

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

GIOVANA BARON VITORASSO

**REVISÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS NA
ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL: Efeitos e aplicações**

SÃO CARLOS - SP

2022

GIOVANA BARON VITORASSO

**REVISÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS NA ELETRODEPOSIÇÃO DE
NÍQUEL: Efeitos e aplicações**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Departamento de Química da Universidade
Federal de São Carlos, para obtenção do título
de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ivani Aparecida Carlos

São Carlos - SP

2022



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-ADP nº 6/2022/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Ata da Defesa Pública (GDP-TCC-ADP)

Aos vinte e cinco dias do mês de abril de 2022, por meio de videoconferência, realizou-se a Defesa Pública do Trabalho de Conclusão de Curso da estudante Giovana Baron Vitorasso, do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos, devidamente matriculada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, perante a Banca Examinadora, composta pelos Professores Ivani Aparecida Carlos, Elton Patrick Barbano e Maria Gabriela Zacarin, segundo o estabelecido nas Normas para apresentação de Trabalho de Conclusão do Curso.

Após a apresentação e arguições, a Banca deliberou, segundo os critérios estabelecidos nas normas supracitadas:

Nome do Docente	Função	Nota
Ivani Aparecida Carlos	Orientadora	10,0
Elton Patrick Barbano	Membro da Banca 1	10,0
Maria Gabriela Zacarin	Membro da Banca 2	10,0

Com isso, o Trabalho foi considerado aprovado, com nota final 10,0 (dez) .

São Carlos, 27 de abril de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 27/04/2022, às 22:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0664341** e o código CRC **01CF16A8**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.011438/2022-75

SEI nº 0664341

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Ata, versão de 02/Agosto/2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e irmã que constituem minha base, exemplo e apoio de toda a vida, e à prof^a. Ivani Aparecida Carlos que muito me ensinou.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus me agraciar e abençoar em todos os momentos dessa caminhada, por ter me dado forças para enfrentar e superar todos os obstáculos e por ter cuidado de mim.

Agradeço à minha família por todo o apoio e carinho que me proporcionaram durante os anos de graduação. Em especial, agradeço à minha mãe, Luciana, por ter sempre sido o meu maior exemplo de mulher forte, ter me inspirado e incentivado a estudar e encarar a vida e por ter providenciado todo o amparo, emocional, material e em orações para minha jornada em outra cidade. Agradeço ao meu pai, por ter sido um exemplo sobre bondade e esforço, por ter me ensinado sobre a vida, sobre as lutas e ter me dado força e auxílio em todos os momentos que precisei. Agradeço à minha irmã por fazer desta caminhada mais leve, por me apoiar, escutar e proporcionar tantos momentos felizes e de risadas em sua presença.

Agradeço a todos os professores da Universidade Federal de São Carlos, sobretudo ao Departamento de Química, pelos ensinamentos e conhecimentos que contribuíram para a minha formação, pelas aulas que tive a honra de assistir e por sempre estarem dispostos a auxiliar e contribuir para o meu desenvolvimento profissional. Em especial, agradeço à professora Ivani Aparecida Carlos por, desde o primeiro ano da faculdade, ter me acolhido e proporcionado ensinamentos e experiências como química que me fizeram crescer como aluna, por ter sido minha maior inspiração de mulher e pesquisadora, por todos os ensinamentos de vida e amparo que me proporcionou em todos os ramos dessa jornada. Agradeço sua orientação na riquíssima oportunidade de Iniciação Científica no Laboratório de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Metais e Ligas (LEEMEL), pela redação de trabalhos apresentados, pela supervisão no Estágio Supervisionado e redação deste trabalho de conclusão de curso. Agradeço imensamente à doutoranda Maria Gabriela Zacarin, pelo trabalho de coorientadora em meus projetos, por todo o ensinamento do laboratório, apoio e amizade dentro e fora do ramo acadêmico, e ao doutorando Matheus Macedo de Brito, por todo o conhecimento compartilhado, amizade e ajuda. Ademais, agradeço à MSc. Maria Gabriela Zacarin e ao Prof. Dr. Elton Patrick Barbano por terem aceitado o convite de participar da banca examinadora deste trabalho. A todos minha sincera admiração, respeito e gratidão.

Meus sinceros agradecimentos aos amigos que formei durante os anos de graduação, por todos os momentos compartilhados, as companhias e risadas que fizeram deste caminho mais fácil de trilhar. Em particular agradeço à minha amiga Maria Flávia por, desde o primeiro

semestre, ser minha dupla e companhia de todas as atividades acadêmicas e de vida, pela amizade que me proporcionou, por todas as risadas e momentos bons que compartilhamos, assim como todos os momentos difíceis que dividimos e oferecemos suporte uma à outra. Com carinho, agradeço também ao meu amigo Hazem, que, apesar da distância, esteve presentes em todos os momentos da minha graduação, me oferecendo suporte nos momentos difíceis, sempre me incentivando a continuar e superar os obstáculos e comemorando as mais simples conquistas comigo. Sempre serei grata pela companhia de todos.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a todos que, de uma maneira ou de outra, participaram destes anos da minha vida.

RESUMO

Os eletrodepósitos de Níquel são muito utilizados industrialmente por conta de suas características de resistência a corrosão, ao desgaste, à temperatura etc. Suas três principais aplicações consistem em revestimento decorativo, revestimento funcional e eletroformação. A obtenção do revestimento a ser aplicado depende de parâmetros de deposição como banho de deposição, sendo esses compostos principalmente por banhos de cloreto, de sulfato, de sulfamato e tipo Watts. A adição de aditivos nos banhos de deposição é feita para aprimorar as características do depósito de Níquel obtido. Esses aditivos podem ser classificados como abrillantadores, refinadores, niveladores, agentes tensoativos e endurecedores, dependendo da função que exercem no processo de deposição e no depósito resultante. Neste contexto, o presente trabalho traz uma abordagem da utilização dos aditivos na eletrodeposição de Níquel, no que diz respeito às principais aplicações de cada tipo de aditivo na produção de diferentes classes de revestimentos de Níquel, assim como os efeitos que estes proporcionam tanto no processo de eletrodeposição, quanto na aparência e/ou características do depósito de Níquel. Uma revisão bibliográfica de artigos sobre a influência dos aditivos na eletrodeposição de Níquel é também apresentada, assim como discussões acerca do processo de eletrodeposição e banhos de deposição. As análises apontam a sacarina como aditivo mais utilizado na eletrodeposição de níquel, atuando principalmente como refinador e abrillantador, e dodecil sulfato de sódio (SDS) e polivinilpirrolidona (PVP) como principais meios de obtenção de Níquel resistente à corrosão. Além disso, foi possível atentar-se ao cuidado em se utilizar aditivos com enxofre em sua composição para evitar codeposição acima do tolerado para obtenção de um revestimento de Níquel com características desejáveis.

Palavras-chaves: Eletrodeposição de Níquel. Aditivos. Eletroquímica.

ABSTRACT

Nickel electrodeposits are widely used for industrial applications due to their characteristics such as: corrosion, wear and temperature resistance. It is mainly used for decorative coating, functional coating and electroforming. The coating performed depends on deposition parameters. These deposition parameters include the deposition bath, which is mostly composed of chloride, sulfate, sulfamate or Watts baths. The characteristics of the acquired nickel deposit is enhanced by the addition of additives in the deposition baths. The function of additives varies and can be generally classified as brighteners, refiners, levelers, surface-active agents and hardeners, depending on their role in the deposition process and resulting deposit. In this context, the present work presents an approach to the use of additives in nickel electrodeposition, with regard to the main applications of each type of additive in the production of different classes of nickel coatings, as well as the effects they provide both in the process of electroplating as the appearance and/or characteristics of the nickel deposit. A thorough bibliographic review of articles about the influence of additives on nickel electrodeposition is conducted and presented, as well as discussions about the electrodeposition process and deposition baths. The analyses point to saccharin as the most used additive in nickel electrodeposition, acting mainly as a refiner and brightener, and sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyvinylpyrrolidone (PVP) as the main means of obtaining corrosion-resistant nickel. Lastly, extra caution is considered when using additives with sulfur in its composition to avoid codeposition above the tolerated to obtain a nickel coating with desirable characteristics.

Keywords: Nickel Electrodeposition. Additives. Electrochemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica de dois eletrodos.	14
Figura 2 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica de três eletrodos.	15
Figura 3 - Estrutura química da sacarina.	23
Figura 4 - Estrutura química da cumarina.	24
Figura 5 - Representação esquemática de um depósito de Níquel multicamadas.	25
Figura 6 - Representação esquemática da atuação do aditivo nivelador.	26
Figura 7 - Representação esquemática da formação de “pites” no revestimento de Níquel a partir de bolhas de H ₂	28
Figura 8 - Representação esquemática da presença do aditivo refinador e difusão dos íons de Níquel.	30
Figura 9 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de banho de sulfato com (a) ausência de aditivo, (b) 2 mg dm ⁻³ de piridina, (c) 20 mg dm ⁻³ de piridina e (d) 40 mg dm ⁻³ de piridina. ⁵⁷	35
Figura 10 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de banho de sulfato com (a) 2 mg dm ⁻³ de 2-picolina, (b) 40 mg dm ⁻³ de 4-picolina, (c) 2 mg dm ⁻³ de 4-picolina e (d) 40 mg dm ⁻³ de 4-picolina. ⁵⁷	36
Figura 11 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel com (a) ausência de aditivo, (b) 2 mg dm ⁻³ de tiourea, (c) 5 mg dm ⁻³ de tiourea, (d) 20 mg dm ⁻³ de tiourea, (e) 30 mg dm ⁻³ de tiourea e (f) 40 mg dm ⁻³ de tiourea. ³⁶	37
Figura 12 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de (a) j = 2 A dm ⁻² e ausência de aditivo, (b) j = 2 A dm ⁻² e 5 g/L de sacarina e (c) j=6 A dm ⁻² e 5 g/L de sacarina. ⁴⁷	38
Figura 13 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de (a) j = 100 mA cm ⁻² e ausência de aditivo, (b) j = 100 mA cm ⁻² e 5 g/L de sacarina e (c) j = 300 mA cm ⁻² e 5 g/L de sacarina. ¹⁶	39
Figura 14 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos com (a) ausência de SDS, (b) 1x10 ⁻⁶ de SDS, (c) 10 x10 ⁻⁶ de SDS, (d) 100 x10 ⁻⁶ de SDS, (e) 1000 x10 ⁻⁶ de SDS e (f) 10000 x10 ⁻⁶ de SDS. ²⁸	41
Figura 15 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos com (a) ausência de aditivo, (b) 10 mg dm ⁻³ de SLS e (d) 40 mg dm ⁻³ de SLS. ⁴⁴	42
Figura 16 - Fotomicrografias dos depósitos de Ni obtidos com E = -1000 mV e (a) presença de PVP e (b) ausência de PVP. ⁴⁶	43

Figura 17 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel com (a) ausência de aditivo, (b) $6,9 \times 10^{-5}$ M de SDS, (c) $20,8 \times 10^{-5}$ M de SDS, (d) 2 M de etanol e (e) 2 M de propanol. ²⁹	45
Figura 18 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos com (a) 1 M de NaCl, (b) 2 M de NaCl e (c) 4 M de NaCl. ²⁹	45
Figura 19 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel com (a) ausência do aditivo, (b) 0,2 g/L de PEOX, (c) 0,5 g/L de PEOX e (d) 1 g/L de PEOX. ⁴⁰	48
Figura 20 - Voltametria de varredura linear das soluções tipo Watts com diferentes concentrações de PEOX. ⁴⁰	48
Figura 21 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de cronoamperometria a - 1,40 V com (a) ausência de aditivo, (c) 0,39 M de glicerol, (f) 0,39 M de manitol, (i) 0,39 M de sorbitol. ³⁴	49
Figura 22 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de cronoamperometria a - 1,60 V com (b) 0,26 M de glicerol, (c) 0,39 M de glicerol, (f) 0,39 M de manitol e (i) 0,39 M de sorbitol. ³⁴	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aditivos utilizados em estudos da eletrodeposição de Níquel e conclusões.....	33
Tabela 2: Microdureza resultante dos eletrodepósitos de Níquel a partir de banhos com e em PVP e com diferentes potenciais de deposição. ⁴⁶	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL	13
2.1 Parâmetros de deposição	15
2.2 Banho de deposição	16
2.2.1 Banho tipo Watts	17
2.2.2 Banho de cloreto	18
2.2.3 Banho de sulfato	19
2.2.4 Banho de sulfamato	20
3. ADITIVOS	21
3.1. Caracterização dos aditivos	21
3.1.1. Abrilhantadores	21
3.1.2. Niveladores.....	25
3.1.3. Agentes tensoativos.....	27
3.1.4. Refinadores.....	29
3.1.5. Endurecedores	31
3.2) Review aditivos usados pelos autores	32
3.2.1) Piridina e picolinas.....	34
3.2.2) Tioureia	36
3.2.3) Sacarina.....	38
3.2.4) SDS e PVP.....	40
3.2.5) SDS, etanol, propanol e NaCl.....	44
3.2.6) PEOX	47
3.2.7) Glicerol, manitol e sorbitol	49
4) CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

Os eletrodepósitos de Níquel têm sido altamente estudados nos últimos 70 anos por conta das características mecânicas e magnéticas que esse revestimento possui, sendo de interesse em muitas áreas industriais^{1,2}. Dentre essas características estão a resistência a corrosão, resistência ao desgaste, à temperatura e propriedades magnéticas^{1,3}. Por meio do processo de galvanização, em que se aplica uma fina camada de metal em uma superfície, o níquel é utilizado industrialmente como revestimento funcional para melhorar as características da superfície do metal base, como por exemplo, proporcionar uma proteção contra a corrosão por oxidação ou ferrugem e aumentar a durabilidade da peça.¹⁻³

A aplicação funcional dos revestimentos de Níquel é ampla e ocorre em áreas como a indústria automotiva, estando presente em rolos de secagem, camisas de cilindro automotivo e cilindros hidráulicos, em indústrias de eletrodomésticos, indústria aeroespacial, entre outros.^{1,4}

Além disso, esses depósitos também são amplamente aplicados com função decorativa, visto que a camada de níquel galvanizada pode apresentar uma aparência brilhante ou acetinada dependendo das condições de obtenção do revestimento. Neste caso, as aplicações contemplam revestimento de componentes automotivos externos, além de acessórios como torneiras, maçaneta de portas e eletrodomésticos, promovendo uma melhora na aparência e qualidade do produto.^{1,4,5}

Outra aplicação do Níquel bastante utilizada é a eletroformação, processo em que o metal é eletrodepositado em um modelo (mandril) que é posteriormente removido, restando o produto formado pelo Níquel que possui a mesma forma do substrato original. Esse processo é utilizado para formação de moldes para fundição e montagem, assim como na área decorativa como na produção de joias.^{1,2}

O processo de eletrodeposição é um dos métodos de obtenção do Níquel galvanizado. Analisando-se estudos realizados por autores nos últimos anos sobre a eletrodeposição de Ni, percebe-se que muitos se tratam da determinação de parâmetros adequados para a obtenção de um revestimento de Ni com características de interesse industrial. Dentre esses parâmetros estão o banho de deposição, temperatura, densidade de corrente e utilização de aditivos.²

Os aditivos são pequenas quantidades de substâncias orgânicas ou inorgânicas adicionadas aos banhos de deposição de Níquel que permitem que o revestimento obtido

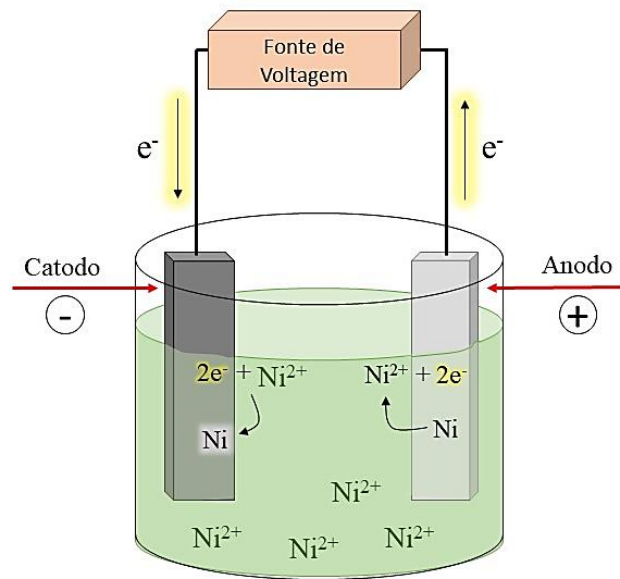
apresente funções específicas, dependendo da natureza do aditivo. A escolha deste é feita com base no interesse da aplicação do produto, podendo modificar desde características macroscópicas, como aparência do depósito, até microscópicas como morfologia e propriedades mecânicas do revestimento.⁶

Nesse sentido, este trabalho visa explorar a utilização de aditivos na eletrodeposição de Níquel por meio de uma abordagem que parte de uma breve descrição do processo de eletrodeposição, seguindo para a classificação dos tipos e principais aditivos utilizados e, por último, uma revisão bibliográfica dos recentes estudos sobre a influência dos aditivos e resultados obtidos nos eletrodepósitos de Níquel.

2. ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

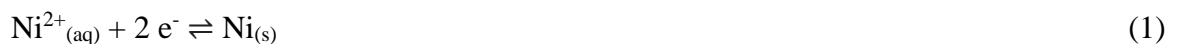
A eletrodeposição é um dos processos utilizados para produzir uma camada de um metal de interesse, no caso o Níquel, sobre um metal base. Esse processo consiste na redução de íons metálicos carregados positivamente presentes em uma solução nomeada banho de deposição, em uma camada sólida metálica através de uma corrente elétrica que flui entre dois eletrodos imersos na solução, sendo um o catodo e o outro o anodo.^{2,7}

Um esquema simplificado do equipamento utilizado para a eletrodeposição é representado na Figura 1. Nesta representação, utiliza-se uma célula eletroquímica de dois eletrodos contendo a solução de íons de Ni^{2+} , caracterizando o banho de deposição. O catodo será polarizado negativamente e atuará como o substrato, ou seja, a superfície do metal base na qual deseja-se revestir da camada de níquel, e o anodo será polarizado positivamente e sofrerá oxidação, liberando íons positivos na solução.

Figura 1 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica de dois eletrodos.

Fonte: Elaborada pela autora com base na literatura⁷.

Esses dois eletrodos são ligados através de uma fonte de voltagem responsável por gerar a corrente elétrica, que, levará os elétrons liberados pela oxidação no anodo para a redução no catodo. Esse processo ocorre da seguinte forma: Os íons de Ni^{2+} presentes no seio da solução se deslocarão em direção ao catodo polarizado e sofrerão redução na interface eletrodo/solução por meio dos elétrons recebidos pela corrente e serão depositados nesta superfície como Níquel metálico ($\text{Ni}_{(s)}$), conforme a Equação (1):²

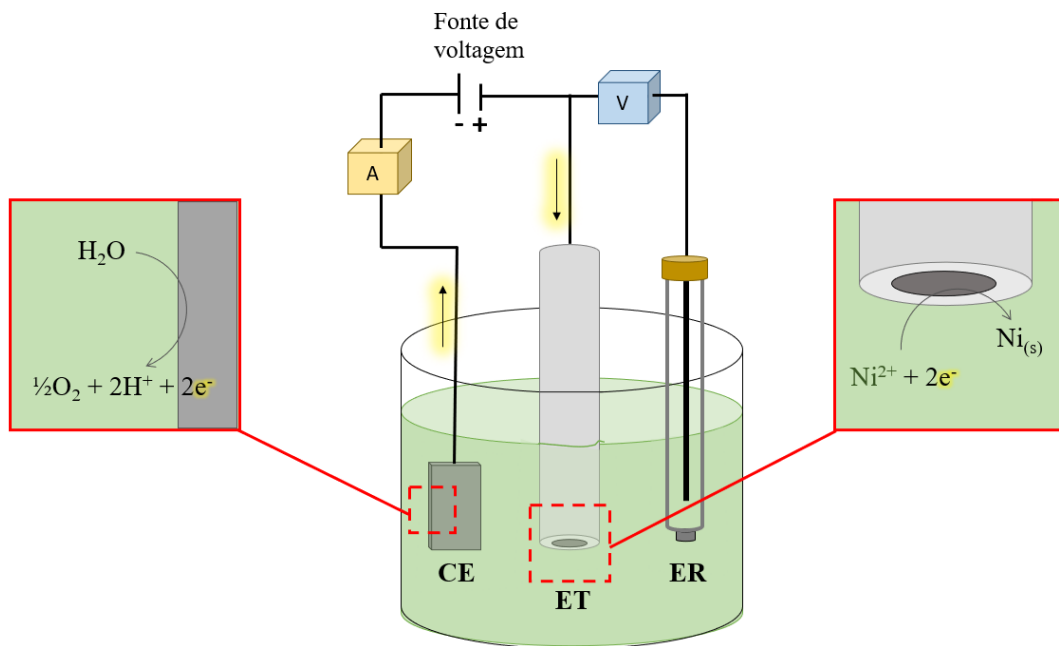


Em muitos casos o anodo é composto do mesmo metal que se deseja depositar, ou seja, se trata de um eletrodo de Níquel, fazendo com que à medida que os íons Ni^{2+} da solução vão sendo consumidos para a redução no catodo, a oxidação do anodo promova um reabastecimento desses íons. A reação de oxidação do anodo neste caso seria o inverso da reação (1).

No ambiente de pesquisa laboratorial, os experimentos eletroquímicos para estudo do processo de deposição de Níquel, assim como a deposição do metal para investigação de propriedades, são muitas vezes conduzidos com o auxílio de uma célula eletroquímica de três eletrodos, representada na Fig. 2, sendo esses: eletrodo de trabalho (ET), contra eletrodo (CE), e eletrodo de referência (ER). O eletrodo de trabalho é composto pelo substrato de interesse e a redução ocorrerá em sua superfície. Em relação ao ER, sua função é providenciar um potencial constante para servir de referência na medição do potencial da célula, e, portanto, o potencial é

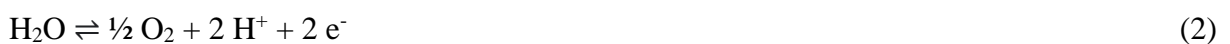
medido entre o ET e o ER através de um voltímetro (V). Por último, o CE possui a função de passar a corrente necessária, fluindo esta somente entre o CE e o ET e sendo medida por um amperímetro (A).^{8,9} É interessante mencionar que o CE escolhido é preferencialmente feito de um metal inerte, como Pt, de modo que não produza substâncias que atinjam a superfície do eletrodo⁸.

Figura 2 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Elaborada pela autora com base na literatura^{7,10}.

Conforme pode ser observado na Figura 2, na eletrodeposição de níquel a reação de redução deste ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, conforme a equação (1). Na superfície do contra eletrodo pode-se observar a reação de oxidação da H₂O, conforme representado na equação (2), que é responsável pela liberação dos elétrons que serão utilizados na interface metal/solução do ET para a redução do Níquel.



2.1 Parâmetros de deposição

Os parâmetros escolhidos para a realização do processo de eletrodeposição podem possuir uma influência nas características do depósito obtido. Por conta disso, é possível

otimizar estes parâmetros para obtenção de um revestimento de Ni com propriedades específicas em função da aplicação desejada. De acordo com Parthasaradhy¹¹, o depósito a ser obtido depende de dois aspectos bases no processo de eletrodeposição, sendo a velocidade de formação de núcleos do metal na superfície do substrato e a velocidade de crescimento destes. As condições de deposição possuem influência nesses aspectos bases¹¹.

Dentre esses parâmetros estão os valores de densidade de corrente aplicados (galvanostática) e o potencial aplicado (potenciostática), a temperatura em que o experimento é realizado, presença ou ausência de agitação do banho e a composição do banho de deposição escolhido.

De modo geral, a utilização de uma baixa densidade de corrente faz com que a velocidade de deposição dos íons seja baixa, permitindo um maior tempo para que os núcleos cresçam na superfície e resulte em uma menor área disponível para a deposição de novos núcleos. Esse comportamento faz com que o depósito obtido tenha um aspecto grosseiro. Por outro lado, com uma alta corrente os novos núcleos serão depositados rapidamente na superfície do substrato, fazendo com que o revestimento seja menos grosseiro.^{6,11}

Seguindo este raciocínio, a temperatura pode também afetar a formação do revestimento gerando depósitos mais ou menos grosseiros. Por um lado, a utilização de uma maior temperatura (T) pode levar a uma aceleração do fornecimento dos íons para a superfície do catodo, aumentando a deposição dos novos núcleos e gerando um depósito menos grosseiro e com melhor qualidade. Por outro, a utilização de uma alta T também permite uma aceleração no crescimento dos núcleos na superfície, levando a um depósito grosseiro.^{6,11}

Em suma, a análise isolada dos parâmetros pode prever as características do depósito a ser obtido na eletrodeposição. Porém, apesar dessa visão geral, a combinação desses parâmetros com a composição do banho de deposição escolhido vai ser responsável pelas propriedades do revestimento.

2.2 Banho de deposição

A escolha de um banho de deposição envolve a composição química, as concentrações dos reagentes utilizados, o pH da solução e a utilização ou não de aditivos. Em relação à composição, os banhos utilizados no processo de eletrodeposição podem ser banhos de soluções aquosas ou banhos com soluções iônicas. Para a eletrodeposição de Níquel, os banhos mais

utilizados são provenientes de soluções aquosas, sendo, portanto, a categoria que será discutida neste trabalho.

Analisando-se alguns artigos recentes que investigaram o processo de eletrodeposição de Níquel, pode-se notar que os banhos mais utilizados podem ser divididos em três principais categorias: Banho tipo Watts, banho de cloreto e banho de sulfato. Além disso, outros banhos também foram abordados como banho de sulfamato. Essa divisão está relacionada com as concentrações e tipo de sais de Níquel utilizados para providenciar os íons de Ni^{2+} para a solução: O banho de cloreto possui como principal fonte de íons de Ni a substância NiCl_2 , enquanto o banho de sulfato utiliza NiSO_4 para essa função. O banho tipo Watts, por sua vez, possui uma composição característica envolvendo tanto sulfato quanto cloreto de Níquel, além de condições de concentração e pH contidas em uma faixa de valores comum. Por último, o banho de sulfamato utiliza sulfamato de Níquel como fonte de íons Ni^{2+} . Uma discussão sobre esses tipos de banhos será apresentada a seguir.

2.2.1 Banho tipo Watts

O banho tipo Watts foi utilizado pela primeira vez em 1916 pelo Professor Oliver P. Watts da Universidade de Wisconsin, que desenvolveu uma formulação para o banho tipo Watts. Essa formulação é altamente utilizada até os dias atuais para a eletrodeposição de Níquel tanto em campo de pesquisa quanto em meio industrial e serve como base para o desenvolvimento de novos banhos.^{1,2}

A composição desse banho consiste na presença de NiSO_4 como principal fonte de íons de Ni^{2+} , NiCl_2 para assegurar a dissolução do anodo e proporcionar um aumento na condutividade e H_3BO_3 como promotor de melhor aderência e ductibilidade, além de atuar como um tampão para o pH^{1,12}. A faixa de concentração da formulação base é 240-300g/L de NiSO_4 , 30-90g/L de NiCl_2 e 30-45g/L de H_3BO_3 e o pH mais utilizado nesse banho é pH ácido, entre 3,5-4,5. Em relação à temperatura do banho, a faixa dos valores mais utilizados é entre 40 e 60°C.¹

No meio industrial, o banho tipo Watts é principalmente utilizado como base para a produção de eletrodepósitos de Níquel decorativo. Essas soluções possuem como maior modificação da formulação básica desse banho a presença de aditivos, que possuem a função de abrilhantar o depósito e nivelar, permitindo a obtenção de um revestimento com melhor aparência para ser utilizado no recobrimento de peças.²

As pesquisas sobre a eletrodeposição de Níquel a partir de um banho de Watts também constam com a presença de aditivos no banho, como sacarina¹³⁻¹⁷, lauril sulfato de sódio¹⁷ e L-prolina¹⁸. Os autores que utilizaram a sacarina como aditivo para o banho de Watts, justificaram que essa escolha é devido à sacarina atuar como refinador de grãos¹⁴⁻¹⁶ e apresentar uma possibilidade de atuar como abrillantador do depósito de Níquel¹⁵. Além da adição de um aditivo único no banho tipo Watts, também é explorada a adição de um conjunto de aditivos como reportado por Wasekar et al¹⁷, que modificou a formulação adicionando sacarina, lauril sulfato de sódio e carbonato de Níquel. Vale também mencionar que o banho de Watts pode ser utilizado com a presença de um aditivo atuando como agente complexante para os íons de Ni²⁺, como reportado por Boraei et al¹⁸, por exemplo, que utilizou a L-prolina com complexante a partir de um banho de Watts e observou um efeito nivelador no depósito de níquel.

Um ponto interessante de ser ressaltado é a utilização do ácido bórico. Apesar do banho de Watts ser altamente utilizado no meio industrial e de este possuir H₃BO₃ em sua formulação, há um recente interesse em substituir a utilização dessa substância devido ao seu potencial para ser considerado prejudicial para o crescimento e fertilidade em organismos aquáticos caso esses sejam expostos a uma grande quantidade do ácido. Apesar de até então não haver estudos que comprovem a toxicidade para a reprodução humana, busca-se sistemas alternativos para a substituição do ácido bórico em prol a um banho mais limpo e menos prejudicial para a natureza.^{19,20}

2.2.2 Banho de cloreto

Os banhos de cloretos possuem como principal fonte de íons Ni²⁺ o NiCl₂. Esse composto é muito utilizado para a eletrodeposição de Níquel pois a presença dos íons Cl⁻ auxiliam a oxidação do anodo e proporcionam uma maior condutividade no banho de deposição²¹. Além disso, outra vantagem da utilização do banho de cloreto é a capacidade de se operar a eletrodeposição de níquel em altas densidades de correntes catódicas a partir deste banho².

De modo geral, os eletrodepósitos de Níquel produzidos a partir do banho de cloreto tendem a ser mais finos e mais duros que os produzidos pelo banho de Watts². Por outro lado, o cloreto pode proporcionar um aumento no estresse interno do depósito que resulta em trincas no depósito², fato que exige um controle na concentração deste composto em função da aplicação do revestimento. Em eletrodeposições para a produção de revestimentos de Níquel semibrilhante é interessante utilizar um banho com baixa concentração de NiCl₂, enquanto para

revestimentos em que o aumento de estresse pode ser tolerado, como revestimento de barris, a concentração deste no banho pode ser alta.²¹

Alguns exemplos de artigos recentes que investigam a eletrodeposição de Níquel a partir de um banho de cloreto, são os estudos realizados por Wang et al²², Sengupta et al²³, Yang et al²⁴ e Boubatra²⁵. As composições desses banhos variam em cada um dos estudos, adicionando além da presença do cloreto de níquel, sais como NH_4Cl ²³ e NaCl ²⁵, assim como H_3BO_3 ²⁵. Além da presença dos sais, observa-se também a utilização de alguns aditivos no banho de cloreto para a eletrodeposição de Níquel, como a adição de ácido mirístico no trabalho de Yang et al.²⁴ com a função de evitar o pós-processamento do tratamento de superfície.

É interessante também mencionar que, além dos banhos aquosos de cloreto, a presença de NiCl_2 como principal fonte de íons de Níquel também é bastante explorada nos banhos iônicos, como reportado por Wang et al²². Em seu estudo, os banhos iônicos de cloreto de Níquel foram compostos pela presença de cloreto de colina (C) e dos aditivos ureia (U) etilenoglicol (E) nas proporções 1:2CU e 1:2 CE, que caracterizam um conjunto de aditivo muito utilizado para banhos iônicos, o solvente eutético profundo (DES). Os DES são compostos por misturas eutéticas de ácidos e bases como etilenoglicol e ureia e proporcionam uma melhoria da eficiência do processo e em seu controle²².

2.2.3 Banho de sulfato

O banho de sulfato possui o composto NiSO_4 como principal fonte de íons Ni^{2+} . Esse banho é utilizado quando o sistema de eletrodeposição de Níquel possui anodos principais ou auxiliares não solúveis, como por exemplo no sistema necessário para a produção de um revestimento de Níquel no interior de tubos e conexões de aço.^{1,2} Alguns exemplos desses anodos são anodos de chumbo ou de grafite.

A vantagem da utilização deste banho em relação ao banho de cloreto é que a ausência dos íons Cl^- evita a liberação de gás Cl_2 tóxico e permite a utilização de anodos como o próprio níquel puro.

Em relação à composição do banho de sulfato, é frequente observar a utilização de H_3BO_3 junto com o NiSO_4 , em um meio ácido com pH de 1,5 – 4¹. Entretanto, analisando-se estudos da eletrodeposição de Ni em banho de sulfato, observa-se que alguns autores utilizaram essa formulação tanto em meio ácido, como em meio alcalino e neutro. Ibrahim²⁶ et al. analisou o processo de eletrodeposição de Níquel a partir de um banho de sulfato em uma faixa de pH

de 2 a 9, e obteve as melhores eficiências de corrente para a deposição de Níquel com os valores de pH entre 4 e 7²⁶. Outro exemplo que pode ser citado é o estudo de Xiu-lian²⁷ et al. que utilizou o banho de sulfato em uma faixa de pH entre 1,7-6,2 e concluiu que o pH 6 foi o responsável pela maior eficiência de corrente de deposição²⁷.

Além da alcalinidade do banho, outro aspecto que pode ser observado na análise de artigos sobre a eletrodeposição de Níquel a partir de um banho de sulfato é a utilização de aditivos, como reportado por Skital et al.²⁸ e Ibrahim et al.²⁶. Os dois trabalhos utilizaram aditivos para promover um abrillhamento no depósito de Níquel, sendo este o dodecil sulfato de sódio (SDS) no estudo de Skital et al.²⁸, e glicina para Ibrahim, que, além de atuar como aditivo, também atuou como agente complexante para os íons de Níquel²⁶.

