



UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
CAMPINA GRANDE



Centro de Educação e Saúde

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE - CES

UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA – UABQ

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ALISON SILVA OLIVEIRA

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Mo-Co-Fe

CUITÉ - PB

2017

ALISON SILVA OLIVEIRA

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Mo-Co-Fe

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, como forma de obtenção do Grau de Licenciatura.

Orientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana.

CUITÉ - PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE  
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes - CRB 15 - 256

O48e Oliveira, Alison Silva.

Estudo da eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe.. / Alison Silva  
Oliveira. – Cuité: CES, 2017.

49 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de  
Educação e Saúde / UFCG, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana.

1. Eletrodeposição. 2. Mo-Co-Fe. 3. Corrosion 4.  
Planejamento fatorial. I. Título.

Biblioteca do CES – UFCG

CDU 544.654.2

ALISON SILVA OLIVEIRA

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Mo-Co-Fe

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, para a obtenção do Grau de licenciatura em Química.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Renato Alexandre costa de Santana  
UABQ/CES/UFCG

---

Prof. Dra. Ana Regina Nascimento Campos  
UABQ/CES/UFCG

---

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas  
UABQ/CES/UFCG

À minha mãe, Maria Valdete S. S. Oliveira,

A meu pai, Francisco de Assis Oliveira,

À minha avó, Rita Maria de Oliveira,

A meu avô, José Joaquim de Oliveira,

Dedico.

A minhas irmãs Amanda e Alicia,  
A minha namorada Gisely,  
E aos meus familiares,

Ofereço.

## AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, sem ele não teria conseguido conquistar esse título em minha vida.

Ao Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, pela orientação deste trabalho, pelas oportunidades que me proporcionou e pelos ensinamentos passados, sou muito grato. Também Gostaria de agradecer a sua esposa Dr. Ana Regina Nascimento Campos.

Aos meus pais, Maria Valdete e Francisco, que apesar de todas as dificuldades enfrentadas consegui-me da uma boa educação e me fazer um homem de bem.

As minhas irmãs Amanda e Alicia, pelo carinho e conselhos.

A minha namorada Gisely, pelo incentivo, companheirismo e paciência durante esse tempo.

Aos meus familiares que torceram pelo meu sucesso e que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Aos meus colegas de graduação, pelos momentos únicos que vivenciamos nos momentos de descontração e nas madrugadas de estudos.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), onde a pesquisa foi realizada.

Ao laboratório de microscopia do departamento de engenharia mecânica da UFCG, pelas análises de MEV.

Enfim, agradeço a todos aqueles que, de uma forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação acadêmica.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

## RESUMO

A corrosão é denominada como sendo um processo espontâneo e natural em que os elementos tendem a retornarem ao seu estado mais termodinamicamente estável, provocando assim a deterioração e a degradação da superfície dos materiais, afetando suas propriedades. Por meio destes acontecimentos dos processos corrosivos nas superfícies dos materiais em especial dos materiais metálicos, despertou-se o interesse no desenvolvimento de tecnologias capazes de amenizar os prejuízos causados pela corrosão. Dentre estas tecnologias temos a utilização de revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição. Esta técnica permite a obtenção de revestimentos formados por metais puros ou pela combinação de dois ou mais metais para formação de uma liga. Neste trabalho avaliou-se a eletrodeposição de uma liga ternária formada por Mo, Co e Fe sobre um substrato de Cu. Onde foi utilizado um planejamento fatorial  $3^2$  com uma repetição do ponto central associado à metodologia superfície de resposta (MSR), para a otimização do mecanismo da eletrodeposição da liga. Por meio do planejamento fatorial avaliou-se a influencia dos parâmetros operacionais densidade de corrente e pH do banho sobre as propriedades do revestimento metálico. Os resultados da composição química mostrou que a redução do molibdênio é favorecida com densidade de corrente alta e pH 8, já o cobalto é favorecido em toda faixa de densidade de corrente e pH 4, o ferro é favorecido também em toda faixa de densidade de corrente e com o pH superior a 4 e inferior a 8. A morfologia da liga apresentou a formação de nódulos com presença de micro rachaduras. A estrutura da liga apresentou um caráter amorfo em todos os difratogramas. A liga que apresentou maior resistência a corrosão foi a obtida com uma composição química de 44 (wt.%) de Mo, 30 (wt.%) de Co e 25 (wt.%) de Fe com uma eficiência de corrente 11,93 (%), a resistência à polarização foi de 10427,0 Ohm.cm<sup>2</sup> com a densidade de corrente de corrosão de  $4,462 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, nas condições 20 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente com o pH 8, a micrografia da sua superfície apresentou micro nódulos com formação de micro rachaduras.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, Liga Mo-Co-Fe, Corrosão, Planejamento fatorial.

## ABSTRACT

Corrosion is termed as a spontaneous and natural process in which the materials tend to return to their more thermodynamically stable state, thus causing deterioration and degradation of the surface of the materials, affecting their properties. By means of these effects of the corrosive processes on the surfaces of the materials in particular of the metallic materials, the interest in the development of technologies capable of mitigating the damages caused by the corrosion was aroused. Among these technologies we have the use of metallic coatings obtained by electrodeposition. This technique allows obtaining coatings formed by pure metals or by the combination of two or more metals to form an alloy. In this work, the electrodeposition of ternary alloy formed by Mo, Co and Fe on Cu substrate was evaluated. Where a  $3^2$  factorial design was used with a repetition of the center point associated to the response surface methodology (RSM), for optimization of the alloy electrodeposition mechanism. By means of the factorial design, the influence of the operational parameters current density and bath pH on the properties of the metallic coating was evaluated. The results of the chemical composition showed that the reduction of molybdenum is favored with high current density and pH 8, since cobalt is favored in all current density range and pH 4, iron is also favored in any current density range and with pH higher than 4 and less than 8. The morphology of the alloy presented the formation of nodules with presence of micro cracks. The structure of the alloy presented an amorphous character in all the diffractograms. The alloy with the highest corrosion resistance was that obtained with a chemical composition of Mo 44 (wt.%), Co 30 (wt.%) and Fe 25 (wt.%) with a current efficiency of 11.93 (%). The polarization resistance was 10427.0 Ohm.cm<sup>2</sup> with corrosion current density of  $4.462 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, under conditions of 20 mA/cm<sup>2</sup> current density with pH 8, the micrograph of its surface presented micro nodules with formation of micro-cracks.

**Keywords:** Electrodeposition, Mo-Co-Fe alloy, Corrosion, Factorial design.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama esquemático de um difratômetro. T= fonte de raios-X, A= amostra, C= detector e O= o eixo em torno do qual a amostra e o detector giram. .... 29
- Figura 2:** Superfície de resposta e superfície de contorno do percentual em peso do molibdênio (wt%): densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH..... 35
- Figura 3:** Superfície de resposta e superfície de contorno do percentual em peso do cobalto (wt%): densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH. .... 35
- Figura 4:** Superfície de resposta e superfície de contorno do percentual em peso de ferro (wt%): densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH. .... 36
- Figura 5:** Superfície de resposta e superfície de contorno da eficiência de corrente (EC %): densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH..... 37
- Figura 6:** Superfície de resposta e superfície de contorno da resistência de polarização: densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH..... 38
- Figura 7:** Superfície de resposta e superfície de contorno da densidade de corrente de corrosão: densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH..... 39
- Figura 8:** Gráfico: curvas de polarização da liga Mo-Co-Fe para melhor e pior resultado de corrosão. .... 39
- Figura 9:** Diagrama de Nyquist da liga Mo-Co-Fe para melhor e pior resultado de corrosão. .... 40
- Figura 10:** Difratograma de raio-X da liga Mo-Co-Fe ..... 41

**Figura 11:** Micrografia da superfície da liga Mo-Co-Fe do Exp. 9 com ampliação de 2000x (densidade de corrente 20 mA/cm<sup>2</sup> e pH 8)..... 42

**Figura 12:** Micrografia da superfície da liga Mo-Co-Fe do Exp. 1 com ampliação de 2000x (densidade de corrente 60 mA/cm<sup>2</sup> e pH 4)..... 42

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Composição do eletrólito para a eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe .....	30
<b>Tabela 2:</b> Níveis reais e codificados das variáveis avaliadas no planejamento fatorial $3^2$ com uma repetição do ponto central para eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe.....	31
<b>Tabela 3:</b> Combinação da matriz dos níveis reais e codificados do planejamento fatorial.....	31
<b>Tabela 4:</b> Matriz do planejamento fatorial $3^2$ com uma repetição do ponto central e as respostas para composição química e eficiência de corrente .....	34
<b>Tabela 5:</b> Matriz do planejamento fatorial $3^2$ com uma repetição do ponto central e as respostas para os ensaios de corrosão. ....	37

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CA- Corrente Alternada

CD- Corrente Continua

MSR- Metodologia de Superfície de Resposta

DRX- Difração de Raios-X

EDX- Energia Dispersiva de Raios-X

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

EC- Eficiência de Corrente

PPL- Polarização Potenciodinâmica Linear

PCA- Potencial de Circuito Aberto

EIE- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Exp.- Experimento

$\alpha$ - Alfa

w- Massa depositada

EW- Peso Equivalente

t- Tempo

I- Densidade de Corrente

j- Densidade de Corrente

ci- Fração do Peso

ni- Número de elétrons

Mi- Massa Atômica

F- Constante de Faraday

g- Gramas

mV- Milivolt

Hg- Mercúrio

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- Cloreto de Mercúrio

s- Segundos

Hz- Hertz

V- Volts

wt%- Percentual em Peso

R<sub>p</sub>- Resistência de Polarização

I<sub>corr</sub>- Densidade de Corrente de Corrosão

A- Ampere

E- Potencial

E<sub>corr</sub>- Potencial de Corrosão

## LISTA DE SÍMBOLOS

pH- Potencial de Hidrogênio Iônico

K- Fatores

n- Ordem de reflexão

$\lambda$ - Comprimento de Onda

d- distancia interplanar

$\theta$ - Ângulo

°C- Grau Celsius

©- Copyright

mA- Miliampére

cm<sup>2</sup>- Centímetro quadrado

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	18
2. OBJETIVO .....	20
2.1 Objetivo Geral .....	20
2.2 Objetivos Específicos .....	20
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	21
3.1 Eletrodeposição .....	21
3.2 Corrosão .....	23
3.3 Planejamento Fatorial .....	25
3.4 Metodologia de Superfície de Resposta.....	26
3.5 Difração de raios-X.....	27
4. METODOLOGIA .....	30
4.1 Eletrodeposição .....	30
4.2 Planejamento Experimental .....	31
4.3 Determinação da Composição Química.....	32
4.4 Caracterização da Superfície .....	32
4.5 Caracterização da Estrutura Física .....	32
4.6 Eficiência de Corrente.....	32
4.7 Teste de Corrosão .....	33
4.8 Polarização Potenciodinâmica Linear.....	33
4.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
5.1 Composição química e Eficiência de corrente .....	34
5.2 Resultados de Corrosão.....	37
5.3 Resultado da Estrutura Física .....	40
5.4 Resultado da Morfologia.....	41
6. CONCLUSÃO .....	43

