

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“DESENVOLVIMENTO DE BANHOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA  
LIGA DE Ni-Mo NA PRESENÇA DO COMPLEXO BÓRICO-  
SORBITOL. ”**

**Giovana Baron Vitorasso\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ivani Aparecida Carlos**

**\*bolsista CAPES**

**São Carlos - SP**

**2024**



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Giovana Baron Vitorasso, realizada em 26/04/2024.

### Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Profa. Dra. Joelma Perez (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostara de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas que tornaram possível a realização desta dissertação de mestrado. Agradeço especialmente à minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ivani Aparecida Carlos pela orientação valiosa e apoio contínuo, bem como aos meus colegas, companheiros e familiares pelo incentivo e compreensão ao longo deste processo. Suas contribuições foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço à CAPES pelo apoio (Bolsa CAPES/PROEX) e ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, pelo apoio, ensinamentos e oportunidade de estudo e desenvolvimento acadêmico.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Composição dos banhos de deposição de Ni e Ni-Mo na presença de CBS, e respectivos nomes abreviados.....	15
TABELA 5.1 - Valores de pH e $V_{\text{NaOH}}$ (mL) referentes aos pontos de equivalência resultantes das titulações potenciométricas.....	21
TABELA 5.2 - Valores de volume de NaOH necessário para início da precipitação, número de mols de NaOH equivalente e valor de pH de precipitação observados nas titulações potenciométricas.....	24
TABELA 5.3 - Valores de volume e pH de equivalência, metade do $V_{\text{eq}}$ e pH equivalente, obtidos por meio das titulações potenciométricas.....	25
TABELA 5.4 - Faixa tamponante, pKa e pH inicial para cada solução de Ni-Mo, determinados a partir das titulações potenciométricas.....	25
TABELA 5.5 - Potenciais e corrente de entrecruzamento obtidos a partir das voltametrias com diferentes potenciais de reversão com os banhos de deposição de Ni e Ni-Mo.....	38
TABELA 5.6 - Potenciais dos patamares ( $E_{\text{pat}}$ ) dos transientes E x t obtidos nas deposições galvanostáticas de Ni e Ni-Mo.....	42
TABELA 5.7 - Potenciais dos patamares ( $E_{\text{pat}}$ ) dos transientes E x t obtidos nas deposições galvanostáticas de Ni e Ni-Mo, com $w = 500$ rpm.....	44
TABELA 5.8 – Teores atômicos e em massa de Ni e Mo nos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição na presença de CBS.....	54
TABELA 5.9 – Teores atômicos e em massa de Ni e Mo nos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição na presença de CBS, com $w = 500$ rpm...	57
TABELA 5.10 - Massa dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos na presença de CBS.....	61
TABELA 5.11 - Eficiências de corrente catódica dos processos de eletrodeposição de Ni e Ni-Mo a partir dos banhos na presença de CBS.....	61
TABELA 5.12 - Massa dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos na presença de CBS.....	63
TABELA 5.13 - Eficiências de corrente catódica dos processos de eletrodeposição de Ni e Ni-Mo a partir dos banhos na presença de CBS.....	63
TABELA 5.14 - Estruturas principais obtidas por DRX dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir dos banhos na presença de CBS.....	70

TABELA 5.16 - Classificação da aderência dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo produzidos na presença e ausência de rotação, a partir dos banhos com CBS.....82

TABELA 5.17 – Aparência, morfologia, teores de Mo, estrutura, %EC e aderência dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo produzidos a partir dos banhos desenvolvidos na presença do CBS.....83

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Reação de formação do complexo bórico-sorbitol (CBS).....	6
FIGURA 3.1 - Padrão de aderência dos filmes pelo método corte em grade.....	12
FIGURA 4.2: Célula eletroquímica tipo Methrom com três eletrodos.....	13
FIGURA 4.2 - (a) Contra eletrodo de Pt; (b) Eletrodo de aço em teflón; (c) Eletrodo de calomelano; (d) Eletrodo de aço em teflón removível.....	14
FIGURA 4.3 - Materiais para teste de aderência.....	19
FIGURA 5.1 - Curvas de titulações potenciométricas para as soluções (a) 0,52 M CBS; (b) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> ; (c) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / CBS; (d) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; (e) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; (f) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e (g) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> com NaOH 1,8750 M.....	20
FIGURA 5.2 - Derivada segunda das titulações potenciométricas das soluções (a) 0,52 M CBS; (b) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> ; (c) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / CBS; (d) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; (e) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; (f) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e (g) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> com NaOH.....	22
FIGURA 5.3 - Mudança de aparência das soluções durante titulação potenciométrica dos banhos de Ni e Ni-Mo com NaOH. Representativa 0,24 M Ni <sup>2+</sup> + 0,52 M CBS no a) pH = ~5, b) pH = ~7, c) pH = 12.....	24
FIGURA 5.4 - Espectro de absorção na região do UV-Visível para as soluções 0,24 M Ni <sup>2+</sup> /CBS; 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , todas com pH = 4,35.....	27
FIGURA 5.5 - Espectro de absorção na região do UV-Visível para as soluções 0,24 M Ni <sup>2+</sup> ; 0,52 M CBS e 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / CBS; todas com pH = 4,35.....	28
FIGURA 5.6 - Espectro de absorção na região do UV-Visível para as soluções 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,52 M CBS; 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,52 M CBS; 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,52 M CBS e 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,52 M CBS, todas com pH = 4,35.....	29
FIGURA 5.7 - Voltametrias de varredura linear das soluções 0,24 M Ni <sup>2+</sup> /CBS; 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , e aço em 0,52 M CBS (- - -), pH = 4,35 e v = 10 mV s <sup>-1</sup> .....	30
FIGURA 5.8 - Voltametrias de varredura linear das soluções 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,52 M CBS; 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,52 M CBS; 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,52 M CBS e 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 0,52 M CBS, pH = 4,35 e v = 10 mV s <sup>-1</sup> .....	31
FIGURA 5.9 - Comparação entre as curvas voltamétricas das soluções com MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e CBS, Ni <sup>2+</sup> e MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e Ni <sup>2+</sup> e CBS.....	32
FIGURA 5.10 - Curvas voltamétricas sobre aço em diferentes velocidades de varredura, dos banhos de deposição (a) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> /CBS; (b) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; (c) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; (d) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , e aço em 0,52 M CBS (- - -), pH = 4,35.....	33

- FIGURA 5.11 - Curvas voltamétricas sobre aço em diferentes velocidades de rotação, dos banhos de deposição (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup>/CBS; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e aço em 0,52 M CBS (- - -), pH = 4,35 e v = 2 mV s<sup>-1</sup> .....35
- FIGURA 5.12 - Curvas voltamétricas com E<sub>rev</sub> de (a) -0,8 V, (b) -1,1 V, (c) -1,2 V, (d) -1,4 V e (e) -1,5 V, para o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> /CBS, pH = 4,35 e v = 10 mV s<sup>-1</sup> .....37
- FIGURA 5.13 - Curvas voltamétricas com E<sub>rev</sub> de (a) -0,8 V, (b) -1,2 V, (c) -1,4 V e (d) -1,5 V, para o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35 e v = 10 mV s<sup>-1</sup> .....38
- FIGURA 5.14 - Curvas voltamétricas com E<sub>rev</sub> de (a) -0,8 V e (b) -1,2 V, para o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35 e v = 10 mV s<sup>-1</sup> .....38
- FIGURA 5.15 - Difrátogramas de DRX e micrografias de 100µm e 1µm obtidas por MEV das deposições voltamétricas obtidas a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS com E final de (a) -1,0 V e (b) -0,8 V .....40
- FIGURA 5.16 - Transientes cronopotenciométricos das deposições galvanostáticas realizadas a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup>/CBS; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com j<sub>dep</sub> = -3, -5, -10, e -20 mA cm<sup>-2</sup> .....42
- FIGURA 5.17 - Transientes cronopotenciométricos das deposições galvanostáticas realizadas a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com j<sub>dep</sub> = -3, -5, -10, e -20 mA cm<sup>-2</sup> e w = 500 rpm .....46
- FIGURA 5.18 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com j<sub>dep</sub> = -3, -5, -10, e -20 mA cm<sup>-2</sup> .....46
- FIGURA 5.19 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com j<sub>dep</sub> = -3, -5, -10, e -20 mA cm<sup>-2</sup>, com w = 500 rpm .....47
- FIGURA 5.20 - (a) Fotografia da aparência e (b) difratogramas de DRX dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho 0,52 M CBS + 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com j<sub>dep</sub> = -3 e -5 mA cm<sup>-2</sup> .....49
- FIGURA 5.21 - Micrografias dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtido a partir dos banhos de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com j<sub>dep</sub> = -3, -5, -10, e -20 mA cm<sup>-2</sup>, com escala de 20 µm .....50
- FIGURA 5.22 - Micrografias dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtido a partir dos banhos de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com j<sub>dep</sub> = -3, -5, -10, e -20 mA cm<sup>-2</sup> e w = 500 rpm, com escala de 20 µm .....52

- FIGURA 5.23 - Espectrogramas dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com  $j_{dep} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ .....54
- FIGURA 5.24 – Relação entre a %mMo e a  $j_{dep}$  de deposição para cada banho de deposição de Ni-Mo na presença de CBS.....56
- FIGURA 5.25 - Espectrogramas dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com  $j_{dep} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ .....58
- FIGURA 5.26 – Relação entre a %mMo e a  $j_{dep}$  de deposição para cada banho de deposição de Ni-Mo na presença de CBS e com  $w=500 \text{ rpm}$ .....59
- FIGURA 5.27 - Comparação dos %mMo obtidos nos depósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35,  $j_{dep} = -3, -5, -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , na ausência e presença de rotação a  $w = 500 \text{ rpm}$ .....61
- FIGURA 5.28 - Comparação dos valores de %EC dos processos de deposição de Ni-Mo obtido a partir dos banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, e com  $j_{dep} = -3$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ .....63
- FIGURA 5.29 - Comparação dos valores de %EC dos processos de deposição de Ni-Mo obtido a partir dos banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, e com  $j_{dep} = -3, -5, -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , com  $w = 500 \text{ rpm}$ .....66
- FIGURA 5.30 - Comparação das %EC obtidos nos depósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35,  $j_{dep} = -3$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , na ausência e presença de rotação a  $w = 500 \text{ rpm}$ .....67
- FIGURA 5.31 – Difrátogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni obtidos a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS e com  $j_{dep}$  de (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....68
- FIGURA 5.32 – Conjunto de difratogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni obtidos a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS e com  $j_{dep}$  de  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ .....69
- FIGURA 5.33 – Diagrama de equilíbrio do sistema de Ni-Mo.....70
- FIGURA 5.34 – Difrátogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho,  $j_{dep}$  e rotação (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ , (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ , (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , (f) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w$



= 500 rpm, (g) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, -3 mA cm<sup>-2</sup> e w = 500 rpm, (h) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, -20 mA cm<sup>-2</sup> e w = 0 rpm.....73

FIGURA 5.35 – Conjunto de difratogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos na ausência de rotação a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; e com rotação de w=500 rpm obtidos a partir dos banhos (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (f) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (g) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (h) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e com j<sub>dep</sub> de -3 mA cm<sup>-2</sup>, -5 mA cm<sup>-2</sup>, -10 mA cm<sup>-2</sup> e -20 mA cm<sup>-2</sup>.....78

FIGURA 5.36 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; com j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>, -5 mA cm<sup>-2</sup>, -10 mA cm<sup>-2</sup> e -20 mA cm<sup>-2</sup> (de cima para baixo). A: depósito produzido, B: corte em grade, C: após o teste de aderência.....80

FIGURA 5.37 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>, -5 mA cm<sup>-2</sup>, -10 mA cm<sup>-2</sup> e -20 mA cm<sup>-2</sup> (de cima para baixo). A: depósito produzido, B: corte em grade, C: após o teste de aderência, D: fita após teste.....81

FIGURA 5.38 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>, -5 mA cm<sup>-2</sup>, -10 mA cm<sup>-2</sup> e -20 mA cm<sup>-2</sup> (de cima para baixo). A: depósito produzido, B: corte em grade, C: após o teste de aderência, D: fita após teste.....82

## RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE BANHOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA DE Ni-Mo NA PRESENÇA DO COMPLEXO BÓRICO-SORBITOL. A liga de Ni-Mo é utilizada no meio industrial por se caracterizar como um substituinte ecológico promissor ao revestimento de cromo duro devido às suas excelentes propriedades, como alta estabilidade térmica e dureza, resistência à corrosão e ao desgaste. As eletrodeposições de Ni e da liga de Ni-Mo sobre aço 1010 a partir de um banho ácido com o complexo bórico-sorbitol e utilizando diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  foram investigadas. Dos resultados obtidos por titulações potenciométricas, determinou-se o pH ótimo para os banhos desenvolvidos. Curvas voltamétricas mostraram que o aumento da concentração de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  nos banhos resultou na diminuição da densidade de corrente ( $j$ ). Pelos estudos voltamétricos utilizando diferentes velocidades de varredura e de rotação, observou-se que o processo de redução de  $\text{Ni}^{2+}$  foi controlado por transferência de carga no início, e posteriormente por controle misto; e para Ni-Mo, tem-se um controle por transporte de massa e controle misto. Os transientes galvanostáticos indicaram a presença da REH nas eletrodeposições com  $j_{\text{dep}} = -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  e ausência de rotação, que diminuiu com a presença de rotação de  $w = 500 \text{ rpm}$ . Além disso, a rotação diminuiu a presença de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitado na superfície dos depósitos produzidos. Os eletrodepósitos de Ni foram opacos e esbranquiçados, enquanto os de Ni-Mo obtidos sem rotação foram brilhantes, não uniformes, cinza e/ou regiões amarronzadas. Com rotação, os eletrodepósitos de Ni-Mo foram marrons ou coloridos, pela presença de óxidos de molibdênio. MEV revelou morfologias globulares para os eletrodepósitos de Ni, e liso e com a presença de cristalitos irregulares dispersos para os depósitos de Ni-Mo, em sua maioria. Os teores de Mo obtidos nas ligas de Ni-Mo a partir dos banhos desenvolvidos foram altos e eficientes quando comparados com a literatura, sendo o depósito produzido com  $w = 500 \text{ rpm}$ ,  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , a partir do banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , responsável pelo maior teor de 67,8% m de Mo. A eficiência dos eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos e condições de deposições variaram entre 2,7 e 9,3%, sendo significativamente menores que a eficiência resultante dos eletrodepósitos de Ni, de 57,4% a 78,4%. Uma possível justificativa para isso é a alta presença da REH paralela ao processo de redução de Ni-Mo, sendo esta liga catalítica para essa reação. DRX, revelou fases de Ni cristalino nos eletrodepósitos de Ni, e nos de Ni-Mo, a grande maioria foi caracterizado como solução sólida de Mo em Ni. Pelo teste de aderência, todos os depósitos de Ni e Ni-Mo produzidos na ausência de rotação foram classificados como  $\text{Gr}_0$  pela NBR 11003. Na presença de rotação, a aderência dependeu dos parâmetros e banhos de deposição. Pode-se concluir que os banhos de deposição de Ni e de Ni-Mo na presença de CBS desenvolvidos neste trabalho foram eficientes na produção de eletrodepósitos com altos teores de Mo na composição química (para o caso de Ni-Mo), aderentes e com a ausência de trincas.

## ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BATHS FOR ELECTRODEPOSITION OF Ni-Mo ALLOY IN THE PRESENCE OF THE BORIC-SORBITOL COMPLEX. The Ni-Mo alloy is used in the industrial environment as it is characterized as a promising ecological substitute for hard chrome coating due to its excellent properties, such as high thermal stability, resistance to corrosion and wear and high hardness. The electrodepositions of Ni and Ni-Mo alloy on 1010 steel from an acid bath with the boric-sorbitol complex and using different concentrations of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  were investigated. From the results obtained by potentiometric titrations, the optimal pH for the baths developed was determined. Voltammetric curves showed that increasing the concentration of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  in the baths resulted in a decrease in current density ( $j$ ). Through voltammetric studies using different scanning and rotation speeds, it was observed that the  $\text{Ni}^{2+}$  reduction process was controlled by charge transfer at the beginning, and later by mixed control; and for Ni-Mo, there is mass transport control and mixed control. Galvanostatic transients significantly indicated the presence of HER in electrodepositions with  $j_{\text{dep}} = -10$  and  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  and absence of rotation, which decreased with the presence of rotation at  $w = 500 \text{ rpm}$ . Furthermore, rotation decreased the presence of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitated on the surface of the deposits produced. The Ni electrodeposits were opaque and whitish, while the Ni-Mo deposits obtained without rotation were bright, non-uniform, with gray tones and/or brownish regions. Upon rotation, the Ni-Mo electrodeposits were brown or colored, possibly due to the presence of molybdenum oxides. Characterization by SEM revealed globular morphologies for the Ni electrodeposits, and smooth and with the presence of irregular crystallites dispersed for the Ni-Mo deposits, mostly. The Mo contents obtained in Ni-Mo alloys from the baths developed were high and efficient when compared to the literature, with the deposit being produced with  $w = 500 \text{ rpm}$ ,  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , from bath  $0.24 \text{ M Ni}^{2+} / 0.020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , responsible for the highest content of 67.8% m of Mo. The efficiency of Ni-Mo electrodeposits produced from baths and deposition conditions varied between 2.7 and 9.3%, being significantly lower than the efficiency resulting from Ni electrodeposits, from 57.4% to 78.4%. A possible justification for this is the high presence of HER parallel to the Ni-Mo reduction process, this alloy being catalytic for this reaction. By XRD, crystalline Ni phases were observed in Ni electrodeposits, and in Ni-Mo electrodeposits, it was observed that the vast majority of electrodeposits could be characterized as a solid solution of Mo in Ni. Through the adherence test, it was found that all Ni and Ni-Mo deposits produced in the absence of rotation were classified as  $\text{Gr}_0$  by NBR 11003. In the presence of rotation, adherence depended on the parameters and deposition baths. It can be concluded that the Ni and Ni-Mo deposition baths in the presence of CBS developed in this work were efficient in producing electrodeposits with high Mo contents in the chemical composition (in the case of Ni-Mo), adherent and with the absence of cracks.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo e aplicações.....	1
1.2. Eletrodeposição de Ni-Mo.....	1
1.2.1 Mecanismo da eletrodeposição da liga Ni-Mo .....	2
1.2.2. Síntese de pesquisas recentes sobre eletrodeposição de Ni-Mo .....	2
1.2.3. O complexo bórico sorbitol .....	6
2. OBJETIVOS .....	7
2.1. Objetivo geral.....	7
2.2. Justificativa e importância do estudo .....	7
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.....	8
3.1. Caracterização do banho de deposição .....	8
3.1.1. Titulação potenciométrica .....	8
3.1.1. Espectrofotometria do UV-Vis.....	8
3.2 Caracterização do processo de eletrodeposição .....	9
3.2.1 Voltametria de varredura linear.....	9
3.2.2. Voltametria reversa.....	9
3.2.3. Voltametria com diferentes velocidades de varredura .....	9
3.2.4. Voltametria com diferentes velocidades de rotação.....	9
3.2.5 Método galvanostático .....	10
3.2.6 Eficiência de corrente de deposição .....	10
3.3 Caracterização dos eletrodepósitos .....	10
3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	10
3.3.2. Espectroscopia de Dispersão de Raio X.....	11
3.3.4. Difração de Raio X.....	11
3.3.5. Aderência.....	11
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
4.1 Equipamentos .....	13
4.2 Célula eletroquímica, eletrodos e reagentes.....	13
4.3 Limpeza dos materiais e preparo do eletrodo .....	14
4.4 Procedimentos experimentais .....	15
4.4.2 Titulação potenciométrica .....	15
4.4.3 Espectrofotometria UV-Vis.....	15
4.4.4 Composição dos banhos de eletrodeposição .....	15
4.4.5 Estudos voltamétricos .....	16
4.4.6 Deposição galvanostática e eficiência de corrente .....	16

4.4.6 Fotografia dos eletrodepósitos.....	17
4.4.5 MEV, EDX, DRX .....	17
4.4.6 Aderência.....	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1. Titulação potenciométrica .....	19
5.1.1. Aparência das soluções e precipitação.....	23
5.1.2. Escolha do pH dos banhos .....	25
5.2. Espectrofotometria na região do UV-Vis .....	26
5.3. Voltametrias de varredura linear .....	28
5.3.1. VVL das soluções de $Ni^{2+}$ e $Ni^{2+}/MoO_4^{2-}$ .....	28
5.3.2. VVL das soluções de $MoO_4^{2-}$ + CBS.....	30
5.4. Voltametria de varredura linear com diferentes velocidades de varredura .....	31
5.5. Voltametria de varredura linear com diferentes velocidades de rotação.....	33
5.6. Voltametrias reversas .....	35
5.7. Transientes galvanostáticos.....	40
5.7.1. Deposições galvanostáticas com $w = 0$ rpm .....	40
5.7.2. Deposições galvanostáticas com $w = 500$ rpm .....	42
5.8. Aparência dos eletrodepósitos .....	44
5.8.1. Eletrodepósitos obtidos com $w = 0$ rpm .....	44
5.8.2. Eletrodepósitos obtidos com $w = 500$ rpm .....	46
5.8.3. Eletrodepósitos produzidos a partir de banhos de $MoO_4^{2-}$ e CBS .....	48
5.9. Morfologia dos eletrodepósitos por MEV .....	49
5.9.1. Eletrodepósitos obtidos com $w = 0$ rpm .....	49
5.9.2. Eletrodepósitos obtidos com $w = 500$ rpm .....	50
5.10. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva EDX.....	52
5.10.1. EDX dos revestimentos produzidos na ausência de agitação .....	52
5.10.2. EDX dos revestimentos produzidos com $w=500$ rpm .....	56
5.10.3. Comparação dos teores de Mo obtidos com $w = 0$ e 500 rpm.....	60
5.11. Análise da eficiência de corrente catódica .....	61
5.11.1. Eficiência de corrente catódica ( $w = 0$ rpm) .....	61
5.11.2. Eficiência de corrente catódica ( $w = 500$ rpm) .....	63
5.11.3. Influência da rotação na %EC.....	65
5.12. Análises de Difração de Raio X.....	67
5.12.1. DRX dos eletrodepósitos de Ni .....	67
5.12.2. DRX dos eletrodepósitos de Ni-Mo.....	69
5.12.3. Comparação geral dos resultados de DRX.....	74

5.13. Testes de aderência.....	77
5.13.1. Aderência dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo produzidos com $w = 0$ rpm .....	77
5.13.2. Aderência dos eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos com $w = 500$ rpm .	79
5.13.3. Influência da rotação na aderência dos eletrodepósitos .....	81
5.14. Síntese dos resultados e determinação das condições ótimas.....	82
6. CONCLUSÃO.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88
APÊNDICES.....	95

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo e aplicações

Os eletrodepósitos de Ni são muito utilizados industrialmente por conta das propriedades que estes possuem, sendo essas a resistência a corrosão, resistência ao desgaste, ao calor, e propriedades magnéticas.<sup>[1]</sup> Dentre as aplicações deste tem-se a aplicação decorativa, em que o revestimento possui a função de fornecer uma aparência brilhante à peça; em eletroformação e como revestimento funcional para melhorar as propriedades das peças na indústria automotiva. Neste caso, o revestimento de Ni é aplicado em rolos de secagem, camisas de cilindro automotivo e cilindros hidráulicos. Além do mais, encontra-se sua aplicação na indústria de eletrodomésticos, indústria aeroespacial e etc.<sup>[1,2]</sup>

Além do metal puro, o níquel também é aplicado industrialmente na forma de liga metálica, como por exemplo, ligas de Ni-W e Ni-Mo. A adição de molibdênio ao Ni leva a um aumento da resistência à corrosão e ao desgaste <sup>[2, 3]</sup> e pode proporcionar uma melhora no comportamento de repassivação do Ni, o que leva a uma diminuição da formação de pites em atmosfera corrosiva.<sup>[3]</sup>

Um dos principais interesses na utilização da liga de Ni-Mo refere-se à aplicação da mesma como substituinte de cromo duro. Revestimentos de cromo duro são utilizados no meio industrial como uma maneira de melhorar a proteção contra a corrosão de materiais como aço e alumínio.<sup>[3]</sup> Apesar disso, há muito interesse na substituição desse revestimento visto que as soluções de deposição do cromo duro apresentam o íon cromo hexavalente, que é cancerígeno e classificado como tóxico <sup>[2-5]</sup> e teve seu uso proibido pela Diretiva de Restrição de Substâncias Perigosas (Diretiva RoHS)<sup>[5]</sup>. Por conta disso, há uma crescente busca em revestimentos alternativos ao uso de cromo duro que sejam ecologicamente amigáveis.

A liga de Ni-Mo se apresenta como um substituinte promissor devido às suas propriedades como alta dureza, resistência à corrosão, resistência térmica e resistência ao desgaste, além de apresentar um custo baixo. <sup>[5-10]</sup> O revestimento de Ni-Mo está entre os escassos materiais metálicos que apresentam boa resistência à corrosão em meio de HCl em diferentes concentrações e temperaturas.<sup>[8]</sup> Além disso, a liga de Ni-Mo também é amplamente utilizada como catodo para a reação de evolução de hidrogênio (REH) a partir da água e pode ser utilizada como catalisadores para a produção de H<sub>2</sub> por reforma de vapor de hidrocarbonetos, devido ao seu baixo sobrepotencial para tal.<sup>[2, 8, 11-13]</sup> Deve-se mencionar que é estudada a opção de ligas ternárias com Ni-Mo para aplicação em atividade catalítica de hidrogênio, como Ni-Mo-C <sup>[14]</sup>, Ni-Mo-P <sup>[15, 16]</sup> e Ni-Mo-Cu <sup>[17]</sup>. Além da alta atividade catalítica, a liga de Ni-Mo apresenta alta estabilidade e durabilidade durante o processo de eletrólise contínua.<sup>[11]</sup>

## 1.2. Eletrodeposição de Ni-Mo

A eletrodeposição da liga de Ni-Mo consiste em uma codeposição induzida, em que o Ni é classificado como metal indutor e estimula a eletrodeposição

do Mo [7, 8, 12, 18]. A presença do metal indutor é necessária para a redução do Mo visto que esse, assim como o W, não pode ser eletrodepositado por si só e necessita de metais de hipertransição como o Ni, Fe e Co [18]. Literatura reporta que o mecanismo desse tipo de eletrodeposição envolve a presença de espécies intermediárias como óxidos de Mo. [7, 18] Os banhos para a eletrodeposição da liga de Ni-Mo são compostos na maioria das vezes por sais de Ni<sup>2+</sup> e MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e um agente complexante policarboxilato como citrato (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>), gluconato<sup>[19]</sup> ou tartarato [7, 18].