2.2.4 Banho de sulfamato

Outro banho interessante de ser discutido é o banho de sulfamato. Esse banho é muito utilizado no processo de eletrodeposição de Níquel para produzir revestimentos funcionais e para eletroformação¹. Essa solução é escolhida para a eletroformação devido ao fato de produzir depósitos com baixo estresse interno sem a necessidade de adicionar substâncias para auxiliar nessa função. Além disso, essa solução permite altas taxas de deposição visto que o sulfamato possui uma alta solubilidade e pode-se utilizar uma concentração mais alta de Níquel em comparação com outros banhos.²

Na maioria das vezes, a formulação utilizada é composta por sulfamato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico, em um pH ácido. A adição de cloreto possui a função de minimizar a passividade do anodo em altas densidades de correntes e permitir um desempenho satisfatório do anodo.^{1,2} Além disso, alguns autores utilizam aditivos, como SDS²⁹ no banho de sulfamato para melhorar as características dos depósitos de Níquel.

É interessante mencionar que a utilização do banho de sulfamato para a eletrodeposição de Níquel requer uma escolha cuidadosa do anodo a ser empregado, visto que os íons sulfamato podem oxidar o anodo e gerar produtos que influenciem nos processos catódicos e depósitos produzidos.³⁰

A partir dessa discussão acerca dos banhos de deposição, pôde-se notar que vários autores optaram pela utilização de aditivos na composição desses banhos para modificar e/ou melhorar as propriedades do revestimento de Níquel a ser depositado. Por conta disso, é possível considerar os aditivos como um dos parâmetros para a eletrodeposição de Níquel.

3. ADITIVOS

Os aditivos são substâncias orgânicas ou inorgânicas que são adicionadas em pequena quantidade à solução de deposição para promover alterações nas propriedades estruturais, mecânicas e/ou morfológicas dos depósitos, como forma de se obter melhores resultados³¹. A função de cada aditivo depende da natureza deste e do banho em que este é aplicado, sendo em muitas vezes, específica para um determinado banho⁶. De modo geral, os aditivos podem promover efeitos como proporcionar um nivelamento da superfície, promover abrillhantamento do filme obtido, atuar como refinador de grãos, além de serem adsorvidos e alterar propriedades cinéticas, por exemplo.^{2,31}

A escolha do aditivo a ser utilizado deve ser feita de acordo com o efeito desejado no revestimento obtido, além de ter que respeitar alguns requisitos. Dentre eles está a estabilidade do aditivo: é necessário que a substância do aditivo seja estável na solução e condições de deposição; deve ser inerte para evitar reações que produzam compostos extras no eletrólito ou que sejam incorporados na matriz do metal; o aditivo deve ser solúvel na solução de deposição; deve-se estudar se há a possibilidade de produzir o efeito desejado aplicando-se o aditivo em baixa concentração, além de ser preferencialmente de baixo custo e fácil tratamento de resíduos.^{6,32}

3.1. Caracterização dos aditivos

Os aditivos podem ser caracterizados em conformidade com a sua função no processo de eletrodeposição do metal ou efeitos nos depósitos nas seguintes categorias: aditivos abrillhantadores, niveladores, agentes tensoativos, refinadores, aliviadores de tensão e endurecedores. É interessante mencionar que, diante à grande variedade de aditivos presentes atualmente, há uma dificuldade de no processo de classificação dos aditivos visto que muitos possuem mais de uma função, sendo essas dependentes da natureza do banho em que é aplicado.⁶ Uma discussão sobre os tipos de aditivos será realizada a seguir.

3.1.1. Abrillhantadores

Os aditivos abrillhantadores possuem a função de promover brilho ao depósito obtido. A característica de ser brilhante está relacionada com o poder de reflexão ótica da superfície, que por sua vez é determinado pela rugosidade da superfície, ou seja: quanto mais irregular a

superfície, mais dispersa será a reflexão da luz nesta, resultando em uma reflexão difusa que diminui a característica brilhante observada. Por outro lado, uma superfície lisa e regular permite uma reflexão especular que resulta em uma superfície brilhante.²

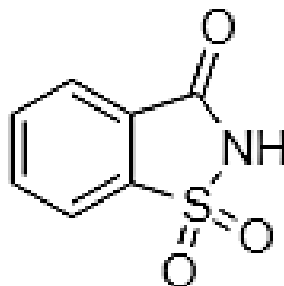
Por conta disso, para que o aditivo atue como abrillantador, é necessário que este promova um nivelamento da superfície do depósito do metal, podendo ser aplicado em todos os tipos de superfície. Para essa função, também pode ser utilizada uma mistura de aditivos.^{2,32}

Além disso, o brilho também está relacionado com a produção de um depósito com grãos orientados e cristalitos com tamanho menor que o comprimento de onda da luz visível, de 0,4 μ m.³³ Isso faz com que seja possível que aditivos abrillantadores causem um refinamento no tamanho do grão, assim como aditivos refinadores, que serão discutidos na seção 3.1.4, causem um abrillantamento no depósito.²

Os abrillantadores podem ser categorizados em duas subclassificações: abrillantadores primários e abrillantadores secundários. Os abrillantadores primários são considerados transportadores de brilho e não provocam o brilho especular. Sua presença promove um refinamento dos grãos que produz um brilho tênue em zonas de alta densidade de corrente. Além disso, essa subclasse de aditivo também pode diminuir a tensão interna do depósito.² Por outro lado, os abrillantadores secundários atuam como niveladores e providenciam o brilho especular. Entretanto, a utilização desses aditivos tende a aumentar tensão interna e, portanto, deve-se controlar a concentração destes na solução.² Por conta disso, o efeito de abrillantamento é obtido com melhor qualidade quando são utilizadas as duas subclasses de abrillantadores em um conjunto.³²

Banho de Watts na presença de aditivos abrillantadores é a principal forma utilizada para a eletrodeposição de níquel com aplicação decorativa². Os aditivos são adicionados nesse banho visto que em sua ausência os depósitos de Ni obtidos a partir do banho de Watts possuem a característica de serem foscos ou acetinados, enquanto a presença do abrillantador permite a obtenção do revestimento brilhante e com melhores propriedades. Neste banho, os aditivos abrillantadores são compostos de substâncias como sulfonas ou sulfonatos aromáticos (abrillantadores primários) e compostos que possuem uma insaturação do tipo C=O, C=S ou C=N (abrillantadores secundários).^{34,32} Alguns exemplos desses aditivos são o ácido benzeno sulfônico, p-tolueno sulfonamida e a sacarina.²

Como mencionado anteriormente, a sacarina é um dos aditivos mais utilizados no banho de Watts. Sua estrutura química é representada na Figura 3:

Figura 3 - Estrutura química da sacarina.

Fonte: Elaborada pela autora com auxílio do software ChemDraw.

Como pode ser observado pela Fig. 3, assim como outros aditivos abrillantadores citados, a sacarina contém enxofre em sua composição. A presença do enxofre na estrutura do aditivo pode gerar uma codeposição deste na camada de Níquel. Abaixo de 25 A dm^{-2} as ligações ativas da sacarina C-S= e S=O podem gerar ânion sulfetos reagindo com hidrogênios que são codepositados no processo de deposição do Níquel. Além disso, uma vez que os hidrogênios vão sendo consumidos pode ocorrer um aumento no pH na interface metal/solução do eletrodo de trabalho causando uma precipitação de Ni(OH)_2 na superfície do depósito.^{2,35} Por outro lado, a presença do nitrogênio na estrutura aumenta a propriedade de redução de estresse providenciada pelo aditivo, o que faz com que, além de abrillantador, a sacarina também seja muito utilizada como redutora de estresse dos depósitos de Níquel.³⁶

É interessante mencionar que, além da codeposição de ânions sulfetos, os aditivos abrillantadores com enxofre também podem causar a codeposição de sulfeto de Níquel (NiS) no eletrodepósito. Isso ocorre visto que o enxofre pode sofrer decomposição no catodo do processo de eletrodeposição, por meio de uma redução ou hidrólise, e reagir com os íons de Ni^{2+} formando o NiS .³²

Em relação aos aditivos abrillantadores com a presença de enxofre, Mohanty et al.³⁶ estudou a influência do aditivo tioureia na eletrodeposição de Níquel e analisou os efeitos da codeposição de enxofre no depósito. O aditivo tioureia é utilizado como abrillantador para os depósitos de Níquel a partir de banhos tipo Watts. Em seu estudo, o autor investigou a influência deste aditivo a partir de soluções de sulfato ácido composta NiSO_4 , Na_2SO_4 e H_3BO_3 em um pH 2,5. Como resultado, os autores relataram que na ausência do aditivo os depósitos eram caracterizados como brilhantes e lisos e a adição do aditivo em baixas concentrações (2 a 5 mg dm^{-3}) não influenciou nesse aspecto. Entretanto, a adição de 10 mg dm^{-3} levou a uma rugosidade macroscópica no revestimento e 40 mg dm^{-3} fez com que este obtivesse uma coloração preta e

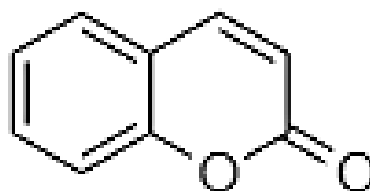
apresentasse uma deterioração do depósito. Como justificativa, o autor apresentou a possibilidade da formação de NiS na superfície do catodo, ocasionada através da oxidação ou hidrólise de tiourea para formar H₂S e enxofre (S), ou decomposição em S elementar. Para analisar este fato, os autores realizaram medidas de ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente) nos depósitos e observou-se que um aumento na concentração do aditivo levou à um aumento da incorporação de enxofre e contaminação do depósito, sendo por exemplo 0,35% para 2 mg dm⁻³ do aditivo e 1,82% para 40 mg dm⁻³.³⁶

Como conclusão, a incorporação do enxofre diminuiu a qualidade do depósito uma vez que o aditivo foi utilizado em altas concentrações.³⁶ Por conta disso, é necessário que a aplicação dos aditivos abrillantadores com enxofre na composição seja feita a partir de uma concentração adequada, de modo que a contaminação por S não ultrapasse o limite considerável para que o revestimento obtido seja brilhante e com qualidade.

De uma forma geral, os aditivos abrillantadores com enxofre são utilizados para processos de niquelagem brilhante, em que se procura obter um depósito com acabamento espelhado brilhante, porém não é necessária uma resistência de corrosão elevada. Esse tipo de revestimento é aplicado em peças de automóveis como acabamento em parachoques e tubos de escape.³

Outro aditivo abrillantador muito utilizado comercialmente é a cumarina. Esse abrillantador é classificado como secundário e é altamente utilizado na produção de revestimentos de níquel semibrilhantes. Visto ser um aditivo secundário, a tensão interna dos depósitos de Níquel obtidos com um banho com cumarina é aumentada, e por conta disso é necessário que a concentração deste seja baixa e controlada, em uma faixa de 0,005–0,2 g L⁻¹.² A estrutura da cumarina é representada na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura química da cumarina.

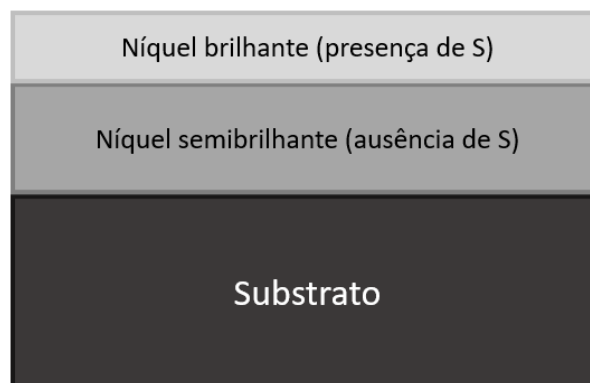


Fonte: Elaborada pela autora com auxílio do software Chemdraw.

Conforme pode ser observado pela Figura 4, a cumarina não possui enxofre em sua estrutura e por conta disso é utilizada para a produção de níquel semibrilhantes. Esse tipo de revestimento é caracterizado por ser liso, devido ao alto poder de nivelamento dos abrillantadores secundários, produzindo um depósito de aparência semibrilhante.² Além disso, esse tipo de revestimento é muito aplicado em situações em que necessitam de resistência a corrosão, sendo interessante evitar a presença de enxofre na estrutura dos aditivos para não haver incorporação no revestimento.¹ Vale mencionar que esse depósito possui uma estrutura de grãos colunar, diferentemente do revestimento de níquel totalmente brilhante, que possui estrutura laminar pela periodicidade da codeposição de enxofre.²

Visto que os aditivos abrillantadores sem enxofre permitem a deposição de um revestimento de Níquel semibrilhante resistente a corrosão e de boa qualidade, e que os aditivos de enxofre levam à produção do Níquel brilhante com boa aparência, a combinação desses dois revestimentos é aplicada industrialmente gerando os depósitos de Níquel multicamadas. Esse tipo de depósito é composto por uma camada espessa de Níquel semibrilhante, seguido por uma camada exterior de Níquel brilhante, conforme representado na Fig. 5. A aplicação desse depósito de duas camadas é feita principalmente em peças decorativas, providenciando a aparência desejada e uma maior durabilidade do revestimento.^{1,2}

Figura 5 - Representação esquemática de um depósito de Níquel multicamadas.



Fonte: Elaborada pela autora, com base e adaptado da literatura.¹

3.1.2. Niveladores

Os aditivos niveladores são responsáveis por diminuir a rugosidade da superfície do eletrodepósito gerando uma superfície com crescimento de grãos na mesma altura. Esse

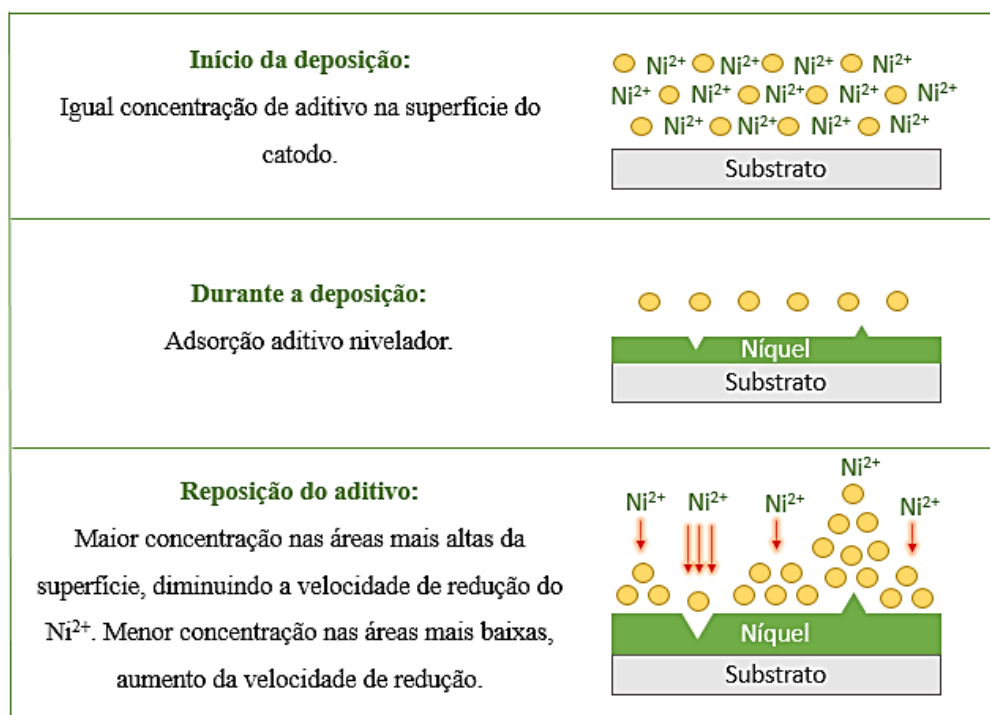
nivelamento é gerado pelo aumento da deposição do metal nos recessos do revestimento, ou seja, aumento da espessura nas áreas mais baixas, e deposição mais fina nas saliências da superfície.^{2,33}

Esse aumento e diminuição da deposição nas diferentes áreas do depósito é explicada através da diferença de concentração do aditivo nessas regiões: Nos picos do revestimento a concentração do aditivo é maior que nas partes rebaixadas, o que dificulta a redução de Níquel nas áreas com maior concentração da substância do nivelador.³⁷

O fato que esse aditivo dificulta a redução de Ni pode ser causado pela adsorção do aditivo na superfície catódica a partir de uma codeposição ou redução. Essa adsorção ocorre principalmente por conta do aumento na polarização catódica, característica dos aditivos niveladores, que causa uma diminuição na densidade de corrente obtida a partir de um dado potencial e conseqüentemente a diminuição da velocidade de reação de redução do Ni.^{6,32,33,38}

A reposição das moléculas do aditivo na superfície do catodo a partir da adsorção é feita de maneira mais rápida nas saliências do revestimento e mais lenta nas partes baixas, causando a diferença de concentração do aditivo na superfície.³² Uma representação desse processo é apresentada no esquema da Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática da atuação do aditivo nivelador.



Fonte: Elaborada pela autora com base e adaptado da literatura³⁸.