REFERÊNCIAS .....	44
-------------------	----

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno que acomete as estruturas e as superfícies dos metais sob ação do meio ambiente (SANTANA; PRASAD; SANTANA, 2003; MCCAFFERTY, 2010; REVIE; UHLIG, 2008; AHMAD, 2006). Desta forma é necessário o desenvolvimento de mecanismos para combater os efeitos causados pela corrosão, como por exemplo, revestimentos e películas para aumentar as propriedades de resistência à corrosão, resistência ao desgaste e a resistência térmica (TORABINEJAD et al., 2017). Vários métodos podem ser empregados para o desenvolvimento de películas e revestimentos como, deposição de vapor, pulverização de plasma e a eletrodeposição. A eletrodeposição é a técnica que mais se sobressai, por apresentar algumas vantagens como, taxa de deposição rápida, eficiência, simplicidade no controle do processo, baixo custo, dentre outras (LIU et al., 2016; QIANG et al., 2010; TORABINEJAD et al., 2017; NOCEA et al., 2014; ZANGARI, 2015).

O desenvolvimento de ligas por meio da eletrodeposição é de grande importância para a química moderna (BEI-PIN et al., 2006), onde é uma técnica que se baseia nas teorias de Faraday (LIU et al., 2016), que se concretiza como uma técnica eletroquímica aplicada para alteração da superfície morfológica de um material metálico (TORABINEJAD et al., 2017). Ela se caracteriza pelo crescimento de películas que incide no desenvolvimento de revestimentos metálicos sobre um substrato condutor, por meio da transferência de carga numa solução eletrolítica (ZANGARI, 2015).

Dentre os vários revestimentos os que contêm molibdênio é uma alternativa de filme protetor contra os efeitos da corrosão. A literatura revela que em solução aquosa na sua forma pura o molibdênio não pode ser eletrodepositado sozinho, mas pode ser co-depositado na presença de outro metal, formando uma liga metálica. Este tipo de eletrodeposição é conhecido como co-deposição induzida. As ligas de tungstênio e molibdênio com os metais do grupo do ferro sofrem esse tipo de interação (ZHOU et al., 2013; WINIARSKI et al., 2016; SANCHES; MARINO; MASCARO, 2007; BARBANO; CARVALHO; CARLOS, 2016; SANTANA et al., 2010; TANASE et al., 2011; BARBANO et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2015). No processo de eletrodeposição podem ser empregados vários elementos metálicos, dentre eles o molibdênio que tem sido amplamente inserido em ligas metálicas por apresentar algumas melhorias nas propriedades dos revestimentos como, resistência à corrosão, melhora a microdureza, resistência ao desgaste, resistência térmica, atividade catalítica e dentre outras (AABOUBI; MSELLAK, 2017; WINIARSKI et al., 2016; SANCHES et al., 2007;

BARBANO et al., 2017; KUBLANOVSKY; YAPONTSEVA, 2014; NOCEA et al., 2014; COSTOVICI et al., 2016; SANTANA et al., 2010; SRIVASTAVA; ANANDAN; GRIPS, 2013; CARDARELLI, 2000; ZHOU et al., 2013).

A liga binária de Fe-Mo apresenta propriedades interessantes do ponto de vista industrial tais como, alta resistência à corrosão e resistência a elevadas temperaturas (BARBANO et al., 2016). Já as ligas de Co-Mo são amplamente empregadas no processo de proteção de substratos contra corrosão (GÓMEZ; PELLICER; VALLÉS, 2003). O cobalto é uma fonte que promove a atividade catalítica, já o molibdênio aumenta a resistência contra a corrosão (ZHOU et al., 2013). Já a liga binária Co-Fe tem chamado muito atenção devido as suas propriedades magnética, mecânica, elevada permeabilidade elétrica e ótima estabilidade térmica, mas quanto a esta liga é adicionado um terceiro metal como Mo, W ou V, origina uma liga ternária desempenhado propriedades excelentes tais como: maior dureza, resistência à corrosão e aumento na estabilidade térmica (NOCEA et al., 2014; ZHOU et al., 2013; ZIELINSKI, 2008). Na literatura encontram-se ligas binárias entre o cobalto, ferro e o molibdênio (Fe-Mo, Co-Mo, Fe-Co) que possuem propriedades diferenciadas, no entanto há uma escassez de artigos falando sobre a combinação desses três metais para forma uma liga ternária Mo-Co-Fe, desta maneira este trabalho propõe analisar algumas propriedades específicas desta liga.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo obter a liga ternária Mo-Co-Fe por eletrodeposição e avaliar a influencia das variáveis densidade de corrente e pH do banho eletrolítico sobre as propriedades físicas e químicas da liga.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Obter a liga ternária Mo-Co-Fe por eletrodeposição;
- ❖ Otimizar os melhores valores de densidade de corrente e pH do banho;
- ❖ Caracterizar a composição química e eficiência de corrente da liga obtida;
- ❖ Estudar o efeito da corrosão sobre as ligas obtidas;
- ❖ Caracterizar a estrutura e morfologia do revestimento;

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Eletrodeposição

Revestimentos protetores são usualmente destinados para prevenção contra a corrosão metálica, podendo também propicia uma melhoria nas propriedades físico-química do material revestido. Existem várias formas de obtenção de revestimentos como pulverização de plasma, deposição de vapor, eletrodeposição, epitaxia de feixe molecular, sendo que algumas dessas técnicas necessitam vácuo elevado. Dentre essas técnicas a eletrodeposição se destaca por apresentar várias vantagens como: baixo custo, fácil controle, deposição rápida, rentabilidade, não necessita de vácuo, depósito em baixas temperaturas e ainda é possível controlar a espessura do revestimento através dos parâmetros de operação como a composição química do eletrólito, pH do eletrólito, potencial de deposição, densidade de corrente, agitação, temperatura do banho, aditivos, dentre outros. Consequentemente com a variação dos parâmetros é possível o desenvolvimento de propriedades específicas dos depósitos e a principal aplicação industrial dos revestimentos é para inibir ou amenizar os efeitos provocados pelos processos corrosivos por ação do meio ambiente (SANTANA; CAMPOS; PRASAD, 2007; QIANG et al., 2010; LIU et al., 2016; NOCEA et al., 2014; ZANGARI, 2015; TORABINEJAD et al., 2017; GENTIL, 1996; PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006; CASTRO; SILLOS, 2012; GAMBURG; ZANGARI, 2011).

A obtenção de revestimentos pela eletrodeposição só foi alcançada, graças ao primeiro gerador de voltagem que foi inventado por Brugnatelli no ano de 1803. Os primeiros depósitos obtidos foram de Au (ouro) e Ag (prata), inicialmente a aplicação dessa técnica era direcionada para fins decorativos. Somente anos mais tarde, em meados do século XIX, foram obtidas novas soluções, principalmente no Reino Unido, por meio disto foi possível depositar outros metais como os de transição, que foram vastamente usados para revestir peças de aço e ferramentas de usinagem, com propriedades como, maior dureza, maior resistência à corrosão, melhor aparência (ZANGARI, 2015).

A eletrodeposição se caracteriza como sendo um processo eletroquímico, usado para alteração superficial de estruturas. O método de eletrodeposição é uma tecnologia antiga para processos de engenharia de superfícies. Os revestimentos obtidos pela eletrodeposição são usados para varias finalidades como, aumentar a soldabilidade, propriedades de lubrificante, condutância elétrica, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, resistência térmica. No processo de eletrodeposição podem ser usados dois tipos de correntes, alternada (CA) e continua (CC). Na corrente CC ela é aplicada continuamente no sistema, já a corrente CA ela

é alterada rapidamente entre dois valores diferentes de corrente. As propriedades dos depósitos podem variar com o tipo de pulsação na eletrodeposição. Durante o desenvolvimento da eletrônica, foi possível a utilização da corrente CA invés da corrente CC, para controlar as propriedades dos revestimentos tais como, revestimento de nanoestrutura compacto e não poroso e a absorção de gases em revestimentos diminuída (TORABINEJAD et al., 2017).

A teoria da técnica de eletrodeposição baseia-se nos princípios da ideia de Faraday de submete um sal metálico para a eletrólise, que se caracteriza pelo fluxo de íons presentes no eletrolítico, onde a deposição acontece pela passagem de corrente por ação de uma fonte de energia externa no catodo e anodo que estão mergulhados na solução eletrolítica, formando uma célula eletrolítica. Na célula eletrolítica, o catodo sofre uma reação de redução e o anodo uma reação de oxidação (CASTRO; SILLOS, 2012; LIU et al., 2016; GAMBURG; ZANGARI, 2011). Outro fator importante a ser levando em conta na eletrodeposição é a eficiência de corrente, que determina o rendimento do processo (CASTRO; SILLOS, 2012).

A eletrodeposição também é conhecida como galvanoplastia (GAMBURG; ZANGARI, 2011) consiste em depositar uma fina camada de revestimento metálico protetor sobre um substrato condutor (ZANGARI, 2015; MILCHEV, 2002), por meio da redução dos íons metálicos presentes no banho sobre o substrato utilizando uma corrente elétrica, onde na maioria dos casos é contínua (SANTANA et al., 2010; CASTRO; SILLOS, 2012). Os revestimentos podem ser depositados em superfícies condutoras tais como, metais, ligas metálicas, aço carbono, latão, dentre outras (SANTANA et al., 2003). A eletrodeposição é realizada pela utilização de soluções aquosas formadas por sais simples ou complexos. O eletrólito da eletrodeposição é denominado como sendo banho eletrolítico que é composto pelos íons metálicos a serem depositados agregados a outros constituintes presentes no banho. Os constituintes são espécies químicas presentes no meio condutor necessárias para conduzir o fluxo de corrente, além do mais agem como tamponadores para manter o pH do banho eletrolítico dentro da escala operacional estabelecida. Às vezes aditivos podem ser adicionados ao banho para manter a estabilidade, aonde previne pites de hidrogênio como também o acúmulo de hidrogênio no cátodo. O eletrólito da eletrodeposição possui os sais dos metais complexado, logicamente é necessário à utilização de complexantes para manter o íon metálico na forma de complexo na solução (SANTANA et al., 2003; OLDHAM; MYLAND; BOND, 2012).

