Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo do Comportamento do Banho Eletrolítico para Eletrodeposição da Liga Co-Mo Resistente à Corrosão

Otávia M. S. Ribeiro[1], Cristiane K.O. F. Vieira[2], Aldrighi L. M. Oliveira[2], Gecilio P. da Silva[3], Renato A. C. Santana[4], José J. N. Alves[5], Shiva Prasad[5]

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. Inside this class, the formation process of alloys through molybdenum is considered a process of induced electrodeposition. An example of these alloys is the one of 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. Thus, The influence of the input variables over cathodic efficiency and corrosion resistence of the system, and its possible interactions as well were quantitively assessed through the minimum amount of experiments.The optimum values found for the Co-Mo alloy were obtained by increasing the concentrations of cobalt sulphate and sodium molybdate. In such conditions the best value of polarization resistance (Rp) of 4728 Ohm was achieved, with a Ecorr of -0,711 V and a deposition efficiency of approximately 44%. The deposits have shown the presence of nodules and microcracks at its surface.

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. Dentro desta classe, o processo de formação de ligas à base de molibdênio é considerado um processo de eletrodeposição induzido. Um exemplo dessas ligas

[1] Mestre, Engenharia Química - UFCG
[2] Graduação, Engenharia Química - UFCG
[3] Orientador, Professor Dr., Química - UFCG
[4] Doutor, Engenheira de Processos - UFCG
[5] Orientador, Professor Dr., Engenharia Química - UFCG

é a de 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. Dessa forma, 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 liga 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 (Rp) que foi de 4728 Ohm, com um Ecorr de -0,711 V e uma eficiência de deposição de aproximadamente 44%. Os depósitos mostraram a presença de nódulos e microtrincas em sua superfície.

Palavras-chave: Co-Mo, eletrodeposição, corrosão.

1. Introdução

O processo de corrosão se caracteriza pela transformação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente (1-4).
Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais. Dessa forma, o revestimento metálico é uma das formas de pretensão anti-corrosiva. E a eletrodeposição, também conhecida como revestimento galvânico, aparece como um método muito utilizado na obtenção de revestimentos metálicos resistentes a corrosão e ao desgaste mecânico. Através desse processo é possível obter materiais metálicos com propriedades satisfatórias como dureza, resistência à corrosão, propriedades catalíticas, boa ductibilidade etc (5-6).
Dessa forma, a eletrodeposição pode ser utilizada na obtenção de ligas metálicas, as quais apresentam propriedades alteradas em relação ao material inicial visando, entre outras coisas, a redução dos custos de produção.
O processo de formação de ligas à base de molibdênio é considerado um processo de eletrodeposição induzido (7-8) Isso se deve ao fato do molibdênio não se depositar sozinho, uma vez que sua redução é incompleta em solução aquosa (7, 9-11). Assim, a deposição do molibdênio só é possível na presença de outro metal, conhecido como indutor, o qual faz parte do grupo do ferro (Co, Fe, Ni) (7, 12-13). Um exemplo dessas ligas é a de Co-Mo e sua aplicação pode variar, dependendo da composição empregada de cobalto e molibdênio na obtenção da liga. Portanto, a adição de molibdênio na liga leva a formação de ligas mais resistentes à corrosão (7, 14), mas se o objetivo for à obtenção de ligas com aplicação em materiais magnéticos, deve-se aumentar a concentração de cobalto (12-15).
As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais que sofrem diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Assim, existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos que podem ser empregados no estudo da corrosão, como extrapolação das retas de Tafel, medida da resistência de polarização, impedância, etc (16).
O objetivo deste trabalho é otimizar os parâmetros do banho na obtenção de ligas Co-Mo e caracterizá-las quanto à corrosão.

2. Metodologia

2.1. Preparação do banho eletrolítico

O banho eletroquímico empregado na eletrodeposição da liga Co-Mo foi constituído dos seguintes reagentes: molibdato de sódio, sulfato de cobalto, fosfato de boro, citrato de sódio, sulfato de amônia e 1-dodecilsulfato de sódio. O molibdato de sódio é adicionado como fonte de molibdênio. O sulfato de cobalto é adicionado ao banho como fonte de cobalto, além de servir como indutor para o 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 fosfato de boro. 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.
A Tabela 1 apresenta a concentração utilizada dos reagentes. 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, enquanto a concentração dos outros reagentes permaneceu constante.
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.

2.2. 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 cm^2.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 lixas com diferentes granulometrias, a saber: 400, 600 e 1200 mesh.

2.3. Planejamento experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas de Co-Mo foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 (17). Todos os experimentos foram realizados em triplicata. 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.
A Tabela 2 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.

2.4. 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 45 °C, a qual foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2. Então, conectou-se o eletrodo de referência de platina e colocou-se o catodo para rotacionar a 60 rpm. 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/cm^2 durante a eletrodeposição através de um potenciostato MQPG-01 da MicroQuímica.
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.

2.5. Ensaios de corrosão

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 (Hg/Hg_2Cl_2) 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 (PPL) foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão e resistência à polarização dos revestimentos de Co-Mo, em meio NaCl 0,1 M. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mVs^{-1} através de um postentiostato/galvanostato Autolab PG STATE 30 conectado a um computador pelo software GPES-4 (*General Purpose Electrochemical System*).
Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no mesmo equipamento, porém utilizando o software FRA (*Frequency Response Analyser*) e os dados dos potencias selecionados das curvas de PPL, com um intervalo de freqüência de 10 kHz a 0,004 Hz e amplitude de 0,01 V.
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 cm^2.