Como mencionado anteriormente na seção 3.1.1, os aditivos utilizados para a produção de revestimentos de Níquel brilhante possuem uma excelente propriedade niveladora.² Por conta disso, aditivos abrilhantadores secundários como a cumarina, ácido alil sulfônico, hidrato de cloral e 2-butino-1,4-diol são muito utilizados como agentes niveladores^{1,33,39}, além de compostos orgânicos com grupos imina, carbonila e sulfonato aromático que possuem pares de elétrons livres que auxiliam na adsorção à superfície de Ni.⁴⁰

Em relação à cumarina como aditivo com alto poder de nivelamento, sabe-se que este é capaz de produzir um depósito semibrilhante de Níquel, porém com estresse interno elevado. Segundo Kruglikov et al³⁹, o estresse interno causado por aditivos niveladores em revestimentos de níquel pode ser amenizado com a utilização de uma combinação de aditivos, sendo o nivelador e um agente de controle. Essas substâncias podem abaixar o estresse interno e alterar o brilho do depósito obtido. Como exemplo desses agentes tem-se os compostos sulfonatos de aril e seus derivados, sacarina e p-tolueno.³⁹

Uma aplicação para o aditivo nivelador é a utilização deste para evitar depósitos de Níquel com morfologias dendríticas. Em muitos casos, os depósitos dendríticos possuem propriedades mecânicas deficientes visto que pode ocorrer o desprendimento de dendritos do depósito, causando uma diminuição na qualidade do revestimento e defeitos no material.³⁸

Na eletroformação, agentes niveladores são utilizados para promover uma melhora na distribuição do metal na forma do mandril. O controle no crescimento de glóbulos e dendritos é essencial para que a eletroformação ocorra de modo uniforme e evite a formação de um plano fraco em alguma região. O aditivo nivelador mais utilizado nesse caso é o 2-butino-1:4 diol.⁴¹

3.1.3. Agentes tensoativos

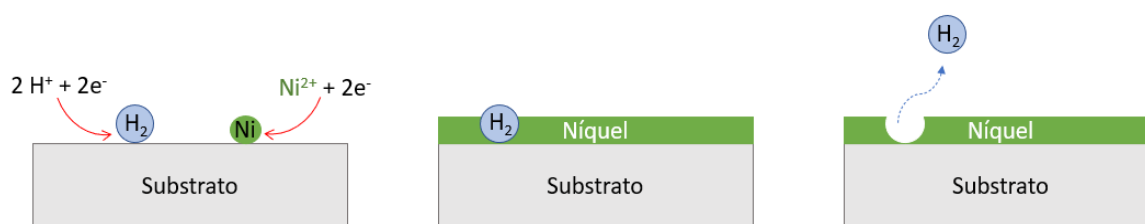
Os agentes tensoativos, também chamados de surfactantes e agentes molhadores, são aditivos que reduzem a tensão superficial da interface metal/solução no processo de eletrodeposição. Essa redução de tensão auxilia a evitar a incorporação de bolhas de hidrogênio no revestimento e conseqüentemente evitar a formação de poros e “pites” no depósito.^{2,32}

A incorporação das bolhas no revestimento pode ter como fonte a reação de evolução de hidrogênio que pode ocorrer paralelamente à reação de redução do metal no catodo, conforme representado na equação 3:³²



A reação de hidrogênio pode levar a formação de poros no revestimento visto que com a aderência da bolha, a deposição ocorrerá apenas ao redor desta e com a posterior saída da bolha a superfície resultará em poros com ausência de depósito. Uma representação deste processo é apresentada na Figura 7. A presença desses poros no revestimento pode contribuir para uma maior corrosão e uma degradação da morfologia do depósito.^{2,32,42}

Figura 7 - Representação esquemática da formação de “pites” no revestimento de Níquel a partir de bolhas de H₂.



Fonte: Elaborada pela autora adaptado da literatura³².

Por meio da reação (3), pode-se notar que a formação de H₂ é devida ao consumo de H⁺ da solução. Esse consumo, por sua vez, pode levar a um aumento do pH na interface metal/solução no processo de eletrodeposição de Níquel, o que possibilita a formação de hidróxidos de Níquel, Ni(OH)₂. A partir disso, esses hidróxidos tendem a se aderir no revestimento e atrair a adesão de hidrogênio sobre sua superfície, o que faz com que o depósito de Níquel tenha uma grande chance de apresentar poros.³²

Com a redução da tensão superficial proveniente da ação dos agentes tensoativos, as bolhas de hidrogênio não aderem à superfície do catodo e por meio da pressão hidrostática do eletrólito essas se dirigem à superfície da solução e são eliminadas.⁴³ Por meio disso, esses aditivos podem, além de atuar como “antipitting”, prevenir a formação de hidróxidos no depósito.

É interessante mencionar que o mecanismo de atuação dos agentes tensoativos pode envolver a adsorção e/ou codeposição no catodo, além de adsorção na superfície de impurezas como os hidróxidos. Por conta disso, há um consumo deste aditivo no banho de Níquel que deve ser suprido com a reposição da substância regularmente durante a deposição.³²

Os primeiros agentes tensoativos utilizados comercialmente para a produção de revestimentos de Níquel brilhante foram compostos de sulfatos de álcoois primários com 8 a 18 átomos de carbono.⁴⁴ Atualmente, novos compostos são utilizados na função de agentes tensoativos, como o laurel sulfato de sódio (SLS), também chamado de dodecil sulfato de sódio

(SDS) que é muito utilizado como antipitting na produção de revestimentos de Níquel fosco⁴⁴, assim como Níquel brilhante.^{32,44,45}

Lu et al.⁴² estudaram o efeito do aditivo SDS na eletrodeposição de Níquel a partir de um banho de sulfato de Níquel e como conclusão foi observado que a presença deste leva a uma inibição da redução dos íons Ni^{2+} a partir da adsorção deste na superfície catódica. Além disso, a presença do SDS levou a uma diminuição da presença de “pites” no revestimento e consequentemente uma diminuição na corrosão do depósito, demonstrando os efeitos do SDS como aditivo molhador.⁴²

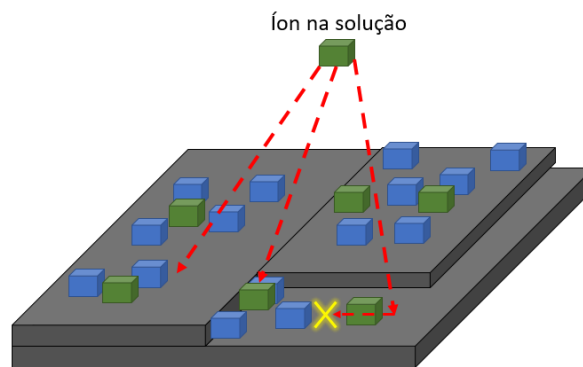
A utilização do SDS como aditivo na eletrodeposição de Níquel pode ser feita na função de agente tensoativo e também como abrilhantador.⁴⁵ Entretanto, pelo fato de possuir enxofre em sua estrutura, a presença deste aditivo pode levar à incorporação de enxofre nos revestimentos de Níquel. Como discutido na seção 3.1.1, dependendo das condições de deposições a presença de S no depósito pode diminuir a qualidade deste, promover um aumento na taxa de corrosão e alterar a cor dos depósitos quando incorporado em alta concentração.

Nesse sentido, aditivos molhadores com ausência de enxofre em sua composição vem sendo estudados por alguns autores como Djaghout et al.⁴⁵ e Vasilache et al.⁴⁶. Os dois trabalhos apresentados utilizaram a substância polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante para a eletrodeposição de Níquel como forma de “antipitting”, anticorrosivo e que evite a codeposição de S no revestimento. Um maior detalhe sobre essas investigações será apresentado na seção 3.2.4.

3.1.4. Refinadores

Os refinadores de grãos são aditivos responsáveis por promover uma diminuição no tamanho dos grãos do eletrodepósito. A ação desses aditivos se dá por meio de sua adsorção na superfície do catodo: Com a adsorção na superfície, o coeficiente de difusão dos íons do metal é diminuído, resultando em uma diminuição na taxa de nucleação bidimensional dos íons. Por conta disso, a taxa de crescimento dos grãos do metal diminui e leva a tamanho de grãos pequenos.^{47,48} Uma representação esquemática disso é mostrada na Figura 8, com as partículas de Níquel sendo caracterizada em verde e o refinador em azul, adsorvido na superfície e dificultando a difusão do íon para a rede cristalina e consequentemente a nucleação bidimensional.

Figura 8 - Representação esquemática da presença do aditivo refinador e difusão dos íons de Níquel.



Fonte: Elaborada pela autora com base e adaptado da literatura.²

Dentre os interesses na utilização desses agentes refinadores na eletrodeposição de Níquel está a utilização desses aditivos para a produção de um filme de níquel nanocristalino (NC)⁴⁹, que são materiais com tamanho de grão na faixa de 1-100 nm⁴⁷. Esses materiais são de grande interesse para aplicação industrial visto que apresentam propriedades aprimoradas, como alta dureza, maior resistência à corrosão e ao desgaste, podendo ser superiores aos materiais de macrogrãos.^{50,51}

Os filmes nanocristalinos de Níquel tem como principal meio de produção a utilização da eletrodeposição pulsada⁵², que em muitas vezes é realizada na presença de agentes refinadores como a sacarina, cumaria e tiureia.⁴⁷ Esses refinadores auxiliam a obtenção de grãos de pequena dimensão e podem também influenciar na orientação cristalográfica destes, além da distribuição de grãos e outros fatores.⁵²

A sacarina é um dos aditivos refinadores mais utilizados para eletrodeposição de Níquel nanocristalino encontrado na literatura^{13,14,16,17,50} e sua aplicação ocorre principalmente em um banho Watts, com concentração de 0,5 a 10 g/L⁵⁰. O estudo desenvolvido por Bhardwaji et al.⁴⁹ é um exemplo desses trabalhos: Em seu estudo, os autores utilizaram a eletrodeposição pulsada a partir de um banho tipo Watts na ausência e presença de 10g/L de sacarina para a produção de Níquel nanocristalino sobre substrato de cobre. Por meio de análises de DRX, os tamanhos médios dos grãos do depósito de Níquel produzidos com corrente igual 1 A cm⁻² foram calculados. Como resultado, o depósito obtido através do banho de Watts sem sacarina resultou em um tamanho de grão igual a 39 nm, enquanto a presença do aditivo diminuiu esse valor para 22 nm. Essa observação demonstra a ação da sacarina como agente refinador do tamanho dos grãos.⁵⁰

Além do banho tipo Watts, outros banhos de deposição na presença de sacarina são utilizados para a produção de Níquel nanocristalino. Schutter et al⁵² investigaram a produção de Ni NC em substrato de cobre a partir de um banho ácido de sulfamato, utilizando a técnica de eletrodeposição pulsada. A sacarina foi aplicada como agente refinador em diversas concentrações, como 0,1, 1 e 5 g/L, e a influência dessa variação no tamanho de grão foi analisado. Para os depósitos de Ni produzidos com corrente igual a 20 mA cm^{-2} , o banho sem sacarina resultou em um tamanho de grão médio de 800 nm e os banhos com sacarina diminuíram esse valor para 58 nm (0,1 g/L de sacarina), 33 nm (1 g/L sacarina) e 30 nm (5 g/L sacarina). Para a deposição com $j = 45 \text{ mA cm}^{-2}$, esses valores foram iguais a 750 nm na ausência de sacarina, 48 nm para 0,1 g/L de sacarina, 45 nm para 1 g/L e 44 nm para 5 g/L de sacarina. Esses resultados mostram uma grande atuação da sacarina como refinador de grão e produção de Níquel nanocristalino.⁵²

3.1.5. Endurecedores

Os aditivos endurecedores possuem a função de aumentar a dureza do eletrodepósito. Na eletrodeposição de Níquel, esses aditivos podem ser utilizados para a eletrodeposição de níquel duro, sendo um revestimento de aplicação funcional que necessita de um controle da dureza. Alguns exemplos das substâncias adicionadas para essa função são a sacarina, p-tolueno sulfonamida e p-benzeno sulfonamida, além de aditivos abrillantadores que também podem promover o aumento da dureza.²

Vale a pena ser mencionado que a maioria dos aditivos endurecedores possuem enxofre na sua composição. Esse enxofre, como mencionado anteriormente, pode ser incorporado no revestimento e aumentar a dureza do eletrodepósito. Entretanto, visto que o enxofre pode ser depositado é interessante que a utilização destes aditivos seja para produzir um filme que não tenha contato com alta temperatura, visto que em altas temperaturas a presença de S pode enfraquecer o depósito.²

A dureza se trata da propriedade do material de resistir a deformações. É sabido que o tamanho de grão pode ter influência na dureza, sendo os menores valores de grãos responsáveis por uma maior dureza do eletrodepósito.⁵³ Por conta disso, aditivos que possuem a capacidade de atuar como refinadores que podem levar a um aumento da dureza, sendo classificado também como endurecedor, como é o caso da sacarina.

Além dos aditivos orgânicos, alguns aditivos inorgânicos também são utilizados para aumentar a dureza do depósito, como íons de cobalto. Os íons de Cobalto podem ser introduzidos como impureza no depósito de níquel a partir de um banho de sulfamato para exercer essa função. Apesar disso, a introdução dos íons de cobalto também leva a um aumento no estresse interno do depósito. Outra substância que se mostrou eficiente para o aumento da dureza dos depósitos de Níquel a partir do banho de sulfamato é o cloreto de amônio⁵⁴, como reportado por Christian et al.⁵⁵

Kolonits et al.⁵⁶ estudaram o efeito da adição de aditivos na dureza do depósito de Níquel nanocristalino sobre um eletrodo de cobre. Para isso, cinco soluções foram utilizadas: (1) banho de sulfato de níquel, (2) sulfato de níquel + sacarina, (3) banho tipo Watts, (4) banho tipo Watts com sacarina e (5) sulfato de níquel e citrato trisódico. As medidas de dureza foram realizadas para o lado do eletrodepósito virado para o eletrodo e para a solução. Analisando-se a dureza para o lado da solução, os depósitos obtidos com ausência de sacarina, ou seja, (1) e (3), apresentaram os menores valores de dureza, sendo ~1877 MPa e ~2874 MPa, respectivamente. O banho (5) com citrato sódico foi responsável pelo valor intermediário de dureza (~4487 MPa) e os banhos com sacarina resultaram nos maiores valores de dureza, sendo 5961 MPa para (2) e 4487 MPa para (4). Esses resultados indicam que a sacarina providencia o aumento na dureza dos eletrodepósitos de Níquel.⁵⁶

3.2) Review aditivos usados pelos autores

A partir da discussão acerca dos tipos de aditivos e principais aplicações, é possível notar que apesar das classificações os aditivos podem apresentar mais de uma função, como foi analisado em relação à sacarina. Os parâmetros em que este aditivo é aplicado possuem uma grande influência no papel que este irá desempenhar no eletrodepósito de Níquel. A literatura possui uma gama de artigos de pesquisadores que analisam a influência desses aditivos nos revestimentos de Níquel. Esses artigos utilizam condições e banhos de deposição específicos, sendo interessante para o conhecimento da função de cada substância para a obtenção de um filme com características macro e microscópicas desejadas.

Por conta disso, um resumo bibliográfico de alguns artigos recentes sobre a influência de aditivos na eletrodeposição de Níquel foi realizado e uma sumarização desses trabalhos é

representado na Tabela 1, indicando o autor, o aditivo utilizado, o banho de deposição e a conclusão dos autores acerca da função exercida pelo aditivo em seus estudos.

Tabela 1: Aditivos utilizados em estudos da eletrodeposição de Níquel e conclusões.

Autor	Aditivo	Banho	Conclusão
Mohanty et al.⁵⁷	Piridina, 2-picolina, 4-picolina	Sulfato	Refinador e abrillantador
Mohanty et al.³⁶	Tioureia	Sulfato	Diminuição da eficiência de corrente
Moti et al.⁴⁷	Sacarina	Watts	Refinador e abrillantador
Rashidi et al.¹⁶	Sacarina	Watts	Refinador e abrillantador
Yanwei et al.⁵⁸	Sacarina	Watts	Refinador
Skital et al.²⁸	SDS	Sulfato	Abrillantador, diminuição da rugosidade
Vasilache et al.⁴⁶	PVP	Watts	Endurecedor
Djaghout et al.⁴⁵	PVP e SDS	Watts	PVP: Produção de eletrodepósito que levou a melhor proteção contra corrosão
King et al.²⁹	SDS, NaCl, Etanol e Propanol	Sulfamato	SDS: Produção de eletrodepósito que levou a melhor proteção contra corrosão
Ijaz et al.⁴⁰	PEOX	Watts	Refinador e abrillantador
Mohanty et al.⁴⁴	Lauril sulfato de sódio (SLS)	Sulfato	Antipitting e abrillantador
Carlos et al.³⁴	Glicerol, Manitol e Sorbitol	Watts	Abrillantador, nivelador e inibidor de trincas

Por meio da Tabela 1 é possível notar que grande parte das pesquisas envolve a análise de aditivos a partir de um banho de deposição tipo Watts, visto ser um banho muito aplicado no meio industrial para a eletrodeposição de Níquel, conforme discutido anteriormente. Nos

artigos que aplicaram este banho, a sacarina apresentou a função de abrillantador e refinador dos depósitos assim como o aditivo orgânico poli-(2-etil-2-oxazolona) (PEOX)⁴⁰ e polialcoóis³⁴. Além disso, proteção contra a corrosão foi obtida com a deposição de Níquel a partir do banho de Watts com a utilização dos aditivos SDS^{28,29,45} e PVP^{45,46}, sendo este último também responsável por aumentar a dureza dos filmes de Ni.