Além disso, em algumas das vezes, a eletrodeposição da liga Ni-Mo é realizada na presença de um aditivo como sacarina [9, 20, 21], 1-4-butanodiol [20] e glicerol [2]. Os aditivos são compostos utilizados em baixa quantidade nos banhos de deposição, e possuem a função de melhorar as propriedades do revestimento produzido, seja na aparência ou nas características microscópicas e funcionais do depósito. Alguns dos tipos de aditivos mais utilizados são abrillantadores, niveladores, refinadores, removedores de trincas e agentes tensoativos.<sup>[14]</sup>

### 1.2.1 Mecanismo da eletrodeposição da liga Ni-Mo

O mecanismo da eletrodeposição de Ni-Mo envolve a redução do molibdato para um intermediário óxido e/ou hidróxido de Mo(IV), e posterior redução à Mo com o Ni agindo como catalisador [23]. Esse fato caracteriza o processo de eletrodeposição da liga de Ni-Mo como codeposição induzida. De acordo com a literatura, é desafiador explicar as reações que ocorrem nesse tipo de mecanismo [11]. Os autores Losiewick *et al.* [11] estudaram a eletrodeposição da liga Ni-Mo a partir de banhos com K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ NaHCO<sub>3</sub> alcalinos contendo NiCl<sub>2</sub> e MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e, sugeriram um mecanismo da codeposição induzida da liga de Ni-Mo envolvendo o intermediário MoO<sub>2</sub>(Ni)<sub>ads</sub>, conforme equações (1)-(4):



Deve-se notar que o processo de eletrodeposição de Ni-Mo envolve reações de redução do Ni(II), redução do Mo(VI) para Mo(IV) e posteriormente Mo, e reação paralela de evolução de hidrogênio. Este último, por sua vez, permite que esta liga seja utilizada como catalisadora para reação de evolução de hidrogênio.

### 1.2.2. Síntese de pesquisas recentes sobre eletrodeposição de Ni-Mo

A investigação do processo de eletrodeposição da liga de Ni-Mo é importante pois permite a otimização de parâmetros como pH e composição do banho e corrente de deposição (j), de modo a obter um revestimento com boas características para aplicação industrial.<sup>[18]</sup> A escolha desses parâmetros pode influenciar aspectos no processo de deposição, como a eficiência da corrente catódica



(%EC), e as características do revestimento obtido, como morfologia, composição de fase, composição química e propriedades mecânicas (corrosão, desgaste etc.).<sup>[9]</sup> Tendo em conta isso e, a grande importância industrial do Ni-Mo, segue abaixo um resumo de alguns artigos publicados nos últimos anos sobre a eletrodeposição desta liga metálica.

Em 2017, Hu *et al.* <sup>[16]</sup> estudaram a eletrodeposição de Ni e da liga Ni-Mo sobre cobre. Para isso, os autores utilizaram um banho amoniacal (pH = 9) composto por sulfato de Ni (NiSO<sub>4</sub>), Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> e molibdato de sódio (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações. O teor de Mo nos depósitos produzidos foi analisado por EDX e resultado mostrou que quanto maior a concentração de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> no banho, maior conteúdo de Mo no filme, isto é, variou de 0,8% (0,5 g/L MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) até 21,5% (8 g/L MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Análise dos depósitos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada e observou-se que os grãos dos depósitos eram caracterizados como nanométricos equiaxiais e possuíam orientações aleatórias. Além disso, os autores relataram que o tamanho dos grãos diminuiu com o aumento do teor de Mo no filme, sendo, por ex., 29,3 nm (ausência de Mo), 23,8 nm (0,8 %at Mo) e 3,4 nm (21,5 %at Mo). <sup>[16]</sup>

A eletrodeposição galvanostática da liga Ni-Mo nanocristalina sobre aço inoxidável foi investigada por Liu *et al.* <sup>[4]</sup>. Os autores utilizaram um banho alcalino (pH = 9) composto por NiSO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> e Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> em diferentes concentrações. O teor de Mo nos depósitos foi analisado a partir de EDX e observaram que este aumenta com o aumento da concentração de molibdato no banho, isto é, variou de 6,2 %at Mo (0,004 M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) até ~28 %at Mo (0,024 M). Por outro lado, o aumento do teor de Mo foi acompanhado por uma diminuição na EC do processo de deposição, de ~75% até ~60%. Verificou-se também que o depósito contendo 28 %at Mo apresentou trincas. Também, observaram refinamento nos grãos do depósito quando os conteúdos de Mo nos filmes aumentaram de 6,3 %at Mo para 22 %at Mo, o que resultou em tamanho médio de 12,4 nm e 5,6 nm, respectivamente. <sup>[4]</sup>

Em 2022, Costa *et al.* <sup>[2]</sup> estudaram a influência do aditivo glicerol na eletrodeposição da liga de Ni-Mo a partir de um banho de NiSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> e glicerol nas concentrações 0,07, 0,27 e 0,82 M, a um pH = 10. Análise da morfologia dos depósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicou que todos os depósitos foram caracterizados por uma morfologia nodular. Na ausência de glicerol o depósito de Ni-Mo apresentou alguns poros que foram diminuídos com o aumento da concentração do aditivo e levou a depósitos mais uniformes. A composição química dos depósitos de Ni-Mo produzidos foi analisada por EDX e observaram que na ausência do aditivo o depósito era composto de 80,9% em massa (m) de Ni e 19,1% m Mo. A adição do aditivo em diferentes concentrações não influenciou de modo proporcional estes valores. Além disso, análise dos tamanhos dos grãos revelou que o aumento da concentração do aditivo levou a uma diminuição do tamanho de grão (variou de 6,72 nm na ausência do aditivo até 6,13 nm com 0,82 M de glicerol) o que indicou um efeito refinador do glicerol. O efeito da adição do aditivo na resistência à corrosão dos eletrodepósitos de Ni-Mo também foi analisado a partir de imersão em solução de NaCl 0,5 M e observou-se que o aumento da concentração do aditivo diminuiu na taxa de corrosão dos eletrodepósitos. <sup>[2]</sup>

Zhang *et al.* [9] analisaram a eletrodeposição de Ni-Mo sobre aço inoxidável a partir de um banho alcalino (pH = 8) contendo  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , na presença dos aditivos dodecil sulfato de sódio e sacarina para evitar trincas. A análise por EDX do depósito mostrou que este continha 18,1%at Mo. A morfologia dos eletrodépósitos foi analisada por MEV e foi possível observar que esta era caracterizada como nodular. Além disso, os autores realizaram análise dos filmes por DRX e observaram ausência de picos de Mo, indicando uma solução sólida cúbica de face centrada supersaturada.[9]

Em 2020 Mosayeb *et al.* [3] estudaram a resistência à corrosão de ligas de Ni-Mo em meio clorado. Para isso, a eletrodeposição da liga foi realizada a partir de um banho de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  com pH = 10,5. Por meio de análise por EDX observaram que quanto maior a concentração de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  no banho, maior o teor de Mo na liga, sendo por exemplo 7%*m* Mo (0,02 M) e 40 %*m* Mo (0,1 M). Por meio de MEV a morfologia dos depósitos de Ni-Mo foi caracterizada como tipo couve-flor, e a medida com que o teor de Mo aumentou no revestimento esse se tornou mais liso. Além disso, para teores de Mo acima de 20%*m* os revestimentos apresentaram trincas, que foram justificadas pelos autores como resultantes de tensões internas no depósito. Comparação entre as resistências à corrosão do filme de Ni puro e com filme da liga Ni-Mo mostrou que essa é melhorada para este último, fato este atribuído pelos autores à possível formação de  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MoO}_3$  na superfície do depósito.[3]

Shetty *et al.* [12] estudaram a eletrodeposição galvanostática de Ni-Mo a partir de um banho alcalino (pH = 9,5) de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Por meio de MEV os autores relataram que a morfologia dos depósitos obtidos dependia do valor da  $j_{\text{dep}}$  aplicada, sendo, por ex, caracterizada por uma estrutura nodular ( $j_{\text{dep}} = 1$  e  $2 \text{ A dm}^{-2}$ ) e a medida com que a  $j_{\text{dep}}$  foi aumentando essa superfície se tornou mais lisa. Além disso, foram observados pites nos eletrodépósitos que foram justificados pelos autores como resultante da reação de evolução de  $\text{H}_2$ . O teor de Mo nos depósitos foi analisado por EDX e observaram uma dependência da  $j_{\text{dep}}$  aplicada, sendo o teor máximo de 38,3%at Mo obtido para  $j_{\text{dep}} 1 \text{ A dm}^{-2}$ . Para maior  $j_{\text{dep}}$  verificaram uma diminuição no teor de Mo, devido a mudança no pH causado pela REH o que influenciou a formação do complexo de  $\text{MoO}_4^{2-}$ /citrato. [12]

Losiewicz *et al.* [11] estudaram a eletrodeposição da liga Ni-Mo a partir de banhos alcalinos contendo  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{NaHCO}_3$  em pH = 9, 8,5 e 7,5. A %EC dos processos de eletrodeposição foi analisada para os três banhos e observaram que o banho com pH 7,5 foi responsável pelos maiores valores de EC, ou seja, 52% para  $j_{\text{dep}} = 120 \text{ mA cm}^{-2}$ . Além disso, o teor de Mo dos revestimentos foi analisado por EDX e verificaram um ligeiro aumento no teor de Mo no filme, obtidos a partir do banho com pH = 9. Por fim, análise DRX foi realizada nos eletrodépósitos e observaram que independentemente do banho utilizado e da  $j_{\text{dep}}$  os filmes apresentaram estrutura amorfa (“halo” foi visto nos padrões de DRX). [11]

Chassaing *et al.* [13] estudaram a eletrodeposição da liga de Ni-Mo nanocristalino a partir de um banho de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , com pH variando de 8,5 a 9,5. Por meio de voltametria cíclica os autores propuseram que anterior a redução de Ni ocorre a redução do ânion citrato. Analisando-se o ramo anódico, os autores observaram que os depósitos não se dissolveram totalmente na

faixa de pH de 8,5-9,5. O comportamento dos depósitos frente à uma solução de corrosão de 1 M de HCl também foi analisado pelos autores e foi observado que com o aumento do teor de Mo na liga os depósitos apresentaram maior resistência a corrosão ( $R_{corr}$ ), sendo que os revestimentos com 15-30%*m* Mo mostraram maior  $R_{corr}$  e para maiores teores verificaram rachaduras e menor proteção. [13]

Halim *et al.* [8] também estudaram a deposição da liga de Ni-Mo a partir de um banho alcalino de  $NiSO_4$ ,  $Na_2MoO_4$  e  $Na_3C_6H_5O_7$  em pH = 9,5. Por meio de MEV os autores observaram que a morfologia dos depósitos foi nodular, e que o aumento da  $j_{dep}$  levou a um aumento no tamanho dos grãos, resultando em superfície mais rugosa. A influência da  $j_{dep}$  no teor de Mo foi analisada por EDX e observaram que o aumento na  $j_{dep}$  de 5 para 80 mA  $cm^{-2}$  reduziu o teor de Mo de 31%*m* para 11%*m* Mo, respectivamente. Medidas de MEV revelaram que o depósito contendo 31%*m* Mo apresentou trincas, enquanto com 11%*m* Mo o depósito foi homogêneo, compacto e sem trincas. A taxa de corrosão dos revestimentos também foi analisada pelos autores e observaram uma maior taxa de corrosão para o depósito com 31%*m* de Mo e a taxa mínima foi obtida com 15%*m* de Mo. [8]