2.6. 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 eletrodo em forma de imagem. Tendo como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de micro rachaduras nos depósitos.

2.7. 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.

3. Resultados e Discussão

3.1. Planejamento experimental

No presente trabalho, foi investigada a influência da 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 (E_{corr}), a resistência de polarização (R_p) e a eficiência catódica (E_{ff}).
Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório ($p < 0,05$), foi possível estabelecer modelos matemáticos de 1ª ordem mostrando a influência das variáveis sobre o potencial de corrosão, a resistência de polarização e a eficiência catódica, conforme mostram as Equações 1, 2 e 3, 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}, R_p e E_{ff}, cujos valores dos coeficientes foram tratados matematicamente com auxílio da ferramenta computacional *Statistica* 7.0. Os valores em negrito nestas equações correspondem aos valores significativos e são mostrados a seguir:

$$E_{corr} = \mathbf{-0,701} - \mathbf{0,009 \cdot x} + \mathbf{0,009 \cdot y} - \mathbf{0,012 \cdot xy} \quad (1)$$

$$R_p = \mathbf{3405,167} - 42,375 \cdot x + \mathbf{524,625 \cdot y} + \mathbf{485,125 \cdot xy} \quad (2)$$

$$E_{ff.} = \mathbf{41,713} + \mathbf{22,031.x} - 12,475.y - 0,202.xy \quad (3)$$

Tem-se que os modelos de regressão prevêem uma explicação da relação entre as variáveis independentes ou fatores (concentração de molibdato de sódio e de sulfato de cobalto) e as respostas (E_{corr}, R_p e E_{ff}) (18).
As Figuras 1, 2 e 3 mostram os gráficos de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e o efeito de interação sobre as respostas. 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.
É possível perceber através da Equação 1 e da Figura 1 que a interação das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto foi à 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 2 e Figura 2.
A quantidade de cobalto apresenta influência estatística significativa, ou seja, o aumento do teor de cobalto promove um aumento na eficiência da deposição, como demonstrado pela Equação 3 e Figura 3. Esse comportamento pode estar relacionado com a facilidade de redução do cobalto em relação ao molibdênio. Assim, percebe-se da Figura 3 que a variável que apresentou influência estatística sobre a eficiência catódica foi a concentração de sulfato de cobalto. Resultados similares também foram obtidos por (19). Assim, a eficiência de deposição do sistema Co-Mo aumenta na proporção direta da concentração de sulfato de cobalto (5). O aumento da eficiência de deposição foi atribuído à quantidade de íons cobalto II (Co^{2+}) livre em solução, a qual está associada a razão [Co(II)]/[citrato] que, sendo menor do que 1, leva a diminuição da eficiência de corrente e acentua a evolução do hidrogênio (5, 20).
As tabelas 3, 4 e 5 mostram a análise de variância (ANOVA) para os modelos. O ajuste dos modelos também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2), que foram iguais a 0,8734, 0,7070 e 0,8481 para o potencial de corrosão, resistência de polarização e eficiência catódica, respectivamente.

Os resultados destas tabelas mostram que os modelos estatísticos são significantes e preditivos para $p < 0,05$ (i.e., $\alpha = 0,05$ ou 95% de confiança), uma vez que a significância do modelo é indicado através de um valor de p menor que 0,05 ($p < 0,05$) e F o maior possível (21).

3.2. Efeito da concentração de sulfato de cobalto e molibdato de sódio

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 4, 5 e 6 mostram as superfícies de respostas para o potencial de corrosão, resistência de polarização e eficiência catódica, respectivamente, das ligas 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 na concentração de molibdato de sódio promove um aumento no potencial de corrosão e resistência de polarização, como demonstrado pelas Equações (1) e (2). Assim, analisando a Figura 4 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) (5). 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.
Os resultados da Figura 5 mostram que diminuindo as concentrações dos componentes do banho, a camada superficial não protege suficientemente a liga obtida contra a corrosão (22). Assim, percebe-se que os valores ótimos para a resistência de polarização foram obtidos quando se utilizaram 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.
De acordo com a Figura 6, que mostra o gráfico de superfície resposta das concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio, as maiores eficiências de deposição foram de aproximadamente 55%, e o valor ótimo encontrado 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. Outros autores também observaram uma diminuição na eficiência de corrente com o aumento da concentração de molibdênio (12). Portanto, embora baixas concentrações de molibdênio favoreçam a deposição da liga, altas concentrações levam a formação de óxidos de molibdênio que impedem a deposição de Co-Mo (5, 7), dependendo da faixa de potencial empregada. Dessa forma, a formação de óxido de molibdênio impede a redução de cobalto (7) e, conseqüentemente, diminui a eficiência de deposição, pois a mesma aumenta na proporção direta da concentração de cobalto (5). A presença de óxidos na superfície dos depósitos obtidos foi confirmada através das análises de MEV e EDX.

