

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO

JOSÉ LEONARDO COSTA RAULINO

ESTUDO DA LIGA Ni-Co-Fe NA PRESENÇA DO COMPLEXANTE CITRATO DE
SÓDIO

CUITÉ – PB

2014

JOSÉ LEONARDO COSTA RAULINO

ESTUDO DA LIGA Ni-Co-Fe NA PRESENÇA DO COMPLEXANTE CITRATO DE
SÓDIO

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em
Química da Universidade federal de Campina
Grande, como forma de obtenção do Grau de
licenciado em Química.

Orientador: prof. Dr: Renato Alexandre Costa de Santana

CUITÉ – PB

2014



R245e Raulino, José Leonardo Costa.
Estudo da liga Ni-Co-Fe na presença do complexante citrato de sódio. / José Leonardo Costa Raulino. - Cuité: [s. n.], 2014.
46fl. : Il. tab. fig. graf.

Orientador Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana.
Monografia do Curso de Licenciatura em Química.
Não disponível em CD.

1. Eletrodeposição. 2. Corrosão. 3. Liga Ni-Co-Fe. 4. Codeposição. 5. Eletroquímica. 6. Banho eletroquímico. I. Santana, Renato Alexandre Costa de. II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de Educação e Saúde. IV. Título

CDU 544.654.2

JOSÉ LEONARDO COSTA RAULINO

ESTUDO DA LIGA Ni-Co-Fe NA PRESENÇA DO COMPLEXANTE CITRATO DE
SÓDIO

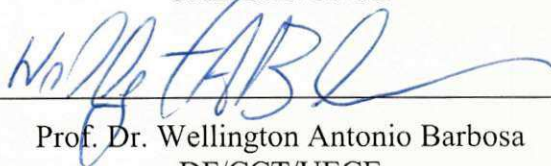
Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de
Campina Grande, para obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Aprovado em 23 / 07 / 2014

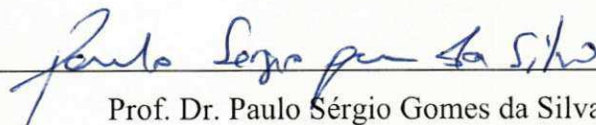
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
UAE/CES/UFCG



Prof. Dr. Wellington Antonio Barbosa
DF/CCT/UECE



Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva
UAE/CES/UFCG

A minha família e a todos que torceram por mim.
Dedico

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, pelo que tem proporcionado em minha vida, por ter dado-me paciência e sabedoria quando mais precisei e pelas pessoas maravilhosas que tenho a meu lado.
- ✓ Aos meus pais José Raulino Sobrinho e Odaci dos Santos Costa Raulino pelo aprendizado concedido com muito esforço e por sempre me apoiarem nas minhas decisões.
- ✓ Agradecer aos meus irmãos Leandro Costa Raulino, em especial Luana Fernanda Costa Raulino e ao meu cunhado Jabes Costa Silva por todo auxílio e incentivo.
- ✓ A minha esposa e colega de curso Anamélia de Medeiros Dantas por todo companheirismo, esforço e compreensão.
- ✓ A Lourani Celeste e Auri Araújo pela paciência, auxílio e incentivo no percurso dessa trajetória.
- ✓ Aos meus grandes amigos José Anderson, José Eudes e Gracimário Bezerra pela amizade, auxílio nos momentos de dificuldade e por não permitirem que desistisse ao longo dessa caminhada.
- ✓ Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) por possibilitar à elaboração deste trabalho.
- ✓ Ao Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, pela orientação, atenção, paciência e colaboração para a conclusão deste trabalho.
- ✓ E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu conseguisse concluir este trabalho.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.
(John F. Kennedy)

RESUMO

A liga ternária de Ni-Co-Fe foi eletrodepositada e otimizada em parâmetros operacionais de composição do banho em relação a sua resistência a corrosão. O desenvolvimento de banhos estáveis com níveis de pH relativamente elevados e a utilização de agentes complexantes para estabilizar é crucial para obtenção de filmes de boa qualidade e para aumentar o tempo de vida do banho eletrolítico. O efeito da densidade de corrente e agitação mecânica para se obter Ni-Co-Fe, na presença de um agente complexante citrato de sódio em diferentes pH tem sido estudada no presente trabalho. A metodologia de superfície de resposta foi usada como ferramenta de otimização. Os banhos utilizados para a obtenção destas ligas sem agentes complexantes eram instáveis. Películas ou revestimentos de boa qualidade das ligas de Ni-Co-Fe foram obtidas utilizando um banho eletroquímico com o agente complexante. Os revestimentos obtidos tiveram adesão e bom brilho. As ótimas condições de operação para a obtenção deste filme foram densidade de corrente de 30 mA/cm² e pH 8,5. Foi observada a presença de micro nódulos na superfície das ligas estudadas, a composição química do melhor revestimento foi Ni_{73,9}Co_{10,2}Fe_{15,9}, e apresentou ainda um comportamento cristalino e uma eficiência catódica de 85% .

Palavras-chave: Ligas Ni-Co-Fe, Eletrodeposição, Corrosão, Metodologia de superfície de resposta.

BIBLIOTECA

ABSTRACT

A ternary alloy Ni-Co-Fe was electrodeposited and operational and bath composition parameters in relation to its corrosion resistance were optimized. The development of stable baths with relatively high pH levels and the use of complexing agent to stabilize it is crucial for getting good quality films and for increasing the lifetime of the electrolytic bath. The effect of current density and mechanical agitation to obtain Ni-Co-Fe in the presence of a complexing agent and at a controlled high pH has been studied in this work. The response surface methodology was used as optimization tool. The baths used to obtain these alloys without complexing agents were unstable. Good quality films of Ni-Co-Fe alloys were obtained by using an electrochemical bath with the complexing agent. The coatings obtained had good adhesion and gloss. The excellent operating conditions for obtaining this film were current density of 30 mA / cm² and pH 8.5. It was observed the presence of micro-nodules on the surface of the alloys studied, the chemical composition of the coating was better Ni_{73,9}Co_{10,2}Fe_{15,9} and also showed a crystalline behavior and a cathodic efficiency of 85%.

Keywords: Ni-Co-Fe alloys, Electrodeposition, Corrosion and Response Surface Methodology

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1: Substrato ou eletrodo de trabalho (placa de cobre) utilizado no processo de eletrodeposição	27
Figura 2: Esquema da eletrodeposição.....	27
Figura 3: Equipamentos e materiais utilizados no ensaio de corrosão. A) gaiola de Faraday e os respectivos eletrodos utilizados no ensaio de corrosão, B) POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO conectado ao software ANOVA.....	28
Figura 4: Superfície de resposta do potencial de corrosão sob a influência da densidade e pH.	
Figura 5: Superfície de resposta da resistência de polarização sob a influência da densidade e pH.	35
Figura 6: Superfície de resposta da corrente de corrosão sob a influência da densidade e pH.	36
Figura 7: Pareto: efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob o potencial de corrosão.	37
Figura 8: Pareto: efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob a resistência de polarização.	37
Figura 9: Pareto: efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob corrente de corrosão.....	38
Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diferente pH. a) pH 5,5 com ampliação de 6000x, b) pH 8,5 com ampliação de 6000x, c) pH 4,88 com ampliação de 6000x e d) pH 7,0 com ampliação de 6000x.	39
Figura 11: Espectro do EDX para ligada Ni-Co-Fe.	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do banho para eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe.	26
Tabela 2: planejamento fatorial 2^2 com configuração estrela (estrapolação) apresentando suas respectivas variáveis e níveis.....	29
Tabela 3: Variáveis e níveis reais e codificados para o planejamento fatorial 2^2	31
Tabela 4: Resultados referente à potencial de corrosão, resistência a polarização, corrente de corrosão para o planejamento fatorial 2^2 (matriz 01).....	32
Tabela 5: Resultados referentes a potencial de corrosão, resistência a polarização, corrente de corrosão para o planejamento fatorial 2^2 (matriz 02).....	32
Tabela 6: Resultado da ANOVA para potencial de corrosão (E_{corr}).	34
Tabela 7: Resultado da ANOVA para resistência de polarização (R_p).	34
Tabela 8: Resultado da ANOVA para corrente de corrosão (I_{cor}).	34

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

Ag/AgCl - Prata/ Cloreto de Prata

cm² - Centímetro Quadrado

Co - Cobalto

DRX - Difractometria de Dispersão de Raios-X

EC - Eficiência de Corrente

E_{corr} - Potencial de Corrosão

EDX - Espectrofotômetro

Fe - Ferro

I_{corr} - Corrente de Corrosão

KeV - Kiloeletro Volt

mA - Miliâmpere

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MSR - Metodologia de Superfície de Resposta

Ni - Níquel

pH - Potencial Hidrogeniônico

PL - Polarização Linear

PPL - Polarização Potenciodinâmica Linear

Pt - Platina

R_p - Resistência de Polarização

v - Volt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 OBJETIVOS.....	16
1.1.1 Objetivo Geral.....	16
1.1.2 Objetivo específico.....	16
CAPÍTULO 2.....	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1 Corrosão.....	17
2.2 Eletrodeposição.....	17
2.2.1 Tipos de Eletrodeposição (codeposição).....	19
2.2.1.1 Codeposição Regular	20
2.2.1.2 Codeposição Irregular	20
2.2.1.3 Codeposição Equilibrada	20
2.2.1.4 Codeposição Anômala	21
2.2.1.5 Codeposição Induzida	21
2.2.2 Técnicas Eletroquímica.....	21
2.3 MEV.....	22
2.4 EDX.....	22
2.5 Polarização.....	23
2.6 Planejamento Experimental.....	23
2.9 Eficiência.....	24
CAPÍTULO 3.....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Fase Experimental.....	26
3.1.1 Preparação do Banho Eletroquímico.....	26
3.1.2 Preparação do substrato.....	26
3.1.3 Ensaio de eletrodeposição.....	27
3.1.4 Ensaio de corrosão.....	28
3.2 Caracterização da Amostra.....	28
3.2.1 Ensaio EDX.....	28
3.2.2 Ensaio MEV.....	29
3.2.3 Ensaio DRX.....	29
3.3 Planejamento Fatorial.....	29
3.4 Eficiência de corrente.....	30

CAPÍTULO 4.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
CAPÍTULO 5.....	42
5. CONCLUSÃO.....	42
REFERÊNCIA.....	43

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, devido ao ritmo acelerado do avanço e desenvolvimento tecnológico, faz-se necessário uma grande busca pelo aprimoramento e estudos dos materiais de importância no setor industrial. Nesse setor destacam-se os materiais de proteção a corrosão. Até pouco tempo, o termo corrosão era utilizado para descrever um determinado tipo de deterioração dos metais, não se aplicando a materiais não metálicos (UHLIG, 1962). No entanto, hoje, esse termo pode ser definido como a reação do metal com os elementos do seu meio, no qual o metal é transformado a um estado de óxido (PONTE, 2003). Um dos principais métodos de proteção à corrosão de metais é a utilização de revestimentos protetores. Estes se constituem em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, intensificando a resistência à corrosão do material metálico (GENTIL, 1996).