Para o banho de sulfato, os aditivos piridina, 2-picolina e 4-picolina⁵⁷ e SDS^{28,44} apresentaram função de abrillantador, e diminuição de rugosidade foi observada com o uso de SDS²⁸. Outrossim, além de abrillantador o aditivo SDS também atuou como “antitipping” neste banho. Por fim, os aditivos SDS, NaCl, etanol e propanol foram analisados para a eletrodeposição de Níquel a partir de um banho de sulfamato e o SDS levou a um depósito com melhor proteção contra a corrosão²⁹.

A partir dessa análise geral, uma discussão detalhada sobre a influência de cada um dos aditivos analisados nesses artigos será apresentada a seguir, no que diz respeito às análises realizadas pelos autores e resultados obtidos que os levaram a identificar a função dos aditivos nos eletrodepósitos de Níquel.

3.2.1) Piridina e picolinas

Os aditivos orgânicos piridinas e derivados são utilizados nos processos de eletrodeposição podendo atuar como nivelador, inibidor de corrosão e refinador de grãos. A influência desses aditivos piridina e seus derivados 2-picolina e 4-picola na eletrodeposição de Níquel sobre substrato de aço inoxidável foi estudada por Mohanty et al.⁵⁷

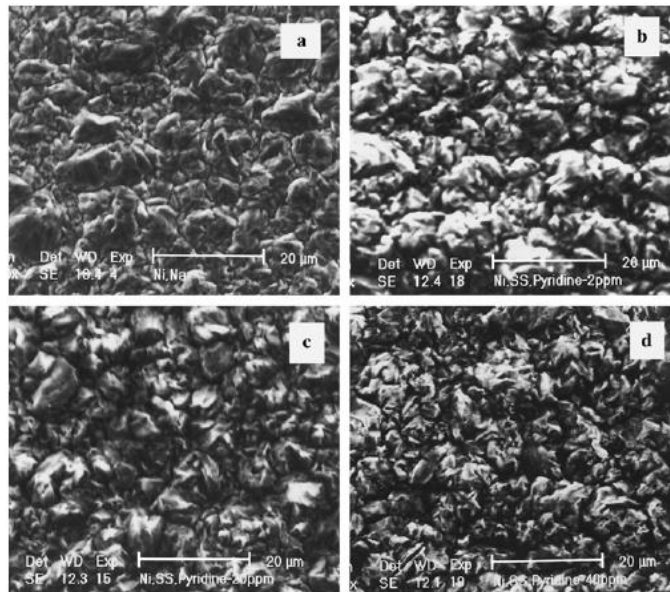
A solução utilizada pelos autores foi uma solução aquosa de sulfato, contendo sulfato de níquel e sulfato de sódio, com ausência e presença dos aditivos. As eletrodeposições foram feitas com um tempo de deposição (t_{dep}) de 2 horas, T 60°C, e corrente de deposição (j_{dep}) 200 A dm^{-2} .⁵⁷

Por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os autores observaram que na ausência do aditivo a morfologia do depósito foi caracterizada por cristalitos nodulares de tamanhos irregulares e presença de algumas depressões na superfície do catodo com crescimento nodular pequeno.⁵⁷

Com adição de 2 mg dm^{-3} de piridina, o depósito se apresentou compacto com crescimento fibroso de cristalitos. Aumentando a concentração do aditivo para 20 mg dm^{-3} , observou-se o crescimento dos cristalitos em blocos irregulares e com 40 mg dm^{-3} obteve-se

um menor tamanho de cristal distribuído uniformemente pela superfície, de uma forma menos compacta que para a concentração do aditivo de 20 mg dm^{-3} . Esse resultado foi representado pelos autores na Figura 9:⁵⁷

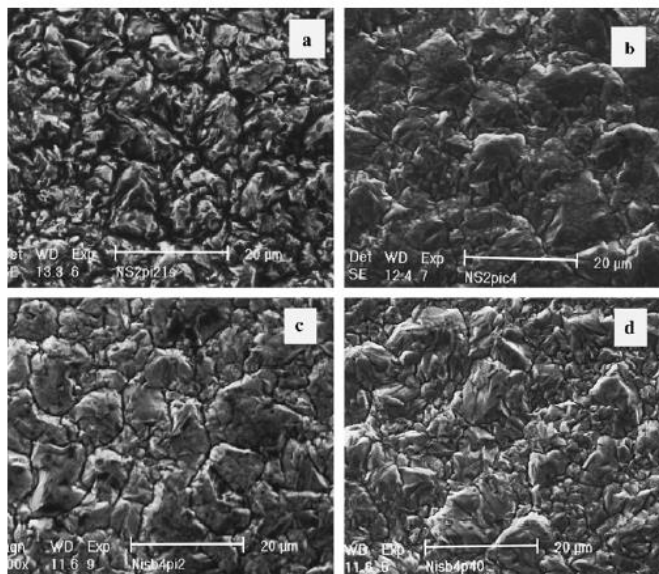
Figura 9 - MEV dos eletrodépósitos de Níquel obtidos a partir de banho de sulfato com (a) ausência de aditivo, (b) 2 mg dm^{-3} de piridina, (c) 20 mg dm^{-3} de piridina e (d) 40 mg dm^{-3} de piridina. Barra de escala $20 \mu\text{m}$.⁵⁷



Fonte: MOHANTY, U. S. et al. Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions Part I: current efficiency, surface morphology and crystal orientation. **Journal of applied electrochemistry**, v. 31, n. 5, p. 579-583, 2001.⁵⁷

Em relação às picolinas, a adição de 2 mg dm^{-3} de 2-picolina no banho de deposição levou a depósitos com crescimento de cristalitos em colônias, com tamanhos irregulares, e para 40 mg dm^{-3} , esse se apresentou mais compacto. Para 4-picolina, os autores relataram que os depósitos obtidos a partir das duas concentrações (2 mg dm^{-3} e 40 mg dm^{-3}) foram compactos e com crescimento mais uniforme que os demais, sendo classificados como os melhores depósitos. Esse resultado pode ser observado na Figura 10:⁵⁷

Figura 10 - MEV dos eletrodépósitos de Níquel obtidos a partir de banho de sulfato com (a) 2 mg dm⁻³ de 2-picolina, (b) 40 mg dm⁻³ de 2-picolina, (c) 2 mg dm⁻³ de 4-picolina e (d) 40 mg dm⁻³ de 4-picolina. Barra de escala 20 µm. ⁵⁷



Fonte: MOHANTY, U. S. et al. Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions Part I: current efficiency, surface morphology and crystal orientation. **Journal of applied electrochemistry**, v. 31, n. 5, p. 579-583, 2001.⁵⁷

Além das observações morfológicas, os autores também afirmaram que a presença do aditivo 4-prolina levou à um depósito mais brilhante. Por conta desses resultados, concluiu-se que os aditivos atuaram como abrillantadores e refinadores de grão na ordem: 4-picolina > 2-picoline > piridina, sendo 4-prolina responsável pelos depósitos mais compactos e uniformes. ⁵⁷

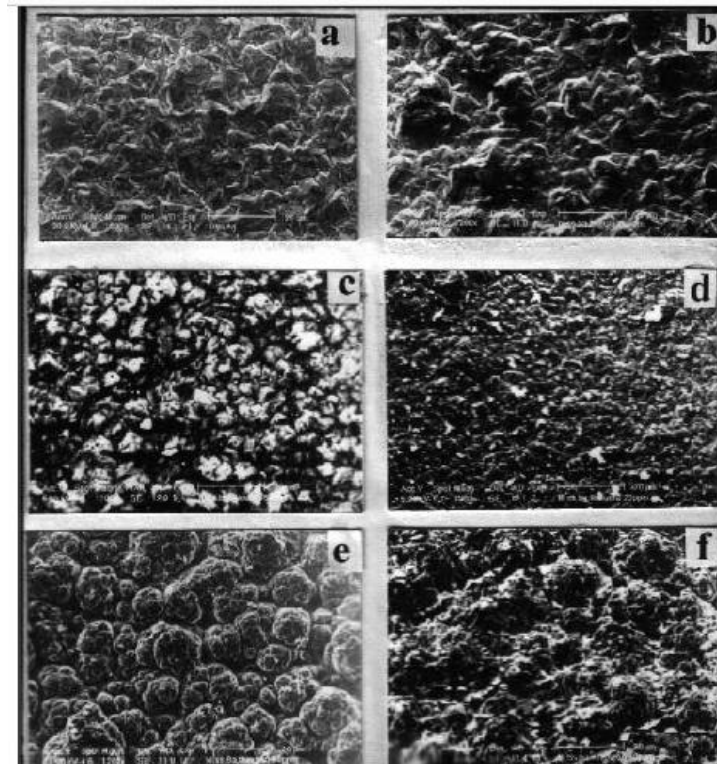
3.2.2) Tiourea

Como já discutido anteriormente, o aditivo tiourea é utilizado nos banhos de deposição de Níquel para promover a função de nivelador e abrillantador dos depósitos. Além da análise da qualidade dos depósitos realizada por Mohanty et al. (Seção 3.1.1), os autores também analisaram a influência do aditivo na morfologia dos filmes de Níquel e na eficiência de corrente catódica. Para isso, eletrodeposição foi realizada com um t_{dep} de 2 horas, em $T=60^{\circ}C$ e utilizando uma j_{dep} de 200 A m⁻². ³⁶

Para analisar a influência dos aditivos na morfologia, MEV foi realizada nos depósitos sem aditivo, e na presença deste com diferentes concentrações. Como resultado, observou-se que na ausência do aditivo o depósito de Ni se caracterizava por cristalitos pontiagudos e com

tamanho de grão de $\sim 2 \mu\text{m}$. A adição de 2 mg dm^{-3} de tioureia levou à produção de depósitos menos compactos que na ausência do aditivo, e os cristalitos se apresentaram alongados e facetados. Com 5 mg dm^{-3} , a morfologia se alterou para cristalitos arredondados de tamanhos variados, enquanto com 20 mg dm^{-3} os grãos foram igualmente arredondados, porém com tamanhos entre 2-4 μm e de característica mais compacta. Por outro lado, o aumento da concentração do aditivo para 30 e 40 mg dm^{-3} levou à uma morfologia couve-flor e observou-se um agrupamento dos cristalitos com 40 mg dm^{-3} .³⁶ Esses resultados podem ser observados na Figura 11.

Figura 11 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel com (a) ausência de aditivo, (b) 2 mg dm^{-3} de tioureia, (c) 5 mg dm^{-3} de tioureia, (d) 20 mg dm^{-3} de tioureia, (e) 30 mg dm^{-3} de tioureia e (f) 40 mg dm^{-3} de tioureia.³⁶



Fonte: MOHANTY, Udit-Surya et al. Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions. *Metallurgical and materials transactions B*, v. 36, n. 6, p. 737-741, 2005.³⁶

A eficiência de corrente (CE%) também foi analisada e observou-se que um aumento na concentração de tioureia de 2 (96%) para 40 mg dm^{-2} causou uma diminuição nesse valor (92%). Os autores atribuíram essa diminuição à adsorção de tiouréia na superfície do cátodo, o que dificulta a redução dos íons de Ni^{2+} nessa superfície, e apontaram a quimissorção para um dos possíveis mecanismos para essa adsorção.³⁶

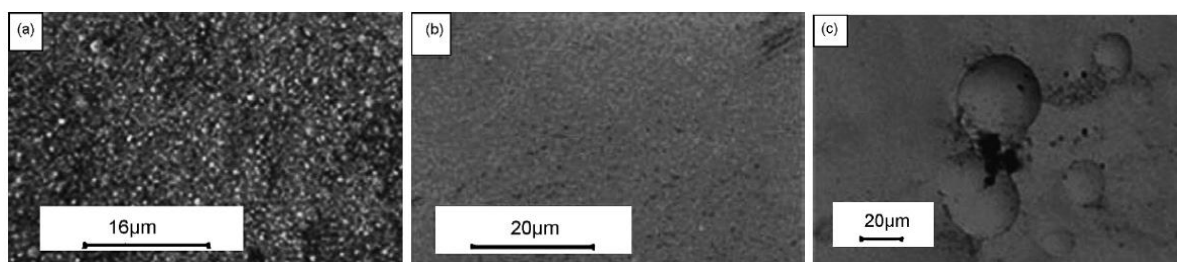
3.2.3) Sacarina

Como previamente discutido, o aditivo sacarina é muito utilizado nos banhos de deposição de Níquel podendo desempenhar funções de abrillantador, nivelador, refinador, redutor de estresse e endurecedor.

A influência do aditivo sacarina na eletrodeposição de Níquel nanocristalino foi estudada por Moti et al.⁴⁷ a partir de um banho de Watts. Para isso, foram utilizados eletrodos de cobre cilíndricos rotativos e presença de dois aditivos: sacarina como aditivo nivelador e SDS como agente “antipitting”. As deposições foram realizadas com $j_{dep} = 2 \text{ A dm}^{-2}$, com velocidade de rotação (ω) de 500 rpm, $T = 60^\circ\text{C}$ e pH 2.⁴⁷

Para análise da morfologia dos depósitos, medidas de MEV foram realizadas e como resultado observou-se que na ausência de aditivo sacarina o depósito possuía uma rugosidade relativamente grande e aparência opaca, e que a adição de 5 g/L de sacarina levou à um nivelamento e resultou em um revestimento liso e refletivo (similar a um espelho). Realizando uma deposição na presença de sacarina 5 g/L e uma corrente de deposição maior, de 6 A dm^{-2} , foi possível observar bolhas de H_2 no revestimento e áreas de coloração preta que podem ter origem na deposição de hidróxido de Ni na superfície, a partir de um aumento no pH local causado pela adsorção de H_2 .⁴⁷ Esses resultados foram representados pelos autores pela Figura 12.

Figura 12 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de (a) $j = 2 \text{ A dm}^{-2}$ e ausência de aditivo, (b) $j = 2 \text{ A dm}^{-2}$ e 5 g/L de sacarina e (c) $j=6 \text{ A dm}^{-2}$ e 5 g/L de sacarina.⁴⁷



Fonte: Adaptado de MOTI, E.; SHARIAT, M. H.; BAHROLOLOOM, M. E. Electrodeposition of nanocrystalline nickel by using rotating cylindrical electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 111, n. 2-3, p. 469-474, 2008.⁴⁷

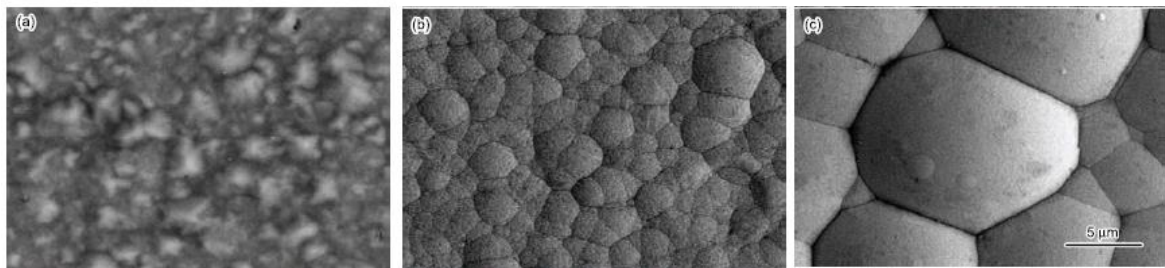
Medidas de DRX foram realizadas para esses depósitos e como resultado obteve-se que a orientação preferida dos grãos de Níquel mudou na presença de 5g/L de sacarina, sendo (200), (220) e (111) para a ausência do aditivo e (111) e (200) para a presença. Além disso, por meio

destas medidas os valores de tamanho de grãos foram calculados e resultou em 28 nm para 1g/L de sacarina, 18 nm para 3 g/L e 14 nm para 5g/L, ou seja, houve um refinamento de grão com o aumento da concentração de sacarina.⁴⁷

Como conclusão, a melhor condição para deposição foi o banho tipo Watts na presença de sacarina em concentração 5g/L com $j_{\text{dep}} = 2 \text{ A dm}^{-2}$, visto que este aditivo permitiu a obtenção de um depósito liso, brilhante e com refinamento de grãos.⁴⁷

Radishi et al.¹⁶ também desenvolveram um estudo da influência da adição do aditivo sacarina na eletrodeposição de Níquel nanocristalino em banho de Watts. Por meio de análise MEV, os autores observaram que a morfologia do depósito de Níquel produzido com $j_{\text{dep}} = 100 \text{ mAcm}^{-2}$ e na ausência de sacarina possuía aparência tipo piramidal, e na presença do aditivo com concentração de 5g/L e com a mesma corrente, essa morfologia se alterava para aglomerados de colônias na superfície. Com esse mesmo valor de sacarina e valor maior de corrente, de $j_{\text{dep}} = 300 \text{ mAcm}^{-2}$ esses aglomerados se tornaram bem maiores e de aparência mais brilhante.¹⁶ Esses resultados são representados na Figura 13.

