

## ELETRODEPOSIÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DA CORROSÃO DA LIGA Ni-Mo-Zn

Marcio Gleisson Medeiros Gonçalves<sup>1</sup>; Josiane Dantas Costa<sup>2</sup>; Mikarla Baía de Sousa<sup>2</sup>; Nathália Cristina Morais Lia Fook<sup>2</sup>; Renato Alexandre Costa de Santana<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo -  
Marcio.gmgoncalves@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química -  
josiane\_dantas@hotmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Educação - renatoacs@ufcg.edu.br

### RESUMO

Atualmente a indústria de Petróleo vem tendo dificuldades com problemas causados pela corrosão, uma maneira de se evitar estes problemas é revestir os materiais metálicos que estão propícios à corrosão, com revestimentos mais nobres, como por exemplo, ligas metálicas obtidas pelo processo da eletrodeposição. Este trabalho descreve a obtenção e caracterização da liga Ni-Mo-Zn através da otimização dos parâmetros operacionais (densidade de corrente e agitação mecânica do cátodo) utilizados no processo da eletrodeposição. Para esse propósito foi utilizado com sucesso um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup> com 2 pontos centrais, empregado para análise dos resultados do planejamento experimental. O estudo foi realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, para a densidade de corrente utilizou-se a faixa de 30-70 mA/cm<sup>2</sup> e para a agitação mecânica do cátodo a faixa avaliada foi 40-70 rpm, os valores ótimos encontrados foram, maior densidade de corrente e maior agitação mecânica, alcançando um potencial de corrosão de -0.314 V e uma resistência a polarização de 28650 ohm. Quanto à aparência do depósito, a liga obtida apresentou boa aderência e brilho. O estudo da morfologia acusou a presença de nódulos na superfície da liga o que indica a obtenção de revestimento nobre apresentando boa resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** eletrodeposição, Ni-Mo-Zn, planejamento experimental, corrosão.

### 1. INTRODUÇÃO

O petróleo apresenta uma composição química bastante complexa, sendo formado por vários hidrocarbonetos, dos quais são extraídas várias substâncias utilizadas no dia-dia como o gás natural, GLP, gasolina, querosene, óleo Diesel, óleos lubrificantes e matérias-primas para a indústria petroquímica. Contudo, ele também apresenta em sua constituição diversas impurezas como compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados,

organometálicos, água, sais minerais e areia. Sendo estas impurezas capazes de conferir ao petróleo um elevado grau de corrosividade [COSULTCHI et al., 2001; TURNBULL; GRIFFITHS, 2003]

A corrosão causada pelo petróleo é responsável por grande parte dos acidentes que vêm ocorrendo ultimamente, em especial no caso de corrosão de dutos, causando prejuízos incalculáveis ao meio ambiente. Diante desses aspectos faz-se necessário um estudo e aplicação de métodos para amenizar os efeitos



causados pela corrosão. Uma maneira encontrada é revestir os materiais metálicos com outros metais que apresentem características mais nobres, essa forma de proteção pode ser obtida através do processo de eletrodeposição, que consiste em codepositar dois ou mais metais para obtenção de ligas metálicas com propriedades específicas como densidade, dureza, resistência à corrosão, entre outras, superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal. (GENTIL, 2007)

Revestimentos de ligas de zinco obtidos por eletrodeposição têm sido aplicados industrialmente por apresentarem maior resistência à corrosão quando comparados ao zinco puro. As ligas de zinco formadas com elementos do grupo VIII B (Ni, Fe, Co) podem ser obtidas através de codeposição anômala e as suas composições podem ser alteradas através de mudança dos parâmetros de eletrodeposição e da composição química do banho eletrolítico [LIN; LI; XU-, 2012]

O molibdênio tem efeito benéfico sobre as propriedades dos revestimentos metálicos melhorando a sua dureza, resistência à abrasão e resistência à corrosão [SANTANA et al., 2007; SZCZYGIEL; LASZCZYŃSKA; TYLUS, 2010], o mesmo não pode ser eletrodepositado em seu estado puro a partir de solução aquosa e sim a partir de soluções que contenha outros metais, especialmente do grupo do ferro que atuarão como metais indutores, nesse processo a eletrodeposição é dita induzida [SANCHES et al., 2003]. Estudos mostram que a codeposição

do molibdênio afeta favoravelmente as propriedades dos revestimentos de zinco, especialmente sua resistência à corrosão. Daí, a importância de se estudar a liga Ni-Mo-Zn [DUTRA, 2010].