A eletrodeposição de ligas metálicas, a partir de metais do grupo do Fe (Ni, Co e Fe), para a produção de revestimentos e de novos materiais é justificada pela grande variedade de aplicações dessas ligas no campo tecnológico, devido as suas propriedades magnéticas, estabilidade, ductilidade e resistência à corrosão. A eletrodeposição simultânea de metais do grupo do ferro, entre eles a liga Ni-Fe é caracterizada por um fenômeno conhecido por codeposição anômala, onde o metal menos nobre se deposita preferencialmente ao metal mais nobre, na maioria das condições de deposição (BRENNER, 1963).

Os revestimentos de superfície são frequentemente utilizados como camadas de proteção para diminuir o desgaste e rasgo, de modo a aumentar o tempo de vida dos dispositivos (SU, *et. al.*, 2012). Esses revestimentos, além de constituírem uma importante forma de preservação à corrosão metálica, principalmente a atmosférica pode melhorar as propriedades físico-química do material (SANTANA, *et. al.*, 2007). A eletrodeposição constitui-se em um dos métodos mais utilizados para a obtenção de revestimentos metálicos. Entretanto, essa técnica é bastante útil para a preparação do revestimento superficial de

proteção no substrato metálico que contém as ligas ou películas heterogêneas de diferentes metais (GENTIL, 1996).

A eletrodeposição é um método que consiste em depositar uma camada protetora fina de liga metálica sobre a superfície de um substrato (SANTANA, *et. al.*, 2003). Dentre os revestimentos mais comuns estão os de cobre, níquel e cromo (HAMID, 2003). Entretanto, eletrodepósitos de níquel (Ni) e cobalto (Co) foram considerados como possíveis substitutos para eletrodepósitos de cromo duro convencionais (SU, *et. al.*, 2012). Um dos materiais de maior aplicação no setor metal-mecânico é a camada de cromo. Entretanto, estes revestimentos apresentam sérias limitações de uso quando expostos a elevadas temperaturas, pois nestas situações podem desenvolver sérios defeitos estruturais, como elevada porosidade e micro-fissuras, comprometendo seriamente suas propriedades mecânicas (HADAVI, *et. al.*, 2004). Adicionalmente, deve-se levar em consideração o aspecto ambiental, uma vez que estes tipos de revestimentos são obtidos a partir de banhos contendo íons Cr^{6+} , conhecidos pelos seus alto níveis de toxidades em ambientes aquáticos, além de serem agentes mutagênicos e carcinogênicos (FERREIRA, 2002). Assim, buscam-se hoje alternativas ao uso dessas camadas de cromo obtidas por eletrodeposição.

Esse método possibilita o controle de propriedades superiores quando comparadas àquelas dos elementos constituintes, tais como: composição química, composição de fases, microestrutura, espessura de camada, além de permitir revestir substratos nas mais diferentes formas geométricas (GENTIL, 1996). Essas propriedades são dependentes de uma série de condições no processo de eletrodeposição, como: pH, concentração dos sais, densidade de corrente, temperatura do banho, agitação, tipo de corrente, presença de aditivo e natureza do substrato (LI, *et. al.*, 2010).

As ligas do grupo do ferro têm gerado considerável interesse devido as suas propriedades magnéticas. A eletrodeposição da liga ternária Ni-Co-Fe a partir de soluções aquosas de citrato vem sendo investigada (TEKMENA, *et. al.*, 2010; ZHU *et. al.*, 2007). Sabe-se que as ligas de Ni-Co-Fe possui propriedades eletrocatalíticas para produção de hidrogênio, propriedades magnéticas, alta dureza, resistência ao impacto, ductibilidade, resistência à corrosão e possui baixa dilatação térmica.

O planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas

BIBLIOTECA

interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (RAVIKUMAR, *et. al.*, 2007).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos metálicos de Ni-Mo-P com diferentes composições químicas, a partir de soluções alcalinas, sobre substrato de cobre e otimizando os parâmetros de operação, tais como: composição do eletrólito, densidade de corrente e temperatura de eletrodeposição.

1.1.2 Objetivo específico

- ✓ Obter a liga Ni-Co-Fe a partir da eletrodeposição;
- ✓ Otimizar as condições de operações (densidade de corrente e pH do banho);
- ✓ Caracterizar essas ligas quanto a sua resistência à corrosão, utilizando medidas eletroquímicas.

CAPÍTULO 2

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Corrosão

Num sentido amplamente aceitável, pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, na maioria das vezes metálico, por ação química ou eletroquímica do meio que o cerca, que uma vez iniciada, tende a continuar com progressiva intensidade, levando à rápida deterioração do metal. Entretanto, em alguns casos, se aceita o processo corrosivo como o inverso do processo metalúrgico, tendo como finalidade principal a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, à medida que a corrosão tende a oxidar o metal.

A corrosão pode combinar-se com outras formas de deterioração de materiais, acelerando o processo destrutivo, como ocorre nos casos de fadiga, erosão e abrasão. Em temperaturas elevadas a corrosão é, em geral, bastante intensa e ocorre através de interação com os gases, constituindo a oxidação, ou com sais ou óxidos fundidos, constituindo a corrosão quente (FONTANA, 1987).

A lista de tipos e formas com que a corrosão se manifesta é bastante extensa e os mecanismos envolvidos são bastante complexos e, em muitos casos, ainda pouco conhecidos. A corrosão-sobtensão, apesar de ser um dos fenômenos mais intensamente investigados em corrosão, ainda está à espera de um modelo que explique a sua ocorrência. Do mesmo modo, apesar dos grandes avanços na tecnologia de controle da corrosão, ainda se tem muitas formas de ataque de difícil diagnose e combate (HUI, *et al.*, 1994).

2.2 Eletrodeposição

O método da eletrodeposição é o processo de deposição de uma camada metálica de forma desejável sobre uma superfície, por meio da eletrólise. De modo geral, seu propósito é

alterar as características das superfícies, tais como promover uma aparência melhorada, elevar a resistência à abrasão ou resistir a agentes corrosivos. Na operação de eletrodeposição, a peça a ser tratada é o catodo de uma célula eletrolítica, que contém, geralmente, uma solução aquosa, utilizando sais simples ou complexos, ou em soluções de sais fundidos; na prática estes meios são, quase invariavelmente, soluções aquosas. O eletrólito da eletrodeposição, conhecido como banho eletrolítico, contém os íons a serem depositados associados a vários constituintes. Estes constituintes compreendem o meio condutor necessário ao fluxo de corrente, funcionando, também, como agente tamponador do pH da solução do nível requerido.

O anodo desta célula é, geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte, como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. A operação de deposição é efetuada pela passagem de uma corrente através da célula, onde a fonte da força eletromotriz poderá ser uma bateria ou um gerador de corrente contínua ou de corrente alternada retificada.

Devido à diferença de potencial, íons metálicos entram na solução por dissolução, move-se na direção do catodo, sobre o qual são depositados em estado metálico. No caso do anodo ser do tipo insolúvel, a reação eletroquímica neste eletrodo consistirá na descarga de íons negativos (oxidação) e, usualmente em meio aquoso, em desprendimento de oxigênio.

A eletrodeposição de ligas metálica teoricamente fundamentada na lei de Ohm e nas leis de Faraday compreende a redução de certos componentes presentes no eletrólito em decorrência da passagem de uma corrente elétrica pelo meio eletrolítico, no entanto a reação eletroquímica processa-se exclusivamente na interface eletrodo-eletrólito (DOLATI, *et. al.*, 2003). De acordo com a lei de Faraday para a eletrólise, a quantidade de todos os elementos liberados no catodo ou no anodo durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução (DENARO, 1974). Desde que no catodo, íons hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo em que os íons metálicos, a eficiência do processo pode ser, e geralmente é menor que 100%. De qualquer modo, sob quaisquer condições, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição.

A operação satisfatória de um banho de deposição requer o controle de, no mínimo, três variáveis, a saber: composição química do banho, temperatura e densidade de corrente catódica. Estas variáveis exercem influência entre si de tal forma que se uma delas for alterada dever-se-á alterar as outras.

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de depósitos aderentes, compactas e homogêneas. Inicialmente é fundamental para o êxito da deposição que a superfície do substrato esteja perfeitamente limpa.

Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados), detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas.

Depois de completamente limpo, o objeto deverá ser polido levemente, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme. Devem ser mencionadas ainda, as operações posteriores à deposição: lavagem, secagem, seguida de um polimento adequado com abrasivos leves, como Trípoli (SiO_2), rouge (Fe_2O_3), pedra-pomes, etc.

A otimização do sistema conduz a obtenção de ligas de elevada dureza mecânica, podendo ser resistente à corrosão e a erosão, aderente ao substrato e de constituição físico-química homogênea.

As propriedades dos metais e das ligas eletrodepositadas diferem daquelas obtidas por via metalúrgica porque, em geral, os eletrodepósitos tendem a serem mais duros, menos densos, menos dúcteis, de granulação mais fina e tendem a possuir maior resistência elétrica, resistência à corrosão e excelente aparência. As propriedades físico-químicas das ligas eletrodepositadas são determinadas não somente por sua composição química, mas também pela sua estrutura de fase. Ligas eletrodepositadas de uma mesma composição química comumente têm diferentes estruturas de fase, possivelmente devido à influência de alguns fatores, tais como temperatura, substâncias tenso ativas e inclusão de hidrogênio. Os eletrodepósitos apresentam propriedades importantes como: propriedades protetoras, aderência ao metal-base, brilho, aspecto e propriedades mecânicas (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

2.2.1 Tipos de Eletrodeposição (codeposição)

O efeito das variáveis sobre a composição da liga depositada é mais bem estudada, classificando-se todos os processos de deposição de ligas nos cinco tipos: codeposição

regular, codeposição irregular, codeposição equilibrada, codeposição anômola e codeposição induzida.

2.2.1.1 Codeposição Regular

O processo da codeposição regular é regido normalmente sob o controle difusional. Os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição do depósito são previsíveis com o auxílio da teoria da difusão. A percentagem dos metais mais nobres no depósito aumenta em função direta daqueles fatores, os quais incrementam o conteúdo do íon metálico na camada de difusão do catodo, assim com o aumento no conteúdo total do metal no banho, a diminuição da densidade de corrente, a elevação da temperatura do banho e o aumento da agitação mecânica do mesmo. A codeposição regular muito provavelmente ocorrerá em banhos contendo íons simples do metal, mas poderá ocorrer em banhos contendo íons complexos. É altamente provável que ela ocorra em banhos nos quais os potenciais estáticos dos metais estejam bem distanciados e com que não formem soluções sólidas (PRASAD, 1996).