3.3. Composição e aparência do depósito

A análise morfológica da superfície das ligas obtidas foi feita através de MEV. Na análise de MEV foi observado que os depósitos de Co-Mo apresentaram trincas e nódulos em sua superfície (Figura 7). Resultados similares também foram observados por (23). Estudos mostraram que aumentando a concentração de molibdênio em solução, aumentava-se a percentagem de molibdênio depositada, porém os depósitos obtidos apresentavam aparência

quebradiça (12). Assim, observou-se que a morfologia era afetada pela quantidade de molibdênio (20).
Os resultados da Figura 7 mostram que os depósitos obtidos a partir da menor concentração de molibdato de sódio (Exp. 01 e 02) apresentam trincas mais acentuadas, quando comparadas com as outras ligas obtidas a partir de concentrações maiores de molibdato de sódio. Além disso, é possível observar a presença de poucos nódulos em todos os depósitos. Assim, para alguns autores (7, 12), a presença de nódulos na superfície do depósito confirma a presença de molibdênio na liga e aumenta com o aumento de molibdênio depositado. Outros autores também observaram a presença de nódulos em todos os depósitos de Co-Mo obtidos (24). 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 molibdênio depositado nas ligas. Assim, a explicação mais adequada para este trabalho é a de que a presença dos nódulos nos revestimentos está associada à utilização de densidades de correntes elevadas (25), o que não foi o caso deste trabalho, e pode que ocasionar um maior desprendimento gasoso durante a eletrodeposição.
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 (25). 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 (23). Assim, analisando a Figura 7, 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 molibdênio 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 (7), onde observaram a formação de óxido de molibdênio quando utilizaram um eletrodo de carbono vítreo.
A composição química dos depósitos foi analisada através de EDX. A análise confirmou que os depósitos eram formados de cobalto e molibdênio. A Tabela 6 apresenta a composição média das ligas Co-Mo obtidas. As ligas apresentaram boa aderência e brilho.
É possível observar desta tabela que a percentagem de molibdênio depositado na liga aumenta diretamente com a concentração de molibdato de sódio e inversamente com a concentração de sulfato de cobalto (5). Assim, observou que a percentagem de molibdênio no depósito é função da composição do banho e do potencial de deposição, cuja formação de ligas ricas em molibdênio foi observada através de estudos voltamétricos (12). Portanto, estes estudos mostraram que a percentagem de molibdênio depositada aumenta com o aumento da concentração de molibdato em solução e por aplicação de potenciais de deposição mais negativos ou densidades de corrente numa faixa moderada de potenciais (12, 26).
O espectro de EDX, para a liga que apresentou melhor resistência à corrosão (Exp. 04), determinou uma composição média de 31 wt% Mo e 65 wt% Co, conforme mostra a Figura 8.
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 aumentando a concentração de molibdênio, aumenta a percentagem de oxigênio. Como já mencionado anteriormente, isto está de acordo com (7), os quais verificaram que altas concentrações de molibdênio em solução levam a formação de óxidos que provoca a diminuição da deposição de Co-Mo, conforme mostra a Figura 12.

Conclusões

As análises estatísticas mostraram que a variável que mais influenciou o processo de corrosão foi a concentração de molibdato de sódio, enquanto a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição foi a concentração de sulfato de cobalto.
Observou-se assim que as concentrações do banho otimizadas apresentaram comportamento inverso na eficiência de deposição e na resistência à corrosão. Isso ocorre devido o molibdênio influenciar mais o processo de corrosão, enquanto o cobalto ter influência direta sobre a eficiência de deposição. Além disso, os depósitos obtidos a partir das concentrações médias dos componentes do banho apresentaram valores tanto de eficiência catódica quanto de potencial de corrosão próximos aos máximos.
Portanto, observou-se que aumentando a concentração de cobalto, a eficiência de deposição também aumentava. Porém, aumentando-se a concentração de molibdênio, a eficiência de deposição diminuía. Além disso, percebeu-se que ao aumentar a concentração de molibdênio na liga, houve o aparecimento 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. Para a resistência à corrosão, o que se observou foi que aumentava com o aumento das concentrações de molibdênio e de cobalto. Dessa forma, os valores ótimos encontrados para a resistência à corrosão foram sulfato de cobalto 0,100 M, molibdato de sódio 0,010 M, para E_{corr} = -0,711 V, R_p = 4728 Ohm e eficiência de deposição de 44 %. Enquanto os valores ótimos encontrados para a eficiência de deposição foram sulfato de cobalto 0,100 M, molibdato de sódio 0,005 M, para E_{corr} = -0,708 V, R_p = 2570 Ohm e uma eficiência de deposição de 55 %. Baseado nestas informações, os valores ótimos dos parâmetros do banho, levando em consideração tanto a resistência à corrosão quanto a eficiência de deposição, foram: sulfato de cobalto 0,100 M, molibdato de sódio 0,010 M.
Os depósitos apresentaram cor cinza com brilho e boa aderência. As micrografias acusaram a presença de nódulos e rachaduras na superfície dos depósitos. A composição média do depósito otimizado foi de 31 wt% de cobalto, 65 wt% de molibdênio e 3 wt% de oxigênio. Dessa forma, percebeu-se que ao aumentar a concentração de molibdênio na liga houve o aparecimento de óxidos na superfície.

