figura 5 - Diagramas de impedância dos Exp. 1 a 6.

Os diagramas de impedância confirmam os resultados obtidos pelas curvas de polarização. O Exp. 1 apresenta uma resistência de polarização maior do que o experimento otimizado para eficiência de deposição (Exp.3).

4. Conclusões

Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados para a eficiência catódica foram, densidade de corrente de 10mA/cm^2 e agitação mecânica de 60 rpm, mantendo constante a temperatura (45°C).

A liga obtida com as condições ótimas de operação apresentou boa aderência, brilho e boa

Este resultado pode estar associado a maior concentração em percentagem em peso do metal molibdênio no Exp.1 quando comparado com o Exp.3 (Tabela 3).

eficiência catódica quando comparada a outros depósitos contendo molibdênio. A composição média deste depósito foi 67wt% de Co, 33wt% de Mo e traços de boro, obtendo uma eficiência catódica de aproximadamente 46%.

A liga otimizada para eficiência de deposição mostrou boa resistência à corrosão.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CTPetro/FINEP, ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Beltowska-Lehman, E. Investigation of the electrodeposition conditions of Ni-Fe-Mo ternary alloys. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **27**, p. 75-81.
- [2] Beltowska-Lehman, E. Electro-deposition of protective Ni-Cu-Mo coating from complex citrate solutions. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **151-152**, p. 440-443.
- [3] Dolati, A.G.; Ghorbani, M.; Afshar, A. The electrodeposition of quaternary Fe-Cr-Ni-Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **166**, p. 105-110.
- [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. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2003, **14**, p. 556-563.
- [5] Sanches, L.S.; Domingues, S.H.; Carubelli, A.; Marino C.E.B., Mascaro, L.H. Characterization of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings. *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**, p. 543-548.
- [6] Hashimoto, K.; Sasaki, T.; Meguro, S.; Asamib, K. Nanocrystalline electrodeposited Ni-Mo-C cathodes for hydrogen production. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **375-377**, p. 942-945.
- [7] Brenner, A. *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, NY, 1963, **2**, p. 417.
- [8] Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, **556**, p. 137-145.
- [9] Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Electrodeposition of soft-magnetic cobalt-molybdenum coatings containing low molybdenum percentages. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **568**, p. 29-36.
- [10] Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt-nickel-molybdenum alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, **7**, p. 275-281.
- [11] Ravikumar, K.; Krishnan, S.; Deebika, B.; Balu, K. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **122**, p. 75-83.
- [12] Ravikumar, K.; Krishnan, S.; Ramalingam, S.; Balu, K. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. *Dyes and Pigments*, 2007, **72**, p.66-74
- [13] Marinho, F.A.; Santana, F.S.M.; Vasconcelos, A.L.S.; Santana, R.A.C.; Prasad, S. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2002, **13**, p.522-528.
- [14] Prasad, S.; Santana F.S.M.; Marinho F.A. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2000, **17**, p. 423-432.
- [15] 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*, 2003, **28**, p.69-72.
- [16] 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.
- [17] Barros Neto, B.; Scarminio, J.S.; Bruns, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. São Paulo: Editora Unicamp, 1995.
- [18] Grum, J.; Slabe, J.M. The use of factorial design and response surface methodology for fast determination of optimal heat treatment conditions of different Ni-Co-Mo surfaced layers. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, **155-156**, p. 2026-2032.

- [19] Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **517**, p.109-116.