2.2.1.2 Codeposição Irregular

A codeposição irregular caracteriza-se pelo fato de que está controlada pelas particularidades dos potenciais dos metais do que pelos fenômenos da difusão. O efeito das variáveis de deposição sobre a composição do depósito é muito menor do que sobre os sistemas de deposição regular de ligas. A codeposição irregular, muito provavelmente, ocorrerá com soluções de íons complexos, particularmente com sistemas cujos potenciais estáticos dos metais que estão sendo depositados, são marcadamente afetados pela concentração dos agentes complexantes. É possível, que a codeposição irregular ocorra em sistemas nos quais os potenciais estáticos dos metais que estão sendo depositados estejam próximos e com metais que formam soluções sólidas (PRASAD, 1996).

2.2.1.3 Codeposição Equilibrada

Este tipo de codeposição está caracterizado pela deposição de uma solução que está em equilíbrio químico com ambos os metais depositáveis. O sistema de liga em equilíbrio é

singular, porque a relação dos metais no depósito é a mesma que existe no banho (PRASAD, 1996).

2.2.1.4 Codeposição Anômala

Este tipo de codeposição caracteriza-se pelo fato de que o metal menos nobre deposita-se preferencialmente. Com um determinado banho de deposição, a codeposição anômala ocorrerá apenas sob certas condições de concentração e variáveis operacionais. A codeposição anômala, contudo, é rara (NEFEDOV & POZDEEVESCA, 1986). Ela está mais frequentemente associada à eletrodeposição de ligas contendo um ou mais dos três metais do grupo do ferro, isto é, Fe, Co e Ni (DAI *et al.*, 1997). O fenômeno vem sendo estudado através de uma apreciável quantidade de trabalhos, uma vez que a sua elucidação proporcionara um grande avanço em nosso conhecimento sobre a polarização dos eletrodos em geral e da deposição de ligas, em particular (DAI *et al.*, 1997; LI *et al.*, 2001; LI, *et al.*, 2003).

2.2.1.5 Codeposição Induzida

A codeposição induzida é caracterizada pela deposição de ligas contendo metais, como Mo, W ou Ge, que não podem ser depositados isoladamente (DONTEN, *et al.*, 2000; BELTOWSKA-LEHMAN, 2002). Contudo estes metais se depositam facilmente com os metais do grupo do ferro (DOLATI, *et al.*, 2003). Os efeitos das variáveis da deposição sobre a composição das ligas de codeposição induzida são mais errantes e imprevisíveis do que os efeitos sobre a codeposição de ligas de qualquer dos outros tipos de deposição (PRASAD, 1996).

2.2.2 Técnicas Eletroquímica

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos,

a extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência de polarização, impedância, etc (WOLYNEC, 2003).

2.3 MEV

O microscópio eletrônico de varredura é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para estudos e análises da morfologia de microestrutura e caracterizações de composição química (ZHOU, *et al.*, 2006). Esse instrumento teve como idealizador Manfred von Ardenne, em 1938 (HAGUENAU, *et al.*, 2003). Contudo, esse microscópio gera uma imagem com a ajuda de elétrons secundários que dá ao espectador a impressão de três dimensões. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um método poderoso para a investigação de estruturas de superfície de ligas metálicas. Esta técnica fornece uma grande profundidade de campo, o que significa, que a área da amostra, que pode ser vistos em foco ao mesmo tempo, é realmente muito grande (STADTLANDER, 2007).

2.4 EDX

O espectrofotômetro de dispersão de Raios-X (EDX), apresenta como finalidade, análises químicas localizadas por meio de feixes de elétrons focalizados. Análises de EDX geralmente envolve a geração de um espectro de raios-X de toda a área de possível digitalização do MEV inicialmente. A análise quantitativa (determinação das quantidades dos elementos presentes) envolve a medição de intensidades de linhas para cada elemento da amostra e para os mesmos elementos em Padrões de calibração, de composição conhecida (HAFNER, 2007).

As intensidades de raios-X são medidas por contagem de fótons e a precisão obtida é limitada por um erro estatístico. Para os elementos principais que geralmente não é difícil obter uma precisão superior a $\pm 1\%$ (relativo), mas a precisão analítica global é geralmente mais perto $\pm 2\%$, devido a outros fatores, tais como as incertezas nas composições, os padrões e os erros nas várias correções que devem ser aplicados aos dados em bruto. A resolução espacial é regida pela penetração e propagação do feixe de elétrons na amostra. Uma vez que os elétrons que penetram numa massa aproximadamente constante, a resolução espacial é uma função da densidade. As unidades de resolução espacial são microns - não nanômetros. Além

disso, é comum a utilização de intermediário (15-20 keV) voltagens de aceleração para garantir os picos que se deseja gravar (HAFNER, 2007).

2.5 Polarização

A resistência de polarização de um sistema de metal/eletrólito e o potencial de corrosão pode ser determinado utilizando o sistema de, pelo menos, dois eletrodos. A resistência de polarização pode ser determinada utilizando as técnicas de Polarização Linear (PL) e Extrapolação de Tafel (ET), (PEREZ, 2004).

A Polarização Linear está limitada a uma pequena magnitude das sobretenções, essa técnica permite a utilização de potencial numa faixa de $\pm 10\text{mV}$. Antes da determinação, a resistência de polarização é calculada a partir do declive linear da curva, uma vez que a densidade de corrente de corrosão correspondente depende de parâmetros cinéticos (PEREZ, 2004).

2.6 Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma técnica, que atualmente vem sendo usada em grande escala. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

- Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- Redução do tempo do processo;
- Redução do custo operacional;
- Melhoria no rendimento do processo.

A utilização desta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos, resultando em objetividade científica nas conclusões. Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (BARROS, *et. al.*, 1995).

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis, sujeita a todas as combinações das demais.

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe 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). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. De modo a estimar todos os parâmetros fornecidos pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos.

O planejamento fatorial apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (GRUM & SLABE, 2004).

2.9 Eficiência

A eficiência de um processo pode ser analisada sob vários aspectos. No caso da eletrodeposição, por exemplo, pode-se pensar em eficiência em termos da energia efetivamente utilizada para deposição e da energia total fornecida ao processo. Porém, o que

interessa na eletrodeposição é a produção de revestimentos no menor tempo possível, sendo a eficiência de corrente o parâmetro mais importante.

Por definição, eficiência de corrente é a razão entre a corrente efetivamente utilizada para reduzir (ou oxidar) o íon metálico (ou metal) e a corrente fornecida ao sistema. No caso de redução, essa eficiência é denominada catódica e, na oxidação, anódica.

Dessa maneira, num banho com eficiência de corrente catódica de 90%, apenas esta porcentagem de toda corrente elétrica fornecida ao sistema é utilizada para a deposição do metal. Os 10% restantes são utilizados na redução de outras espécies, sendo a principal, a redução do hidrogênio. Neste caso, também, as especificações dos banhos comerciais fazem referência, principalmente, à eficiência de corrente catódica, muitas vezes referida como eficiência de corrente (PRASAD, 1996).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fase Experimental

3.1.1 Preparação do Banho Eletroquímico

Na preparação do banho eletroquímico, utilizados nos experimentos foram empregados reagentes com alto grau de pureza analítica, preparados com água destilada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-Co-Fe foi constituído dos seguintes reagentes: citrato de sódio 0,35 M, sulfato de cobalto 0,1 M, sulfato de níquel 0,15 M, sulfato de ferro 0,05 M, ácido bórico 0,4 M. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico. A composição química do banho está resumida na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do banho para eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe.

Reagentes	Concentração/M	Formula molecular	Função
Sulfato de Cobalto	0,10	CoSO ₄ .7H ₂ O	Fonte de cobalto
Sulfato de Níquel	0,15	NiSO ₄ .6H ₂ O	Fonte de níquel
Citrato de Sódio	0,35	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	Complexante
Sulfato de Ferro	0,05	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄).6H ₂ O	Fonte de ferro
Ácido Bórico	0,40	H ₃ BO ₃	Estabilizador

3.1.2 Preparação do substrato

O substrato utilizado foi uma placa quadrática de cobre com área superficial de 8 cm²; (Figura 1) esta foi inicialmente polida com lixa de 400, 600 e 1200 mesh e, em seguida, foi

mergulhada em soluções de 10% de NaOH para remover algum álcali residual e de 1% de H_2SO_4 para ativar a superfície.

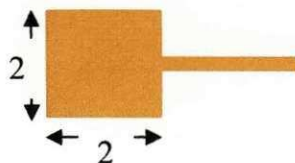


Figura 1: Substrato ou eletrodo de trabalho (placa de cobre) utilizado no processo de eletrodeposição

3.1.3 Ensaio de eletrodeposição

A eletrodeposição foi realizada no galvanostático e rotatório sobre o substrato retangular de cobre, operando como o catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo). Um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da MICRO QUIMICA foi utilizado no controle da corrente elétrica. Um termostato MTA KUTESZ MD2 foi utilizado no controle da temperatura do banho eletrolítico e um eletrodo rotatório EG & G PARC 616 foi utilizado no controle de rotação catódica. As eletrodeposições foram realizadas usando os seguintes parâmetros: densidade de corrente catódica de $15,50\text{mA/cm}^2$, 30mA/cm^2 , 65mA/cm^2 , 100mA/cm^2 e $114,50\text{mA/cm}^2$, pH de 4.88, 5.50, 7.00, 8.5 e 9.12, com rotação catódica constante em 30rpm e temperatura do banho de $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

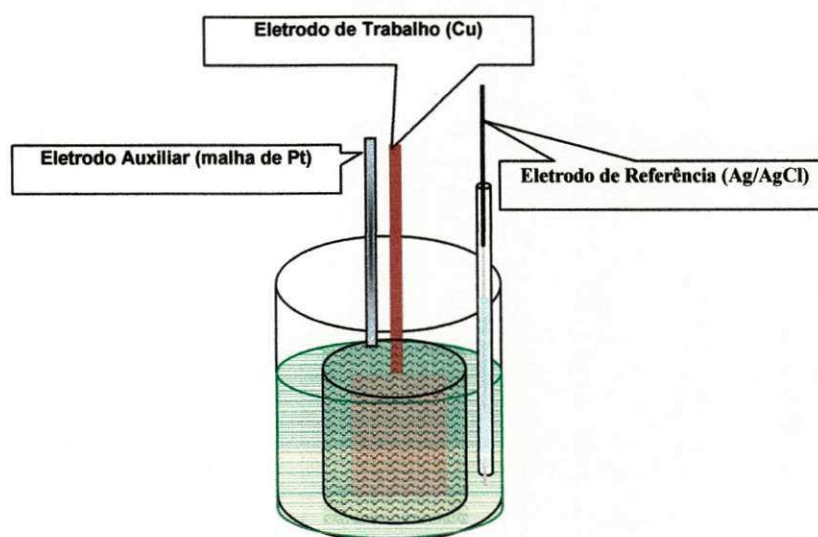


Figura 2: Esquema da eletrodeposição.