Referências bibliográficas

(1) FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1987, 445-556p.
(2) COUTINHO, C. B. **Materiais Metálicos para Engenharia**, Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1992, p. 9-13.
(3) PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**, v. 1, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993, p. 2-3.
(4) PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 1.
(5) GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Electrodeposition of soft-magnetic cobalt-molybdenum coatings containing low molybdenum percentages. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568, p. 29-36, 2004.
(6) NASU, T.; SAKURAI, M.; KAMIYAMA, T.; USUKI, T.; UEMURA, O.; TOKUMITSU, K.; YAMASAKI, T. Structural comparison of M–W (M=Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition and mechanical alloying. **Materials Science & Engineering A**, v. 375-377, p. 163, 2004.

(7) GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 556, p. 137-145, 2003.
(8) GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 580, p. 222-230, 2005.
(9) NIU, Z.-J.; YAO, S.-B.; ZHOU, S.-M. In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of an Fe–Mo alloy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 455, p. 205-207, 1998.
(10) ZENG, Y.; LI, Z.; MA, M.; ZHOU, S. In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni–Mo alloys. **Electrochemistry Communications**, v. 2, p. 36-38, 2000.
(11) SUBRAMANIA, A.; PRIYA, A. R. S.; MURALIDHARAN, V. S. Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2843-2847, 2007.
(12) GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 517, p. 109-116, 2001.
(13) PELLICER, E.; GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. Use of the reverse pulse plating method to improve the properties of cobalt-molybdenum electrodeposits. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2351-2357, 2006.
(14) GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; DUCH, M.; ESTEVE, J.; VALLÉS, E. Molybdenum alloy electrodeposition for magnetic actuation. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 3214–3222, 2006.
(15) HUANG, J. H.; KARGL-SIMARD, C.; OLIAZADEH, M.; ALFANTAZI, A. M. pH-controlled precipitation of cobalt and molybdenum from industrial waste effluents of a cobalt electrodeposition process. **Hydrometallurgy**, v. 75, p. 77-90, 2004.
(16) WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.
(17) 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**, v. 155–156, p. 2026-2032, 2004.
(18) 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**, v. 72, p.66-74, 2007.
(19) SANTANA, R. A. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização das condições operacionais para eletrodeposição da liga Co-Mo, utilizando planejamento experimental. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, p. 1-9, 2007.
(20) GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Developing plating baths for the production of cobalt-molybdenum films. **Surface & Coatings Technology**, v. 197, p. 238-246, 2005c.
(21) FAVERI, D. DE.; PEREGO, P.; CONVERTI, A.; BORGHI, M. D. Optimization of xylitol recovery by crystallization from synthetic solutions and fermented hemicellulose hydrolyzates. **Chemical Engineering Journal**, v. 90, p. 291-298, 2002.
(22) METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; BABIĆ, R. Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt-chromium-molybdenum alloy. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3570-3579, 2007.
(23) SANTANA, R.A.C. **Otimização do Processo de Eletrodeposição das Ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para Mitigar o Efeito da Corrosão**. 2007. 70 p.Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2007.
(24) PELLICER, E.; GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. Use of yhe reverse pulse plating method to improve the properties of cobalt-molybdenum electrodeposits. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2351-2357, 2006.

(25) SILVA, G. P. **Estudos de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P**. 2005. 104 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2005.
(26) LEE, C. R.; KANG, S. G. Electrochemical stability of Co–Mo intermetallic compound electrodes for hydrogen oxidation reaction in hot KOH solution. **Journal of Power Sources**, v. 87, p.64-68, 2000.

Tabela 1. Composição do banho eletrolítico da liga Co-Mo

Reagentes	Concentração (M)
Molibdato de sódio ($Na_2MoO_4.H_2O$)	-
Sulfato de cobalto ($CoSO_4.7H_2O$)	-
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	2,65 mL
Fosfato de boro ($Na_2B_4O_7.H_2O$)	0,0025
Citrato de sódio ($C_6H_5Na_3O_7.H_2O$)	0,17
Sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$)	0,064
1-Dodecilsulfato de sódio ($C_{12}H_{25}NaO_4S$)	6.10^{-5}