Este trabalho descreve a obtenção da liga Ni-Mo-Zn pelo processo de eletrodeposição e a otimização dos parâmetros de operação: densidade de corrente e agitação mecânica do banho eletroquímico, bem como avaliação da resistência a corrosão desta liga submetida ao meio corrosivo de NaCl.

## 2. METODOLOGIA

O procedimento experimental se iniciou com a preparação do banho eletroquímico, para este propósito foram empregados reagentes com alto grau de pureza analítica que foram preparados com água bidestilada em seguida deionizada. O banho eletroquímico foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel (0,15 mol/l), sulfato de zinco (0,01 mol/l), molibdato de sódio (0,01 mol/l), fosfato de boro (0,0364 mol/l), citrato de sódio (0,2 mol/l) e dodecilsulfato-Na (0,0175 g/l). O pH do banho foi mantido constante com valor igual a 9,0 e ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre, cortado na forma de um quadrado 2 cm x 2 cm com área superficial de 8 cm<sup>2</sup>. A preparação



o do eletrodo de cobre foi dividida em duas etapas: tratamento químico e polimento com lixas de diferentes granulações.

O substrato foi inicialmente polido com três tipos de lixas: 400, 600 e 1200 mesh e em seguida foi realizado o tratamento químico, onde o eletrodo foi introduzido em solução diluída de 10% de hidróxido de sódio (NaOH) para remover substâncias orgânicas e de 1% de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para ativar a superfície.

A eletrodeposição foi conduzida através de um controle galvanostático e rotatório sobre um substrato retangular de cobre, este atuando como cátodo que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina agindo este como anodo. Um potenciostato MQPG-01 da MicroQuímica foi utilizado no controle da densidade de corrente. Um eletrodo rotatório EG&G PARC 616 foi usado para o controle da rotação catódica. A eletrodeposição foi realizada à temperatura constante com valor igual a 40°C, controlada por um termostato MTA Kutesz MD2.

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga Ni-Mo-Zn, foi realizado um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>, com 2 experimentos no ponto central, totalizando 6 experimentos. Foi avaliado quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e agitação mecânica do banho) sobre o potencial de corrosão e resistência a poluição, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima do número de experimentos. A Tabela 1 mostra as variáveis

utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável.

Tabela 1: Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para a obtenção da liga Ni-Mo-Zn

Variáveis de entrada	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Densidade (mA/cm <sup>2</sup> )	30	50	70
Agitação (rpm)	40	55	70

As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula convencional de três eletrodos. Foram realizadas as medidas de polarização potenciodinâmicas linear (PPL) utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30 conectado ao software GPES. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga eletrodepositada Ni-Mo-Zn. O eletrodo de referência utilizado foi de prata cloreto de prata. Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. O contra eletrodo foi uma lâmina de platina de 9,5 cm<sup>2</sup> de área superficial.

As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos no meio corrosivo composto por solução 3,5 % de NaCl em temperatura ambiente (±30°C). A análise da morfologia das camadas depositadas foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu

modelo SSX-550. As composições das ligas depositadas foram determinadas por energia dispersiva de raios-x (EDX) usando o EDX-720 da marca SHIMADZU.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Planejamento Fatorial

A análise dos resultados obtidos para a densidade de corrente e agitação mecânica, tendo como resposta o potencial de corrosão, a resistência a polarização e a microdureza, foi realizada através de métodos estatísticos, utilizando-se o programa “Statistica” versão 8.0 de acordo com o planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup> com duas repetições no ponto central, cuja matriz do planejamento é apresentada na tabela 2.