3.1.4 Ensaio de corrosão

As medidas eletroquímicas de corrosão foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos. Foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). Nessas medidas foi utilizado o potenciostato/galvanostato PG STAT 30 da AUTOLAB conectado ao software ANOVA. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga de Ni-Co-Fe. O eletrodo de referencia utilizado foi Ag/AgCl. O contra eletrodo foi um fio de platina em espiral. Todos os teste de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo 0,1Molar de NaCl em solução de temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

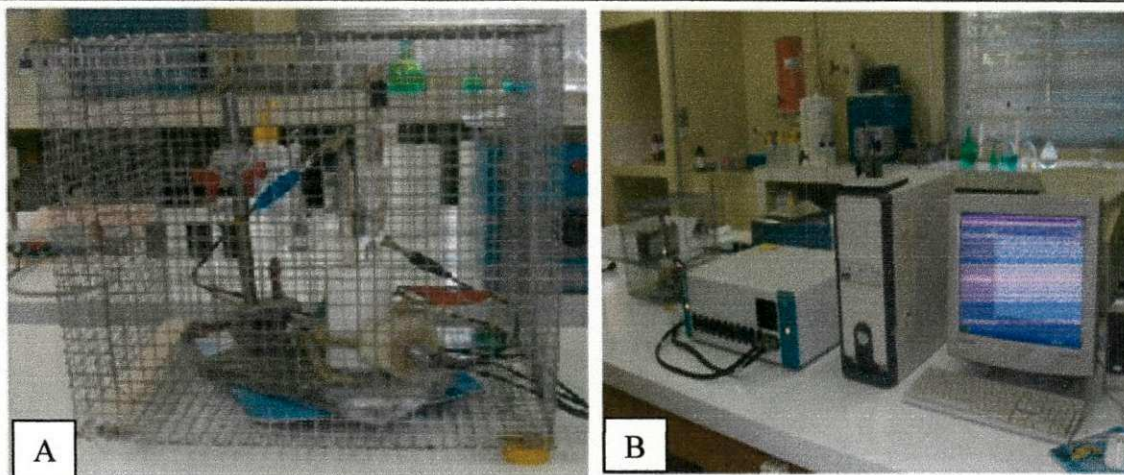


Figura 3: Equipamentos e materiais utilizados no ensaio de corrosão. A) gaiola de Faraday e os respectivos eletrodos utilizados no ensaio de corrosão, B) POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO conectado ao software ANOVA.

3.2 Caracterização da Amostra

3.2.1 Ensaio EDX

Foi utilizado um espectrofotômetro de dispersão de Raios-X (SHIMADZU X-RAY ESPECTROPHOTOMETER EDX-6000) para a determinação da composição do revestimento metálico e a espessura do mesmo.

3.2.2 Ensaio MEV

Foi também realizado um ensaio de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura, PHILIPS XL-30) numa outra amostra. Com este ensaio pode se observar a morfologia dos depósitos obtidos, quanto ao surgimento de micro nódulos.

3.2.3 Ensaio DRX

As amostra foram analisadas no DRX (Difratômetro de dispersão de Raio-X) com a finalidade de caracterizar a fase cristalográfica presente no revestimento de Ni-Co-Fe. Foi utilizado um equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA para análise das amostras.

3.3 Planejamento Fatorial

No processo experimental para a eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe foi usado o planejamento fatorial de configuração estrela $2^2 + 2$ experimentos no ponto central + 2α , totalizando 10 experimentos. Este consiste em 2 níveis e 2 variáveis, como pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2: planejamento fatorial 2^2 com configuração estrela (estrapolação) apresentando suas respectivas variáveis e níveis.

Variáveis	Níveis	(- α)	(-)	0	(+)	(α)
Densidade de corrente (mA/cm^2)		-1,41	-1	0	1	1,41
pH		15,50	30	65	100	114,50
		4,88	5,5	7,0	8,5	9,12

Na análise experimental foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR) para analisar a influência das variáveis independentes nas variáveis de respostas. O comportamento do sistema foi representado pela equação polinomial de primeira ordem a seguir:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_1^2 + \beta_4x_2^2 + \beta_5x_1x_2 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde, y é a função de resposta, β_0 , β_1 , β_2 são estimativas do parâmetro do modelo e x_1 e x_2 representam as variáveis codificadas. A equação polinomial montada é expressa como superfície e gráficos de contornos, a fim de visualizar a relação entre a resposta e os níveis de cada fator experimental e deduzir as ótimas condições (YIN, *et. al.*, 2011; LU, *et. al.*, 2008). Foi utilizado o software Statistica (Versão 5.0) para analisar os dados experimentais. Os p -valores inferiores a 0.05 foram considerados estatisticamente significativos.

3.4 Eficiência de corrente

A eficiência de corrente (EC) é definida como a razão da corrente parcial do processo de interesse pela corrente total (GAMBURG & ZANGARI, 2011). No processo de eletrodeposição a corrente total aplicada ao sistema é consumida por outros processos que ocorrem em paralelo com a deposição do metal, como por exemplo, a redução de hidrogênio, de forma que a eficiência do processo nunca é 100%. Logo, ela é um parâmetro importante que determina o intervalo ótimo de aplicabilidade da eletrodeposição. No caso de redução, a eficiência de corrente é dita catódica e, na oxidação, anódica.

A determinação da eficiência de corrente (EC) foi determinada pela massa dos revestimentos obtida como resultado da diferença da massa antes e depois da deposição que foram medidas em uma balança analítica com precisão de 0,0001 g, pela carga passada e composição química dos depósitos que foi determinada por EDX. A eficiência de corrente foi calculada pela seguinte equação (QIAO, *et al.*, 2013; HEGDE, *et al.*, 2010):

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

$$EC = \frac{w}{\frac{EW \times I \times t}{F}} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

onde w é a massa medida do depósito (g), t é o tempo de deposição (s), I é a corrente aplicada (A), EW é o equivalente peso da liga (g equiv⁻¹), c_i é fração peso do elemento na liga depositada, n_i é o número de elétrons transferidos por átomo de cada metal, M_i é a massa atômica dos elementos (g mol⁻¹) e F é a constante Faraday (96485 C mol⁻¹).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As duas variáveis estudadas (densidade de corrente e pH) foram submetidas a um planejamento fatorial $2^2 + 2$ pontos centrais (PC) + estrela. Nesse planejamento cada variável foi estudada em cinco níveis diferentes. Esses níveis foram extrapolados entre -1,41 ($-\alpha$) e +1,41 ($+\alpha$). A Tabela 3 mostra o planejamento fatorial efetuado com os níveis reais e codificado, os quais corresponde aos parâmetros operacionais do banho eletrolítico para a eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe.

Tabela 3: Variáveis e níveis reais e codificados para o planejamento fatorial 2^2 .

Exp.	Valores codificados		Valores reais	
	Dens. de Corrente (mA/cm ²)	pH	Dens. de Corrente (mA/cm ²)	pH
01	-1	-1	30	5,5
02	1	-1	100	5,5
03	-1	1	30	8,5
04	1	1	100	8,5
05	0	-1,41	65	4,88
06	0	1,41	65	9,12
07	-1,41	0	15,5	7,0
08	1,41	0	114,5	7,0
09(PC)	0	0	65	7,0
10(PC)	0	0	65	7,0

Os resultados de resistência à corrosão (potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão) foram obtidos com o auxílio da matriz fatorial utilizada para a otimização dos componentes do banho eletrolítico das ligas Ni-Co-Fe e são mostrada na Tabela 4 e 5.

Tabela 4: Resultados referente à potencial de corrosão, resistência a polarização, corrente de corrosão para o planejamento fatorial 2² (matriz 01).

Exp.	Dens. de Corrente (mA/cm ²)	pH	Potencial de corrosão E _{corr} (V)	Resistência a polarização R _p (Ohm)	Corrente de corrosão I _{corr} (A)
01	-1	-1	-0,541	3276.7	1.499*10 ⁻⁵
02	1	-1	-0,388	14328	1.963*10 ⁻⁶
03	-1	1	-0,186	37715	5.412*10 ⁻⁷
04	1	1	-0,247	21579	3.135*10 ⁻⁶
05	0	-1,41	-0,507	2816.9	1.83*10 ⁻⁵
06	0	1,41	-0,220	10192	3.288*10 ⁻⁶
07	-1,41	0	-0,312	18243	2.201*10 ⁻⁶
08	1,41	0	-0,280	9214.4	5.286*10 ⁻⁶
09(PC)	0	0	-0,274	9105.2	1.347*10 ⁻⁶
10(PC)	0	0	-0,195	6412.9	1.031*10 ⁻⁵

Tabela 5: Resultados referentes a potencial de corrosão, resistência a polarização, corrente de corrosão para o planejamento fatorial 2² (matriz 02).

Exp.	Dens. De Corrente (mA/cm ²)	pH	Potencial de corrosão E _{corr} (V)	Resistência a polarização R _p (Ohm)	Corrente de corrosão I _{corr} (A)
01	-1	-1	-0,637	5430.8	3.342*10 ⁻⁶
02	1	-1	-0,345	18055	1.963*10 ⁻⁶
03	-1	1	-0,136	26335	5.412*10 ⁻⁷
04	1	1	-0,219	9831.6	5.77*10 ⁻⁶
05	0	-1,41	-0,511	3146.7	1.83*10 ⁻⁵
06	0	1,41	-0,231	24498	8.081*10 ⁻⁷
07	-1,41	0	-0,207	36049	4.777*10 ⁻⁷
08	1,41	0	-0,177	18225	1.635*10 ⁻⁶
09(PC)	0	0	-0,177	7629.8	3.347*10 ⁻⁶
10(PC)	0	0	-0,170	8237.9	3.011*10 ⁻⁶

Para estudos e otimização dos parâmetros operacionais da liga Ni-Co-Fe foram efetuadas três matrizes experimentais totalizando 30 experimentos, nesses, foram realizado um tratamento estatístico, o qual possibilitou a construção/elaboração de duas matrizes de dados suficientemente confiáveis para análises.