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

Níveis / **Variáveis**	**-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

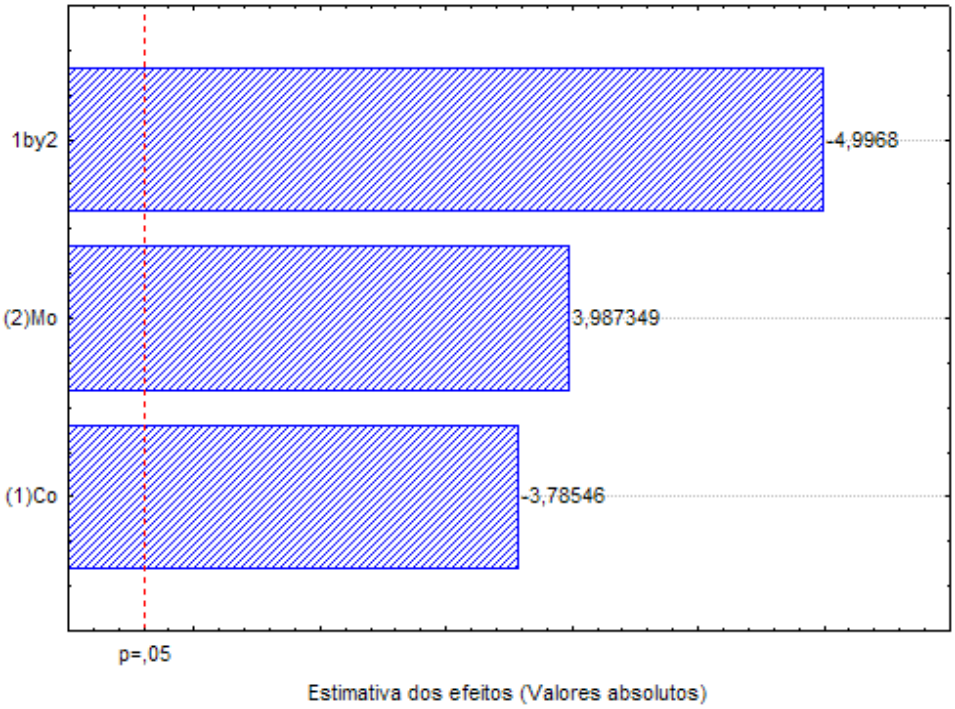


Figura 1. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para o potencial de corrosão

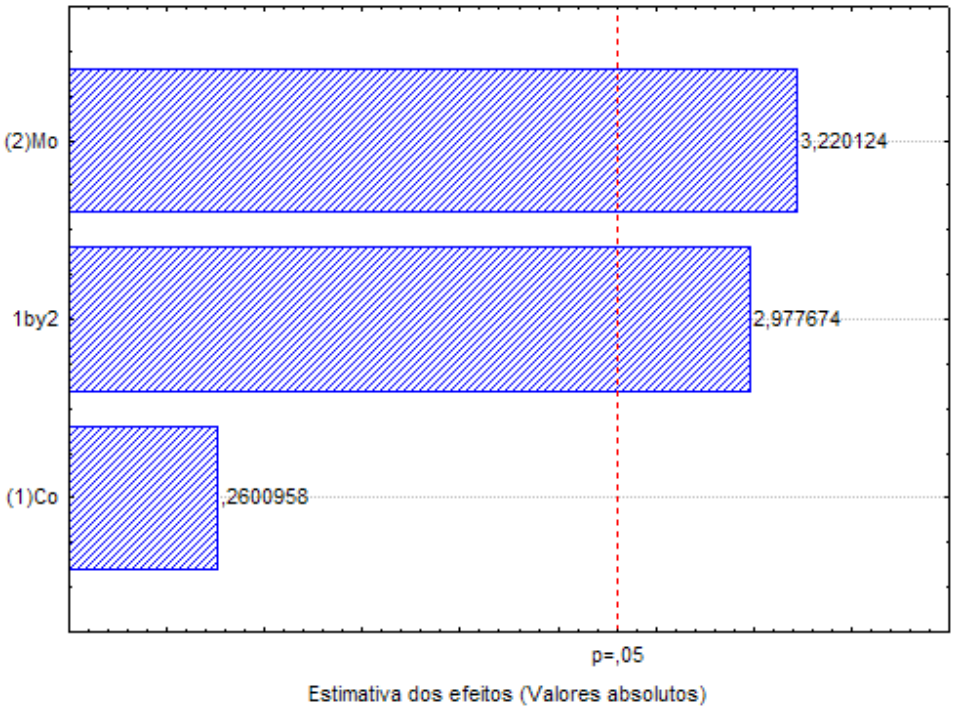


Figura 2. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para a resistência de polarização

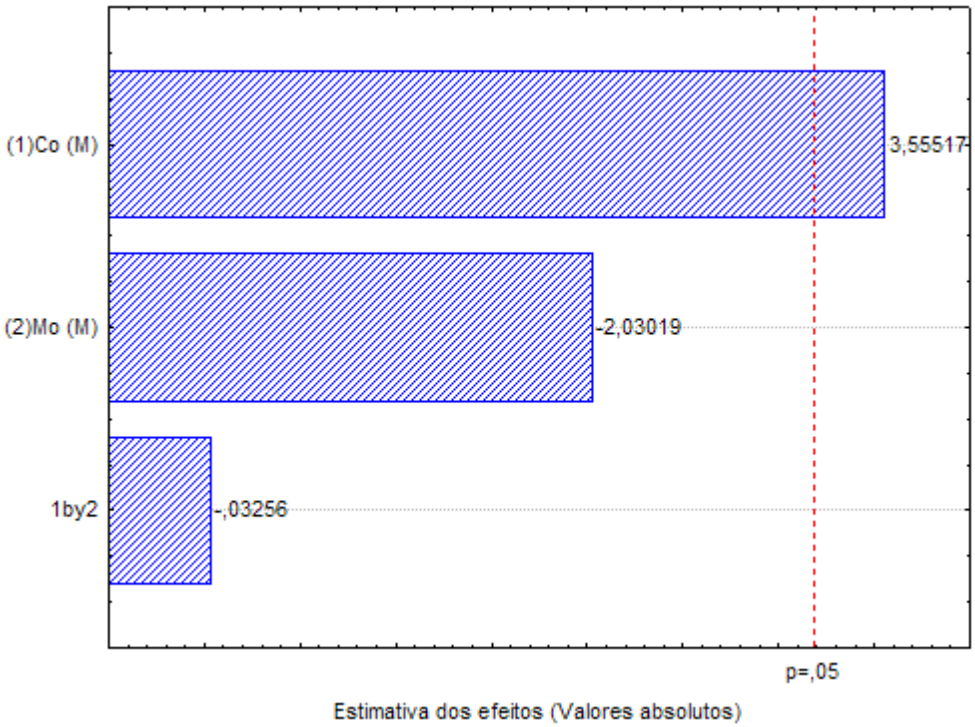


Figura 3. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo para a eficiência catódica