Figura 13 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de (a) $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ e ausência de aditivo, (b) $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ e 5 g/L de sacarina e (c) $j = 300 \text{ mA cm}^{-2}$ e 5 g/L de sacarina.¹⁶



Fonte: Adaptado de RASHIDI, A. M.; AMADEH, A. Effect of electroplating parameters on microstructure of nanocrystalline nickel coatings. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 26, n. 1, p. 82-86, 2010.¹⁶

O tamanho do grão foi analisado com a variação de parâmetros como densidade de corrente, temperatura e concentração do aditivo. Como resultado, observou-se que a adição de sacarina de 0 a 3 g/L fez com que o tamanho do grão diminuísse de aproximadamente 90 nm, até ~25 nm. Após isso, o aumento da concentração do aditivo para > 3 g/L não afetou mais esse valor. Os autores sugeriram como explicação a saturação dos sítios de absorção na superfície do catodo pelo aumento da concentração de sacarina.¹⁶

A partir desses resultados, os autores nominaram as condições de $\text{pH} \approx 4$, $j_{\text{dep}} \approx 75\text{-}100$ mA / cm^2 , sacarina ≥ 3 g/L e $T \approx 55^\circ\text{C}$ como ótimas para a deposição de níquel nanocristalino.¹⁶

A influência da sacarina no processo e nas propriedades da eletrodeposição de níquel sobre eletrodo de tira de cobre foi estudada por Yanwei et al.⁵⁸ A deposição foi realizada a partir de um banho tipo Watts com sacarina nas concentrações de 0 a 1,2 g/L , com $\text{pH} 4,2$ e $T = 50^\circ\text{C}$.

Medidas de MEV foram realizadas para análise da influência do aditivo na morfologia. Como resultado, o depósito na ausência de sacarina era caracterizado por cristaltos semelhantes a largas pirâmides, e a superfície apresentava-se rugosa. Com a adição de 0,1 g/L de sacarina, a morfologia se alterou para tipo colônias e observou-se uma diminuição na rugosidade. O aumento dessa concentração para 0,3 g/L levou a uma diminuição do tamanho dos cristais e com aparência compacta, fatos que permaneceram até a concentração de 1,2 g/L . Por fim, a concentração de 1,2 g/L de sacarina resultou em nódulos largos.⁵⁸

A partir disso, pode-se dizer que, com exceção da concentração mais alta, o aditivo sacarina levou à um refinamento dos grãos. Os autores afirmaram que tal fato pode ser atribuído ao efeito inibitório da redução de Ni^{2+} pela adsorção de sacarina na superfície do catodo.⁵⁸

A microdureza dos depósitos também foi analisada a partir de um medidor de dureza digital e observou-se que com o aumento da concentração de sacarina de 0 g/L para 0,1 g/L , o valor da dureza aumentou de 207 a 400 HV. Por outro lado, o aumento da concentração para 0,8 g/L fez com que esse valor diminuísse para 350 HV, e para 322 HV com 1,2 g/L . Os autores afirmaram que essa mudança pode estar relacionada com a diminuição do tamanho dos grãos.

3.2.4) SDS e PVP

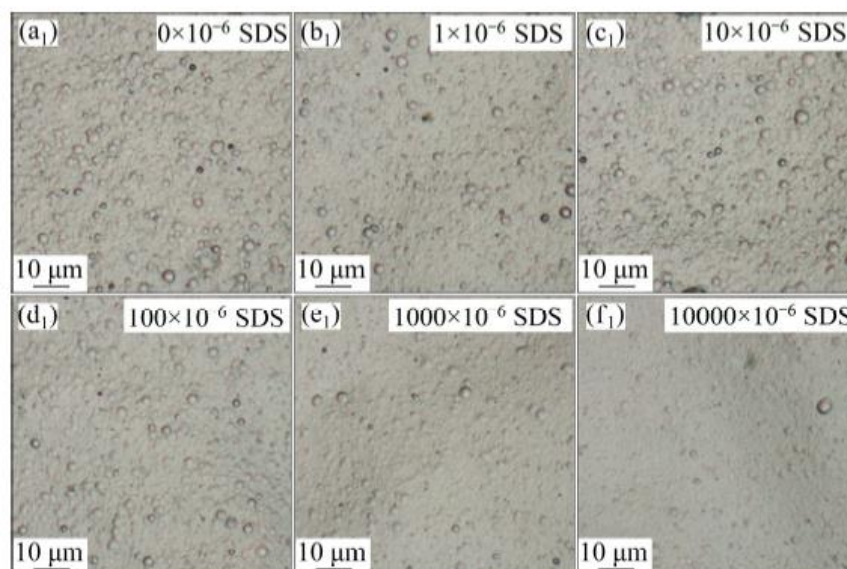
O aditivo SDS é comumente utilizado em banhos de deposição do tipo Watts na forma de surfactante para reduzir a tensão superficial do depósito de Níquel, além de ter a possibilidade de promover influência no brilho e morfologia do depósito.⁴⁵ Além do banho tipo Watts, sua aplicação também pode ser realizada em banhos com outras composições e pH .

A utilização do SDS em um banho alcalino de sulfato foi estudada pelos autores Skital et al.²⁸, para a eletrodeposição de Níquel sobre substrato de aço. A composição do banho utilizada foi NiSO_4 , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , na ausência e presença de SDS nas

concentrações 1×10^{-6} , 10×10^{-6} , 100×10^{-6} , 1000×10^{-6} , e 10000×10^{-6} (fração de massa), em um pH de 8,4.²⁸

A partir de medidas de MEV, os autores observaram um efeito de clareamento do depósito proporcionado pela presença do aditivo. Para as menores concentrações do aditivo e em sua ausência, o depósito se apresentou rugoso, característica que foi diminuindo com o aumento de SDS. A concentração ótima declarada pelos autores foi 1000×10^{-6} .²⁸ Os resultados de MEV obtidos pelos autores são representados na Figura 14:

Figura 14 - MEV dos eletrodépósitos de Níquel obtidos com (a) ausência de SDS, (b) 1×10^{-6} de SDS, (c) 10×10^{-6} de SDS, (d) 100×10^{-6} de SDS, (e) 1000×10^{-6} de SDS e (f) 10000×10^{-6} de SDS.²⁸



Fonte: SKITAL, Piotr M. et al. Electrodeposition of nickel from alkaline $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer solutions. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 29, n. 1, p. 222-232, 2019.²⁸

Outros autores que analisaram a influência desse aditivo na eletrodeposição de Níquel foram Mohanty et al.⁴⁴, a partir de um banho de sulfato ácido composto por NiSO_4 , Na_2SO_4 e H_3BO_3 em pH 2,5. A eletrodeposição foi realizada sobre aço inoxidável com $t_{\text{dep}} = 2$ horas e $j_{\text{dep}} = 200 \text{ A m}^{-2}$.⁴⁴

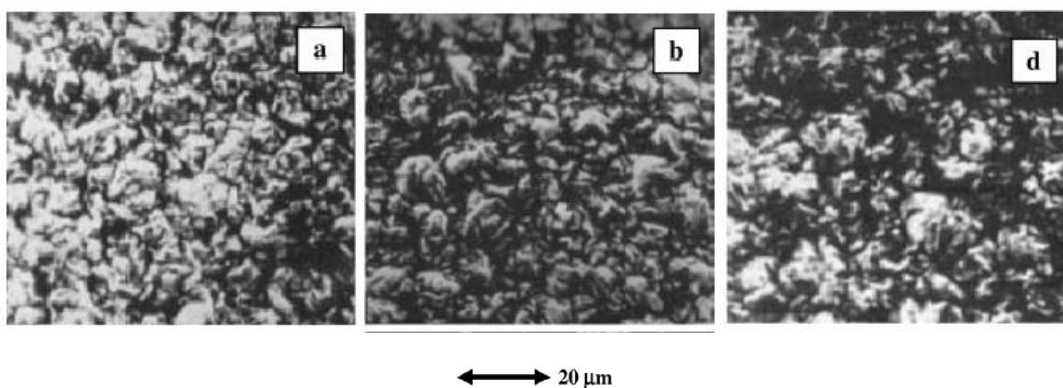
Medidas de MEV foram realizadas para análise da morfologia dos depósitos e obteve-se que a ausência de aditivo levou à depósitos compostos por cristalitos redondos de arestas afiadas e tamanhos entre 2 e 15 μm . Na presença de 10 mg dm^{-3} de SLS, observou-se uma redução no tamanho das partículas, e com 40 mg dm^{-3} a morfologia foi compacta e com cristalitos bem desenvolvidos.⁴⁴

Além disso, a qualidade dos depósitos obtidos na ausência de SLS e na presença do aditivo com várias concentrações também foi analisada. Como resultado, observou-se que o banho sem aditivo gerou um depósito liso e uniforme, com aparência pouco brilhante. Com 2 a 20 mg/dm³ de SDS, observou-se a presença de “pites” nos depósitos, justificada pelos autores pela aderência de bolhas de H₂ na superfície.⁴⁴

Por outro lado, o aumento da concentração para 40 mg/dm³ fez com que a quantidade de “pites” diminuísse, e resultou em um depósito liso e brilhante. Alguns desses resultados são representados na Figura 15.⁴⁴

Os autores propuseram a explicação que a maior concentração de SLS levou à uma maior adsorção do aditivo na superfície, fazendo com que se reduzisse os sítios disponíveis para a REH. Por conta disso, concluiu-se que o aditivo SLS pode ser utilizado como anti-pitting para os depósitos de Ni.⁴⁴

Figura 15 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos com (a) ausência de aditivo, (b) 10 mg dm⁻³ de SLS e (d) 40 mg dm⁻³ de SLS. Barra de escala de 20 µm.⁴⁴



Fonte: Adaptado de MOHANTY, U. S. et al. Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, v. 100, n. 1-2, p. 60-64, 2009.⁴⁴

O composto PVP também é muito utilizado nos banhos de deposição de Níquel como surfactantes que não possui enxofre em sua composição. Além da função de molhador, esse aditivo também pode influenciar no brilho, corrosão⁴⁵ e dureza dos depósitos⁴⁶.

A influência do aditivo PVP na dureza dos eletrodepósitos de Níquel foi estudada por Vasilache et al.⁴⁶ Para isso, um banho de deposição tipo Watts e eletrodo de cobre foram utilizados. As deposições foram realizadas com um tempo de deposição de 15 minutos e a partir da técnica cronoamperométrica, com E = -1 V, -0,9 V, -0,8 V e -0,7 V e T = 65°C.⁴⁶

A presença do aditivo aumentou a dureza do depósito em relação ao banho na ausência deste, como por exemplo para deposição com -1 V, em que a presença do PVP resultou em um valor de micro dureza de 132,396 HV, enquanto o banho sem o aditivo resultou em 109,962 HV. Os resultados obtidos pelos autores são representados na Tabela 2.⁴⁶

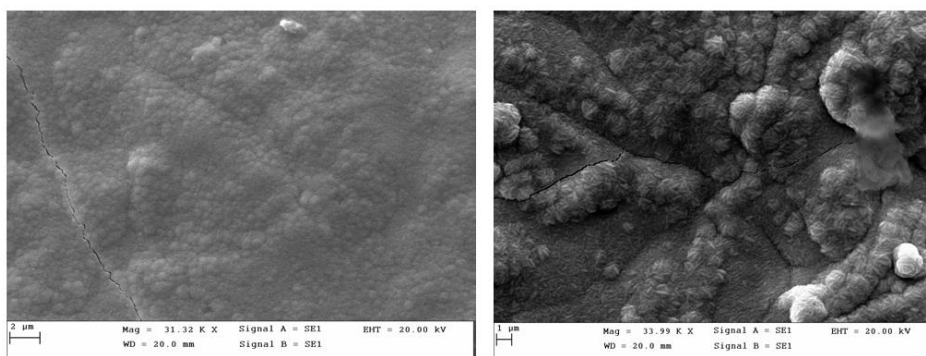
Tabela 2: Microdureza resultante dos eletrodépósitos de Níquel a partir de banhos com e com PVP e com diferentes potenciais de deposição.⁴⁶

Banho	Potencial de deposição (mV)	Micro dureza (HV)
Com PVP	-1000	132,396
Com PVP	-900	115,685
Com PVP	-800	117,873
Sem PVP	-1000	109,962
Sem PVP	-900	107,497
Sem PVP	-800	96,7772

Fonte: Adaptado de VASILACHE, Violeta et al. Studies of hardness for the electrodeposited nickel from watts baths with addition of polyvinyl pyrrolidone (PVP). *Revue Roumaine de Chimie*, v. 54, n. 3, p. 243-246, 2009.⁴⁶

Esse fato foi justificado pelos autores a partir da diminuição do grão causada pela presença do aditivo. Grãos menores levam a uma maior dureza, justificando o aumento desta na presença de PVP. A diminuição dos grãos na presença do aditivo pode ser observada por MEV de depósitos produzidos na presença e ausência do aditivo, representadas na Fig. 16.⁴⁶

Figura 16 - Fotomicrografias dos depósitos de Ni obtidos com E = -1000 mV e (a) presença de PVP (Barra de escala 2µm) e (b) ausência de PVP (Barra de escala 1µm).⁴⁶



Fonte: Adaptado de VASILACHE, Violeta et al. Studies of hardness for the electrodeposited nickel from watts baths with addition of polyvinyl pyrrolidone (PVP). *Revue Roumaine de Chimie*, v. 54, n. 3, p. 243-246,

2009.⁴⁶

Uma comparação entre a influência dos aditivos SDS e PVP na taxa de corrosão dos eletrodepósitos de Níquel foi realizada por Djaghout et al.⁴⁵ As deposições foram realizadas a partir de um banho tipo Watts, com $t_{\text{dep}} = 120\text{s}$ e $j_{\text{dep}} = 2,5\text{ A dm}^{-2}$ e sobre substrato de cobre.⁴⁵

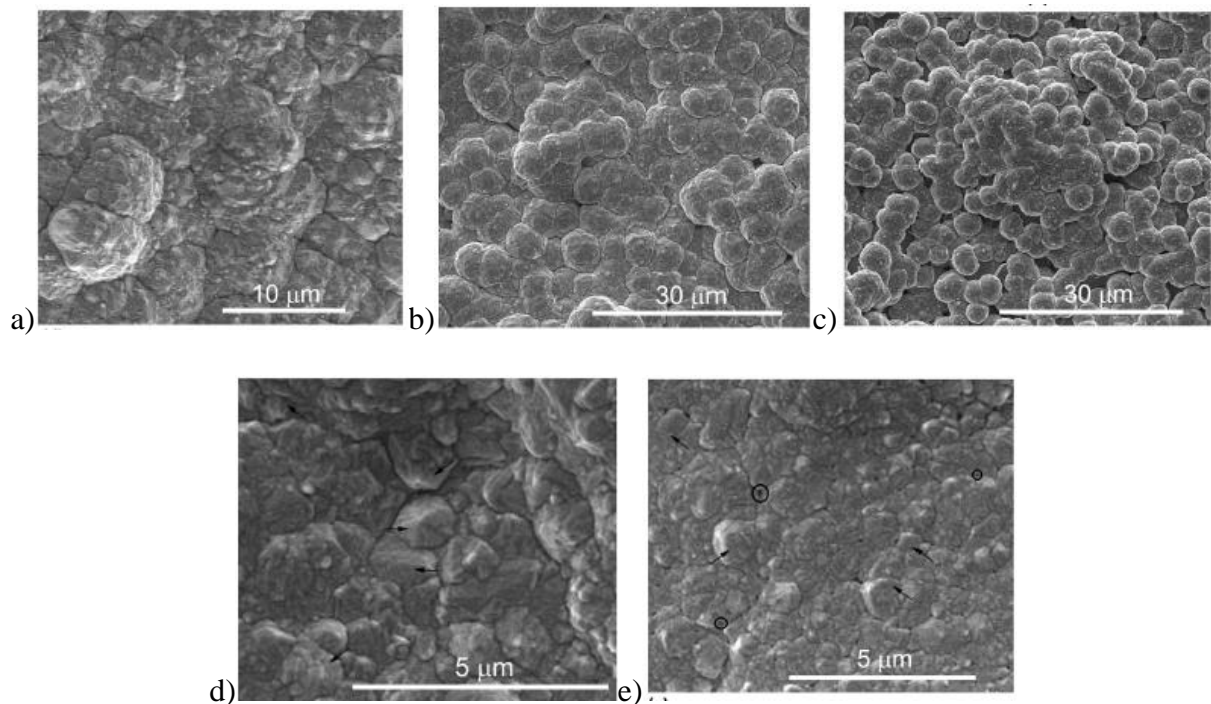
Para análise da corrosão, os autores realizaram curvas de polarização potencioestática e determinaram os parâmetros por gráficos de Tafel. Por meio dos resultados, observou-se que a resistência à corrosão dos depósitos de níquel foi ligeiramente melhorada na presença dos aditivos, sendo PVP o responsável pelos melhores resultados. A taxa de corrosão para o banho na ausência de aditivo foi 0,032 mm/ano, 0,021 mm/ano para o banho com SDS e 0,015 mm/ano com PVP. Assim, a adição desses surfactantes pode ser utilizada para produção de filmes que proporcionem uma proteção contra corrosão.⁴⁵

3.2.5) SDS, etanol, propanol e NaCl

Aditivos iônicos também se apresentam como uma das categorias de aditivos utilizados nos processos de deposição de Níquel. Como exemplo desses tem-se o NaCl, estudado por King et al.²⁹ Os autores analisaram a influência dos aditivos SDS, etanol, propanol e NaCl na microestrutura de Níquel eletrodepositado sobre substrato de aço. Um banho composto por sulfamato de Níquel, cloreto de níquel e ácido bórico foi utilizado, a um pH 4,3 e $T=60^{\circ}\text{C}$. As eletrodeposições foram realizadas por 5 minutos pelo método de corrente direta, com $j_{\text{dep}} = 36,7\text{ mA cm}^{-2}$.²⁹

Para análise da morfologia, medidas de MEV foram realizadas. Como resultado, na ausência do aditivo o depósito se caracterizava por aglomerados de partículas afiadas com algumas rachaduras, indicando uma tensão interna ou evolução de H_2 . Na presença de SDS, observa-se que a morfologia resultante é semelhante à obtida na ausência do aditivo, caracterizada por partículas piramidais e rachaduras nos contornos dos grãos. No entanto, o aumento da concentração de SDS de $6,9 \times 10^{-5}\text{ M}$ para $20,8 \times 10^{-5}\text{ M}$ levou a um aumento no número dessas partículas piramidais. Com etanol, observou-se uma mudança na morfologia para cristalitos em formato de cones afiados. Para o aditivo propanol, a morfologia se mostrou semelhante à providenciada pelo etanol, porém os cones apresentaram-se menos afiados. Além disso, observou-se presença de “pites” para as concentrações 1M e 2M e algumas rachaduras, enquanto com 4 M de propanol esses não foram observados.²⁹ Esses resultados são representados na Figura 17.