Murase *et al.* [18] estudaram a eletrodeposição de Ni-Mo a partir de um banho ácido (pH = 5) composto por  $NiSO_4$ ,  $Na_2MoO_4$  e  $Na_3C_6H_5O_7$  utilizando diferentes séries de concentrações. Com a 0,1 M de  $NiSO_4$  e  $Na_2MoO_4$ , foi verificado que o aumento da concentração de citrato levou a um aumento no teor de Mo na liga resultante, de 26%*at* (0,1 M citrato) para 47%*at* (0,4 M de citrato), e a uma diminuição %EC de 16% (0,1 M citrato) para 0,7% (0,4 M de citrato). Os resultados obtidos levaram os autores a selecionar concentrações de citrato iguais a 0,15 M e 0,2 M como ótimas, pois eficiência de corrente iguais a 12% (0,15 M) e 8,4% (0,2 M) foram obtidas e os depósitos foram brilhantes, uniformes e com morfologia lisa, diferente dos obtidos com banho contendo 0,1 M de citrato, cujos revestimentos foram trincados. [18]

Sanches *et al.* estudaram a eletrodeposição da liga de NiMo a partir de banho ácido [7]. Para isso os autores utilizaram um banho contendo  $NiSO_4$ ,  $Na_2MoO_4$  e  $Na_3C_6H_5O_7$  em pH = 4. Por meio de voltametrias cíclicas, os autores observaram que o molibdato é primeiro reduzido para óxido de Mo(IV) e depois à Mo com codeposição induzida pelo Ni. Ademais, observaram no ramo anódico que uma passivação do filme ocorreu. Por meio de MEV a morfologia dos depósitos foi analisada e caracterizada como composta por aglomerados de grãos nodulares. A composição da liga foi estudada por EDX e verificaram a presença de oxigênio (49,8% *at* O) no filme, concluindo que houve a formação de óxidos simultâneos ao processo de redução do metal. O conteúdo de Ni foi igual a 18,5% *at* e o de Mo 31,7% *at*. Além disso, os autores observaram a detecção do substrato de Pt no EDX, indicando que a superfície deste não foi totalmente recoberta pela liga de Ni-Mo. [7]

Finalmente, do anteriormente relatado, pode-se verificar que a presença do Mo nas ligas de Ni-Mo levou a um aumento na resistência à corrosão [2, 3, 13] e causou um refinamento dos grãos [4, 13, 24]. Também, ligas amorfas foram obtidas e observou-se que parâmetros como  $j_{dep}$  apresentaram influência no teor de Mo na liga. Além disso, foi possível verificar que o teor de Mo na liga influenciou as características e propriedades dos revestimentos de Ni-Mo no que diz respeito à presença de trincas e resistência a corrosão.

Em relação ao banho de deposição, pode-se observar que a grande maioria dos trabalhos utiliza banhos alcalinos contendo citrato [2-4, 6, 8-13, 24], porém banhos ácidos também foram adotados [7, 18] resultando em altos teores de Mo na liga de Ni-Mo. Outro ponto importante a ser destacado é a presença de aditivo glicerol no banho de deposição dessa liga, como observado por Costa *et al.*, que atuou como refinador, removeu poros e aumentou a resistência à corrosão [2].

### 1.2.3. O complexo bórico sorbitol

O sorbitol é um poliálcool de fórmula molecular  $C_6H_{14}O_6$  encontrado naturalmente em frutas e plantas, e é produzido industrialmente a partir da hidrogenação catalítica da D-glicose.

De acordo com a literatura [25, 26] o poliálcool sorbitol reage com o ácido bórico formando o chamado complexo bórico-sorbitol. [25, 26] A reação ocorre entre dois polialcoois, no caso sorbitol, com 1 molécula de ácido bórico  $H_3BO_3$ , resultando em um complexo bórico-sorbitol com um  $H^+$  ionizável (HCBS). Essa reação pode ser observada na Fig. 1.1(a)[26], e a estrutura do complexo pode ser vista na Fig. 1.1(b)[26]:

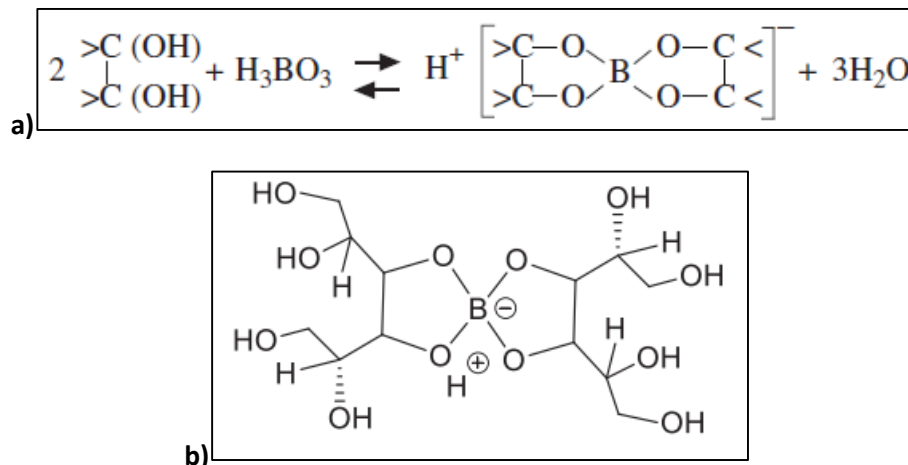


FIGURA 1.1 - (a) Reação de formação do complexo bórico-sorbitol (CBS), (b) Estrutura do CBS.

Fonte: Oliveira *et al.*[26] e Lavanya *et al.*[25]

O CBS pode ser utilizado na eletrodeposição como tampão para a solução ou como aditivo para a produção de revestimentos com melhores propriedades.[27] Na literatura, o CBS atuou como aditivos refinadores e abrillantadores na eletrodeposição da liga ZnNi.[28, 29] Nos estudos da utilização do CBS para a eletrodeposição de Ni a partir de um banho tipo Watts [26, 30], observou-se que os depósitos obtidos tiveram maior eficiência eletroquímica e maior aderência que os depósitos de Ni produzidos na ausência deste. Além disso, Oliveira *et al.* [26], a partir do estudo da eletrodeposição de Ni a partir de um banho tipo Watts, observou que com 0,26 M, 0,39 M e 0,52 M de sorbitol, ocorreu uma remoção das trincas dos depósitos de Ni, quando comparado aos depósitos produzidos na ausência de sorbitol.

Neste trabalho, o CBS possui a função de atuar como tampão para evitar a precipitação de  $Ni(OH)_2$  nos banhos de deposição de Ni e Ni-Mo, visto a ausência de um agente complexante nestes.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolver banhos ácidos, com o complexo bórico-sorbitol, para a eletrodeposição de níquel (Ni) e ligas de níquel-molibdênio (Ni-Mo), variando concentrações de molibdato de sódio, e determinar as condições ótimas para obter eletrodepósitos de qualidade.

### 2.2. Justificativa e importância do estudo

Nosso laboratório de pesquisa tem se especializado no desenvolvimento e estudo de banhos de deposição de metais puros e ligas metálicas binárias e ternárias ecologicamente amigáveis. [26-43] Para isso, são utilizados banhos não cianetados, com o menor número possível de aditivos e o processo de eletrodeposição é realizado a temperatura ambiente. Deste modo, busca-se produzir revestimentos que apresentem propriedades promissoras para serem aplicados industrialmente.

Conforme pôde ser observado na revisão bibliográfica apresentada na seção 1.2.2, os banhos comumente utilizados para a eletrodeposição da liga de Ni-Mo contêm em sua composição agente complexante como citrato ou tartarato. Os banhos contendo citrato são muito sensíveis à variação de pH da solução e podem formar complexos polinucleares entre citrato e níquel em pH alcalino, o que gera um acúmulo de subprodutos e torna a solução de descarte imprópria para uso e com necessidade de descontaminação.<sup>[44]</sup> O tartarato, também empregado no banho de deposição da liga de Ni-Mo, pode se decompor durante o processo de deposição dependendo dos parâmetros de eletrodeposição empregados.<sup>[45]</sup> Até onde se sabe, não há estudos da eletrodeposição dessa liga na ausência de agente complexante e há um número limitado de estudos que analisaram a eletrodeposição dessa liga a partir de banho ácido.

Nosso grupo, foi realizado um estudo da eletrodeposição da liga de Ni-W a partir de um banho contendo o CBS [26, 27, 46] e os resultados mostraram que a presença desse levou à incorporação do maior teor de W na liga, quando comparado com agentes complexantes como NTA. Deve-se mencionar que, assim como o Mo, o W é depositado na forma de codeposição induzida e em sua maioria na presença de citrato<sup>[47]</sup>. Sendo assim, neste projeto desenvolveu-se banhos ácidos para deposição da liga de Ni-Mo contendo o complexo bórico-sorbitol (CBS) e com diferentes concentrações de molibdato de sódio.

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Neste capítulo, serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, no que diz respeito às caracterizações dos banhos de deposição, do processo de deposição e caracterização dos filmes eletrodepositados.

#### 3.1. Caracterização do banho de deposição

As técnicas utilizadas para caracterização dos banhos de deposição desenvolvidos neste trabalho serão discutidas nessa seção.

##### 3.1.1. Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica é um método de análise química que permite a medida de um potencial elétrico, utilizando um eletrodo indicador, em relação ao volume do titulante. Ao utilizar um eletrodo de vidro, o potencial elétrico medido está diretamente relacionado ao pH da solução, em que o gráfico resultante dessa análise envolverá a variação do pH em função do volume de titulante adicionado.<sup>[48]</sup>

Essa análise é realizada utilizando-se a solução eletrolítica de interesse como titulado e uma solução padrão de concentração conhecida como titulante. O volume do titulante provoca uma rápida variação no potencial próximo ao ponto de equivalência, permitindo sua detecção a partir de métodos de derivada primeira e segunda, e conseqüentemente calcular concentrações de espécies e regiões tampão da solução.<sup>[48]</sup>

##### 3.1.1. Espectrofotometria do UV-Vis

A espectrofotometria do UV-Vis é uma técnica de análise quantitativa e qualitativa de substâncias em uma solução. Essa técnica é baseada na absorção de luz em comprimentos de ondas da região do ultravioleta e visível pelas substâncias e compostos químicos presentes na solução de amostra de interesse.<sup>[48]</sup>

Essa absorção está geralmente associada a transições eletrônicas das espécies. Antes de imergir a radiação no analito, este encontra-se predominantemente em seu estado de energia mais baixo, e a absorção da radiação eletromagnética incidida pode ocasionar uma transição eletrônica para um estado excitado. A medição da quantidade e comprimento de onda da radiação absorvida gera o espectro de absorção, que pode fornecer informações sobre a identidade dessas espécies, estrutura molecular e/ou concentração.<sup>[48]</sup>

A Lei de Lambert-Beer descreve a relação entre a absorbância da radiação eletromagnética pela espécie química com a concentração desta em solução. Sua equação (5) afirma que a concentração (c) é diretamente proporcional à absorbância (Abs).<sup>[48]</sup>

$$\text{Abs} = a b c$$

(5)

A lei também relaciona o tamanho do caminho óptico da cubeta utilizada (b) e a absorvidade molar (a), que se caracteriza como uma propriedade intrínseca da espécie química que descreve a capacidade desta de absorver luz em uma determinada faixa de comprimento de onda.

## **3.2 Caracterização do processo de eletrodeposição**

As técnicas utilizadas neste trabalho para caracterização dos processos de deposição realizados serão discutidas nessa seção.

### **3.2.1 Voltametria de varredura linear**

A voltametria de varredura linear é uma análise que envolve uma medida de corrente em uma célula eletroquímica quando uma faixa de potencial é aplicada. Como resultado, é gerada uma curva de  $j$  em função do potencial (E), que pode apresentar picos e/ou ondas catódicas e anódicas, referentes aos processos de redução e oxidação das espécies em solução com a aplicação do potencial com tempo. [48]

Esse resultado pode fornecer informações sobre os processos de oxirredução envolvidos na eletrodeposição da espécie de interesse. [48]

### **3.2.2. Voltametria reversa**

A voltametria reversa envolve a aplicação de uma faixa de potencial até certo E, e posterior reversão da faixa para o sentido contrário de varredura inicial. Essa análise pode ser realizada envolvendo vários potenciais de reversão, para averiguação se há processos de nucleação envolvidos no processo de redução dos metais de interesse.

### **3.2.3. Voltametria com diferentes velocidades de varredura**

A voltametria de varredura linear também pode ser aplicada variando-se a velocidade de varredura. Essa análise permite estudar comportamentos eletroquímicos do analito, como a cinética de reação eletroquímica; o controle do processo de redução dos metais entre transferência de carga, transporte de massa e controle misto; e analisar a presença de reações secundárias.

### **3.2.4. Voltametria com diferentes velocidades de rotação**

A voltametria hidrodinâmica envolve a rotação do eletrodo de trabalho durante o estudo voltamétrico linear, utilizando diferentes velocidades de rotação.