Tabela 3. 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 4. 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			

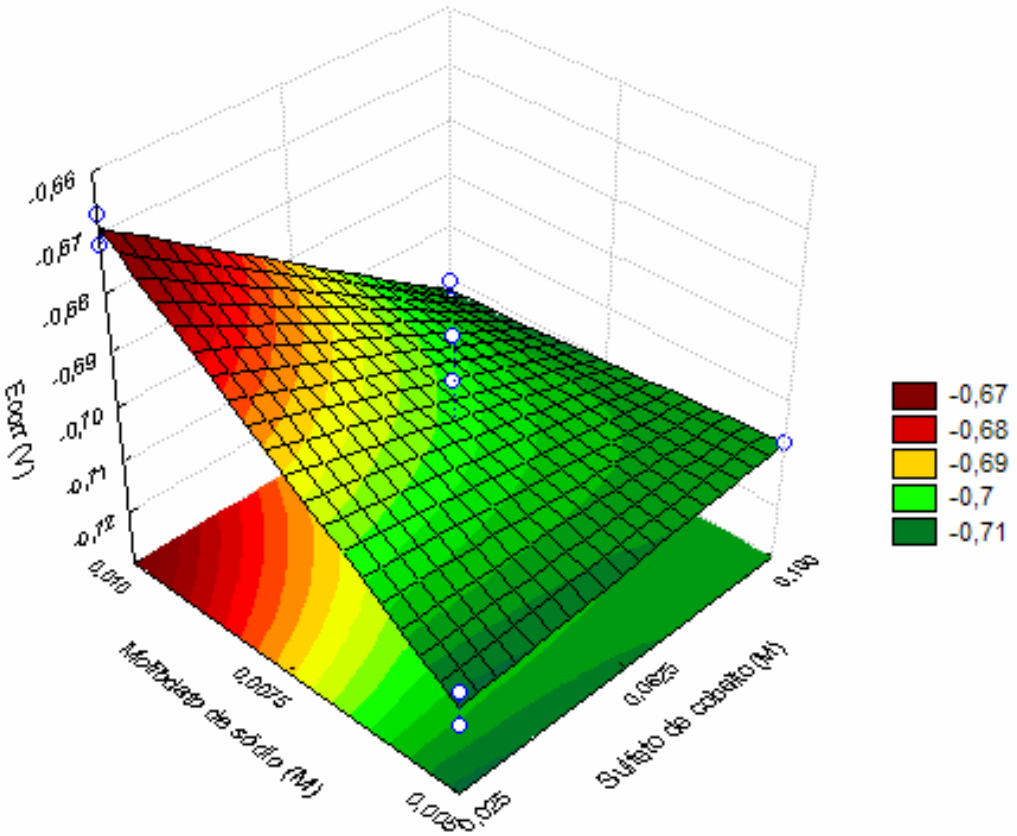


Figura 4. Superfície de resposta da liga Co-Mo para o potencial de corrosão em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto

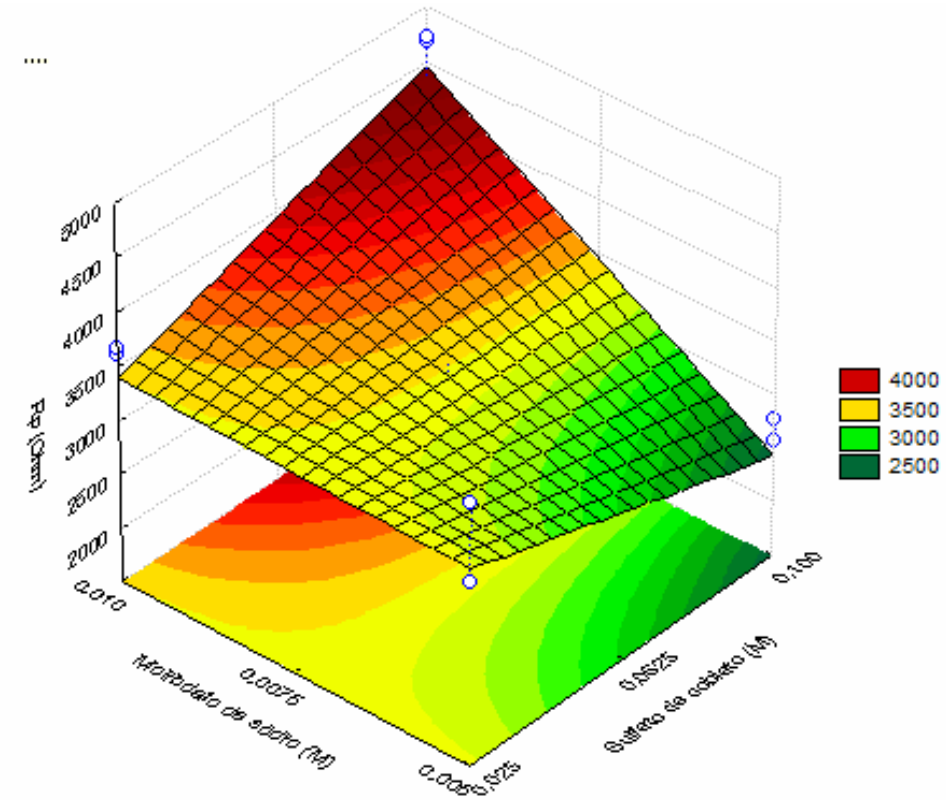


Figura 5. Superfície de resposta da liga Co-Mo para a resistência de polarização em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto

Tabela 5. 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			

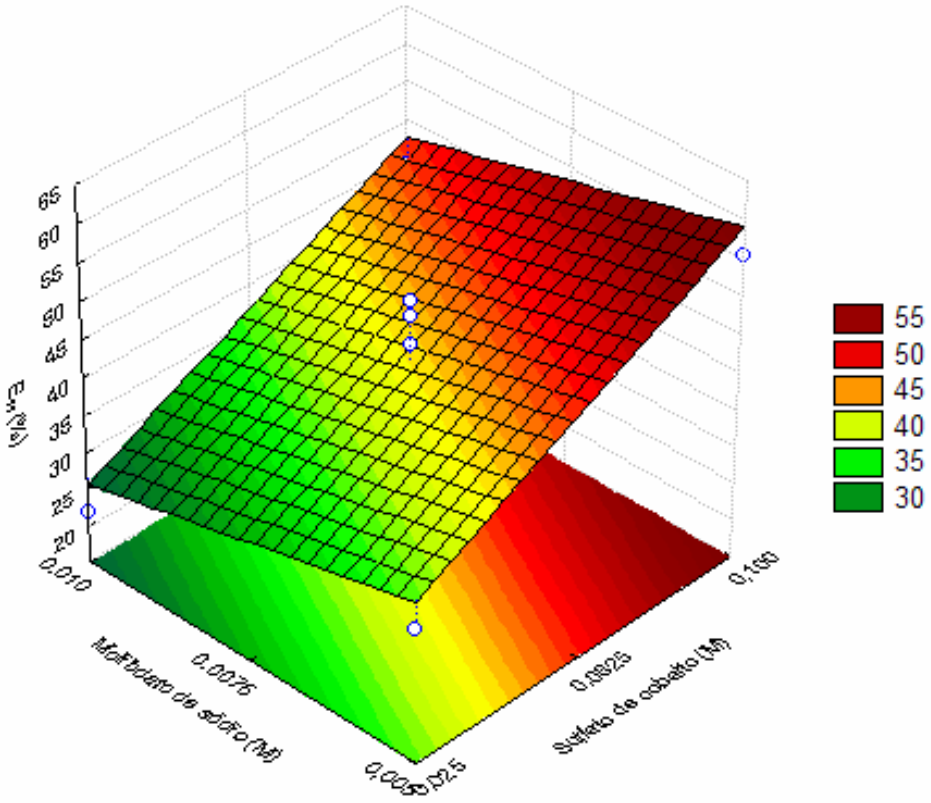
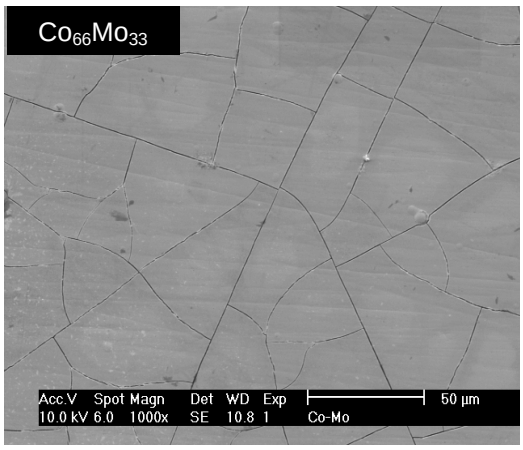
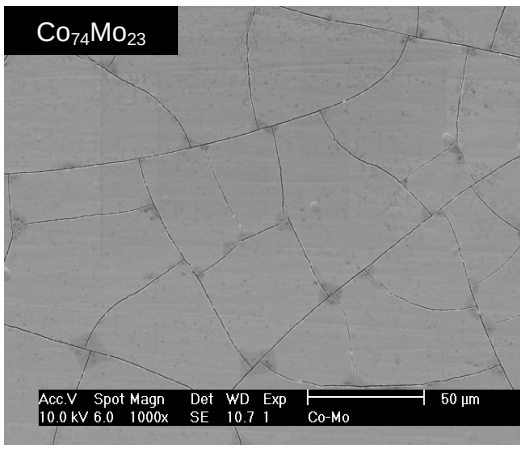


Figura 6. Superfície de resposta da liga Co-Mo otimizada para a eficiência de deposição em função das concentrações de molibdato de sódio e sulfato de cobalto