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo linear de 1<sup>a</sup> ordem para as variáveis de resposta:

Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> da liga Ni-Mo-Zn.

No	Densidade (mA/cm <sup>2</sup> )	Agitação (rpm)	E <sub>Corr</sub> (V)	I <sub>Corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Rp (Kohm)	At. % Ni	At. %Mo	At. %Zn	Microdureza (HV)
1	-1	1	-0.374	1,503	25,60	76	20	4	760
2	1	1	-0.314	1,316	28,65	82	16	2	769
3	-1	-1	-0.680	4,074	28,08	83	15	2	533
4	1	-1	-0.476	2,488	20,74	83	16	1	461
5	0	0	-0.407	2,461	26,68	80	18	2	667
6	0	0	-0.424	2,664	26,44	81	17	2	661

potencial de corrosão e resistência a polarização. Os efeitos significativos das variáveis estudadas estão representados nas equações 1 e 2 em negrito.

$$E_{Corr} = -0,445 + 0,069x + 0,113y - 0,041xy \quad [1]$$

$$Rp = 26031 - 1072x + 1357y + 2597xy \quad [2]$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para  $p < 0,05$ . O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R<sup>2</sup>), que foi igual a 0,9703 para o potencial de corrosão e 0,9782 para a resistência a polarização. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1<sup>o</sup> ordem para o estudo estatístico. Os resultados da ANOVA listados nas Tabelas 3 e 4 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para  $p < 0,05$ .

Tabela 3: Dados da análise de variância (ANOVA) para o potencial

de corrosão ( $E_{Corr}$ ) da liga Ni-Mo-Zn.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	0.038226	1	0.038226	64.4674	0.000043
Agitação	0.102831	1	0.102831	173.4220	0.000001
Iteração	0.013861	1	0.013861	23.3764	0.001296
Erro	0.004744	8	0.000593	-	-
Soma Quadrática total	0.159662	11	-	-	-

Tabela 4: Dados da análise de variância (ANOVA) para a resistência a polarização ( $R_p$ ) da liga Ni-Mo-Zn.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	4601025	1	4601025	10.62337	0.082632
Agitação	7371225	1	7371225	17.01952	0.054038
Iteração	26988025	1	26988025	62.31301	0.015672
Erro	866208	8	433104	-	-
Soma Quadrática total	39826483	11	-	-	-

### 3.2. Efeito das variáveis independentes

O efeito da densidade de corrente foi avaliado no intervalo de 30 a 70 mA/cm<sup>2</sup>. As Figuras 1 e 2 mostram o comportamento do potencial de corrosão e da resistência a polarização, respectivamente, em função do efeito da densidade de corrente e agitação mecânica. Observa-se que os melhores resultados para o  $E_{corr}$  e  $R_p$  foram obtidos com a maior densidade de corrente. Resultado semelhante foi encontrado para a liga Ni-Mo [COSTA; et al., 2011].

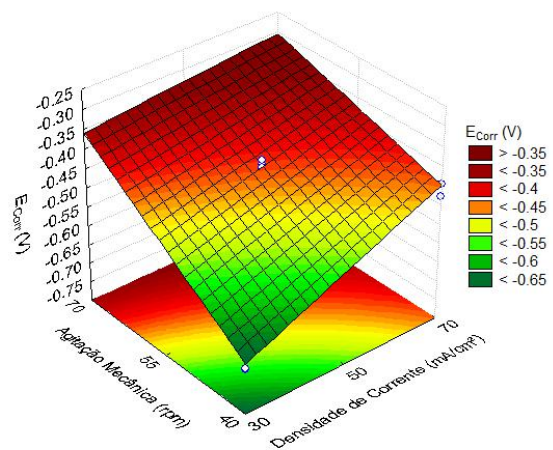


Figura 1: Superfície de resposta do potencial de corrosão em função da densidade de corrente e da agitação mecânica da liga Ni-Mo-Zn, eletrodepositada à 40°C.