Os resultados foram submetidos a uma análise de regressão não-linear múltipla para obterem-se os graus de confiabilidade de cada parâmetro. Estimativas dos coeficientes com níveis mais altos que 95% ($P < 0,05$) foram incluídas no modelo final (SANTANA, *et. al.*, 2007). O potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p) e corrente de corrosão (I_{corr}) podem ser representados na forma de função dos fatores independentes por um modelo matemático de 2ª ordem representado pelas equações 1, 2 e 3, onde (x) é a densidade de corrente, (y) é pH e (xy) é a interação entre densidade de corrente e pH. Os valores em negrito na equação equivalem aos valores significativos.

$$E_{corr} = 2,03 \cdot 10^{10} + 2,45 \cdot 10^{-2} \cdot x - 2,83 \cdot 10^{-2} \cdot x^2 + \mathbf{12,10 \cdot 10^{11} \cdot y} - \mathbf{9,12 \cdot 10^{-2} \cdot y^2} - \mathbf{7,36 \cdot 10^{-2} \cdot x \cdot y} + 0. \quad \text{Eq. (4)}$$

$$R_p = 7,81 \cdot 10^3 - 2,94 \cdot 10^3 \cdot x + \mathbf{6,85 \cdot 10^3 \cdot x^2} + \mathbf{5,97 \cdot 10^3 \cdot y} + 1,61 \cdot 10^3 \cdot y^2 - \mathbf{7,04 \cdot 10^3 \cdot x \cdot y} + 0. \quad \text{Eq. (5)}$$

$$I_{corr} = 4,55 \cdot 10^{-6} - 4,07 \cdot 10^{-8} \cdot x - 1,68 \cdot 10^{-6} \cdot x^2 + \mathbf{3,65 \cdot 10^{-6} \cdot y} + 2,28 \cdot 10^{-6} \cdot y^2 + 2,78 \cdot 10^{-6} \cdot x \cdot y + 0. \quad \text{Eq. (6)}$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizado com nível de confiança 95% para $P < 0,05$ (SHASHIKANT, *et. al.*, 2006). O ajuste do modelo foi expresso também pelo coeficiente de regressão (r^2), que foi igual a 0,91, 0,75 e 0,63 para o potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão, respectivamente. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo para o potencial de corrosão e corrente de corrosão, justificando assim o uso de um modelo de 2ª ordem para o estudo estatístico. A avaliação estatística do modelo foi verificada pelo teste de Fisher para análise de variância (JIAN-PING, *et. al.*, 2007; SANTANA, *et. al.*, 2007), Tabelas 6, 7 e 8 demonstram que os modelos estatísticos são significativos para $P < 0,05$, em pelo menos um dos fatores, os quais são representados em destaque.

ACERVO BIBLIOTECA

Tabela 6: Resultado da ANOVA para potencial de corrosão (E_{corr}).

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Densidade de corrente (L)	0.009494	1	0.009494	3.57030	0.079710
(2) Densidade de corrente (Q)	0.007126	1	0.007126	2.67960	0.123914
(3)pH(L)	0.231952	1	0.231952	87.22537	0.000000
(4)pH(Q)	0.074058	1	0.074058	27.84951	0.000117
Interação (1) e (3)	0.043365	1	0.043365	16.30741	0.001221
Erro residual	0.037229	14	0.002659		
Soma total	0.397184	19			

Tabela 7: Resultado da ANOVA para resistência de polarização (R_p).

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Densidade de corrente (L)	1.368437E+08	1	136843720	3.66247	0.076320
(2) Densidade de corrente (Q)	4.18269E+07	1	418269880	11.19452	0.004804
(3)pH(L)	5.648177E+08	1	564817672	15.11671	0.001640
(4)pH(Q)	2.313800E+07	1	23138001	0.61926	0.444439
Interação (1) e (3)	3.964210E+08	1	396420995	10.60976	0.005729
Erro residual	5.230932E+08	14	37363798		
Soma total	2.056797E+09	19			

Tabela 8: Resultado da ANOVA para corrente de corrosão (I_{cor}).

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Densidade de corrente (L)	0.000000	1	0.000000	0.00158	0.968813
(2) Densidade de corrente (Q)	0.000000	1	0.000000	1.51767	0.238264
(3)pH(L)	0.000000	1	0.000000	12.68942	0.003124
(4)pH(Q)	0.000000	1	0.000000	2.80166	0.116353
Interação (1) e (3)	0.000000	1	0.000000	3.71888	0.074330
Erro residual	0.000000	14	0.000000		
Soma total	0.000000	19			

Superfícies de resposta foram geradas usando o software Statistica para estudar os efeitos dos parâmetros e suas interações sobre o potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão. Os resultados foram analisados utilizando a interação das variáveis independentes (densidade de corrente e pH) e são apresentados nas Figuras 4, 5 e 6.

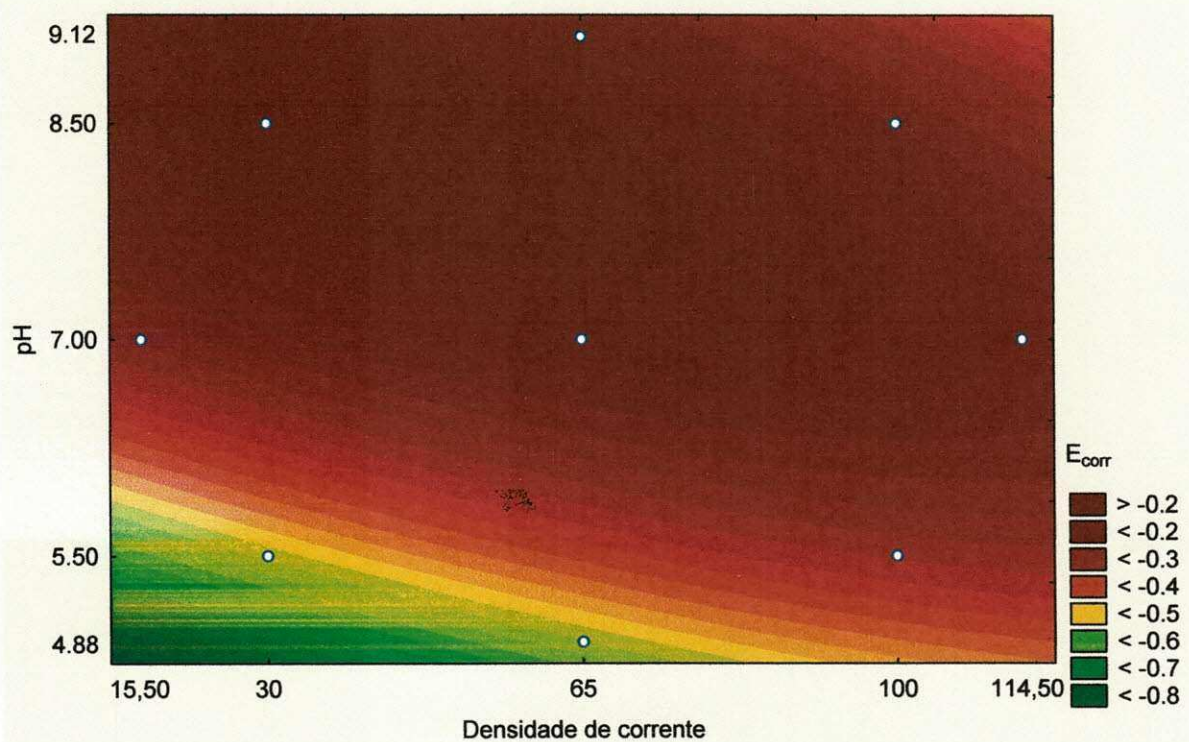


Figura 4: Superfície de resposta do potencial de corrosão sob a influência da densidade e pH.

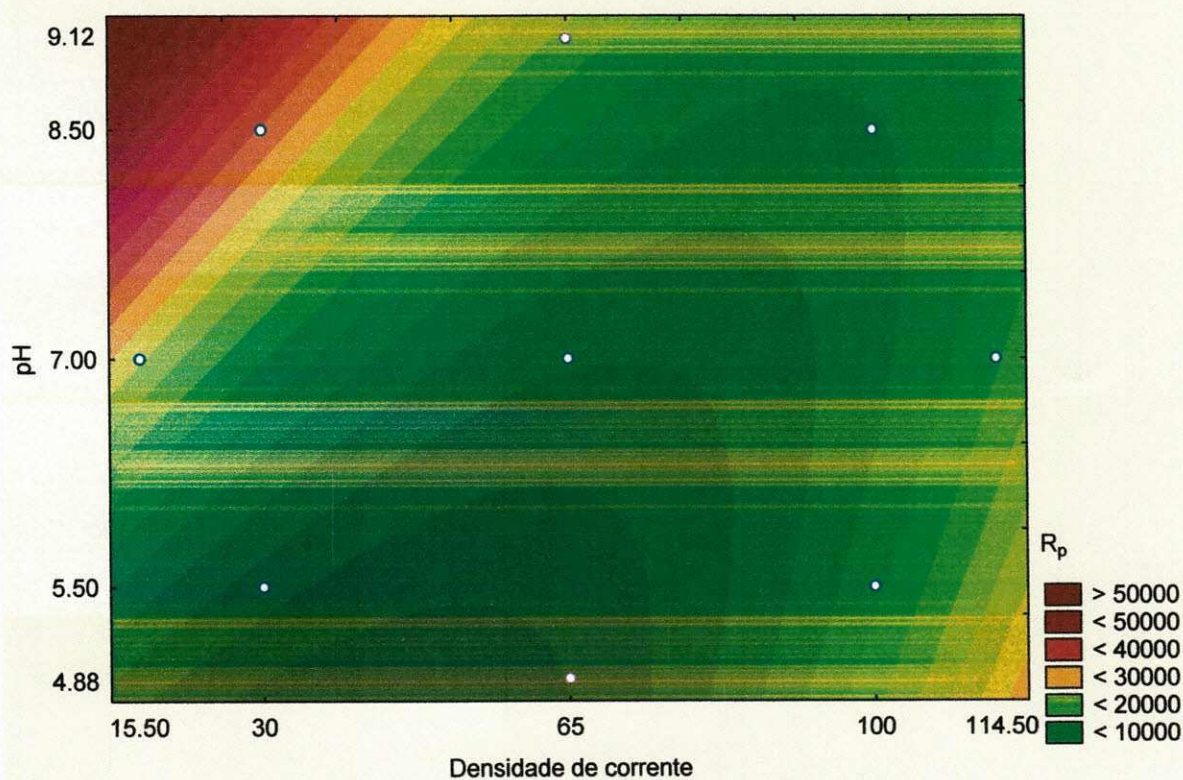


Figura 5. Superfície de resposta da resistência de polarização sob a influência da densidade e pH.