### 3.2 Corrosão

A palavra corrosão deriva do latim *corrodere*, que significa “roer em pedaços” (DAVIS, 2000; GROYSMAN, 2010; BAGOTSKY, 2006). A corrosão metálica também conhecida como ferrugem (AHMAD, 2006) é denominada como sendo um processo espontâneo e natural em que os elementos dos materiais retornam ao seu estado mais termodinamicamente estável (SCHWEITZER, 2007), onde é responsável pela deterioração e degradação das propriedades dos materiais por ação química ou eletroquímica do seu meio ambiente (MCCAFFERTY, 2010; DINI, 1993; AHMAD, 2006; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; GROYSMAN, 2010; ANDRESEN et al., 2012; OLDHAM et al., 2012; BAGOTSKY, 2006; BONANOS; STEELE; BUTLER, 2005). Ela pode incidir sobre vários materiais metálicos como: aço, ferro ou ligas e em não metálicos como: plásticos, cerâmico ou concreto, causando danos na durabilidade e na função desses materiais deixando de satisfazer os fins que foram destinados. Com isso a perda pela corrosão tem grande contribuição para ineficiência de alguns processos produtivos (SANTANA et al., 2013).

As reações de oxirredução são caracterizadas pelo fato de uma espécie doar ou receber elétrons. Os processos corrosivos são considerados como reações de oxidação de metais, onde o metal age como agente redutor, doando seus elétrons para uma determinada substância que age como agente oxidante no meio corrosivo (GENTIL, 1996).

A interação mecânica, térmica, química e eletroquímica de um determinado material em um ambiente iniciasse na sua superfície. Assim, a parte superficial de um material é a engenharia mais importante. Com isso tecnologias estão continuamente sendo desenvolvidas para produção de novos materiais. Pois as superfícies dos materiais estão sobre constante ameaça ao desgaste e a corrosão, impactando prejuízos à economia e indústria, se esses problemas não forem controlados podem acarreta em danos irreparáveis. Desta maneira a utilização de uma tecnologia superficial eficiente pode contribuir para inibir ou retardar os danos provocados pelo desgaste e a corrosão (TORABINEJAD et al., 2017).

Através do grande avanço tecnológico mundialmente alcançado, houve um aumento na produção de novos materiais, onde os custos relacionados ao combate contra corrosão consequentemente aumentaram, com isso esse fato é um aspecto importante a ser levando em conta na fase de projeto para instalação de grandes indústrias, para evitar ou amenizar futuros processos corrosivos (GENTIL, 1996).

Os principais motivos para minimizar a corrosão são: economia, segurança e conservação (SCHWEITZER, 2007; REVIE; UHLIG, 2008). Com a finalidade de reduzir o impacto da corrosão sobre a economia, os engenheiros de corrosão juntamente com os cientistas de corrosão, tem em vista diminuir as perdas dos materiais, com isso reduzindo a perda econômica, resultantes da corrosão de tubulações, tanques, componentes metálicos de máquinas, navios, pontes, estruturas marinhas, dentre outras. A corrosão também pode levar o comprometimento da segurança de equipamentos operacionais causando resultados catastróficos, como por exemplo, recipientes sob pressão, caldeiras, recipientes metálicos para armazenamento de produtos tóxicos, pás e rotores de turbinas, pontes, componentes de avião e mecanismos de direção automotivos. Com isso a perda do metal decorrente pela ação da corrosão não é apenas uma perda de metal mais também de energia, água e do trabalho humano para produzir e fabricar os materiais. Além do mais, a reparação de equipamentos danificados requer grande custeio monetário (REVIE; UHLIG, 2008). Os danos da corrosão coloca em risco a segurança pública, como por exemplo, os danos causados pela corrosão da ponte de prata sobre o rio Ohio em Point Pleasant, que em 1967 caiu, resultando na morte de 46 pessoas e um gasto de milhões de dólares (DAVIS, 2000).

A corrosão pode acometer os metais de várias maneiras, com isso existiu diversas formas de corrosão como: uniforme, por placas, alveolar, localizada, *pitting* (furos), fenda, intergranular (intercristalina), intragranular (transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, empoamento por hidrogênio, em torno de solda, gráficas, dezincificação, lixiviação seletiva, fadiga, galvânica, fissuração (JONES, 2001; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; SCHWEITZER, 2007). Os fatores que afetam a taxa de corrosão são químicos, físicos e biológicos (GENTIL, 1996). Existem cinco formas principais para controle e prevenção contra a corrosão que são: seleção do material, revestimento metálico, inibidores, proteção catódica e design (DAVIS, 2000).

Ao falar sobre corrosão, é importante levar em conta a combinação de um material com o ambiente. Pois o comportamento da corrosão de um material não pode ser estabelecido sozinho, mais pode ser determinado quando o ambiente a ser exposto o material é conhecido. O contrário também é válido, visto que a corrosividade ou agressividade de um determinado ambiente não pode ser identificado a menos que o material a ser exposto seja conhecido. De maneira geral, o comportamento da corrosão de um material depende do ambiente em que está inserido e a corrosividade de um ambiente depende do material que está em exposição (DAVIS, 2000).

### 3.3 Planejamento Fatorial

Em qualquer campo de pesquisa, sempre se estar com a preocupação de estabelecer quais variáveis são mais significativas em um determinado sistema em análise, como também os seus limites superior e inferior. O planejamento fatorial é um método que vem sendo utilizado em grande proporção, por meio dele pesquisadores podem estabelecer as variáveis que tem maior influencia sobre um sistema em análise, realizando-se o mínimo de experimentos, onde apresenta algumas vantagens como, redução da variação do processo, redução do tempo, redução do custo operacional e melhoria no rendimento (CALADO; MONTGOMERY, 2003; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Através do planejamento fatorial é possível determinar um modelo matemático adequado para descrever um determinado fenômeno, com a realização mínima de experimentos. Além disso, proporcionando a obtenção de economia e eficiência sobre o processo (MASON; GUNST; HESS, 2003). Ainda possibilita a utilização de métodos estatística que resulta em confiabilidade e objetividade para discussão e conclusões dos dados obtidos (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

O planejamento fatorial é um método vastamente usado quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores) sendo estudadas em um sistema. Ele permite a combinação de todas as variáveis em todos os níveis analisados, obtenho assim a influencia de todas as variáveis simultaneamente variadas no sistema, o motivo para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ótimo de uma delas pode depender da outra. Esse comportamento é conhecido como interação entre os fatores, é um fenômeno que acontece com bastante frequência. Raras são as situações em que dois fatores atuam de forma totalmente independente (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Geralmente o planejamento fatorial é realizado em dois níveis, no máximo três. Pois a realização de mais níveis resultaria na realização de muitos experimentos, visto que isso é o oposto do que é proposto em um planejamento. A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é  $2^k$ , onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores (variáveis). No caso de três níveis, tem-se  $3^k$  (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Em um planejamento fatorial  $3^k$ , nesse tipo de planejamento k representa os fatores que estão sendo avaliados em 3 níveis denotados como -1, 0, +1, baixo, central e alto, respectivamente. O planejamento  $3^k$  mais simples é o  $3^2$ , necessitando-se de um mínimo de 9 experimentos. No planejamento  $3^2$  pode ser realizada a repetição do ponto central, que totaliza

a realização de 10 experimentos, com a finalidade de melhorar a resolução dos dados obtidos (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Já em um planejamento fatorial  $2^k$ , os níveis são identificados como (-) e (+), baixo e alto, respectivamente (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009).

O planejamento fatorial é denominado como sendo uma estratégia analítica de grande contribuição, a sua principal utilização é na determinação dos fatores que mais influenciam em um determinado sistema analítico, com o intuito de se obter os melhores valores de interações para a otimização do processo (VICENTINI et al., 2011).

A utilização de um planejamento fatorial completo possibilita a obtenção de algumas vantagens sobre os métodos univariantes. No planejamento fatorial os fatores são simultaneamente variados no mesmo intervalo de tempo e não um-a-um como nos métodos antigos, possibilitando examinar e avaliar os efeitos sinérgicos e antagônicos dos parâmetros em estudo. Os métodos univariantes são vistos como sendo incapacitados para estabelecer essas interações entre as variáveis, como também impróprios para otimização de processos (SANTANA et al., 2010; SANTANA et al., 2013; SANTANA et al., 2007; SANTANA; CAMPOS; PRASAD, 2007; SENNA; LUNA, 2012).

### 3.4 Metodologia de Superfície de Resposta

Os métodos antigos e convencionais para otimização de um determinado processo implicava em manter um ou mais fatores constantes e variavam um terceiro fator não especificado, onde os efeitos entre a combinação dos fatores não era descrito (ELIBOL, 2002; SENNA; LUNA, 2012). Além do mais apresenta alguns desvantagens como, necessita muito tempo, realização de muitos experimentos para otimização do processo, mas essas desvantagens dos métodos convencionais podem ser eliminadas pela utilização de modelos estatísticos para otimização do efeito de vários fatores ao mesmo tempo como a Metodologia de Superfície de resposta (MRS) (SANTANA et al., 2010; SANTANA et al., 2007).

A metodologia de superfícies de resposta é um método para otimização de processos, que baseasse em planejamentos fatoriais, a MSR que foi introduzida nos anos cinquenta, desde então tem sido vastamente usada com sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

As principais aplicações da MSR são no ramo industrial, em ocasiões que diversas variáveis de entrada têm influência sobre a avaliação de desempenho e qualidade de um produto ou processo. Esses mecanismos avaliados são chamados de resposta. As variáveis de entrada são denominadas como variáveis independentes (MYERS et al., 2009).

A metodologia de superfície de resposta é um instrumento de modelagem apropriada para resolver a regressão multivariada linear e não-linear. A MSR é entendida como um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas em processos para, melhoramento, otimização e desenvolvimento, possibilitando a avaliação dos fatores mais significantes em um processo que muitas vezes são regidos por interações complexas. A principal finalidade da MSR é estabelecer as condições ótimas entre múltiplos parâmetros operacionais de um determinado processo ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais com a realização mínima de experimentos (SANTANA et al., 2010; ELIBOL, 2002; SANTANA et al., 2013; SANTANA et al., 2007; SANTANA; CAMPOS; PRASAD, 2007; OLIVEIRA et al., 2015; COSKUN et al., 2016; MYERS et al., 2009).