Na eletrólise, os íons metálicos são transportados para a interface metal/solução da superfície do eletrodo através de três possíveis mecanismos, sendo esses: Migração, a partir da influência de um campo elétrico; Difusão, a partir da diferença de concentração entre a superfície do eletrodo e o centro da solução (bulk); e convecção, em que esse transporte é feito com o auxílio de alguma agitação ou vibração. [48]

O método da voltametria com diferentes velocidades de rotação envolve um transporte de massa convectivo. Variando-se a velocidade de rotação, é possível

variar a espessura da camada de difusão de Nerst, sendo esta a região ao redor do eletrodo onde ocorre a difusão de espécies eletroativas para atingir a superfície do eletrodo. Uma vez que essa camada se torna constante e o sistema se encontra em um potencial suficientemente negativo para a redução das espécies, tem-se a reação de todas as espécies eletroativas ao encontrarem a superfície do eletrodo, resultando em uma corrente limite.<sup>[49]</sup>

### **3.2.5 Método galvanostático**

Durante o processo de deposição galvanostática, o método galvanostático, também conhecido como cronopotenciometria, consiste na aplicação de uma corrente fixa controlada, enquanto se é medido o potencial resultante com o tempo. Essa medida é realizada com a utilização de um potenciostato que permite o controle da corrente que é aplicada na célula eletroquímica.

### **3.2.6 Eficiência de corrente de deposição**

O método de medida da eficiência de corrente catódica é uma análise que permite avaliar a eficiência de uma reação eletroquímica específica que ocorre no eletrodo de trabalho, em uma célula eletroquímica. Por meio desse, é possível determinar o quão eficientemente a corrente aplicada foi convertida nas reações de redução de interesse no eletrodo. Essa análise pode ser realizada através da pesagem do eletrodepósito produzido e comparação com a massa teórica esperada. Essa análise é útil na avaliação dos processos de eletrodeposição, no que diz respeito ao rendimento e eficiência deste para a produção do revestimento.

## **3.3 Caracterização dos eletrodepósitos**

As técnicas utilizadas neste trabalho para caracterização dos eletrodepósitos produzidos serão discutidas nessa seção.

### **3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para análise da morfologia de amostras em escalas microscópicas e nanométricas. Essa análise envolve o emprego de feixes de elétrons de alta energia que, interagindo com a amostra, geram sinais como elétrons retroespalhados ou secundários, que são detectados e utilizados para formar imagens da superfície da amostra.<sup>[50]</sup>

A MEV permite obtenção de detalhes estruturais em escalas nanométricas e é amplamente utilizada em estudos de superfícies, para caracterização de materiais, análise de falhas, entre outros.

A aplicação dessa técnica contribui no estudo em que se avalia os parâmetros de eletrodeposição para se obter um revestimento de morfologia específica, ou com a ausência de trincas e dendritos. Esses fatores, por sua vez, podem ser evitados pelo ajuste de parâmetros como corrente e carga de deposição, ou composição e concentração do banho, como a utilização de aditivos niveladores, por exemplo.<sup>[51]</sup>



### 3.3.2. Espectroscopia de Dispersão de Raio X

A espectroscopia de dispersão de raio X (EDX) é uma técnica utilizada para verificar a composição química presente em uma amostra, sendo no caso o eletrodepósito obtido. Essa análise é realizada a partir de um bombardeamento de elétrons de alta energia na amostra e, os átomos da amostra absorvem parte dessa energia e emitem raios X característicos, permitindo identificar os elementos presentes e realizar a quantificação relativa de seus teores na composição.<sup>[52]</sup>

Como resultado da análise, é gerado um espectro de emissão eletromagnético com picos característicos dos elementos presentes no depósito. Como cada elemento varia em sua estrutura atômica e possui um espectro de emissão eletromagnética específico, os picos obtidos no EDX podem ser comparados com esses conjuntos de picos de cada elemento, permitindo uma identificação qualitativa da composição. A análise quantitativa por EDX, por sua vez, determina a concentração de um elemento específico presente em uma amostra por meio das intensidades dos picos.<sup>[53]</sup>

### 3.3.4. Difração de Raio X

A difração de raio X é uma análise utilizada para caracterizar os materiais em relação a sua estrutura cristalina. A incidência de raios X no material interage com a estrutura cristalina da amostra e sofre um processo de espalhamento. Esses raios X difratados interferem construtivamente ou destrutivamente, resultado em um padrão de difração. Esse padrão, por sua vez, é comparado com os padrões específicos que são únicos para cada estrutura cristalina, permitindo a identificação da estrutura atômica da amostra.<sup>[51]</sup>

O espectro resultante apresentará picos por ângulos ( $2\theta$ ) que são relacionados com distâncias interplanares ( $d$ ) através da lei de Bragg: <sup>[51]</sup>

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios incidentes e  $n$  um número inteiro que representa a ordem de reflexão. Essas distâncias, por sua vez, são comparadas com padrões referenciais de materiais cristalinos informados por fichas JCPDS. Essas fichas apresentam padrões de difração de raio X, parâmetros estruturais como os espaçamentos interplanares e ângulos de Bragg, qualidade e informações gerais. <sup>[54]</sup>

Assim, por meio dessa análise, é possível determinar a estrutura cristalina e orientações dos planos cristalinos, caracterizando o eletrodepósito.

### 3.3.5. Aderência

O teste de aderência é importante para investigar a durabilidade dos revestimentos, avaliando sua capacidade de desprendimentos prematuros do substrato ou falhas que possam comprometer a aplicação do eletrodepósito produzido. Esse teste analisa a capacidade de separação do revestimento de seu substrato. <sup>[55]</sup>

A Norma brasileira ABNT NBR 11003 <sup>[56]</sup> (Associação Brasileira de Normas Técnicas, Tintas – Determinação da aderência) se trata de uma norma de

avaliação da aderência de camadas de tinta sobre um substrato através de corte em X ou corte em grade. Essa norma pode ser utilizada para avaliação da aderência dos filmes eletrodepositados.

O método de corte em grade utiliza um dispositivo de corte com 6 gumes espaçados de 2mm entre eles. Esse dispositivo irá fazer cortes cruzados com ângulo reto (90°) nos revestimentos, resultando em um corte em grade. A partir disso, uma fita adesiva característica para o ensaio é utilizada para a remoção do filme. Os detalhes acerca da realização da técnica serão discutidos na seção 4.4.3. A avaliação da aderência do filme é classificada a partir da porcentagem de deslocamento deste após a remoção da fita, conforme indicado na Fig. 3.1:[56]

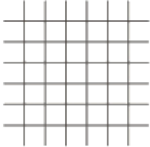
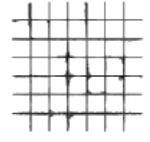



Código	Figura
Gr <sub>0</sub> Nenhuma área da película destacada	
Gr <sub>1</sub> Área da película destacada, cerca de 5 % da área quadriculada	
Gr <sub>2</sub> Área da película destacada, cerca de 15 % da área quadriculada	
Gr <sub>3</sub> Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada	
Gr <sub>4</sub> Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada	

FIGURA 3.1 - Padrão de aderência dos filmes pelo método corte em grade.

Fonte: ABNT NBR 11003.[56]

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Equipamentos

As análises de espectrofotometria na região do UV-Vis foram realizadas a partir de um Espectrofotômetro HP 8453. As análises voltamétricas e deposições galvanostáticas foram realizadas a partir do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N, processado por software GPES e/ou Potentiostato/Galvanostato GAMRY PCI-4 750 mA.

Nos estudos voltamétricos hidrodinâmicos, utilizou-se um eletrodo de disco rotatório de aço com o sistema de rotação EG&G modelo 636.

A DRX foi realizada através de um equipamento Bruker modelo D8 Advance ECO com radiação  $1,5 \text{ \AA} / 8,047 \text{ KeV}$  (Cu-K $\alpha$ ), potência 1,0 kW (40 kV x 25 mA), detector de alta velocidade SSD 160 ou com radiação Cu K $\alpha$  (1,5406  $\text{\AA}$ ), a partir de um gerador de raios-X Rigaku Ultima IV tensão 40 kV e 30 Ma. A varredura utilizada foi de  $2\theta = 10.0^\circ$  a  $100.0^\circ$ , em passos de  $0,02^\circ/\text{s}$ .

Análise de DRX também foi realizada por incidência rasante com as seguintes especificações: varredura normal, tubo de Cu com unidade de raios-X Rigaku ultima Lv (modelo:- Ultima IV), de  $2\theta = 30^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo 0.0200/segundo. Utilizou-se incidência rasante de  $1,5^\circ$ , velocidade de  $5^\circ/\text{min}$ , e tensão de 40kv e 20mA, a partir de um tubo selado de Cu.

Para análise por MEV utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura XL-30 FEG. A análise da composição química por EDX foi realizada a partir de um EDX da marca Bruker.

### 4.2 Célula eletroquímica, eletrodos e reagentes

A célula eletroquímica utilizada foi do tipo Methrom, com um copo de vidro de 50 mL e tampa de teflon para três eletrodos, conforme representado na Figura 4.1.



FIGURA 4.2: Célula eletroquímica tipo Methrom com três eletrodos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Como contra eletrodo utilizou-se um eletrodo com placa de Pt (Fig. 4.2 (a)), como eletrodo de trabalho um disco de aço AISI 1010 revestido com PTFE (Fig. 4.1 (b)) (Teflon® CSN Co. Brasil) ou resina epóxi ( $A = 0,5 \text{ cm}^2$ ), e como eletrodo de

referência utilizou-se um eletrodo de calomelano ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  (1,0 M))  $E = 0,268 \text{ V}$ , com um capilar de Luggin (Fig. 4.2 (c)). Para as análises de aderência, MEV, DRX e EDX utilizou-se como eletrodo de trabalho um disco de aço removível, embutido em PTFE ( $A = 0,785 \text{ cm}^2$ ) (Fig. 4.2 (d)).

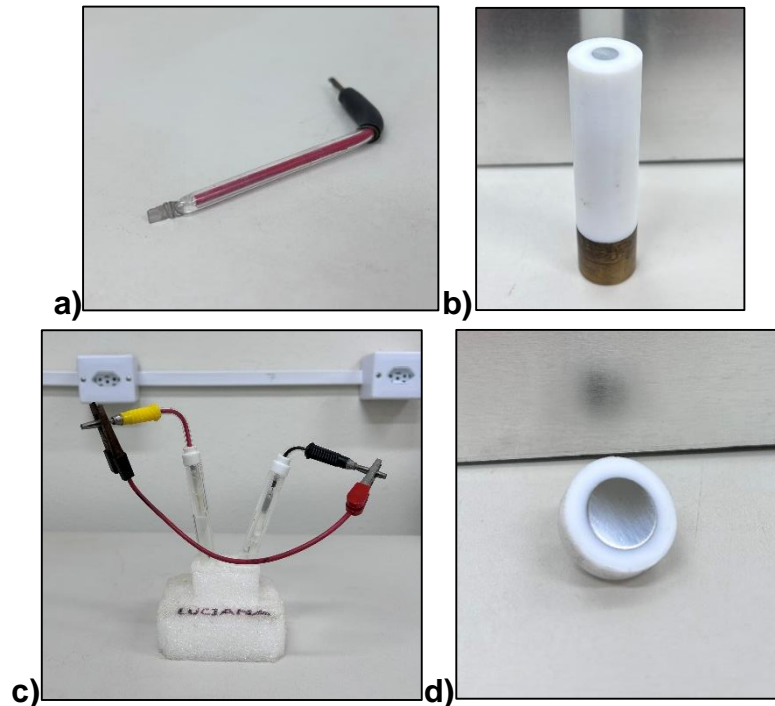


FIGURA 4.2 - (a) Contra eletrodo de Pt; (b) Eletrodo de aço em teflón; (c) Eletrodo de calomelano; (d) Eletrodo de aço em teflón removível.

Para o preparo das soluções, todos os reagentes foram de grau analítico, das marcas Merck e Sigma. Além disso, água bidestilada e deionizada foi utilizada para diluição e preparo das soluções, assim como limpeza dos materiais utilizados. Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Sulfato de níquel hexahidratado –  $\text{NiSO}_4$ ; Molibdato de sódio dihidratado -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; Ácido bórico –  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; Sorbitol –  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; Hidróxido de sódio -  $\text{NaOH}$ ; Biftalato de potássio -  $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ ; Ácido Sulfúrico –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Cloreto de potássio –  $\text{KCl}$ ; Acetona –  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

### 4.3 Limpeza dos materiais e preparo do eletrodo

As vidrarias utilizadas eram lavadas após sua utilização com água corrente e detergente neutro, enxaguadas abundantemente com água corrente e posterior enxague final com água destilada. Para os eletrodos, após a utilização esses eram lavados com água destilados e armazenados de acordo com sua especificação.

Os preparos dos eletrodos de trabalho para os experimentos eletroquímicos foram feitos a partir de polimento por lixas d'água. Esse polimento era realizado manualmente e/ou com o auxílio da politriz, utilizando lixas com granulometrias de 180, 220, 440, 600, 1200 e 2000, e posterior polimento com feltro e alumina. Após o polimento, os eletrodos eram lavados com água destilada para a utilização.

## 4.4 Procedimentos experimentais

### 4.4.2 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi utilizada para investigar a estabilidade dos banhos de deposição frente à variação da alcalinidade e, por meio disso, determinar a faixa tamponante dos banhos e o pH ideal para o preparo destes. Como titulante utilizou-se soluções de NaOH padronizadas com padrão primário hidrogenoftalato de potássio nas concentrações 1,875 M (para os banhos de Ni-Mo) e 0,9625 M (para Ni).