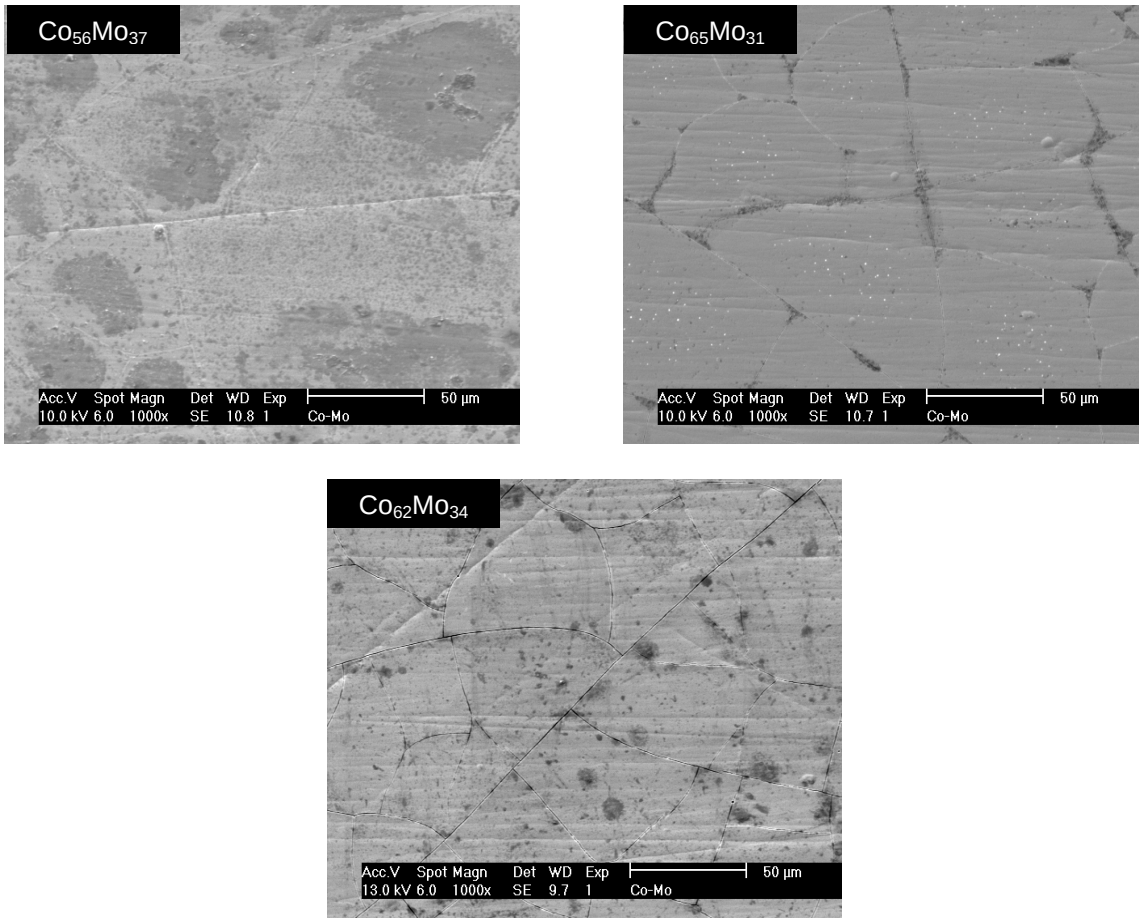


Figura 7. MEV da superfície das ligas Co-Mo (Exp 01 a 06)

Tabela 6. Composição química média das ligas Co-Mo

Experimento	Mo (wt%)	Co (wt%)	O (wt%)
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	33,62	61,85	4,53

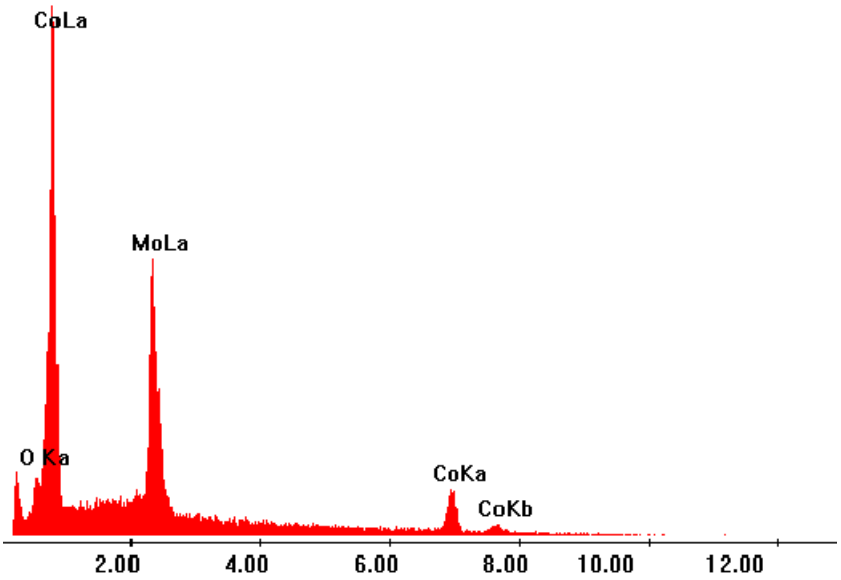


Figura 8. Espectro de EDX da liga Co-Mo otimizada para o experimento 04