### 3.5 Difração de raios-X

No ano de 1895 o físico alemão Wilhelm C. Rontgen descobriu um tipo de radiação que atravessava diferentes tipos de materiais sólidos, que foi denominado como sendo raios-X (DUARTE FILHO; LOPES, 2013). Os raios-X são entendidos como sendo uma forma de ondas eletromagnéticas com altas energias e curtos comprimentos de onda na mesma ordem de espaçamentos atômicos dos sólidos. Quando ocorre a incidência de um feixe de raios-X sobre um determinado material, ocorre à dispersão de alguns feixes ou espalhamento, para todos os sentidos pelos elétrons associados a cada tipo de átomo ou íon que esteja na trajetória do feixe (CALLISTER JUNIOR, 2002).

A difração de raios-X é uma tecnologia empregada para a caracterização organizacional e estudo de propriedades estruturais de diversos materiais (DUARTE FILHO; LOPES, 2013; CEZAR, 2010; SOUZA, 2010). Um aspecto vantajoso é que a DRX não destrói o material em análise e necessita de pouca amostra do material, gerando numerosas informações (RYLAND, 1958). A difração de raios-X possui uma faixa de comprimento de onda de 0,1 a 100 Å, o que possibilita a análise estrutural de vários materiais (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Além do mais a análise pode ser feita em qualquer direção, propiciando adquirir dados das estruturas em varias sentidos do material. Um espectro obtido

em um difratograma de raios-X é representado por picos distinguidos pelas suas posições, intensidades e larguras.

O princípio da difração de raios-X consiste em incidir um feixe de raios-X em uma amostra em análise, gerando a intensidade do feixe difratado em função do ângulo entre o feixe incidente com o nível da amostra. A DRX pode ser usada em análises química, para determina a orientação do cristal e do tamanho do cristal (SOUZA, 2010). Por meio dessa tecnologia é possível obter vantagens na caracterização de fases dos materiais tais como, simplicidade e rapidez do método, credibilidade dos dados obtidos (uma vez que o espectro obtido é específico para fase cristalina) (ALBERS et al., 2002).

Em uma difratometria de raios-X, a grade de difração é um cristal presente em um determinado composto químico, onde as espécies presentes na rede são átomos ou moléculas. Desta forma cada átomo e molécula presente no composto possui seu próprio lugar na rede e a menor parte de um cristal é a célula unitária, onde possui as informações acerca da sua geometria (DUARTE FILHO; LOPES, 2013).

Quando um feixe de raios-X é incidido em uma amostra, ocorre à interação entre ele e os átomos presentes no material, gerando um fenômeno conhecido como difração. A difração de raios-X é regida pela lei de Bragg, mostrada pela equação 1, que é uma expressão que relaciona o comprimento de ondas e o espaçamento interatômico com ângulo do feixe que foi difratado, onde são responsáveis pela determinação da fase cristalina (ALBERS et al., 2002; CALLISTER JUNIOR, 2002).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

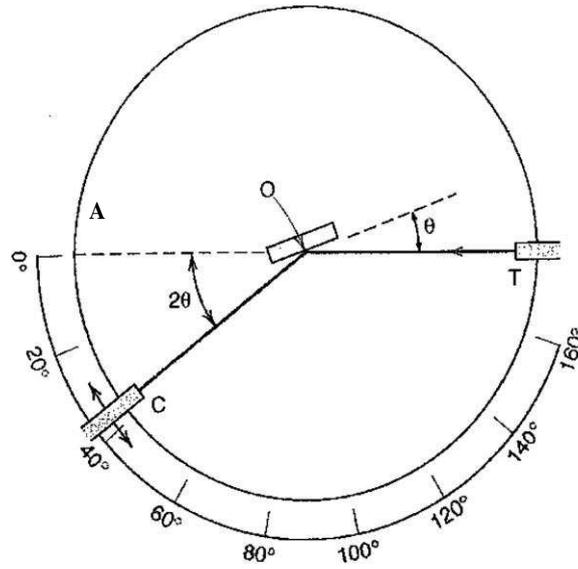
n: ordem da reflexão (numero inteiro)

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

O difratômetro é o aparelho empregado para fazer análise por difração de raios-X, onde detecta os ângulos que ocorre a difração de materiais. O seu esquema é ilustrado na Figura 1, e geralmente é obtido pela utilização monocromática (CEZAR, 2010).



**Figura 1:** Diagrama esquemático de um difratômetro. T= fonte de raios-X, A= amostra, C= detector e O= o eixo em torno do qual a amostra e o detector giram (CEZAR, 2010; CALLISTER JUNIOR, 2002).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Eletrodeposição

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade Federal de Campina Grande no Centro de Educação e Saúde. As análises de MEV e de composição química foram realizados no departamento de engenharia mecânica da UFCG.

Os reagentes utilizados no processo de eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe são apresentados na Tabela 1. Os reagentes são de alto grau analítico, o pH do banho eletrolítico foi ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50% v/v) ou com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (concentrado).

**Tabela 1:** Composição do eletrólito para a eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe.

Reagentes	Concentração (mol/L)
Sulfato de Cobalto	0,05
Sulfato de Ferro	0,01
Molibidato de Sódio	0,03
Citrato de Sódio	0,10

As ligas foram eletrodepositadas sobre um substrato de cobre com área superficial de 8  $\text{cm}^2$ . Antes da eletrodeposição o substrato foi submetido a dois processos de tratamento: o primeiro foi o tratamento mecânico onde o substrato passou por um polimento com lixas em granulometria decrescente 400, 600 e 1200 mesh, sendo lavado com água destilada de uma lixa para outra, o segundo foi o tratamento químico onde o substrato foi submerso em uma solução de  $\text{NaOH}$  (10% m/v) para a limpeza do substrato, removendo alguma alquila residual e lavado com água destilada e submerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1% v/v) para a ativação da superfície do substrato.

Após o tratamento da placa de cobre a mesma foi levada para o banho eletrolítico, para dar início ao processo de eletrodeposição. A eletrodeposição foi realizada sob controle galvanostático utilizando uma fonte de energia externa da marca MINIPA, modelo MPL-1303M, o substrato de cobre foi utilizado como cátodo e uma malha cilíndrica de platina como ânodo. A temperatura do banho foi mantida em torno  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . Todos os experimentos foram submetidos a uma carga de 300 Coulombs.

## 4.2 Planejamento Experimental

Com o intuito de avaliar as interações das variáveis do processo ao mesmo tempo (OLIVEIRA et al., 2015; ELIBOL, 2002; SANTANA; CAMPOS; PRASAD, 2007) como também a otimização do processo (VICENTINI et al., 2011; COSKUN et al., 2016), foi utilizado um planejamento experimental  $3^2$  com uma repetição no ponto central, totalizando 10 experimentos para a eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe. As variáveis densidade de corrente e pH do banho foram avaliadas nos níveis codificados -1, 0 e +1, baixo, central e alto, respectivamente (Tabela 2). Para análise dos resultados obtidos no planejamento foi utilizado o software STATISTICA®, versão 8.0.

**Tabela 2:** Níveis reais e codificados das variáveis avaliadas no planejamento fatorial  $3^2$  com uma repetição do ponto central para eletrodeposição da liga Mo-Co-Fe.

Variáveis independentes	Valores codificados		
	-1	0	+1
	Valore reais		
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	20	40	60
pH	4	6	8

Os valores de densidade de corrente e pH do banho eletrolítico apresentados na Tabela 2, foram baseados a partir de valores encontrados na literatura. A combinação da matriz do planejamento fatorial  $3^2$  com uma repetição do ponto central é ilustrada na Tabela 3.

**Tabela 3:** Combinação da matriz dos níveis reais e codificados do planejamento fatorial.

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	pH
01	+1(60)	-1(4)
02	+1(60)	0 (6)
03	+1(60)	+1(8)
04	0 (40)	-1(4)
05	0 (40)	0 (6)
06	0 (40)	+1(8)
07	-1(20)	-1(4)
08	-1(20)	0 (6)
09	-1(20)	+1(8)
10	0(40)	0(6)

### 4.3 Determinação da Composição Química

A determinação da composição química da liga Mo-Co-Fe foi realizada utilizando a técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da TESCAN, com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150.

### 4.4 Caracterização da Superfície

A morfologia dos eletrodepósitos foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN, modelo VEGA 3SBH. As análises foram feitas no de microscopia do departamento de engenharia mecânica da Universidade Federal de Campina Grande.

### 4.5 Caracterização da Estrutura Física

A estrutura física foi analisada pela técnica de difração de raios-X. Foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo 6100 da Shimadzu, contendo um tubo Cu K $\alpha$  e foi usado 30 kv e 30 mA. Faixa de varredura foi de 30 a 60° (2 $\theta$ ).

### 4.6 Eficiência de Corrente

A eficiência de corrente (EC) foi determinada através da composição química da liga e da carga utilizada no processo de eletrodeposição, por meio das leis de Faraday de acordo com a equação [2]:

$$EC = \frac{\text{massa do deposito} \times 100}{\text{massa teorica (a parte das leis de Faraday)}} = \frac{W}{EW \times I \times \frac{t}{F}} = \frac{W \times F}{I \times \sum \frac{ci \times ni}{Mi}} \times 100 \quad [2]$$

Onde W é a massa que foi depositada (g), t é o tempo da deposição (s), I é a densidade de corrente (A), EW é o peso equivalente da liga (g.equiv<sup>-1</sup>), ci é a fração do peso do elemento depositado, ni é o número de elétrons que cada átomo do metal, Mi é a massa atômica do elemento metálico (g.mol<sup>-1</sup>) e F é a constante de Faraday (96,485 C mol<sup>-1</sup>) (OLIVEIRA et al., 2015; QIAO et al., 2013; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; SANTANA et al., 2010; SANTANA et al., 2013).

#### 4.7 Teste de Corrosão

Para o teste de corrosão utilizou-se um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB. Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o substrato de cobre revestido com a liga Mo-Co-Fe, um contra eletrodo de platina em formato de espiral e como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), sistemas iguais a esse são encontrados na literatura (LI; MIAO, 2013). Os ensaios de corrosão foram realizados em solução corrosiva de NaCl 3,5% a temperatura ambiente de  $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ .

#### 4.8 Polarização Potenciodinâmica Linear

A técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) foi utilizada para avaliar o comportamento corrosivo dos revestimentos obtidos. Antes de cada análise foi medido o potencial de circuito aberto (PCA) utilizando um tempo de estabilização de 1200 s. Os testes de PPL foram realizados utilizando um intervalo de  $\pm 300$  (mV) a partir do PCA, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Para obtenção e tratamento dos dados utilizou-se Software NOVA1.9.