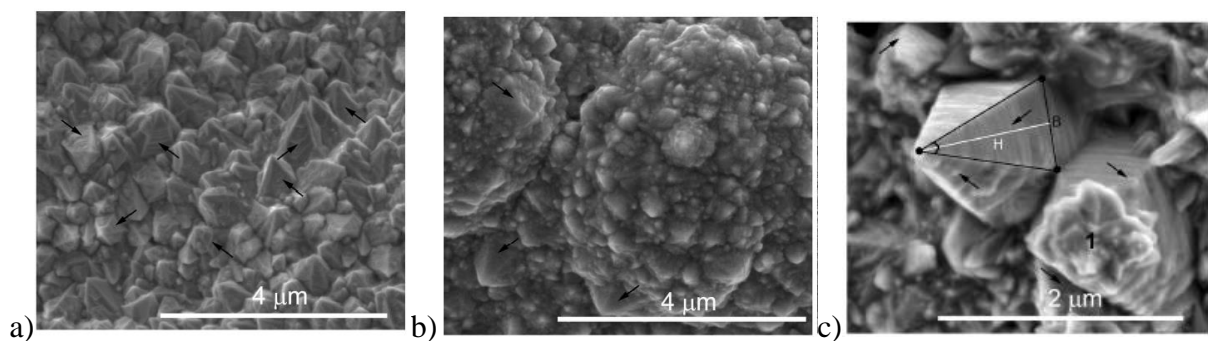
Figura 17 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel com (a) ausência de aditivo, (b) $6,9 \times 10^{-5}$ M de SDS, (c) $20,8 \times 10^{-5}$ M de SDS, (d) 2 M de etanol e (e) 2 M de propanol.²⁹



Fonte: Adaptado de KING, Mark K.; MAHAPATRA, Manoj K. Microstructure of electrodeposited nickel: role of additives. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 29, n. 11, p. 7555-7566, 2020.²⁹

Por último, a presença de NaCl levou à depósitos com cristalitos em formato do cone piramidais nas concentrações 0,5M, 1M e 4M, enquanto com 2 M os cristalitos eram menos pontudos diminuindo a forma piramidal. Além disso, observou-se que com 4M de NaCl alguns cristalitos apresentaram forma florida ao invés de cone.²⁹ Esses resultados são representados na Fig. 18.

Figura 18 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos com (a) 1 M de NaCl, (b) 2 M de NaCl e (c) 4 M de NaCl.²⁹



Fonte: Adaptado de KING, Mark K.; MAHAPATRA, Manoj K. Microstructure of electrodeposited nickel: role of additives. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 29, n. 11, p. 7555-7566, 2020.²⁹

Os autores atribuíram a diferença morfológica dos depósitos ao aditivo utilizado da seguinte maneira: A adsorção dos aditivos não iônicos na superfície do catodo, como o etanol e o propanol, faz com que o processo de transferência de elétrons seja limitado, enquanto a adsorção de aditivos iônicos aumenta esse processo. A transferência de elétrons auxilia a redução de íons de Ni^{2+} em Ni metálico, levando à uma maior formação dos cristalitos.²⁹

É sabido que o NaCl na solução aumenta a condutividade desta. Esse aumento pode resultar no aumento da velocidade de reação de redução do Ni, que faz com que o depósito na presença deste resulte em maiores cristalitos, como observado no MEV, ou seja, favorece o crescimento em detrimento da nucleação.²⁹

Em relação à diferença entre as morfologias do etanol e propanol, os autores justificaram que ambos, como aditivos não iônicos, possuem a possibilidade de formar complexos hidratados com o níquel e visto que a molécula de propanol é mais longa que etanol, espera-se que a mobilidade do complexo seja menor, resultando em uma deposição de cones menores e menos afiados para este aditivo. Por fim, o aparecimento de cristalitos de forma florida na utilização de 4 M de NaCl foi atribuído à defeitos nos cones de Níquel.²⁹

A influência dos aditivos na rugosidade dos depósitos também foi analisada pelos autores. Foi observado que na ausência do aditivo, o valor de rugosidade foi 400 nm. A adição de $0,69 \times 10^{-4}$ M e $2,09 \times 10^{-4}$ M de SDS aumentou a rugosidade da superfície para 1000 nm e 843 nm, respectivamente, enquanto $1,39 \times 10^{-4}$ M a suavizou (177 nm). Em relação ao etanol, o aumento da concentração de 0,5 M a 2 M levou a um aumento de rugosidade de 893 nm a 1049 nm. O mesmo comportamento é observado para propanol, aumentando de 848 nm para 1560 nm. Em relação à NaCl, o aumento da concentração de 0,5 M a 4 M aumentou a rugosidade de 850 a 1127 nm.²⁹

O aumento da rugosidade por conta do NaCl pode ser explicado pelo aumento da condutividade, conforme discutido anteriormente. Em relação aos aditivos não iônicos, o propanol e etanol também aumentam a rugosidade do depósito, enquanto o SDS em uma dada concentração diminui essa²⁹. Uma possível explicação é que estes álcoois possuem um baixo valor de polaridade (0,654 etanol e 0,546 propanol⁵⁹) e não possuem tendência de ir para a superfície do eletrodo, enquanto o SDS com maior valor de polaridade (1,06⁶⁰) e pelo fato de possuir uma cauda apolar e cabeça polar em sua estrutura, pode ir para a superfície, adsorver e diminuir esta rugosidade. Entretanto, esse efeito do SDS depende da concentração, como observado pelos autores.²⁹

Outrossim, teste de corrosão foi realizado a partir de curvas de polarizações potenciostáticas em solução 3,5% de NaCl, para avaliar a influência dos aditivos na taxa de corrosão dos depósitos de níquel resultantes. Como resultado, curvas suaves foram observadas para os depósitos obtidos com SDS, etanol e NaCl, indicando um comportamento de corrosão uniforme. Por outro lado, o depósito com propanol apresentou uma curva não suave que indicou corrosão localizada. Esse fato pode ter ocorrido por conta dos “pites” no revestimento, observados por MEV.²⁹

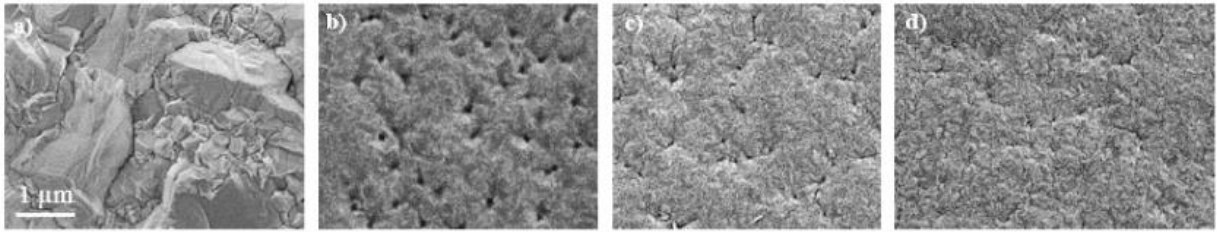
A partir dos resultados dos testes, o aditivo SDS foi o responsável pelos menores valores de taxa de corrosão em todas as concentrações, sendo a concentração $1,39 \times 10^{-4}$ M responsável pelo menor valor ($1,08 \times 10^2$ mm/ano). Por outro lado, NaCl 0,5 M apresentou a maior taxa de corrosão, de $15,29 \times 10^{-4}$ mm/ano. Assim, os autores afirmaram que o aditivo SDS na concentração $1,39 \times 10^{-4}$ M é o mais indicado para a proteção do depósito de níquel contra corrosão com NaCl dentre os aditivos analisados.²⁹

3.2.6) PEOX

O composto PEOX é utilizado como aditivo na eletrodeposição de Níquel atuando principalmente como refinador de grãos. Uma análise acerca da influência deste aditivo nos depósitos de Níquel foi realizada por Ijaz et al.⁴⁰ a partir de um banho tipo Watts de pH 3 e utilizando um substrato de cobre. Para isso, a eletrodeposição foi realizada com $j_{dep} = 10$ mA cm^{-2} , $T = 23,5$ °C e rotação de $w = 500$ rpm.⁴⁰

A morfologia dos depósitos foi analisada por MEV (Figura 19) e observou-se que na ausência do aditivo o depósito era relativamente rugoso, caracterizado por cristais piramidais largos de tamanhos entre 800 e 1500 nm e rodeado por grãos menores, de 200 a 400 nm. Com adição do aditivo em concentração 0,2 g/L, houve uma alteração para um revestimento relativamente liso, com presença de alguns vales de ~20 nm. Aumentando a concentração de PEOX, 0,5g/L a 1 g/L resultaram em depósitos mais lisos e compactos, com uma quantidade insignificante de poros.⁴⁰

Figura 19 - MEV dos eletrodépósitos de Níquel com (a) ausência do aditivo, (b) 0,2 g/L de PEOX, (c) 0,5 g/L de PEOX e (d) 1 g/L de PEOX, barra de escala 1 μm .⁴⁰

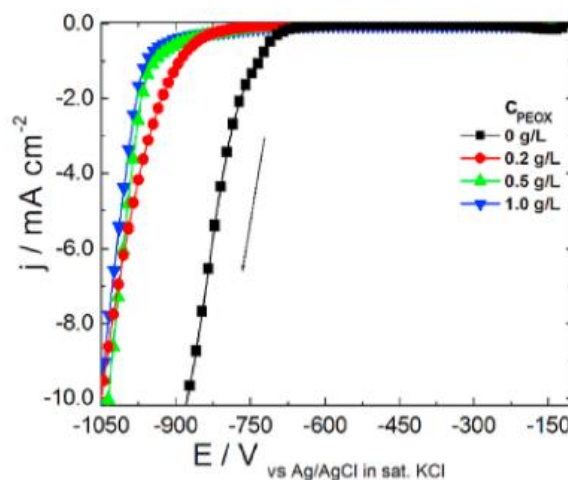


Fonte: IJAZ, Aatif et al. Tuning grain size, morphology, hardness and magnetic property of electrodeposited nickel with a single multifunctional additive. *Materials Chemistry and Physics*, v. 267, p. 124681, 2021.⁴⁰

Os valores de tamanho de grãos foram calculados pelas medidas de MEV e observou-se que enquanto na ausência de aditivo esses valores variavam entre 800-1500 nm, a presença do aditivo refinou os grãos para 12-19 nm.⁴⁰

Voltametrias de varredura linear dos banhos com diferentes concentrações de PEOX foram realizadas e as curvas voltamétricas resultantes podem ser observadas na Fig. 20. Pelos resultados, observou-se que quanto mais aditivo na solução, mais o sobrepotencial se deslocou para valores negativos. O início da redução para a ausência do aditivo foi em -0,7 V, -0,84 V para 0,2 g/L, -0,933 V para 0,5 g/L e -0,95 V para 1 g/L. De acordo com os autores, esse fator pode indicar uma adsorção de PEOX na superfície do catodo, gerando o refinamento dos grãos observado por MEV.⁴⁰

Figura 20 - Voltametria de varredura linear das soluções tipo Watts com diferentes concentrações de PEOX.⁴⁰



Fonte: IJAZ, Aatif et al. Tuning grain size, morphology, hardness and magnetic property of electrodeposited nickel with a single multifunctional additive. *Materials Chemistry and Physics*, v. 267, p. 124681, 2021.⁴⁰

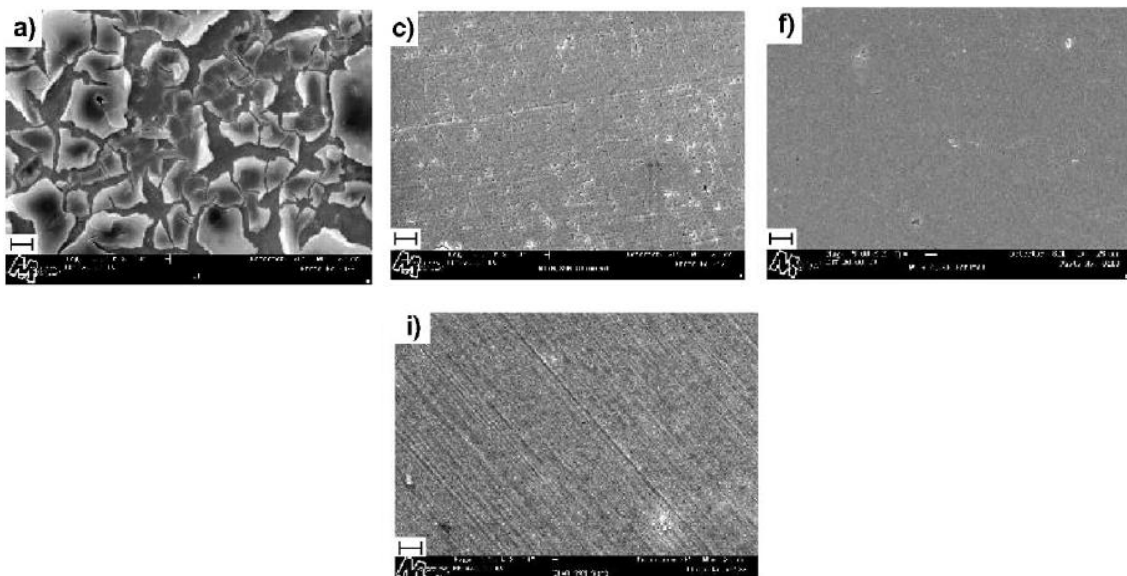
Além disso, também foi relatado que há uma diminuição da rugosidade do depósito com o aumento da concentração do aditivo que influenciou a aparência macroscópica dos depósitos. Os autores afirmaram que visualmente o depósito na ausência do aditivo possuía uma característica fosca e a adição de PEOX resultou em depósitos brilhantes. Esse efeito do aditivo no brilho foi analisado por meio de espectroscopia UV-Vis e observou-se que a adição de PEOX levou a um maior grau de reflexão (14-16%) que na ausência do aditivo (9-14%).⁴⁰

3.2.7) Glicerol, manitol e sorbitol

A influência de aditivos compostos por poliálcoois na eletrodeposição de Níquel foi estudada por Carlos et al.³⁴ sobre um substrato de platina e a partir de um banho tipo Watts com pH 2,30-3,05. Os aditivos analisados foram glicerol, manitol e sorbitol nas concentrações de 0,26 M, 0,39 M e 0,52 M. Os filmes depositados por cronoamperometria com $E = -1,40$ V e $-1,60$ V foram analisados por MEV.³⁴

Para $E = -1,40$ V, o filme obtido na ausência de aditivo apresentou trincas, enquanto a presença dos aditivos nas concentrações analisadas (0,26 M, 0,39 M e 0,52 M) providenciaram filmes sem trincas, sendo o manitol 0,39 M responsável pelo maior nivelamento com o depósito mais liso.³⁴ Alguns desses resultados são representados na Figura 21.