Para a análise, preparou-se 75 mL das soluções de deposição de Ni-Mo e Ni, detalhados na tabela 4.1, e manteve-se o pH resultante de cada uma, sem aferição. As titulações foram realizadas em triplicata para cada solução, utilizando-se alíquotas de 25 mL em cada titulação.

### 4.4.3 - Espectrofotometria UV-Vis

Espectrofotometria na região do UV-Vis foi realizada para caracterização dos banhos de deposição em relação aos seus espectros de absorção.

Para isso, foram selecionadas alíquotas de 5 mL de cada solução com pipetador automático e colocadas na cubeta de quartzo.

### 4.4.4 Composição dos banhos de eletrodeposição

Os estudos dos eletrodepositos de Ni foram produzidos a partir de um banho contendo o sal de níquel  $\text{NiSO}_4$ , junto com ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) e sorbitol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ), responsáveis pela formação de um complexo bórico-sorbitol (CBS). Por conta da proporção do complexo (Fig. 1.1), utilizou-se uma proporção molar de 1  $\text{H}_3\text{BO}_3$  para 2 sorbitol.

Para estudo e eletrodeposição da liga Ni-Mo, 4 banhos foram desenvolvidos contendo o sal de Ni,  $\text{NiSO}_4$ , CBS e diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , sendo essas de 0,020 M, 0,035 M, 0,070 M e 0,14 M. A Tabela 4.1 representa detalhadamente a composição de cada um desses banhos.

TABELA 4.1 - Composição dos banhos de deposição de Ni e Ni-Mo na presença de CBS, e respectivos nomes abreviados.

Nome	Composição
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS</b>	0,24 M $\text{NiSO}_4$ + 0,52 M $\text{H}_3\text{BO}_3$ + 1,04 M Sorbitol
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,24 M $\text{NiSO}_4$ + 0,52 M $\text{H}_3\text{BO}_3$ + 1,04 M Sorbitol + 0,020 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4$
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,24 M $\text{NiSO}_4$ + 0,52 M $\text{H}_3\text{BO}_3$ + 1,04 M Sorbitol + 0,035 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4$
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,24 M $\text{NiSO}_4$ + 0,52 M $\text{H}_3\text{BO}_3$ + 1,04 M Sorbitol + 0,070 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4$
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,24 M $\text{NiSO}_4$ + 0,52 M $\text{H}_3\text{BO}_3$ + 1,04 M Sorbitol + 0,14 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4$

Para critério de simplificação, os banhos de deposição informados na Tabela 4.1 foram nomeados conforme a coluna “Nome” neste trabalho. Deve-se enfatizar que essa nomenclatura foi selecionada apenas a critério de identificação e, mesmo que não presente na forma simplificada (0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, por exemplo), todos os banhos de deposição tinham em sua composição o H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e sorbitol, conforme tabela 4.1.

#### 4.4.5 Estudos voltamétricos

Os estudos voltamétricos foram realizados em todos os banhos de deposição. A voltametria de varredura linear foi realizada em triplicata imediatamente após o preparo de cada banho, de modo caracterizar voltametricamente e adotar a curva voltamétrica como referência. Periodicamente, a mesma voltametria era realizada em cada um dos banhos, para comparação com a referencial e investigação de alguma possível alteração do banho e consequente necessidade de preparo de uma nova solução.

As voltametrias de varredura linear com diferentes velocidades de varredura ( $v$ ) foram realizadas com  $v = 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100$  e  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , em triplicata para cada  $v$  e para cada banho.

As voltametrias com diferentes velocidades de rotação ( $w$ ) foram realizadas com  $w = 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000$  e  $1200 \text{ rpm}$ , com  $v = -2 \text{ mA s}^{-1}$ , também em triplicata, para cada banho.

As voltametrias reversas foram realizadas em triplicata, com potencial de reversão ( $E_{\text{rev}}$ ) de  $-0,8 \text{ V}, -0,9 \text{ V}, -1,0 \text{ V}, -1,1 \text{ V}, -1,2 \text{ V}, -1,4 \text{ V}$  e  $-1,5 \text{ V}$ .

#### 4.4.6 Deposição galvanostática e eficiência de corrente

As deposições galvanostáticas foram realizadas com carga de deposição ( $Q$ ) de  $40 \text{ C cm}^{-2}$ , utilizando 4 valores de densidade de corrente de deposição ( $j$ ), sendo essas  $-3 \text{ mA cm}^{-2}, -5 \text{ mA cm}^{-2}, -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , na ausência de rotação para Ni e Ni-Mo e com rotação de  $w = 500 \text{ rpm}$  para a liga de Ni-Mo.

A eficiência da corrente de deposição de Ni foi calculada a partir da pesagem dos eletrodepósitos produzidos. Sendo assim a carga de deposição real ( $Q_{\text{real}}$ ) pode ser calculada. Para os filmes de Ni-Mo a eficiência da corrente de deposição foi calculada a partir da pesagem dos eletrodepósitos produzidos e da composição dos filmes obtida por EDX. Deste modo, a carga de deposição real ( $Q_{\text{real}}$ ) pode ser calculada. Para isso, o eletrodo de aço foi lixado, lavado com água destilada e acetona e colocado no dessecador. Após 24h o eletrodo foi pesado e realizou-se a eletrodeposição de Ni e Ni-Mo. O depósito produzido foi lavado com água destilada e acetona, e colocado no dessecador para secagem por 24h. Após esse tempo, pesou-se novamente e a massa do depósito foi determinada. Vale ressaltar que todas as pesagens foram feitas em triplicata e a média das massas foi utilizada para o cálculo da eficiência de corrente.

Para o cálculo da  $Q_{\text{real}}$  da eletrodeposição da liga Ni-Mo, a seguinte fórmula foi utilizada: <sup>[27]</sup>

$$Q_{real} = \frac{2 \times m_{Ni} \times F}{MM_{Ni}} + \frac{6 \times m_{Mo} \times F}{MM_{Mo}} \quad (7)$$

Em relação à eletrodeposição de níquel, utilizou-se a fórmula:

$$Q_{real} = \frac{2 \times m_{Ni} \times F}{MM_{Ni}} \quad (8)$$

Em que  $MM_{Ni}$  e  $MM_{Mo}$  se referem às massas molares de Ni e Mo, respectivamente,  $F$  é a constante de Faraday 96485 C/mol, e  $m_{Ni}$  e  $m_{Mo}$  as massas de Ni e Mo calculadas a partir das seguintes fórmulas:

$$m_{Ni} = \frac{m_{liga} \times \%m_{Ni}}{100} \quad (9)$$

$$m_{Mo} = \frac{m_{liga} \times \%m_{Mo}}{100} \quad (10)$$

Sendo  $m_{liga}$  a massa do eletrodepósito produzido e pesado conforme descrito acima, e  $\%m_{Ni}$  e  $\%m_{Mo}$  as porcentagens em massa de Ni e Mo, respectivamente, obtidos a partir da análise de EDX para aquele específico depósito.

A partir disso, a %EC foi calculada a partir da  $Q_{real}$  obtida e a carga teórica ( $Q_{dep}$ ):

$$\%EC = \frac{Q_{real}}{Q_{dep} \times 0,785 \text{ cm}^2} \quad (11)$$

#### 4.4.6 Fotografia dos eletrodepósitos

Para análise visual dos eletrodepósitos produzidos, fotografias dos depósitos foram tiradas a partir de dispositivo móvel. Após cada processo de deposição, os eletrodos foram lavados com água destilada, posterior acetona e secos a temperatura ambiente (em um período de 10 segundos), e após secagem realizou-se as fotografias.

#### 4.4.5 MEV, EDX, DRX

As análises de MEV dos eletrodepósitos foram realizadas a partir de um feixe de elétrons de 25 Kv, e escalas de aumento de 10, 20, 50 e 100  $\mu\text{m}$ .

As análises de EDX foram realizadas na escala de 1mm da superfície do eletrodo, sendo esta a responsável pelo cobrimento de maior parte do revestimento para quantificar. O tempo de contagem para a geração dos resultados foi de 600s.

As análises de DRX foram realizadas utilizando-se o método rasante, com varredura de  $2\theta = 30^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo 0.0200/segundo.

#### 4.4.6 Aderência

A aderência dos eletrodepósitos produzidos foi determinada a partir do método NBR 11003. Como dispositivo de corte, utilizou-se uma ferramenta de ponta afiada para o corte cruzado nos filmes, com o auxílio de uma régua para espaçamento de 2mm entre eles, conforme solicitado na norma utilizada. Para o teste de aderência,

utilizou-se uma fita Scotch 880 3M. A régua, fita e ferramenta são representados na Fig. 4.3.



FIGURA 4.3 - Materiais para teste de aderência.

Para a realização do teste de aderência, o eletrodo de trabalho foi previamente lixado com lixas d'água de granulometria de 200 a 2000. As deposições galvanostáticas foram realizadas, e os eletrodepósitos produzidos foram lavados com água destilada e acetona, e secos no dessecador por 24h. Após esse período, os testes foram realizados.

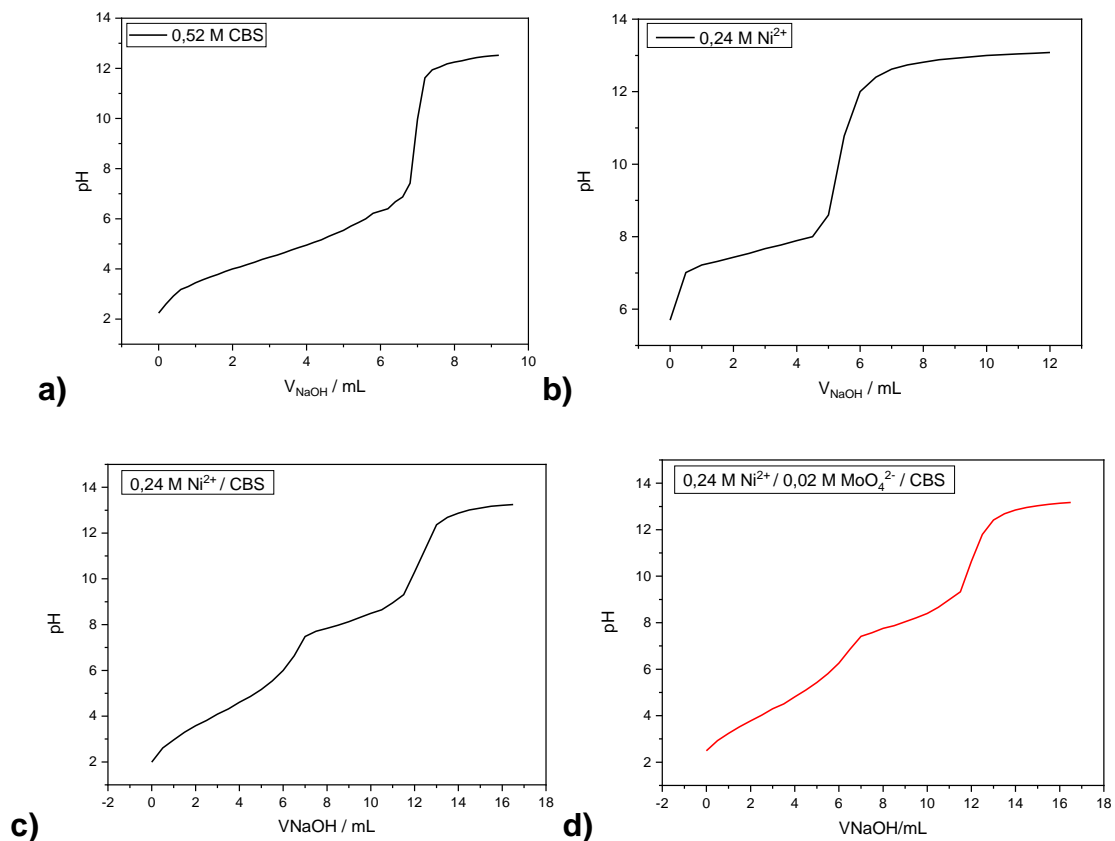


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Titulação potenciométrica

Para análise da estabilidade do banho em função do pH e da alcalinização do meio, titulações potenciométricas foram realizadas para as soluções de eletrodeposição de Ni, 0,24 M Ni<sup>2+</sup>/CBS, e Ni-Mo, isto é, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Além disso, a critério de investigação, titulações potenciométricas foram também realizadas em solução contendo apenas 0,24 M Ni<sup>2+</sup>, ou seja, na ausência de CBS, e solução contendo apenas o CBS 0,52 M. Para isso, as titulações foram feitas em triplicata, em uma alíquota de 25 mL de solução e utilizando-se uma solução padronizada de NaOH na concentração 1,875 M.

As curvas pH vs volume de base adicionada ( $V_{\text{NaOH}}$ ) resultantes da titulação potenciométrica das soluções do sal de Ni, 0,24 M Ni<sup>2+</sup>; de CBS, 0,52 M; solução de deposição de Ni, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS; e soluções de deposição de Ni-Mo, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, são representadas na Fig. 5.1 (a-g).