#### 4.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para análise de impedância foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), onde os revestimentos foram submetidos a uma varredura de frequência de 10000 Hz a 0,01 Hz, com uma amplitude de sinal de 0,01 V. Para obtenção e tratamento de dados utilizou-se Software NOVA 1.9.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Composição química e Eficiência de corrente

A Tabela 4 representa a matriz experimental completa com as respectivas variáveis de entrada: densidade de corrente ( $j = \text{mA/cm}^2$ ) e pH do banho, e os resultados obtidos: composição química dos metais (percentual em peso: wt%) Mo, Co e Fe e eficiência de corrente (%). Foi realizado seis matrizes, que por meio disto foi possível calcular o desvio padrão.

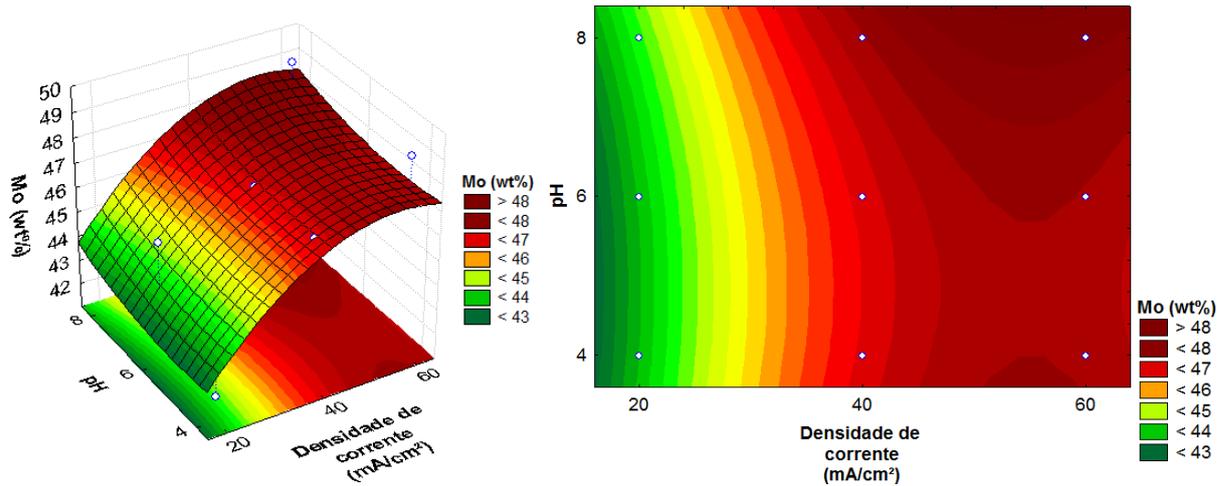
**Tabela 4:** Matriz do planejamento fatorial  $3^2$  com uma repetição do ponto central e as respostas para composição química e eficiência de corrente.

Exp.	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	pH do banho	Mo (wt%)	Co (wt%)	Fe (wt%)	EC (%)
01	+1(60)	-1(4)	49 ± 0,2	29 ± 0,3	22 ± 0,5	7,820
02	+1(60)	0 (6)	45 ± 0,4	29 ± 0,02	29 ± 0,03	7,800
03	+1(60)	+1(8)	49 ± 0,08	35 ± 0,01	15 ± 0,2	5,430
04	0 (40)	-1(4)	47 ± 0,4	45 ± 0,1	11 ± 0,02	17,30
05	0 (40)	0 (6)	47 ± 0,02	24 ± 0,03	28 ± 0,3	9,490
06	0 (40)	+1(8)	47 ± 0,2	32 ± 0,2	21 ± 0,3	7,250
07	-1(20)	-1(4)	42 ± 0,09	44 ± 0,06	12 ± 0,02	39,24
08	-1(20)	0 (6)	46 ± 0,2	27 ± 0,6	15 ± 0,9	13,39
09	-1(20)	+1(8)	44 ± 0,03	30 ± 0,1	25 ± 0,03	11,93
10	0 (40)	0 (6)	47 ± 0,5	24 ± 0,06	27 ± 0,07	9,440

Observa-se na Tabela 4 que o molibdênio depositou em maior quantidade em quase todos os experimentos exceto no Exp. 7, seguido pelo o cobalto e o que apresentou menor quantidade em alguns revestimentos foi o ferro.

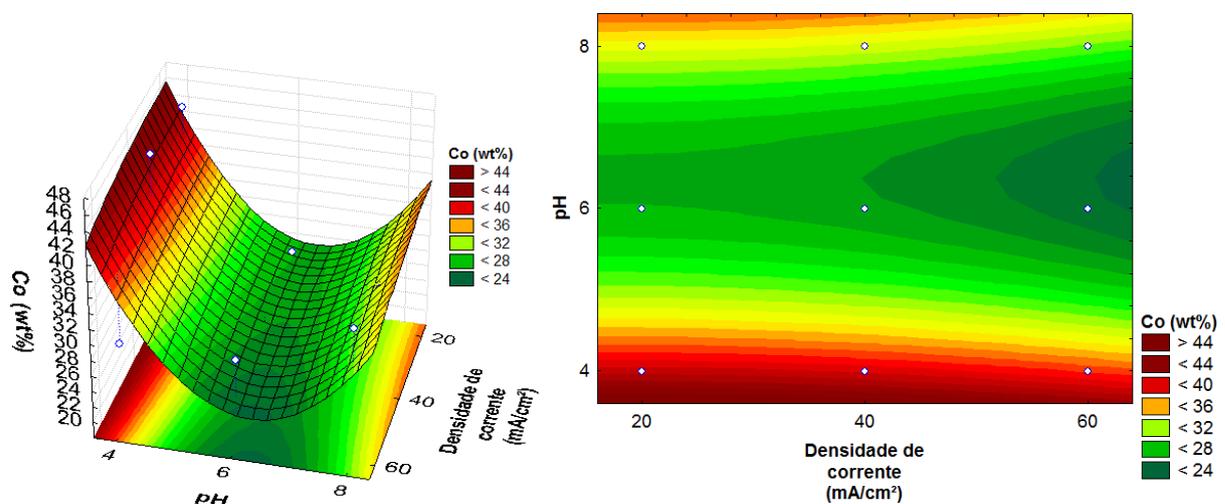
O revestimento obtido no Exp. 7 apresentou a maior eficiência de corrente (EC %) de 39,24% esta liga foi obtida nas condições de 20 mA/cm<sup>2</sup> e pH 4. Este comportamento pode ser associado ao maior percentual de cobalto na liga. As superfícies de respostas para o percentual em peso do Mo (wt%), Co (wt%) e Fe (wt%) através dos efeitos sofridos pelas variáveis de entrada (densidade de corrente e pH do banho), são ilustradas nas Figuras 2, 3 e 4, respectivamente.

Observa-se na Figura 2 que o molibdênio depositou preferencialmente nas condições: densidade de corrente entre 40 e 60 mA/cm<sup>2</sup> e em toda faixa de pH de 4 até 8, desta forma foram obtidos os maiores percentuais em peso de molibdênio. Com a densidade de corrente 20 mA/cm<sup>2</sup> e em toda faixa de pH se obteve o menor percentual em peso do molibdênio na composição da liga. Desta forma a variável que apresentou maior influencia sobre o percentual em peso do molibdênio na liga foi à densidade de corrente.



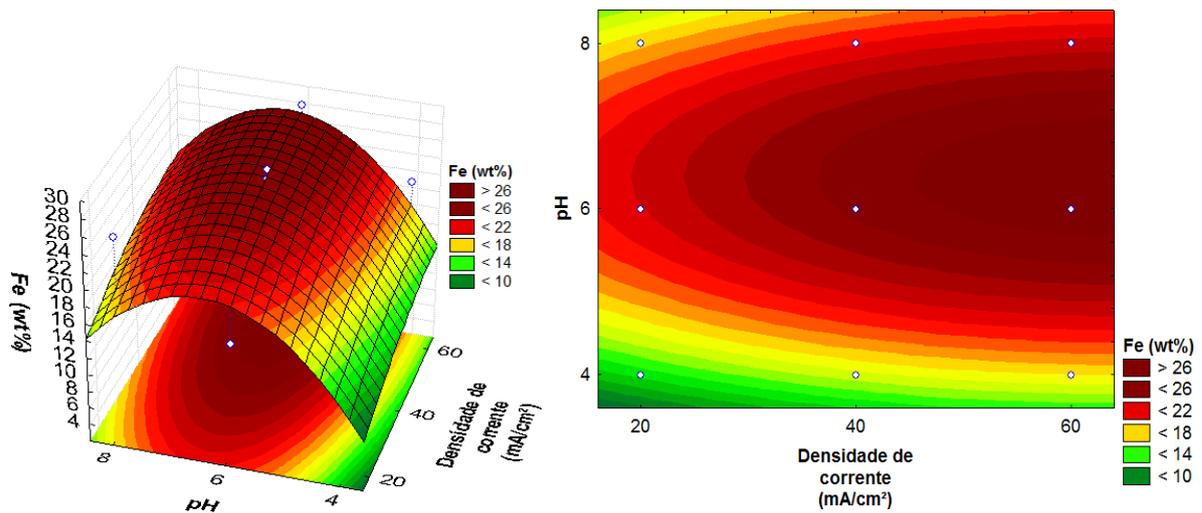
**Figura 2:** Superfície de resposta e superfície de contorno do percentual em peso do molibdênio (wt%): densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH.

Na Figura 3 em toda faixa da densidade de corrente de 20 até 60 mA/cm<sup>2</sup> e com pH 4 se obteve o maior percentual em peso de cobalto. Os menores percentuais em peso depositado foi com a densidade de corrente entre 20 e 60 mA/cm<sup>2</sup> com o pH 6. Desta maneira é notável que a variável de entrada pH do banho apresentou uma maior influência para a redução do cobalto em relação com a densidade de corrente.