# II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

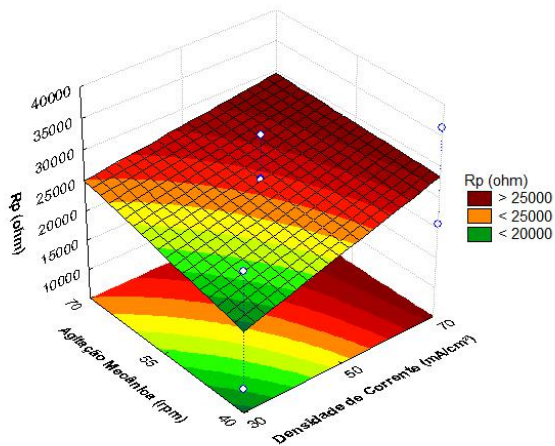


Figura 2: Superfície de resposta da resistência a polarização em função da densidade de corrente e da agitação mecânica da liga Ni-Mo-Zn, eletrodepositada à 40°C.

A agitação mecânica foi avaliada numa faixa de 40 a 70 rpm, sendo esta, a variável que apresentou maior influência estatística neste processo. Observou-se que com o aumento da agitação mecânica do cátodo no processo da eletrodeposição, há um aumento do potencial de corrosão (Figura 1) e da resistência a polarização (Figura 2) da liga obtida.

A microdureza da liga Ni-Mo-Zn também foi avaliada através das variáveis de entrada (densidade de corrente e agitação mecânica do cátodo). Diante dos resultados observou-se que as ligas com maiores valores de microdureza, foram obtidas com a maior agitação mecânica do cátodo. A Figura 3 mostra o comportamento da microdureza em função da variação da densidade de corrente e da agitação mecânica.

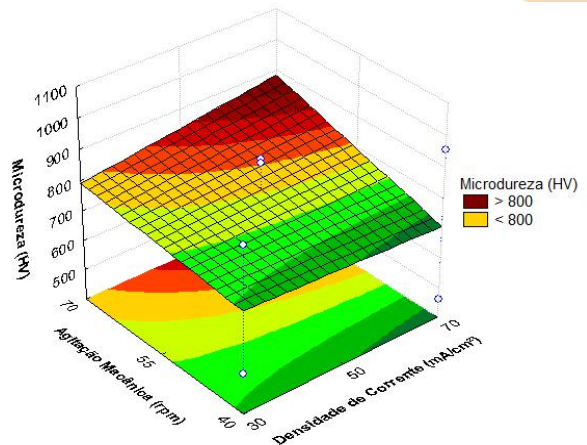


Figura 3: Superfície de resposta da microdureza em função da densidade de corrente e da agitação mecânica da liga Ni-Mo-Zn, eletrodepositada à 40°C.

Pode-se verificar que o comportamento da microdureza é semelhante ao comportamento do potencial de corrosão (Figura 1) e da resistência a polarização (Figura 2), onde os melhores resultados são para maior densidade de corrente e maior agitação mecânica do cátodo. De acordo com os resultados da Tabela 2, os ensaios com maior agitação mecânica foram os de maior dureza, logo a agitação mecânica foi o efeito que mais influenciou a resposta da microdureza. No trabalho de [SZCZYGIEL et al., 2010] a microdureza da liga Ni-Mo-Zn encontrada foi de 324 HV, porém eles estudaram uma liga composta por 90% de zinco. [CHASSAING et al., 2004] estudaram ligas de Ni-Mo e verificaram que a faixa de microdureza era de 500-800 HV para ligas

com percentual de Mo na faixa de 16-20%, o que explica o alto valor encontrado para a liga Ni-Mo-Zn (769 HV) com baixo percentual de zinco.

### 3.3. Composição e morfologia do depósito

De acordo com os resultados de EDX, que se encontram na Tabela 2, em wt% de cada metal, os resultados mais satisfatórios (ensaios 1 e 2) contêm maior concentração de molibdênio e zinco, quando comparado com os outros ensaios. Já para os resultados menos satisfatórios (ensaios 3 e 4) menos quantidade de molibdênio e zinco. Para o melhor resultado, ensaio 2, foi realizado ensaio de microscopia eletrônica de varredura, o mesmo está representado na Figura 4.