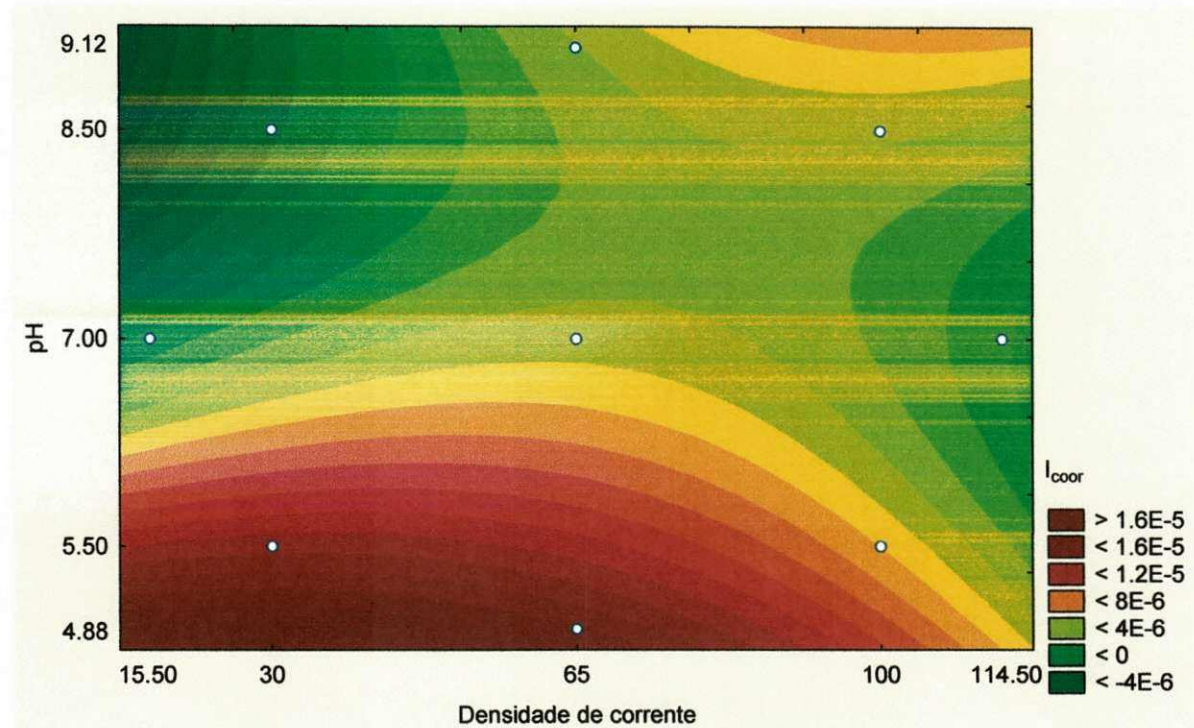


Figura 6. Superfície de resposta da corrente de corrosão sob a influência da densidade e pH.

De acordo com as Figuras 4, 5 e 6 foi observado que a interação entre a densidade de corrente e pH foram significativos. Os melhores resultados obtidos de E_{corr} , R_p e I_{corr} foram com menor densidade e pH nos níveis mais altos, o que pode ser observado e confirmado nos resultados da ANOVA dos respectivos parâmetros.

Para analisar a significância dos efeitos das variáveis independentes estudadas, inicialmente foram feitas análises das variáveis dependentes (potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão). Neste contexto, os resultados esboçados no gráfico de pareto (Figura 7) mostram que o pH linear (L), pH quadrático (Q) e a interação linear entre pH e densidade de corrente foram estatisticamente significativos (95% de confiança) para o potencial de corrosão, no gráfico de pareto (Figura 8) mostra que as variáveis são estatisticamente significativas nos seguintes parâmetros, pH linear (L), densidade quadrática (Q) e interação linear entre pH e densidade de corrente, os quais apresentaram influências na resistência de polarização, já no gráfico de pareto (Figura 9) mostra que apenas o pH linear (L) foi estatisticamente significativo (95% de confiança) para a corrente de corrosão.

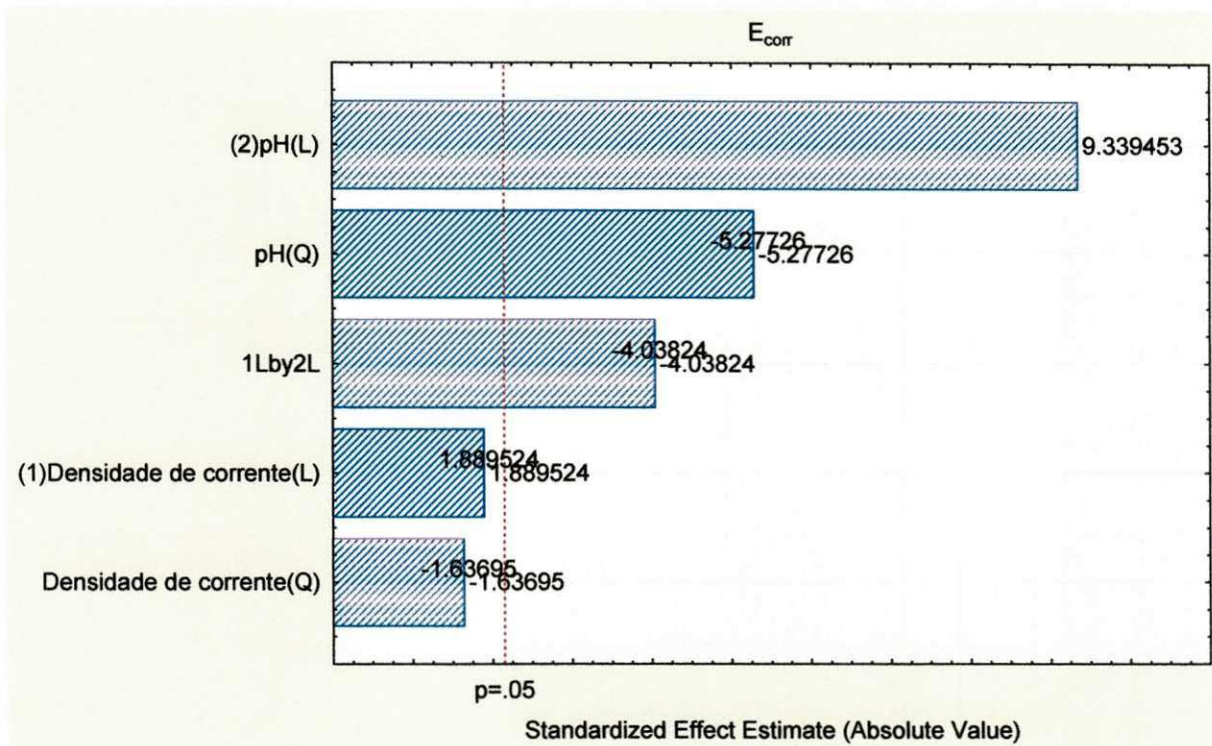


Figura 7: Pareto - efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob o potencial de corrosão.

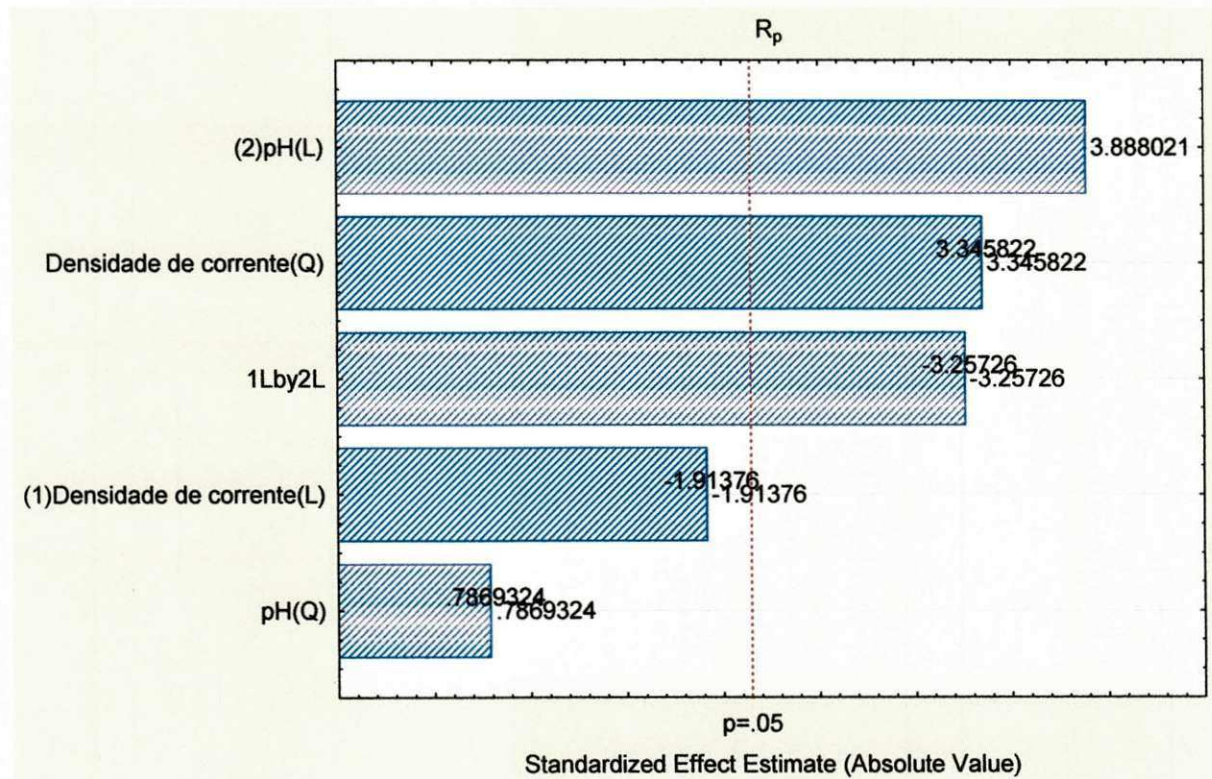


Figura 8: Pareto - efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob a resistência de polarização.