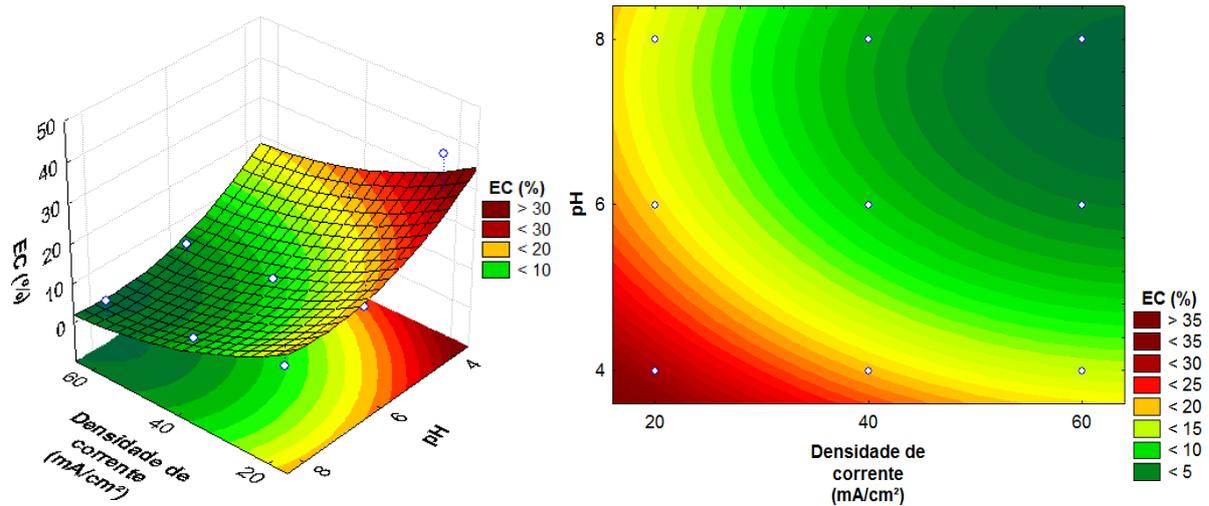
**Figura 3:** Superfície de resposta e superfície de contorno do percentual em peso do cobalto (wt%): densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH.

Na Figura 4 é apresentada a superfície de resposta e a superfície de contorno para o percentual em peso do ferro, onde ao analisar percebe-se que em toda a faixa de densidade de corrente entre 20 e 60 mA/cm<sup>2</sup> e com valores de pH superior 4 e inferior a 8 obteve o maior percentual em peso do ferro. Com valores de densidade de corrente entre 20 e 60 mA/cm<sup>2</sup> e com pH 4 se obteve o menor percentual em peso do ferro.



**Figura 4:** Superfície de resposta e superfície de contorno do percentual em peso de ferro (wt%): densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH.

A Figura 5 representa a superfície de resposta e a superfície de contorno para a eficiência de corrente. Os maiores valores de eficiência de corrente foram obtidos com as condições: densidade de corrente 20 mA/cm<sup>2</sup> e com o pH 4, onde podemos observar que essas condições são do Exp. 7 (Tabela 3) e foi nesse experimento que se obteve a maior eficiência. Já os menores valores para eficiência de corrente foram observados com as condições: densidade de corrente entre 40 e 60 mA/cm<sup>2</sup> e com o pH entre 6 e 8. Portanto, observa-se que os maiores valores da eficiência de corrente, foram obtidos com valores de densidade de corrente baixa, este resultado é importante no ponto de vista industrial, pois é possível obter a liga de Mo-Co-Fe com uma boa eficiência e com baixos valores de densidade de corrente, ou seja, baixo custo elétrico na eletrodeposição da liga. Pois no processo de eletrodeposição, a eficiência de corrente é de grande importância econômica, por ser uma forma de avaliar a utilização efetiva de energia elétrica (BRENNER, 1963).



**Figura 5:** Superfície de resposta e superfície de contorno da eficiência de corrente (EC %): densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs. pH.

### 5.2 Resultados de Corrosão

A Tabela 5 apresenta as repostas de densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e resistência de polarização ( $R_p$ ), obtidos através dos testes de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).

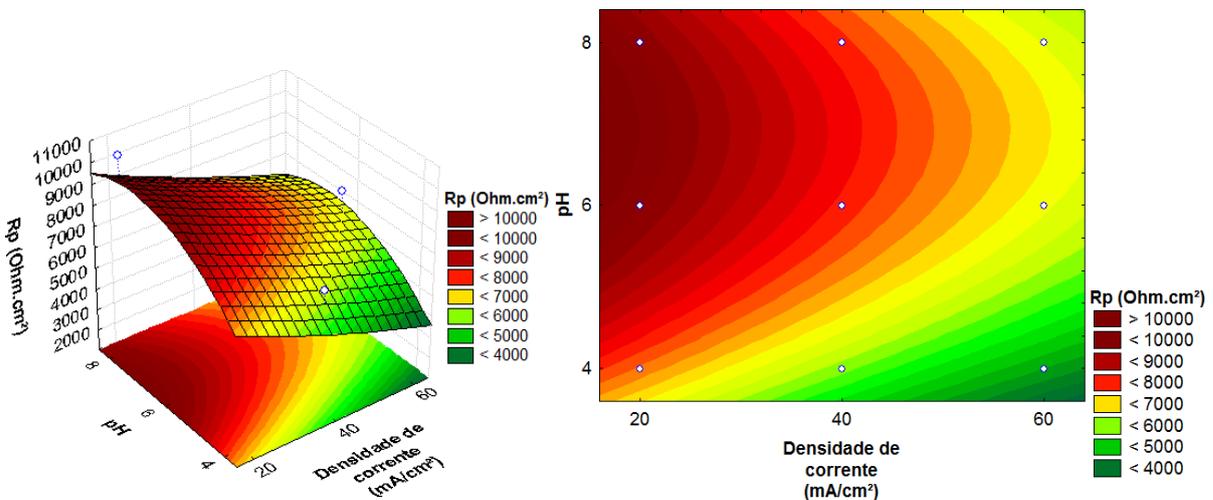
**Tabela 5:** Matriz do planejamento fatorial  $3^2$  com uma repetição do ponto central e as repostas para os ensaios de corrosão.

Exp.	j (mA/cm <sup>2</sup> )	pH do banho	$R_p$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
01	+1(60)	-1(4)	3976,55	$7,865 \times 10^{-6}$
02	+1(60)	0 (6)	7800,40	$5,700 \times 10^{-6}$
03	+1(60)	+1(8)	5765,00	$5,785 \times 10^{-6}$
04	0 (40)	-1(4)	6806,00	$5,862 \times 10^{-6}$
05	0 (40)	0 (6)	7547,90	$6,343 \times 10^{-6}$
06	0 (40)	+1(8)	7542,05	$7,533 \times 10^{-6}$
07	-1(20)	-1(4)	7031,50	$5,302 \times 10^{-6}$
08	-1(20)	0 (6)	8940,50	$4,471 \times 10^{-6}$
09	-1(20)	+1(8)	10427,0	$4,462 \times 10^{-6}$
10	0 (40)	0 (6)	7639,00	$6,237 \times 10^{-6}$

Através da Tabela 5, podemos observar que o revestimento que apresentou melhor resistência no meio corrosivo em que foi exposto, foi o Exp. 9, pois o mesmo apresentou uma maior resistência de polarização ( $10427,0 \text{ Ohm.cm}^2$ ) e menor densidade de corrente de corrosão ( $4,462 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ) e o revestimento que apresentou piores resultados foi o Exp. 1, devido ter menor resistência de polarização ( $3976,55 \text{ Ohm.cm}^2$ ) e maior densidade de corrente de corrosão ( $7,865 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ). Pois quanto maior a resistência de polarização, maior será a resistência do revestimento no meio corrosivo e quanto menor a corrente de corrosão, menor será oxidação do revestimento e dessa forma irá perder menos matéria.

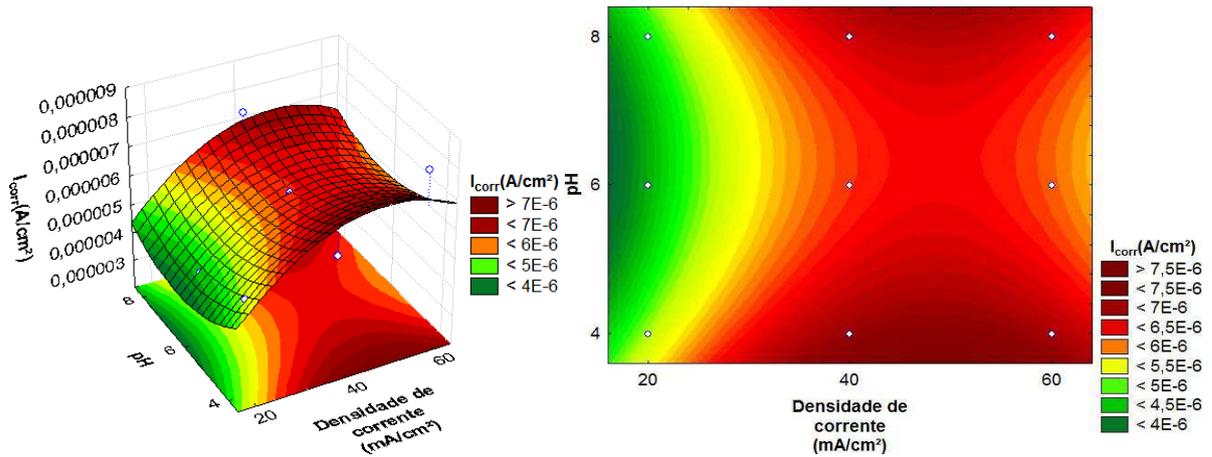
Os resultados de corrosão da Tabela 5 são representados melhor nas Figuras 6 e 7, que representam a superfície de resposta e a superfície de contorno da resistência de polarização e densidade de corrente de corrosão.

A Figura 6 representa a superfície de resposta e a superfície de contorno da resistência de polarização. Observa-se que as maiores resistências de polarização obtidas foram em toda faixa de pH e com a densidade de corrente entre 20 e 40 ( $\text{mA/cm}^2$ ). Já os menores valores foram em torno do pH 4 e com a densidade de corrente entre 40 e 60 ( $\text{mA/cm}^2$ ).