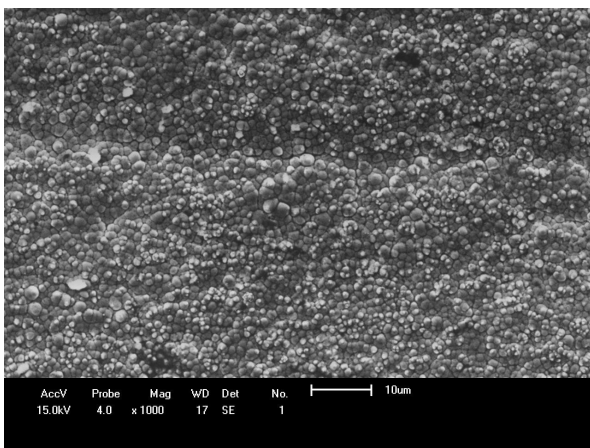


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ensaio 2 (70 mA/cm<sup>2</sup> e 70 rpm) da liga Ni-Mo-Zn, com ampliação de 1000x.

A microscopia obtida revela a presença de muitos nódulos esféricos e estes podem estar associados a quantidade de molibdênio nas ligas obtidas. Segundo [SZCZYGIEL et al., 2010] ligas de Ni-Zn com adição do metal molibdênio, apresentam nódulos com aparência circular em sua superfície. Ligas de Ni-Mo também apresentam morfologia nodular [BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2012]

A liga Ni-Mo-Zn apresenta nódulos esféricos, sem limites de grão, o que indica ser um material com estrutura amorfa. Para confirmar esta hipótese foi realizado ensaio de DRX, o resultado está apresentado na Figura 5.

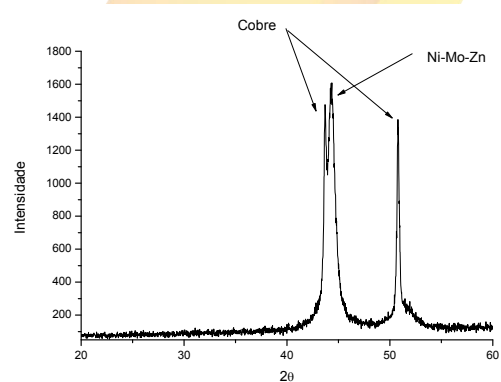


Figura 5: Difração de raios-x para a liga Ni-Mo-Zn.

O DRX apresenta um pico agudo no ângulo de 44° com tendência a formar banda larga, o que indica ser um material semi-amorfo, confirmando o que foi verificado na microscopia eletrônica de varredura.

Resultado semelhante foi encontrado em ligas de Ni-Mo [HALIM et al., 2012]

### 3.4. Avaliação da Corrosão

O comportamento da corrosão da liga de Ni-Mo-Zn, foi avaliado usando as técnicas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). A extrapolação das curvas de Tafel foi utilizada para determinar o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ). A Figura 6 mostra a curva de polarização potenciodinâmica linear da liga Ni-Mo-Zn (em vermelho) e da liga Ni-Zn (em preto) para efeito de comparação. Foi constatado que a liga Ni-Mo-Zn apresentou bons resultados de resistência à corrosão quando comparados a ligas de Ni-Zn [FRATESI; ROVENTI, 1996; KUMAR et al., 2012].

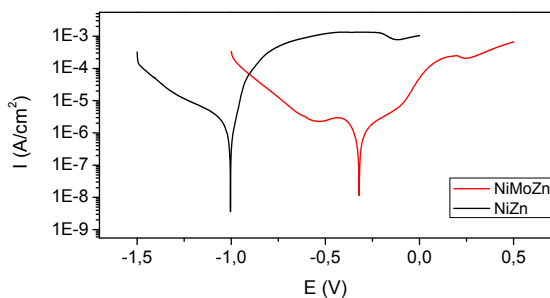


Figura 6: Curvas de polarização linear das ligas Ni-Zn e Ni-Mo-Zn.