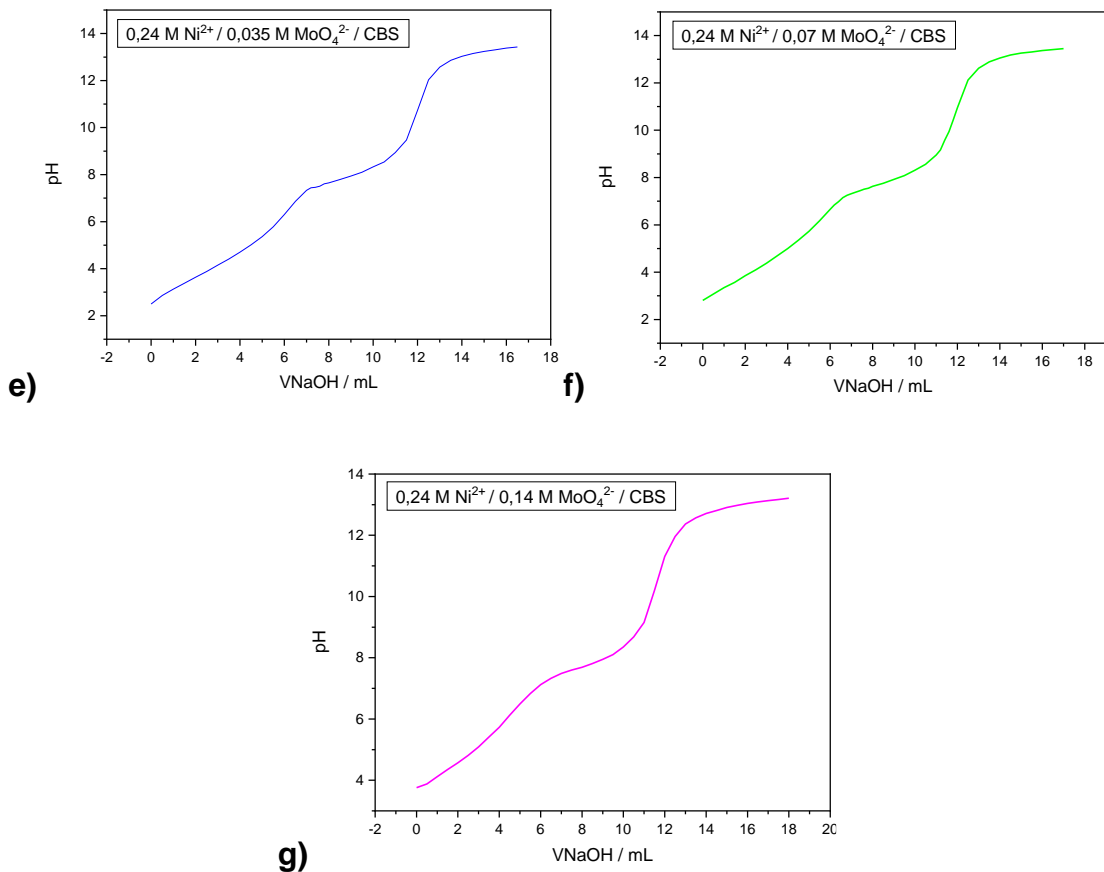


FIGURA 5.1 - Curvas de titulações potenciométricas para as soluções (a) 0,52 M CBS; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (f) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (g) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com NaOH 1,8750 M.

Conforme pode ser observado nos gráficos de titulação dos banhos de deposição, Fig. 5.1 (c)-(g), os comportamentos das soluções foram semelhantes. No início da adição da base, os valores de pH das soluções apresentaram um aumento suave até a faixa de aproximadamente 6-7, indicando um primeiro ponto de equivalência. Após isso, o aumento do pH com a adição da base diminuiu apresentando uma característica próxima a um patamar, que durou até aproximadamente pH 10. A partir deste pH, houve um aumento abrupto do pH caracterizando um segundo ponto de equivalência. Por fim, a partir do pH ~12, as soluções apresentaram um segundo patamar.

Os Pontos de Equivalência (PEq) resultantes das titulações foram calculados a partir dos métodos da derivada segunda. Visto que os experimentos foram realizados em triplicata, os valores dos volumes de NaOH (V<sub>NaOH</sub>) referentes aos PEq foram obtidos a partir da média aritmética dos resultados das três réplicas e são apresentados na Tabela 5.1. Gráficos da segunda derivada de réplicas representativas de cada solução são representados na Fig. 5.2.

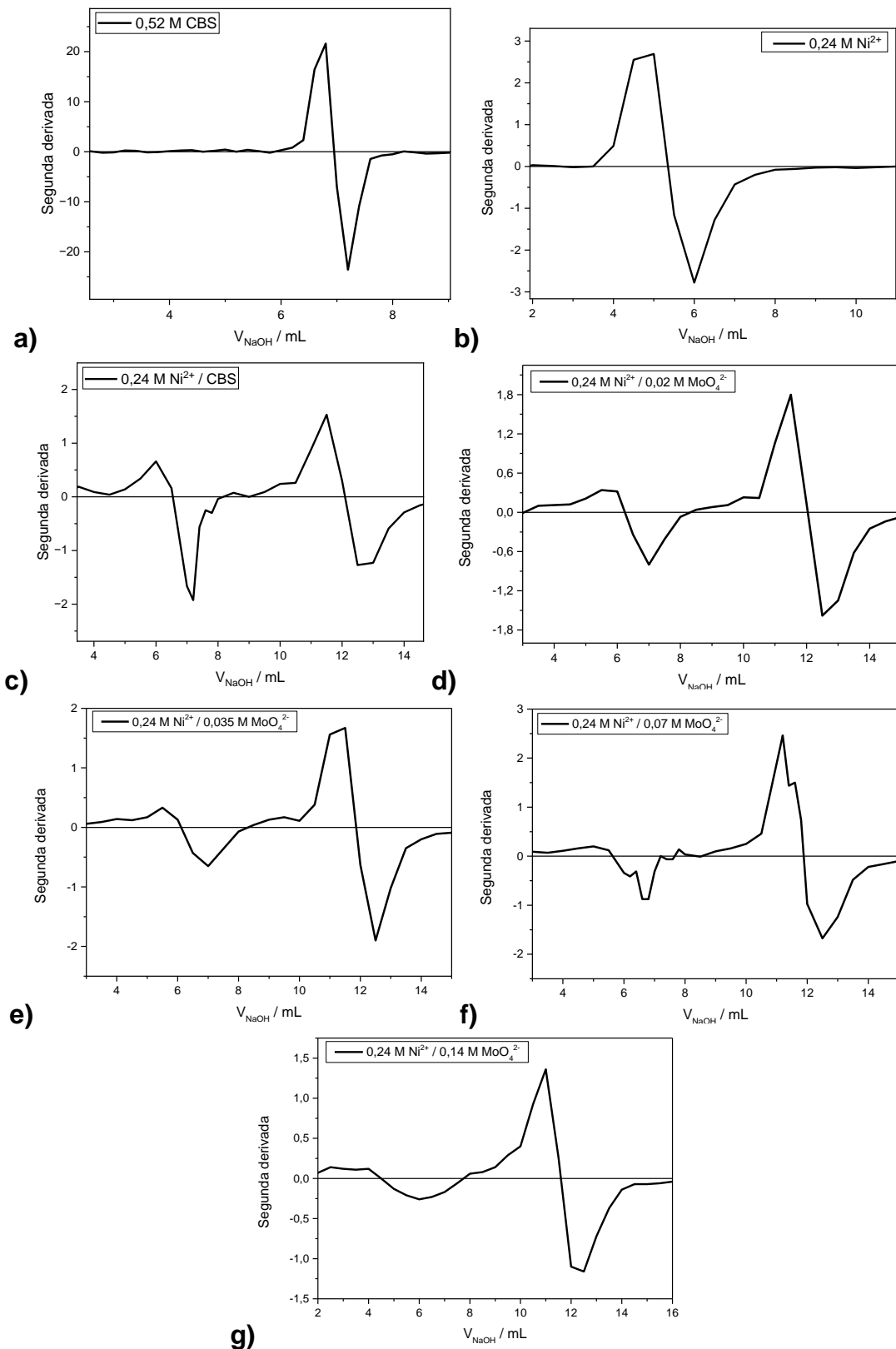


FIGURA 5.2 - Derivada segunda das titulações potenciométricas das soluções (a) 0,52 M CBS; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (f) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (g) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com NaOH.

TABELA 5.1 - Valores de pH e  $V_{\text{NaOH}}$  (mL) referentes aos pontos de equivalência resultantes das titulações potenciométricas.

Solução	Pontos de Equivalência	
	1º PEq	2º PEq
0,52 CBS	pH: 9,73 $V_{\text{NaOH}}$ : 6,93 mL	-
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$	pH: 10,2 $V_{\text{NaOH}}$ : 5,36 mL	-
0,24M $\text{Ni}^{2+}$ / CBS	pH: 6,5 $V_{\text{NaOH}}$ : 6,56 mL	pH: 10,7 $V_{\text{NaOH}}$ : 12,17 mL
0,24M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,02 M $\text{MoO}_4^{2-}$	pH: 6,5 $V_{\text{NaOH}}$ : 6,22 mL	pH: 10,8 $V_{\text{NaOH}}$ : 12,06 mL
0,24M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,035 M $\text{MoO}_4^{2-}$	pH: 6,5 $V_{\text{NaOH}}$ : 6,12 mL	pH: 10,5 $V_{\text{NaOH}}$ : 11,86 mL
0,24M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,07 M $\text{MoO}_4^{2-}$	pH: 6,3 $V_{\text{NaOH}}$ : 5,62 mL	pH: 10,5 $V_{\text{NaOH}}$ : 11,82 mL
0,24M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,14 M $\text{MoO}_4^{2-}$	pH: 6,16 $V_{\text{NaOH}}$ : 4,5 mL	pH: 10,32 $V_{\text{NaOH}}$ : 11,64 mL

Como pode ser observado nas Fig. 5.2 e na Tabela 5.1, os banhos contendo  $\text{Ni}^{2+}$  e CBS apresentaram dois pontos de equivalência, enquanto os contendo apenas CBS ou  $\text{Ni}^{2+}$  (Fig. 5.2 (a) e (b)) resultaram em apenas um ponto de equivalência.

Com a adição da base NaOH na solução através da titulação, o  $\text{H}^+$  do HCBS (Fig. 1.1) será neutralizado a partir da reação:

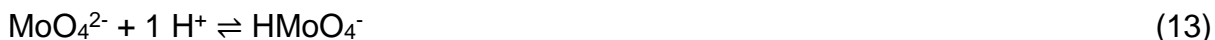


Uma vez que a concentração do complexo adicionado em solução é 0,52 M e 25 mL da solução foram utilizados na alíquota a ser titulada, tem-se que  $1,3 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{OH}^-$  (1,875 M) serão necessários para reagir com  $1,3 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{H}^+$ , referente a um volume teórico de 6,93 mL de NaOH. Analisando o resultado da titulação de 25 mL de 0,52 M CBS (Fig. 5.2 (a)), tem-se que o primeiro ponto de equivalência ocorreu com um  $V_{\text{NaOH}}$  de 6,93 mL, estando de acordo com o valor teórico para a neutralização do complexo.

Para as outras soluções, tem-se que este volume de base está próximo aos valores de  $V_{\text{NaOH}}$  necessários para alcançar o primeiro PEq nas titulações, indicando que este PEq se refere à neutralização do complexo.

Analisando-se os volumes de equivalência da Tabela 5.1, pode-se notar que há uma diminuição do  $V_{\text{NaOH}}$  do 1º PEq com o aumento da concentração de molibdato na solução. Isso pode ser causado por uma possível reação entre uma parte dos íons molibdatos adicionados com o  $\text{H}^+$  do HCBS, fazendo com que uma quantidade menor deste esteja disponível na solução e conseqüentemente uma

menor quantidade de base é necessária para a neutralização do total de complexo. Essa reação é representada a seguir:



Além da neutralização do complexo, a base adicionada também reage com o  $\text{Ni}^{2+}$  presente na solução formando hidróxido de Ni, conforme a seguinte reação:



Uma vez que a concentração de Ni utilizada nas soluções foi de 0,24 M e 25 mL destas foram utilizados na titulação, tem-se em cada alíquota 0,006 mol de  $\text{Ni}^{2+}$ , o que de acordo com a estequiometria da equação (14) necessita de 0,012 mol de  $\text{OH}^-$ , referente à 6,4 mL de NaOH (1,875 M).

De acordo com a Tabela 5.2, a titulação potenciométrica da solução com 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  apresentou um PEq com 5,36 mL de NaOH adicionado. Isso equivale a uma neutralização de uma solução com ~0,2 M de  $\text{Ni}^{2+}$ . Apesar desse valor ser menor que a concentração da alíquota preparada, deve-se considerar um possível erro na aferição do pH pelo pHmetro neste ponto da titulação visto a presença de um excesso de precipitado de  $\text{Ni(OH)}_2$  (Fig. 5.3 (c)), que pode interferir na sensibilidade da membrana do pHmetro. Isso é observado visualmente na retirada do eletrodo de pH da solução após as titulações, em que uma camada de hidróxido adsorvido na membrana é possível de ser visualizada. Considerando isso, é possível relacionar este PEq à neutralização dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em solução.