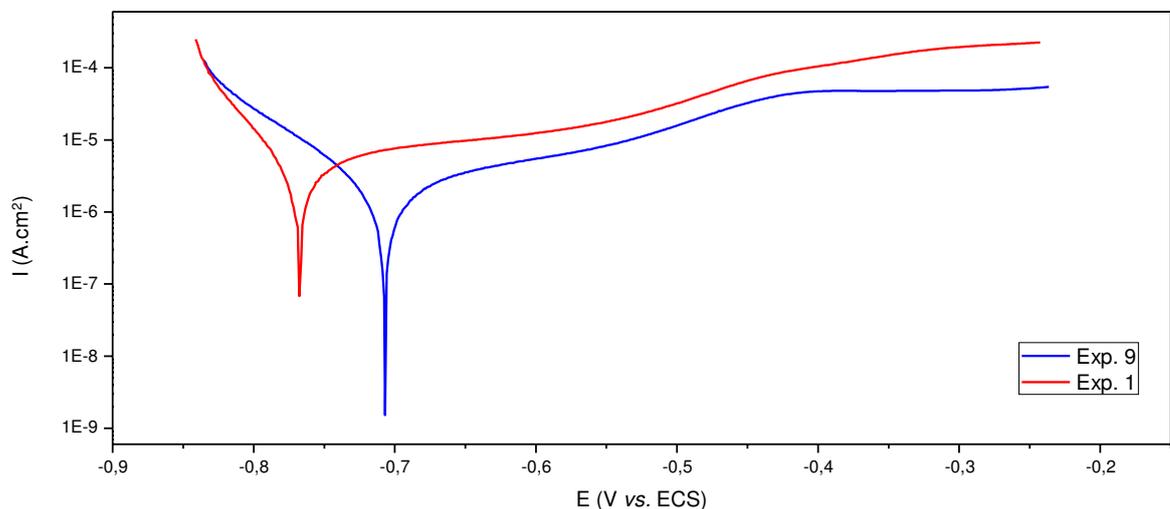
**Figura 6:** Superfície de resposta e superfície de contorno da resistência de polarização: densidade de corrente ( $\text{mA/cm}^2$ ) vs. pH.

Na Figura 7 é representada a superfície de resposta e a superfície de contorno da densidade de corrente de corrosão. Quando menor o valor da densidade de corrente de corrosão menos matéria o revestimento perderá. Desta forma os melhores valores foram obtidos em toda faixa de pH e com a densidade de corrente 20 ( $\text{mA/cm}^2$ ). Já os piores valores foram em toda faixa de pH e com a densidade de corrente entre 40 e 60 ( $\text{mA/cm}^2$ ) aproximadamente.



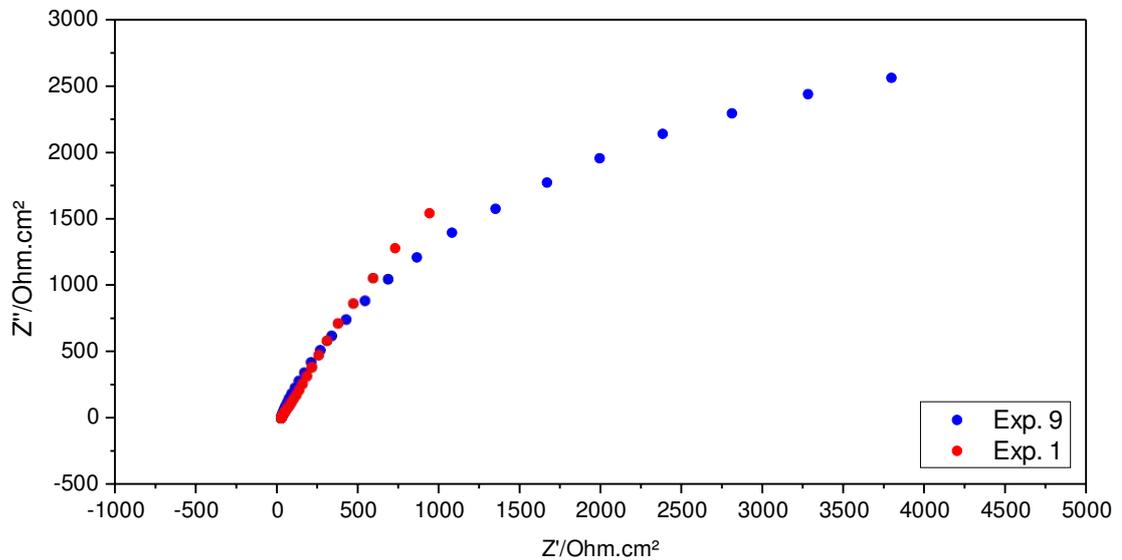
**Figura 7:** Superfície de resposta e superfície de contorno da densidade de corrente de corrosão: densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) vs. pH.

A Figura 8 ilustra as curvas de polarização da liga Mo-Co-Fe. Pode-se observar que o Exp. 9 irá começar a corroer por último devido ter um valor de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) mais positivo e com isso mais nobre e apresentar uma menor densidade de corrente de corrosão em relação ao Exp. 1 que tem um  $E_{\text{corr}}$  menos positivo. Esses resultados podem ser associados aos valores expressos na Tabela 5, onde o Exp. 9 tem maior resistência à corrosão, apresentando melhores propriedades anticorrosivas quando comparado ao Exp. 1.



**Figura 8:** Gráfico: curvas de polarização da liga Mo-Co-Fe para melhor e pior resultado de corrosão.

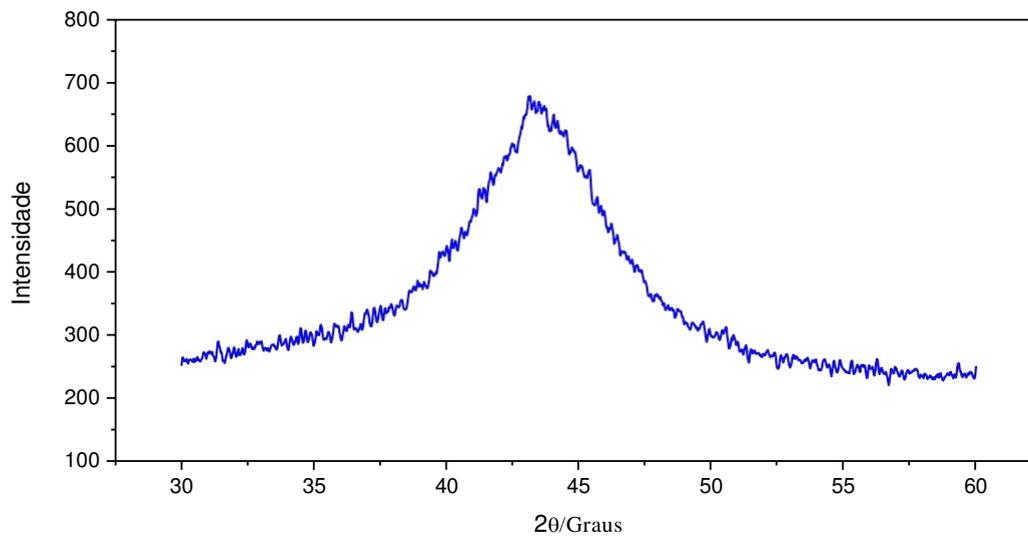
A Figura 9 apresenta os diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da liga Mo-Co-Fe. Através da análise do diagrama de impedância, pode-se observar que o Exp. 9 apresenta um maior diâmetro do diagrama de Nyquist de impedância em relação ao Exp. 1, estes resultados confirmam as observações feitas nas curvas de PPL.



**Figura 9:** Diagrama de Nyquist da liga Mo-Co-Fe para melhor e pior resultado de corrosão.

### 5.3 Resultado da Estrutura Física

Na Figura 10 tem-se o difratograma de raios-X da liga Mo-Co-Fe obtido nos revestimentos, onde todos apresentaram o mesmo comportamento, no ângulo de  $2\theta$  igual a  $44^\circ$  os revestimentos apresentaram uma banda larga típico de revestimentos amorfos (ZHOU et al., 2008; SANTANA; CAMPOS; PRASAD, 2007; BARBANO et al., 2017; KUZNETSOV et al., 2013; BEI-PIN et al., 2006; SANTANA et al., 2003; SANTANA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2015).



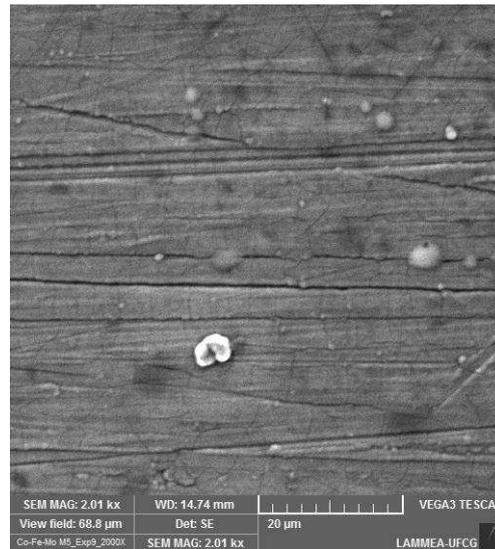
**Figura 10:** Difratograma de raio-X da liga Mo-Co-Fe.

Observa-se na literatura que ligas de cobalto com molibdênio forma revestimento amorfo (ZHOU et al., 2008), este comportamento pôde ser observar no difratograma de raios-X da liga Mo-Co-Fe apresentado na Figura 10.

#### 5.4 Resultado da Morfologia

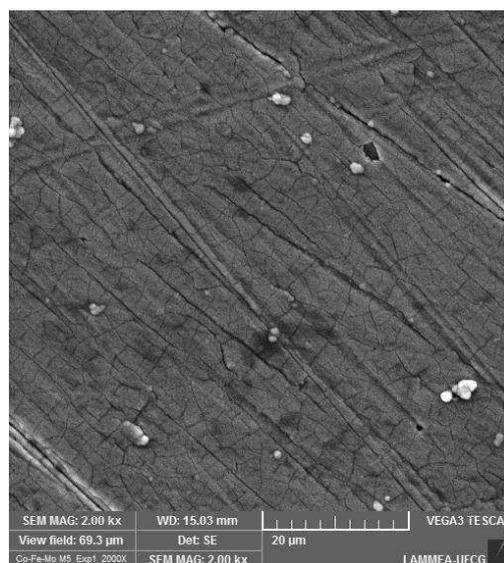
Nas Figuras 11 e 12 são apresentados os MEVs dos revestimentos selecionados nos testes de corrosão.

Na imagem da superfície do Exp. 9 (Figura 11), observa-se uma superfície com formação de micro nódulos com presença de micro rachaduras ou trincas, a sua superfície é menos trincada quando comparado ao Exp. 1, tal aspecto pode ser associado ao seu comportamento perante a corrosão, pois o mesmo apresentou melhores propriedades anticorrosiva com a maior resistência de polarização e menor densidade de corrente de corrosão.



**Figura 11:** Micrografia da superfície da liga Mo-Co-Fe do Exp. 9 com ampliação de 2000x (densidade de corrente 20 mA/cm<sup>2</sup> e pH 8).