### 4. CONCLUSÕES

Diante dos resultados pode-se concluir, que os valores ótimos encontrados para a

densidade de corrente e agitação mecânica do banho da liga Ni-Mo-Zn, são 70 (mA/cm<sup>2</sup>) e 70 (rpm) respectivamente. Para estes foi alcançado um potencial de corrosão com valor igual a -0.314 V e uma resistência à polarização de 28650 ohm, como também, uma microdureza com valor igual a 769 HV. Com relação à morfologia de superfície a mesma apresentou nódulos, boa aderência e brilho.

### 5. AGRADECIMENTOS

Ao PRH-25 ANP pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; BIGOS, A.; INDYKA, P.; KOT, M. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 211, p. 67–71, 2012.

CHASSAING, E.; PORTAIL, N.; LEVY, A.; WANG, G. *Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni – Mo alloys*, p. 1085–1091, 2004.

COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; CUNHA, M. C. D.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C. DE; PRASAD, S.





**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

*Avaliação da resistência à corrosão da liga Ni-Mo, utilizada como revestimentos metálicos dos materiais que transportam petróleo.* In: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 2011.

COSULTCHI, A.;  
GARCIAFIGUEROA, E.; GARCÍA-  
BÓRQUEZ, A.; REGUERA, E.; YEE-  
MADEIRA, H.; LARA, V. H.; BOSCH, P.  
*Petroleum solid adherence on tubing surface.*  
Fuel, v. 80, n. 13, p. 1963–1968, 2001.

DUTRA, C. A. M. *Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco em solução NaCl e na presença de oxinídeos do grupo VIB.* 2010. Universidade Estadual Paulista, 2010.

FRATESI, R.; ROVENTI, G.  
*Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production.* Surface and Coatings Technology, v. 82, n. 1-2, p. 158–164, 1996.

GENTIL, V. *Corrosão.* LTC, 2007.

HALIM, J.; ABDEL-KARIM, R.; EL-  
RAGHY, S.; NABIL, M.; WAHEED, A.  
*Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for*

*hydrogen production.* Journal of Nanomaterials, v. 2012, n. Iv, 2012.

KUMAR, C. M.; KUMAR, P.;  
VENKATESHA, T. V.; VATHSALA, K.;  
NAYANA, K. O. *Electrodeposition and corrosion behavior of Zn-Ni and Zn-Ni-Fe 20 3 coatings.* Journal of Coatings Technology Research, v. 9, n. 1, p. 71–77, 2012.

LIN, Z. F.; LI, X. B.; XU-, L. K.  
*Electrodeposition and corrosion behavior of zinc-nickel films obtained from acid solutions: Effects of teos as additive.* International Journal of Electrochemical Science, v. 7, n. 12, p. 12507–12517, 2012.

RAO, K. M.; SUBBARAO, G. V. R.  
*Optimum fly ash for mechanical stabilization of expansive soils using 2 2 factorial experimental design.* Natural Hazards, v. 60, n. 2, p. 703–713, 2012.

SANCHES, L. S.; DOMINGUES, S. H.;  
CARUBELLI, A.; MASCARO, L. H.  
*Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions.* Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, n. 4, p. 556–563, 2003.

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.;  
MOURA, E. S.; CAMPOS, A. R. N.; SILVA,  
G. P.; LIMA-NETO, P. *Studies on  
electrodeposition of corrosion resistant Ni-  
Fe-Mo alloy*. Journal of Materials Science, v.  
42, n. 7, p. 2290–2296, 2007.

SZCZYGIEL, B.; LASZCZYŃSKA, A.;  
TYLUS, W. *Influence of molybdenum on  
properties of Zn-Ni and Zn-Co alloy  
coatings*. Surface and Coatings Technology, v.  
204, n. 9-10, p. 1438–1444, 2010.

TURNBULL, A.; GRIFFITHS, A.  
*Review: Corrosion and cracking of weldable  
13 wt-%Cr martensitic stainless steels for  
application in the oil and gas industry*.  
Corrosion Engineering, Science and  
Technology, v. 38, n. 1, p. 21–50, 2003.