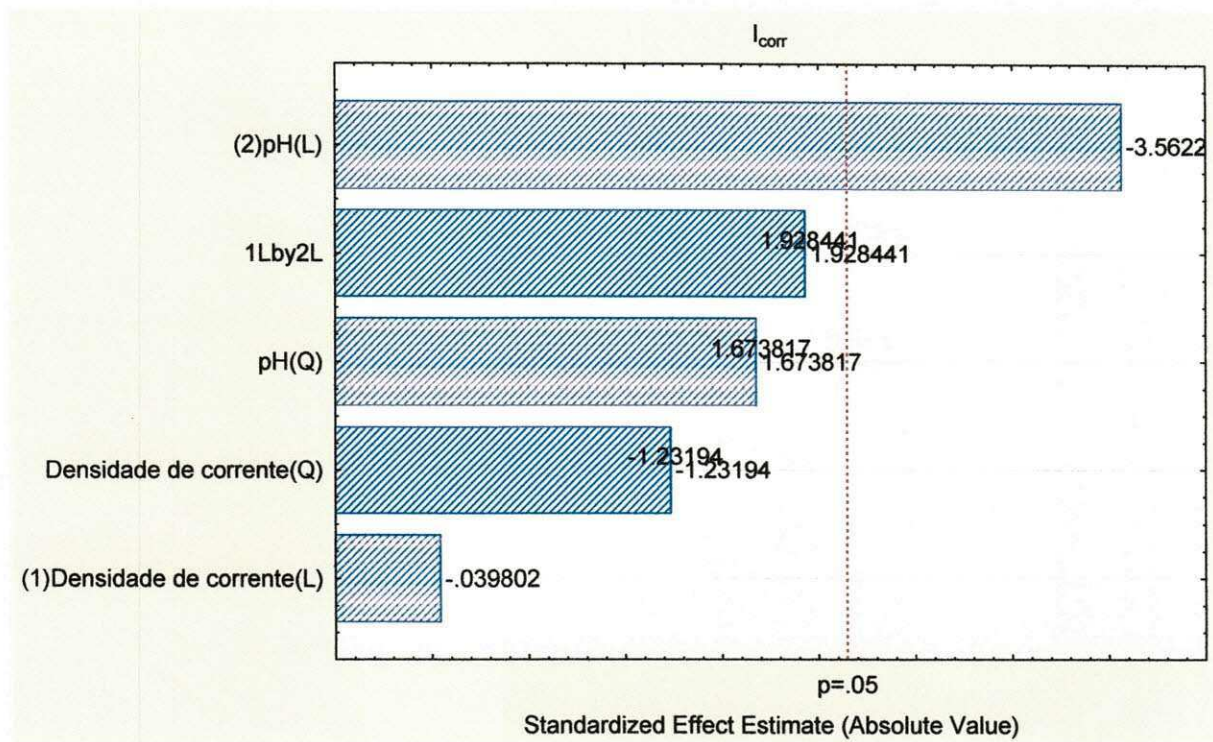


Figura 9: Pareto - efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob corrente de corrosão.

A Figura 10a, 10b, 10c e 10d mostra a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) correspondente aos revestimentos das ligas Ni-Co-Fe utilizando citrato de sódio como agente complexante em diferentes pH. A superfície exibe o aparecimento de micro nódulos em formato de couve-flor para o experimento em pH 4,88 (figura 10c) com um tamanho de partícula $2\mu\text{m}$ a imagem mostra também que o revestimento é uniforme sem o aparecimento de arranhões originado no polimento mecânico. Já nas imagens 10a, 10b e 10d, as quais corresponde aos pH 5,5, 8,5 e 7,0 respectivamente, a superfície exibe aparecimento de morfologia em formato de agulha, essas imagens apresentam tamanho de partículas de $2\mu\text{m}$. Assim, observa-se que o comportamento da superfície varia à medida que o pH é alterado. Além disso, a ausência de fissuras indica que o revestimento não teve uma hidrogenação significativa (ARGAÑARAZ, *et. al.*, 2012).

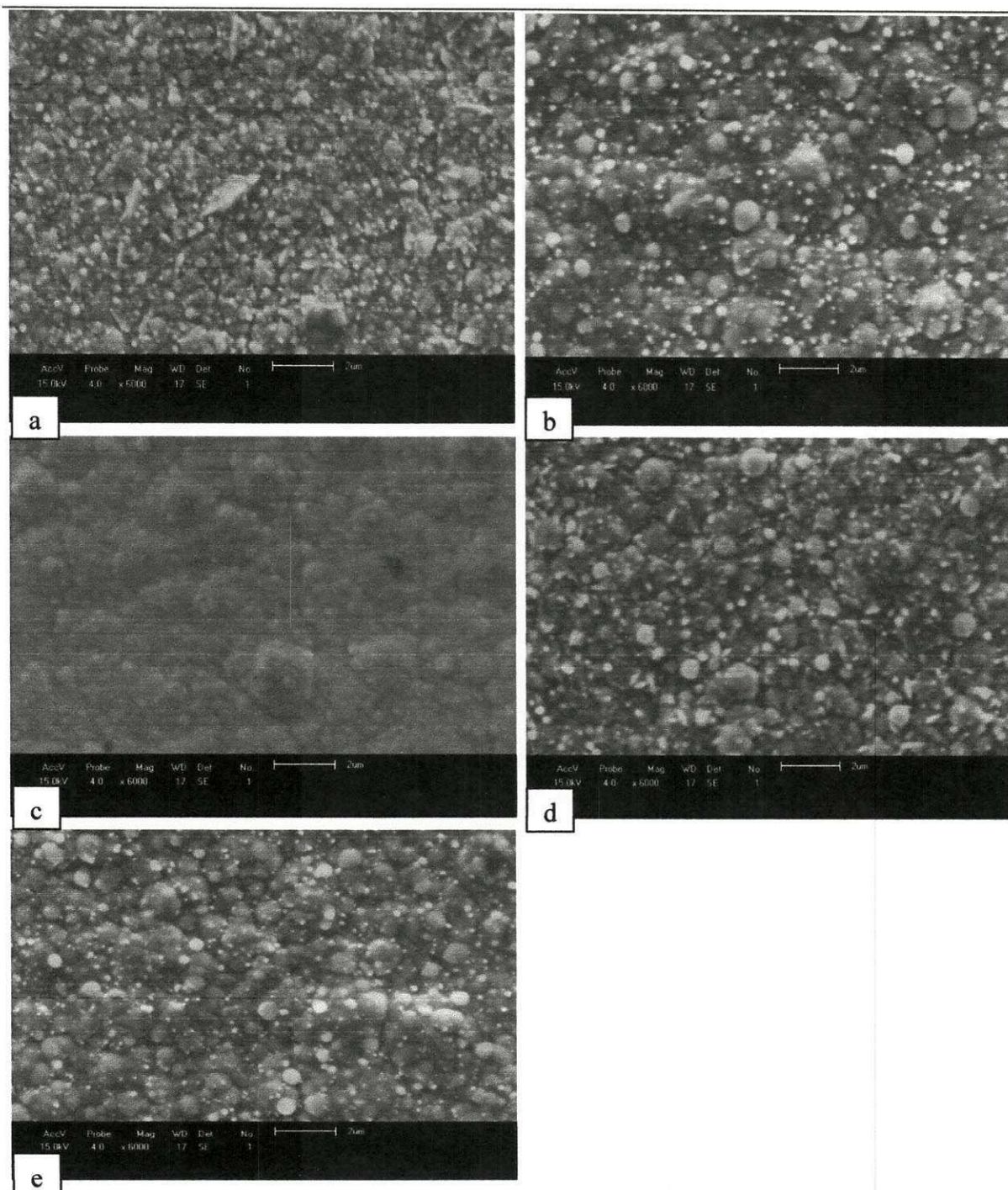


Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diferente pH. a) pH 5,5 com ampliação de 6000x, b) pH 8,5 com ampliação de 6000x, c) pH 4,88 com ampliação de 6000x, d) pH 7,0 com ampliação de 6000x e e) pH 9,12 com ampliação de 6000x.

Os dados do EDX na Tabela 9 mostram que o melhor revestimento tem uma composição de 73,9 wt% de níquel (Ni), 15,9 wt% de Ferro (Fe), 10,2 wt% de cobalto (Co) e uma espessura de 19,97 μm .

UFSC BIBLIOTECA

Tabela 9. EDX, valores da composição química da liga Ni-Co-Fe e espessura.

Experimento	J (mA/cm ²)	pH	Ni (%wt)	Fe (%wt)	Co (%wt)	Espessura (μ m)	Eficiência (%)
01	-1	-1	24	22,5	53,5	19,65	74,5
02	1	-1	40,2	14,6	45,2	13,26	56,1
03	-1	1	73,9	15,9	10,2	19,97	85
04	1	1	78,2	13,4	8,4	11,54	64,8
05	0	-1,41	23,5	22,8	53,7	18,32	67,1
06	0	1,41	67,7	17,8	14,5	12,52	81
07	-1,41	0	55,8	13,6	30,6	13,93	72,3
08	1,41	0	80,8	7,4	11,8	8,41	52,9
09	0	0	76,2	8,9	14,9	10,81	64,5
10	0	0	81,9	4,9	13,2	10,05	64

J = Densidade de corrente.

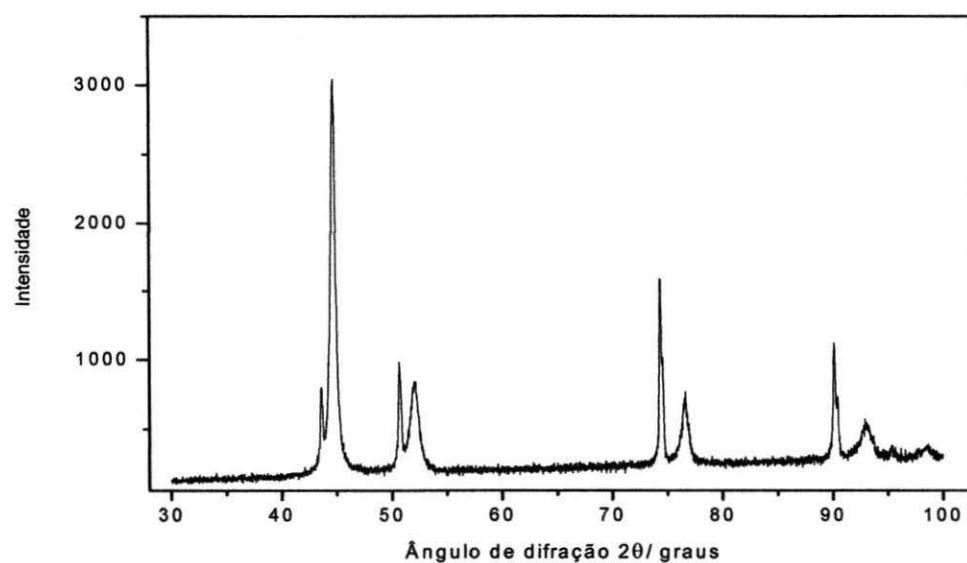


Figura 11. DRX do experimento 4.