Uma análise da superfície do Exp. 1 (Figura 12), fica perceptível a formação de micro rachaduras ou trincas em maior quantidade em relação ao Exp. 9 (Figura 11), onde pode estar associado aos piores valores nos testes de corrosão desse revestimento, pois o mesmo apresentou menor valor de resistência à polarização ( $R_p$ ) e maior valor de densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), pois através das micro rachaduras o meio corrosivo pode entrar em contato com o substrato, ocasionando assim a oxidação. Podendo tornar assim inadequado à aplicação desse revestimento em algumas situações anticorrosiva (SRIVASTAVA et al., 2013).



**Figura 12:** Micrografia da superfície da liga Mo-Co-Fe do Exp. 1 com ampliação de 2000x (densidade de corrente 60 mA/cm<sup>2</sup> e pH 4).

## 6. CONCLUSÃO

A liga Mo-Co-Fe, foi obtida com sucesso por meio da técnica de eletrodeposição, seguindo os parâmetros operacionais estabelecidos neste estudo.

O pH e a densidade de corrente influenciaram diretamente na redução do Mo, Co e Fe. Os maiores valores do percentual em peso do Mo (wt%) foi obtido em altas densidades de corrente e em toda faixa do pH. O maior percentual em peso do Co (wt%) foi obtido em toda faixa de densidade de corrente com um pH baixo e o maior percentual em massa do Fe (wt%) foi obtido em toda a faixa de densidade de corrente com o pH superior 4 e inferior a 8.

Os valores ótimos dos parâmetros operacionais para boas propriedades anticorrosivas como maior resistência a polarização ( $R_p$ ) e menor densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) foi do Exp. 9 com as condições: densidade de corrente 20 mA/cm<sup>2</sup> com o pH 8 e em temperatura ambiente. O difratograma de raios-X da liga apresentou um caráter amorfo. Observou-se que a morfologia da liga apresentou a formação de micro rachaduras com a presença de nódulos.

## REFERÊNCIAS

- CEZAR, A. B. **Crescimento de Filmes Finos de Óxidos de Vanádio Depositados Eletroquimicamente**. 2010. 131 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.
- SOUZA, D. A. R. **Eletrodeposição e Caracterização de Camadas Magnéticas de Magnetita**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2010.
- AABOUBI, O.; MSELLAK, K. Magnetic field effects on the electrodeposition of CoNiMo alloys. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 375–383, 2017.
- AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. 2006.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 305, n. 48, p. 34–37, 2002.
- ANDRESEN, P. L.; BAROUX, B.; BIRBILIS, N.; BRAITHWAITE, J. W. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. 3. ed. New York and London, 2012.
- BAGOTSKY, V. S. **FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMISTRY**. 2. ed. New Jersey, 2006.
- BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A. Electrodeposition and characterization of binary Fe-Mo alloys from trisodium nitrilotriacetate bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 775, p. 146–156, 2016.
- BARBANO, E. P.; SILVA, F. S. DA; CARLOS, I. A.; VALLÉS, E. New electrolytic bath for electrodeposition of protective binary FeMo and ternary FeMoP films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 319–328, 2017.
- BEI-PIN, L.; ZHU-QING, G.; BI-YE, R.; YU-FANG, Y.; MENG-JUN, C. Surface structure and catalytic activity of electrodeposited Ni-Fe-Co-Mo alloy electrode by partially leaching Mo and Fe. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. 623–628, 2006.
- BONANOS, N.; STEELE, B. C. H.; BUTLER, E. P. Applications of Impedance

Spectroscopy. . In: BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.(Ed.). **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2. ed. New Jersey, 2005. 1–538 p.

BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys**. New York and London, 1963.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro, 2003.

CARDARELLI, F. **Materials Handbook**. 2. ed. New York and London, 2000.

CASTRO, E. P.; SILLOS, R. M. **Manual Técnico Tratamentos de Superfícies**. 4. ed. São Bernardo do Campo, 2012.

COSKUN, M. I.; KARAHAN, I. H.; YUCEL, Y.; GOLDEN, T. D. Modeling the Effect of Temperature and Potential on the In Vitro Corrosion Performance of Biomedical Hydroxyapatite Coatings. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 47, n. 10, p. 5169–5180, 2016.

COSTOVICI, S.; MANEA, A. C.; VISAN, T.; ANICAI, L. Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 207, p. 97–111, 2016.

DAVIS, J. R. **CORROSION UNDERSTANDING THE BASICS**. United States of America, 2000.

DINI, J. W. **Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates**. New Jersey, 1993.

ELIBOL, M. Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 5, p. 667–673, 2002.

DUARTE FILHO, H. D.; LOPES, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica UNIFAP**, v. 3, n. 1, p. 31–45, 2013.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. New York, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro, 1996.

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.

GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. New York and London, 2010.

HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2031–2041, 2010.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre, 2009.

JONES, R. H. **Environmental Effects on Engineered Materials**. New York, 2001.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro, 2002.

KUBLANOVSKY, V. S.; YAPONTSEVA, Y. S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. **Electrocatalysis**, v. 5, p. 372–378, 2014.

KUZNETSOV, V. V.; GOLYANIN, K. E.; PSHENICHKINA, T. V.; LYAKHOV, B. F.; LYASHENKO, S. E. Chemical composition of Fe-Mo alloys obtained by electrodeposition. **Mendeleev Communications**, v. 23, n. 6, p. 331–333, 2013.

LI, G.; MIAO, P. **Electrochemical Analysis of Proteins and Cells**. New York, 2013.

LIU, F.; DENG, Y.; HAN, X.; HU, W.; ZHONG, C. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 163–170, 2016.

M. ZIELINSKI, E. M. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co-Mo-W alloys. **Journal Appl Electrochem**, v. 38, p. 1771–1778, 2008.

MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. **Statistical Design and Analysis of Experiments**. 2. ed. New Jersey, 2003.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. Springer S ed. Alexandria, 2010.

MILCHEV, A. **ELECTROCRYSTALLIZATION Fundamentals of Nucleation And Growth**. New York, 2002.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **RESPONSE SURFACE METHODOLOGY: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 3. ed. New Jersey, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **COMO FAZER EXPERIMENTOS: PESQUISA E DESENVOLVIMENTO NA CIÊNCIA E NA INDÚSTRIA**. 2. ed. Campinas, 2001.

NOCEA, R. DELLA; BENEDETTI, A. V.; MAGNANIA, M.; PASSAMANI, E. C.; KUMARC, H.; CORNEJO, D. R.; OSPINA, C. A. Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co-Fe-W alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 611, p. 243–248, Oct. 2014.

OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. **ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY: Fundamentals and Applications**. 2012.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 697–703, 2015.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION**. 2. ed. New Jersey, 2006.

QIANG, C.; XU, J.; XIAO, S.; JIAO, Y.; ZHANG, Z.; LIU, Y.; TIAN, L.; ZHOU, Z. The influence of pH and bath composition on the properties of Fe-Co alloy film electrodeposition. **Applied Surface Science**, 2010. Elsevier B.V.

QIAO, X.; LI, H.; ZHAO, W.; LIA, D. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 771–777, 2013.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **CORROSION AND CORROSION CONTROL**. 4. ed. Canada, 2008.

RYLAND, A. L. X-ray diffraction. **Journal of Chemical Education**, v. 35, n. 2, p. 80–83, 1958.

SANCHES, L. S.; MARINO, C. B.; MASCARO, L. H. Investigation of the codeposition of Fe and Mo from sulphate-citrate acid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, p. 342–345, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; MEDEIROS, E. A.; OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA, L. M. F.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 22, p. 9137–9144, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CASCIANO, P. N. S.; OLIVEIRA, A. L. M.; NASCIMENTO, I. O.; SILVA, T. F. T.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, E. S. Otimização dos constituintes do banho eletrolítico da liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição. **Revista Eletronica de Materiais e Processos**, v. 5.2, p. 1–11, 2010.

SANTANA, R. A. C.; COSTA, E. A. DA; DANTAS, A. M.; SANTOS, J. E. L.; SILVA, L. G.; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.3, p. 148–154, 2013.

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. 69–76, 2003.

SCHWEITZER, P. A. **FUNDAMENTALS of METALLIC CORROSION: Atmospheric and Media Corrosion of Metals**. 2. ed. New York, 2007.

SENNA, L. F.; LUNA, A. S. **ELECTROPLATING: Experimental Design and Response Surface Analysis as Available Tools for Statistical Modeling and Optimization of Electrodeposition Processes**. Croatia, 2012.

SRIVASTAVA, M.; ANANDAN, C.; GRIPS, V. K. W. Ni-Mo-Co ternary alloy as a replacement for hard chrome. **Applied Surface Science**, v. 285P, p. 167–174, 2013.

TANASE, S. I.; TANASE, D. P.; DOBROMIR, M.; GEORGESCU, V. Morphology, magnetic, magnetoresistance and optical properties of Co-Ni-Mo alloys thin film. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10903–10909, 2011.

TORABINEJAD, V.; ALIOFKHAZRAEI, M.; ASSAREH, S.; ALLAHYARZADEH, M. H.; ROUHAGHDAM, A. S. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 841–859, 2017.

- TORABINEJAD, V.; ALIOFKHAZRAEI, M.; ROUHAGHDAM, A. S.; ALLAHYARZADEH, M. H. Tribological properties of Ni-Fe-Co multilayer coatings fabricated by pulse electrodeposition. **Tribology International**, v. 106, p. 34–40, 2017.
- VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. PLANEJAMENTO FATORIAL E SUPERFÍCIE DE RESPOSTA: OTIMIZAÇÃO DE UM MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO DE Ag(I) EMPREGANDO UM ELETRODO DE PASTA DE NANOTUBOS DE CARBONO. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825–830, 2011.
- WINIARSKI, J.; LEŚNIEWICZ, A.; P.POHL; SZCZYGIEŁ, B. The effect of pH of plating bath on electrodeposition and properties of protective ternary Zn-Fe-Mo alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 299, p. 81–89, 2016.
- WINIARSKI, J.; TYLUS, W.; KRAWCZYK, M. S.; SZCZYGIEŁ, B. The influence of molybdenum on the electrodeposition and properties of ternary Zn-Fe-Mo alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 708–726, 2016.
- ZANGARI, G. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. **Coatigns**, v. 5, p. 195–218, 2015.
- ZHOU, Q. F.; LU, L. Y.; YU, L. N.; XU, X. G.; JIANG, Y. Multifunctional Co-Mo films fabricated by electrochemical deposition. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 258–263, 2013.
- ZHOU, Q.; GE, H.; WEI, G.; WU, Q. Influence of bath composition on the electrodeposition of cobalt-molybdenum amorphous alloy thin films. **Journal of University of Science and Technology Beijing (Mineral Metallurgy Materials)**, v. 15, n. 5, p. 611–617, 2008.