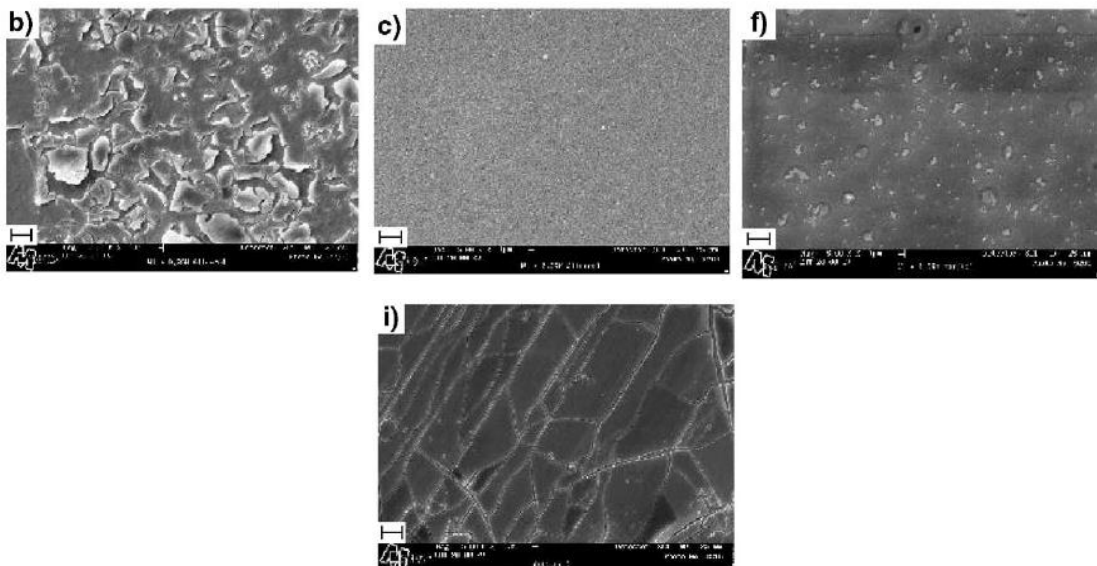
Figura 21 - MEV dos eletrodepósitos de Ni obtidos a $-1,40$ V com (a) ausência de aditivo, (c) 0,39 M de glicerol, (f) 0,39 M de manitol, (i) 0,39 M de sorbitol, barra de escala $4\mu\text{m}$.³⁴



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, E. M.; FINAZZI, G. A.; CARLOS, I. A. Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology. **Surface and coatings technology**, v. 200, n. 20-21, p. 5978-5985, 2006.³⁴

Para $E=-1,60$ V a ausência de aditivo levou a um depósito semelhante à ausência com $E=-1,40$ V, com trincas. O depósito obtido com 0,26 M de glicerol resultou em trincas, enquanto 0,39 M e 0,52 M resultou em depósitos lisos. Os autores justificaram que as trincas ocorreram nas menores concentrações ao fato de não ser uma quantidade de aditivo suficiente para evitá-las. A presença do sorbitol com 0,26 M e 0,39 M resultou em depósitos trincados, e os demais (0,52 M de sorbitol e todos os de manitol) não resultaram em trincas, porém os depósitos foram menos lisos que com glicerol.³⁴ Alguns desses resultados são representados na Figura 22.

Figura 22 - MEV dos eletrodepósitos de Níquel obtidos a partir de cronoamperometria a -1,60 V com (b) 0,26 M de glicerol, (c) 0,39 M de glicerol, (f) 0,39 M de manitol e (i) 0,39 M de sorbitol, barra de escala 4 μm .³⁴



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, E. M.; FINAZZI, G. A.; CARLOS, I. A. Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology. *Surface and coatings technology*, v. 200, n. 20-21, p. 5978-5985, 2006.³⁴

Em relação à aparência dos depósitos, a presença dos aditivos levou a obtenção de filmes claros e brilhantes ainda que na região de evolução de hidrogênio.³⁴

A influência do E de deposição na eficiência de corrente também foi analisada. Para E de -1,10 V a -1,40 V a presença do aditivo não influenciou na %EC obtida, porém para E mais negativo os aditivos levaram a uma maior eficiência (~95%) em relação ao filme na ausência destes. As melhores eficiências foram obtidas com manitol e sorbitol nas concentrações de 0,52 M, e para glicerol em todas as concentrações.³⁴

4) CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo apresentou uma abordagem sobre a utilização de aditivos na eletrodeposição de Níquel no que diz respeito aos efeitos que cada classe produz nos revestimentos e a importância destes para a obtenção de depósitos de Níquel com características macro e microscopicamente aprimoradas.

Por meio deste, foi possível notar que os aditivos abrillantadores são de suma importância para a produção de eletrodepósitos de niquelagem brilhante e semibrilhante, utilizando principalmente os aditivos sacarina e cumarina, respectivamente. O depósito nivelado, indispensável para uma eletroformação eficiente pode ser obtido com aditivos niveladores como 2-butino-1:4-diol. Os agentes tensoativos como PVP se mostraram eficientes para evitar “pites” no depósito. A produção de Níquel nanocristalino de muita importância no meio industrial é realizada com refinadores como sacarina, que também pode atuar como endurecedor.

A revisão bibliográfica apresentada proporcionou uma visão mais detalhada das inúmeras pesquisas que são realizadas nessa área para investigar a influência da utilização de aditivos e determinação dos melhores parâmetros para obtenção de revestimentos de Níquel eficientes. Além disso, os resultados obtidos pelos investigadores proporcionaram um entendimento de como a função dos aditivos é classificada. Em relação aos aditivos analisados, pode-se dizer que a sacarina é o principal aditivo utilizado no banho tipo Watts com função de abrillantador e refinador, enquanto SDS e PVP foram os melhores classificados para produção de eletrodepósitos resistentes à corrosão.

REFERÊNCIAS

- (1) ROSE, I.; WHITTINGTON, C. **Nickel Plating Handbook**; Bruxelas, Bélgica: Nickel Institute, 2014.
- (2) LOWENHEIM, F. A. **Modern Electroplating**. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
- (3) CALLOWAY, Becca. Nickel Electroplating: The History, Process & Benefits. **Asheville metal finishing**, 2019. Disponível em: <https://www.ashevillemetalfinishing.com/2019/07/01/nickel-electroplating/>. Acesso em: 18 mar. 2022.
- (4) Common applications of nickel electroplating. **Surface Treatment Experts**. <https://www.sharrettsplating.com/blog/common-applications-nickel-electroplating/>. Acesso em: 18 mar. 2022.
- (5) Nickel Compounds the inside story. **Nickel Institute**, Bruxelas, Bélgica, 2014. Disponível em: <https://nickelinstitute.org/media/2298/ni-compounds-2015-v12-final.pdf>. Acesso em: 03 maio 2022.
- (6) BROGGI, R. L. **Estudo da influência do sorbitol e EDTA na eletrodeposição de estanho e na morfologia dos filmes**. 2005. Tese (Mestre em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2005.
- (7) HARRIS, C. D.; LUCY, C. A. Electroanalytical Techniques. In **Quantitative Chemical Analysis**. 7 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2007.
- (8) BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2001.
- (9) KAMAT, P. Potenciostato. **Universidade de Notre Dame**. Disponível em: <https://www3.nd.edu/~kamatlab/documents/facilities/potentiostat.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2022.
- (10) ADAMSON, Hope; BOND, Alan M.; PARKIN, Alison. Probing biological redox chemistry with large amplitude Fourier transformed ac voltammetry. **Chemical Communications**, v. 53, n. 69, p. 9519-9533, 2017.

- (11) PARTHASARATHY, N. V. **Practical Electroplating Handbook**, New Jersey: Pretence Hall, 1989.
- (12) Watts Nickel Bath: Basis for Modern Nickel Plating. **Asterion**. Disponível em: <https://asterionstc.com/2013/10/watts-nickel-bath-basis-modern-nickel-plating/#:~:text=The%20original%20Watts%20bath%20provides,proper%20concentration%20of%20nickel%20ions>. Acesso em: 18 jan. 2022.
- (13) JINLONG, Lv; TONGXIANG, Liang; CHEN, Wang. Effect of electrodeposition temperature on grain orientation and corrosion resistance of nanocrystalline pure nickel. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 240, p. 109-114, 2016.
- (14) MAMAGHANI, Kaveh Rahimi; NAGHIB, Seyed Morteza. The effect of stirring rate on electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings and their corrosion behaviors and mechanical characteristics. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 12, p. 5023-5035, 2017.
- (15) HADIPOUR, Ali; BHAROLOLOOM, Mohammad Ebrahim. Influence of type of bath agitation (magnetic stirring and rotating disk cathode) on tribological properties of nickel electrodeposits. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 54, n. 2, p. 274-281, 2018.
- (16) RASHIDI, A. M.; AMADEH, A. Effect of electroplating parameters on microstructure of nanocrystalline nickel coatings. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 1, p. 82-86, 2010.
- (17) WASEKAR, Nitin P.; HARIDOSS, Prathap; SUNDARARAJAN, G. Solid Particle Erosion of Nanocrystalline Nickel Coatings: Influence of Grain Size and Adiabatic Shear Bands. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 49, n. 2, p. 476-489, 2018.
- (18) EL BORAEI, N. F.; IBRAHIM, M. A. M. Catalytic effect of l-proline on the reduction of Ni (II) ions during nickel electrodeposition from a Watts-type nickel bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 347, p. 113-122, 2018.
- (19) Egli, A. A replacement of boric acid brings clear advantages for the surface coating. **Aalberts**. Disponível em: <https://www.aalberts-st.com/people-culture/news/boric-acid-free-nickel-plating/>. Acesso em: 10 mar. 2022.

- (20) WAYNESS, D. Nickel electroplating without boric acid. **Dupont**. Disponível em: <https://www.dupont.com/electronic-materials/blogs/viewpoints/boric-acid-free-nickel-electroplating-reach.html>. Acesso em: 10 mar. 2022.
- (21) SNYDER, D. Nickel Electroplating. **Products Finishing**. Disponível em: <https://www.pfonline.com/articles/nickel-electroplating>. Acesso em: 19 jan. 2022.
- (22) WANG, Shujuan et al. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 33, p. 15673-15686, 2018.
- (23) SENGUPTA, Srijan et al. A study on the effect of electrodeposition parameters on the morphology of porous nickel electrodeposits. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 49, n. 3, p. 920-937, 2018.
- (24) YANG, Zhen; LIU, Xianping; TIAN, Yanling. Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 560, p. 205-212, 2019.
- (25) BOUBATRA, Mustapha et al. The influence of pH electrolyte on the electrochemical deposition and properties of nickel thin films. **Ionics**, v. 18, n. 4, p. 425-432, 2012.
- (26) IBRAHIM, Magdy AM; AL RADADI, Rasha M. Role of glycine as a complexing agent in nickel electrodeposition from acidic sulphate bath. **Int J Electrochem Sci**, v. 10, n. 6, p. 4946, 2015.
- (27) REN, Xiu-lian et al. Electrodeposition conditions of metallic nickel in electrolytic membrane reactor. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 2, p. 467-475, 2012.
- (28) SKITAŁ, Piotr M. et al. Electrodeposition of nickel from alkaline NH₄OH/NH₄Cl buffer solutions. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 29, n. 1, p. 222-232, 2019.
- (29) KING, Mark K.; MAHAPATRA, Manoj K. Microstructure of electrodeposited nickel: role of additives. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 11, p. 7555-7566, 2020.

- (30) HART, A. C.; WEARMOUTH, W. R.; WARNER, A. C. The anodic behaviour of nickel in nickel sulphamate electroplating solutions. **Transactions of the IMF**, v. 54, n. 1, p. 56-60, 1976.
- (31) MOHANTY, U. S. et al. Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 49, n. 9, p. 847-870, 2019.
- (32) PANOSSIAN, Z. Banho de níquel Tipo Watts: Parte II - Ação dos aditivos e Condições de operação. **Tratamento de Superfície**, n. 75, p. 22-30, jan/fev, 1996.
- (33) ONICIU, L.; MUREȘAN, L. Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. **Journal of applied electrochemistry**, v. 21, n. 7, p. 565-574, 1991.
- (34) OLIVEIRA, E. M.; FINAZZI, G. A.; CARLOS, I. A. Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology. **Surface and coatings technology**, v. 200, n. 20-21, p. 5978-5985, 2006.
- (35) MACHERAS, J. et al. Nickel electro-crystallization: Influence of unsaturated organic additives on the mechanism of oriented crystal growth. **Transactions of the IMF**, v. 74, n. 2, p. 55-58, 1996
- (36) MOHANTY, Udit-Surya et al. Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions. **Metallurgical and materials transactions B**, v. 36, n. 6, p. 737-741, 2005.
- (37) KRUGLIKOV, S. S. et al. On the mechanism of levelling by addition agents in electrodeposition of metals. **Electrochimica Acta**, v. 10, n. 3, p. 253-261, 1965.
- (38) OLIVEIRA, Silvio C. de; TORRESI, Roberto M.; TORRESI, Susana I. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, p. 79-87, 2000.
- (39) KRUGLIKOV, S. S. et al. A study of levelling in nickel and copper plating solutions. **Transactions of the IMF**, v. 42, n. 1, p. 129-137, 1964.
- (40) IJAZ, Aatif et al. Tuning grain size, morphology, hardness and magnetic property of electrodeposited nickel with a single multifunctional additive. **Materials Chemistry and Physics**, v. 267, p. 124681, 2021.

- (41) American Society for Testing and Materials (2008) ASTM B832-93 Standard Guide for Electroforming with Nickel and Copper. ASTM International, West Conshohocken.
- (42) JING, L. U.; YANG, Qi-hua; ZHANG, Zhao. Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, p. s97-s101, 2010.
- (43) DAVIS, Rogers F.; WOLFE, Kathryn M.; FRANCE, Wesley G. Effect of Wetting Agents on Electrodeposition of Nickel. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 33, n. 12, p. 1546-1548, 1941.
- (44) MOHANTY, U. S. et al. Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 100, n. 1-2, p. 60-64, 2009.
- (45) DJAGHOUT, I. et al. Experimental investigation of nickel electrodeposits brightness in the presence of surfactants: modeling, optimization and polarization studies. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 33, n. 4, p. 209-222, 2015.
- (46) VASILACHE, Violeta et al. Studies of hardness for the electrodeposited nickel from watts baths with addition of polyvinyl pyrrolidone (PVP). **Revue Roumaine de Chimie**, v. 54, n. 3, p. 243-246, 2009.
- (47) MOTI, E.; SHARIAT, M. H.; BAHROLOLOOM, M. E. Electrodeposition of nanocrystalline nickel by using rotating cylindrical electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 2-3, p. 469-474, 2008.
- (48) MISHRA, R.; BASU, B.; BALASUBRAMANIAM, R. Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 373, n. 1-2, p. 370-373, 2004.
- (49) BHARDWAJ, M. et al. Effect of current density and grain refining agents on pulsed electrodeposition of nanocrystalline nickel. **surface Engineering**, v. 27, n. 9, p. 642-648, 2011.
- (50) SHRIRAM, S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline nickel—A brief review. **Transactions of the IMF**, v. 78, n. 5, p. 194-197, 2000.
- (51) NASIRPOURI, F. et al. An investigation on the effect of surface morphology and crystalline texture on corrosion behavior, structural and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline nickel films. **Applied surface science**, v. 292, p. 795-805, 2014.

- (52) SCHÜLER, Kerstin et al. Effects of processing on texture, internal stresses and mechanical properties during the pulsed electrodeposition of nanocrystalline and ultrafine-grained nickel. **Acta materialia**, v. 61, n. 11, p. 3945-3955, 2013.
- (53) MATYUNIN, V. M.; ABUSAIF, Nuha; MARCHENKOV, A. Yu. Influence of grains and grain boundaries on hardness values. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2019. p. 044002.
- (54) HAMMOND, R. A. F. **Electrodeposition of nickel sulphamate solution**. London: International Nickel Limited, 1971.
- (55) CHRISTIAN, J. L.; SCHECK, W. G.; COX, J. B. Mechanical properties of electroformed nickel at room and cryogenic temperatures. In: **Advances in Cryogenic Engineering**. Springer, Boston, MA, 1966. p. 409-422.
- (56) KOLONITS, Tamás et al. Effect of bath additives on the microstructure, lattice defect density and hardness of electrodeposited nanocrystalline Ni films. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 611-621, 2018.
- (57) MOHANTY, U. S. et al. Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions Part I: current efficiency, surface morphology and crystal orientation. **Journal of applied electrochemistry**, v. 31, n. 5, p. 579-583, 2001
- (58) LI, Y.; YAO, J.; HUANG, X. Effect of Saccharin on the process and properties of nickel electrodeposition from sulfate electrolyte. **Int. J. Metall. Mater. Eng**, v. 2, p. 123, 2016.
- (59) REICHARDT, Christian; WELTON, Thomas. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. John Wiley & Sons, 2011.
- (60) VITHA, Mark F. et al. Study of the Polarity and Hydrogen Bond Ability of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles by the Kamlet– Taft Solvatochromic Comparison Method. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 48, p. 18823-18828, 1996.