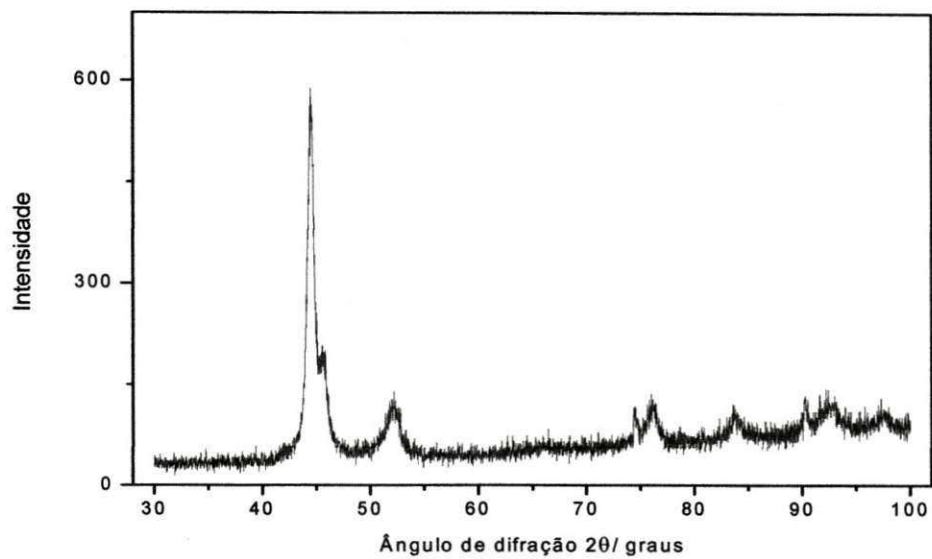


Figura 12. DRX do experimento 5.

As Figuras 11 e Figura 12 são difratogramas dos experimentos 4 e 5 respectivamente, em ambos apresenta uma fase cristalina, sendo que na figura 12 a uma tendência amorfa no revestimento, esta diferença entre os experimentos podem estar relacionado com os diferentes pH utilizado, como também foi observado no MEV.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

A partir da análise do planejamento fatorial e dos estudos realizados foi possível constatar/identificar os melhores resultados de eletrodeposição das ligas Ni-Co-Fe nos níveis (valores) de densidade de corrente mais baixos (15,5 e principalmente 30 mA/cm²) e pH alcalino 8,5. Assim, foi possível observar a obtenção de revestimentos nobres, apresentando resultados satisfatórios no que diz respeito a utilização do complexante citrato de sódio. Essa liga, também mostrou-se em seus melhores experimentos boa resistência a corrosão.

Na liga de Ni-Co-Fe foi possível observar que com a variação de pH houve uma variação na morfologia dos revestimentos e o surgimento de micro nódulo tanto no formato de couve-flor, assim como uma morfologia no formato de agulha. Entretanto, essa última representa a morfologia dos melhores resultados de eletrodeposição. Essa liga apresentou em seus melhores experimentos boa aderência e brilho. Logo, dentro da otimização dos parâmetros operacionais estabelecidos foi obtido os maiores valores de R_p e menores valores de I_{corr} . Também foi possível observar logo após as análises de EDX que a composição química do melhor experimento foi 73,9 wt% de Níquel, 15,9 wt% de Ferro e 10,2 wt% de Cobalto, com uma eficiência catódica de 85%. A fase cristalográfica da liga foi cristalina nos dois experimentos observados (experimento 4 e 5).

REFERÊNCIA

1. ARGAÑARAZ M. P. Q.; RIBOTTA S. B.; FOLQUER M. E.; ZELAYA E.; LLORENTE C.; LÓPEZ J. R.; BENÍTEZ G.; RUBERT A.; GASSA L. M.; VELA M.E.; SALVAREZZA R.C.; The Chemistry and Structure of Nickel-Tungsten Coatings Obtained by Pulse Galvanostatic Electrodeposition; *Electrochimica Acta*, 2012.
2. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J.S.; BRUNS, R.E.. **Planejamento e otimização de experimentos**. São Paulo: Editora Unicamp, 1995.
3. BELTOWSKA-LEHMAN, E.. Electro-deposition of protective Ni-Cu-Mo coating from complex citrate solutions. *Surface and Coatings Technology*. 2002, 151-152, p. 440-443.
4. BRENNER, A.; Electrodeposition of alloys: principles and practice. New York: Academic Press, 1963. 2v.
5. CALADO, V; MONTGOMERY, D.C.. **Planejamento de experimentos usando o estatística**. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2003.
6. COSTA, E. L.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B.; SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2010.
7. DAI, W.; QIAO, M.; DENG, J.. XPS studies on a novel amorphous Ni-Co-W-B alloy powder, *Applied Surface Science*, 1997, 120, p. 119-124.
8. DELPHINE, S.M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C.. Pulsed electrodeposition and characterisation of tungsten diselenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 81, p. 78-83.
9. DELPHINE, S.M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C.. Pulsed electrodeposition and characterisation of molybdenum diselenide thin films. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40, p. 135-147.
10. DENARO, A R.. **Fundamentos da eletroquímica**. São Paulo, Edgard Blucher, 1974.
11. DOLATI, A. G.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. The Electrodeposition of Quaternary Fe-Cr-Ni-Mo Alloys from the Chloride-Complexing Agents Electrolyte. Part I. Processing *Surface and Coatings Technology*, 166(2003), p.105-110.
12. DONTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z.. Electrodeposition and e properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous. A comparative study. *Electrochimica Acta*, 2000, 45, p.3389-3396.
13. FONTANA, M.G.. **Corrosion engineering**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1987, 445-556p.

14. GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G.. **Theory and practice of metal electrodeposition**. New York: Springer Science + Business Média, LLC, 2011.
15. GENTIL, V., **Corrosão**, 3ª edição, livros técnicos e científicos Editora, Rio de Janeiro, 1996
16. 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**, 155-156, p. 2026-2032, 2009.
17. HAFNER, B.. **Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer**. Characterization Facility. University of Minnesota, 2007.
18. HAGUENAU, F.; HAWKES, P. W.; HUTCHISON, J. L.; SATIAT-JEUNEMAÎTRE, B.; SIMON, G. T.; WILLIAMS, D. B.; **Microscopy and Microanalysis**. p. 9-96, 2003.
19. HAMID, Z.A. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. **Materials Letters**. v.57, n.16-17, p.2558-2564, 2003.
20. HEDGE, J.; VENKATARRISHNA, K.; ELIAZ, N.. Electrodeposition of Zn-Ni-Fe alloys. **Surface and Coatings Technology**, 205, p. 2031-2041, 2010.
21. HUI, W.; LIU, J.; CHAUG, Y. A.. Study of the corrosion resistance of brush-plated Ni-Fe-W-P films. **Surface and Coatings Technology**, 1994, 68-69, p. 546-551.
22. JIAN-PING, W.; YONG-ZHEN, C.; XUE-WU, G.; HAN-QING, Y.; Optimization of coagulation-flocculation process for paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology, **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects**, 302, p. 204-210, 2007.
23. LI, H.; LI, H.; DENG, J.. The crystallization process of ultrafine Ni-B amorphous alloy. **Materials Letters**, 2001, 50, p. 41-46.
24. LI, L.; ZHANG, Y.; DENG, S.; CHEN, Y.. Effect of ammonium on low-temperature electrodeposition of Ni-P alloys. **Materials Letters**, 2003, 57, p. 3444-3448.
25. LI, M., et. al., Electrodeposition of Ni-Co-Fe₂O₃ composite coatings, **Springer**, n. 17, p. 708-714, 2010.
26. LU, C. H.; ENGELMANN, N. J.; LILA, M. A.; ERDMAN, J. W.; Optimization of lycopene extraction from tomato cell suspension culture by response surface methodology, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, p. 7710-7714, 2008.
27. LU, C. H.; ENGELMANN, N. J.; LILA, M. A.; ERDMAN, J. W.; Optimization of lycopene extraction from tomato cell suspension culture by response surface methodology, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, p. 7710-7714, 2008.

28. NEFEDOV, V.I.; POZDEEVESCA, P.P.. ESCA and X-RAY Spectroscopy study of Ni-Mo-B and Ni-Mo-P metallic glasses. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1986, 40, p.11-25
29. PEREZ, N., **Electrochemistry and Corrosion Science**, Kluwer Academic Publishers, 2004.
30. PONTE, H. A.; **Fundamentos da corrosão**, Depert. Eng. Química, 2003.
31. QIAO, Y.; LI, H.; ZHAO, W.; LI, D.. Effects of depodition temperature on electrodeposition of zine-nickel alloy coatings. *Electrochimca Actra*, 89, p. 771-777, 2013.
32. 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*, 72, p.66-74, 2007.
33. 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*. São Paulo, v.28, n.1, p.69-72, 2003.
34. SANTANA, R.A.C.; CAMPOS, A.R.N.; PRASAD, S.; *Quim. Nova*, 2007. 360, 365.
35. SHASHIKANT, V. G.; RAHEMAN, H.; *Bioresour. Technol.* 2006, 97, 379.
36. SILVA, L. G.; LIMA, J. S. E.; SILVA, T. R.; SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010.
37. STADTLÄNDER, C. T. K. H.; **Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes**. Challenges and Opportunities, Formatex, Clemson EUA, 2007.
38. SU, F., LIU, C., HUANG, P., Effect of complexing agents and pH on microstructure and tribological properties of Co-W coatings produced by double pulse electodeposition, *Applied Surface Science*, n. 258, p. 6550-6557, 2012.
39. TEKMEHA, C.; TSUNEKAWA, Y.; NAKANISHI, H. "Electrospinning of carbon nanofiber supported Fe/Co/Ni ternary alloy nanoparticles", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 210, pp. 451-455, 2010.
40. TICIANELLI, E. A.; GONZALES E. R. **Electroquímica Princípios e Aplicações**. 1 ed. São Paulo, 1998.
41. UHLIG, H. H., **Corrosion and control**, John Wiley & Sons, New York, 1962.
42. WOLYNEC S.. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

43. YIN, X.; YOU, Q.; JIANG, Z.; Optimization of enzyme assisted extraction of polysaccharides from *Tricholoma matsutake* by response surface methodology, **Carbohydrate Polymers**, 86, p.1358-1364, 2011.
44. YIN, X.; YOU, Q.; JIANG, Z.; Optimization of enzyme assisted extraction of polysaccharides from *Tricholoma matsutake* by response surface methodology, **Carbohydrate Polymers**, 86, p.1358-1364, 2011.
45. ZHOU, W.; APKARIAN, R. P.; WANG, Z. L.; JOY, D.; 1 **Fundamentals of Scanning Electron Microscopy**, 2006.
46. ZHU, J. H.; GENG, S. J.; BALLARD, D. A., "Evaluation of several lowthermal expansion Fe–Co–Ni alloys as interconnect for reduced-temperature solid oxide fuel cell", **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 32, pp. 3682 – 3688, 2007.