Em relação às titulações dos banhos de Ni/CBS e Ni/CBS/Mo, as subtrações dos  $V_{\text{NaOH}}$  dos 2ºPEq com os dos 1ºPEq, resultam em um volume de base adicionado para a neutralização de  $\text{Ni}^{2+}$  na faixa de 5,68 mL a 7,31 mL. O volume teórico para a formação do hidróxido de Ni encontra-se nessa faixa de  $V_{\text{NaOH}}$  experimental, podendo portanto dizer que o segundo PEq se deve à formação de  $\text{Ni(OH)}_2$  a partir dos íons de  $\text{Ni}^{2+}$  em solução.

### 5.1.1. Aparência das soluções e precipitação

Em relação à aparência das soluções, observou-se um comportamento similar para os banhos. Todas as soluções preparadas com  $\text{NiSO}_4$  apresentaram uma coloração verde e límpida antes do início das titulações. Após certo ponto de adição da base, a solução começou a ficar turva indicando o início da precipitação de hidróxido de Níquel. A continuidade de adição de NaOH fez com que aparecesse mais precipitado na solução, fazendo com que esta se tornasse totalmente turva. Visto que todas as soluções apresentaram comportamento semelhante, a seguir são mostradas fotografias de uma solução representativa (0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / CBS) para a visualização dessa mudança de aparência: Antes da titulação (Fig. 5.3 (a)), no início da precipitação de  $\text{Ni(OH)}_2$  (Fig. 5.3 (b)) e após o término da titulação (Fig. 5.3 (c)).

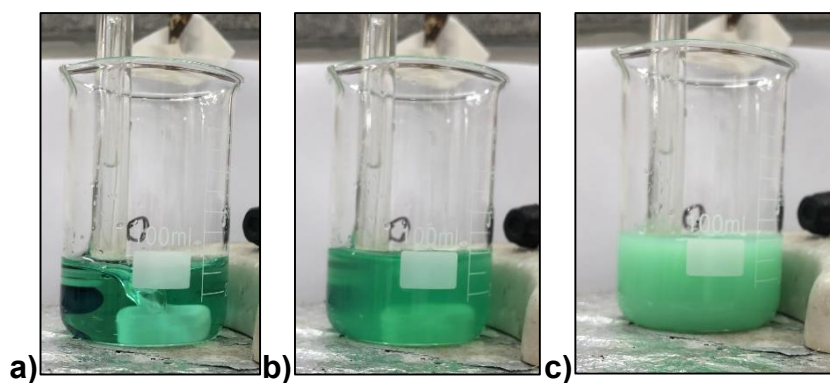


FIGURA 5.3 - Mudança de aparência das soluções durante titulação potenciométrica dos banhos de Ni e Ni-Mo com NaOH. Representativa 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  + 0,52 M CBS no a) pH = ~5, b) pH = ~7, c) pH = 12.

Fonte: Elaborada pela autora.

Por outro lado, a solução de 0,52 M CBS é caracterizada como incolor e límpida, e a mudança de pH com a adição da base até o fim da titulação não levou a nenhuma alteração na aparência desta.

Os volume de NaOH adicionados para o início da precipitação de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , assim como os valores de pH deste ponto para cada solução foram observados e são representados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 - Valores de volume de NaOH necessário para início da precipitação, número de mols de NaOH equivalente e valor de pH de precipitação observados nas titulações potenciométricas.

Solução	pH de precipitação	Volume NaOH para início da precipitação	Mols de NaOH equivalentes
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$	pH ~ 6,8	0,2 mL (0,9625M)	$1,92 \times 10^{-5}$
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / CBS	pH ~ 7	6,8 mL (1,875 M)	0,013
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,020 M $\text{MoO}_4^{2-}$	pH ~ 7	6,6 mL (1,875 M)	0,012
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,035 M $\text{MoO}_4^{2-}$	pH ~ 7	6,6 mL (1,875 M)	0,012
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,070 M $\text{MoO}_4^{2-}$	pH ~ 7	6,5 mL (1,875 M)	0,012
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,14 M $\text{MoO}_4^{2-}$	pH ~ 7	6,5 mL (1,875 M)	0,012

Como descrito na Tabela 5.2, todas as soluções começaram a apresentar precipitado de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  em pH de ~7. Em relação à quantidade de base necessária para o início da precipitação, nota-se que na solução 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  foram necessários  $1,92 \times 10^{-5}$  mol de NaOH, enquanto na solução de  $\text{Ni}^{2+}$  com o CBS, essa quantidade aumentou para 0,013 mol de NaOH. Esse comportamento indica um efeito tampão causado pelo CBS, uma vez que mais base é necessária para alterar o pH e

precipitar os íons de  $\text{Ni}^{2+}$  em solução. Além disso, pode-se observar que isso se mantém para todas as soluções na presença de molibdato.

### 5.1.2. Escolha do pH dos banhos

A determinação do  $\text{pH} = \text{pK}_a$  para cada solução é importante pois permite determinar qual a faixa de pH em que o efeito tamponante tem sua maior atuação. Escolhendo-se o pH das soluções nessa faixa, se reduz a variação da alcalinidade destas na interface metal solução pela influência da REH paralela durante os experimentos eletroquímicos, o que permite uma maior estabilidade das soluções. Por conta disso, os valores de  $\text{pK}_a$  de cada solução foram obtidos a partir do pH resultante da metade do volume de equivalência ( $V_{\text{eq}}$ ) de cada banho de deposição de Ni-Mo, conforme informado na Tabela 5.3:

TABELA 5.3 - Valores de volume e pH de equivalência, metade do  $V_{\text{eq}}$  e pH equivalente, obtidos por meio das titulações potenciométricas.

Com Ni + Mo	$V_{\text{eq}} \rightarrow \text{pH de equivalência}$	$\frac{1}{2} V_{\text{eq}} \rightarrow \text{pH referente}$
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,020 M $\text{MoO}_4^{2-}$	6,22 mL $\rightarrow$ 6,5	3,11 mL $\rightarrow$ 4,35
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,035 M $\text{MoO}_4^{2-}$	6,12 mL $\rightarrow$ 6,44	3,06 mL $\rightarrow$ 4,18
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,070 M $\text{MoO}_4^{2-}$	5,62 mL $\rightarrow$ 6,3	2,81 mL $\rightarrow$ 4,27
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,14 M $\text{MoO}_4^{2-}$	4,37 mL $\rightarrow$ 6,0	2,19 mL $\rightarrow$ 4,66

Para uma melhor visualização e discussão, a Tabela 5.4 representa os valores de  $\text{pH} = \text{pK}_a$  para cada solução, assim como a faixa tamponante e o pH inicial de cada solução.

TABELA 5.4 - Faixa tamponante,  $\text{pK}_a$  e pH inicial para cada solução de Ni-Mo, determinados a partir das titulações potenciométricas.

Com Ni + Mo	$\text{pH} = \text{pK}_a$	Faixa tamponante	pH inicial
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,020 M $\text{MoO}_4^{2-}$	4,35	3,35-5,35	$\sim$ 2,5
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,035 M $\text{MoO}_4^{2-}$	4,18	3,18-5,18	$\sim$ 2,7
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,070 M $\text{MoO}_4^{2-}$	4,27	3,27-5,27	$\sim$ 3
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,14 M $\text{MoO}_4^{2-}$	4,66	3,66-5,66	$\sim$ 3,7

A faixa tamponante para cada solução foi determinada somando-se e subtraindo-se 1 dos valores de  $\text{pH} = \text{pK}_a$ . Conforme pode ser observado, para todas as soluções os valores de  $\text{pH} = \text{pK}_a$  foram semelhantes e com uma média igual a 4,35. Por conta disso, o pH escolhido para o preparo das soluções foi 4,35, de modo a

buscar um único valor que atenda a região de maior estabilidade para todas as soluções.

## 5.2. Espectrofotometria na região do UV-Vis

Espectrofotometria na região do UV-visível foi realizada para as soluções de eletrodeposição de Ni, 0,24 M Ni<sup>2+</sup>/CBS, e Ni-Mo, isto é, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e os espectros resultante são representados na Figura 5.4.

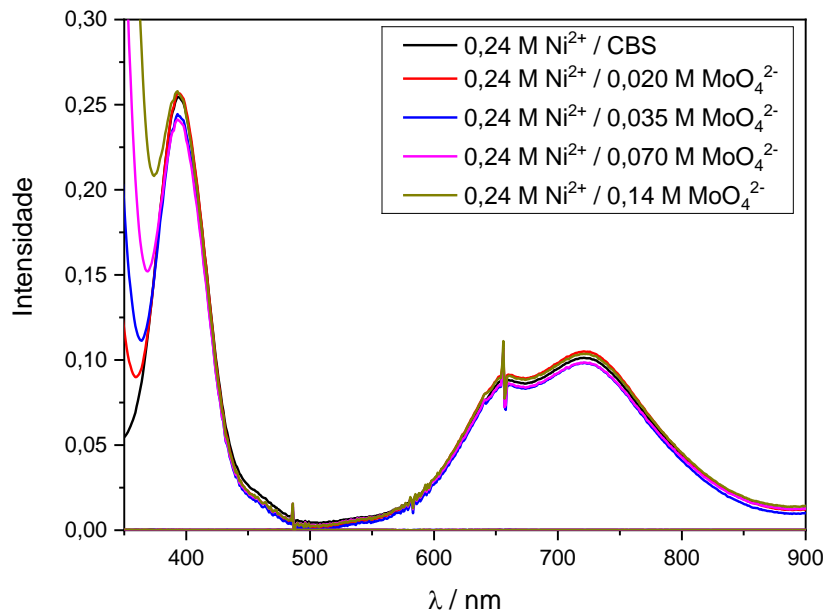


FIGURA 5.4 - Espectro de absorção na região do UV-Visível para as soluções 0,24 M Ni<sup>2+</sup>/CBS; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, todas com pH = 4,35.

Analisando-se os espectros na Fig 5.4, nota-se para todas as curvas a presença de um pico definido de alta intensidade em ~394 nm e uma banda alargada com maior intensidade de absorção em ~723 nm, com um ombro de intensidade menor em ~657 nm. De acordo com a literatura [26, 57], essas bandas de absorção são caracterizadas por transições do tipo d-d ( ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ ;  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ;  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ) na molécula octaédrica de Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, que são bandas tipicamente alargadas e de baixa intensidade. Esse padrão se manteve para todas as soluções, ou seja, na ausência do ânion Molibdato e na presença deste em diferentes concentrações.

A critério de investigação, a análise de espectrofotometria do UV-Vis também foi realizada para soluções contendo somente 0,24 M Ni<sup>2+</sup> e somente o complexo contendo 0,52 M CBS (Fig. 5.5), além de soluções na ausência de Ni<sup>2+</sup>, ou seja, contendo 0,52 M CBS e MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nas concentrações 0,02 M, 0,035 M, 0,07 M e 0,14 M (Fig 5.6).



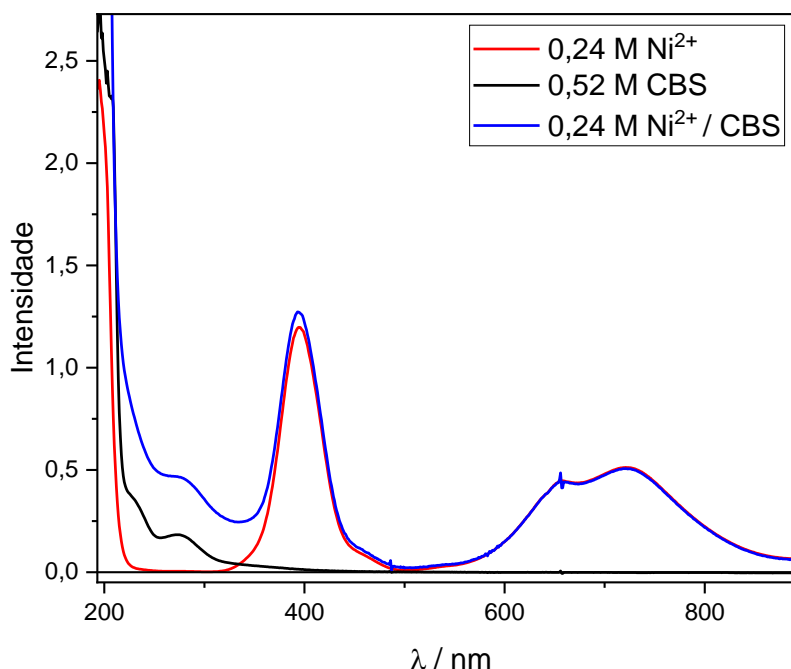


FIGURA 5.5 - Espectro de absorção na região do UV-Visível para as soluções 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$ ; 0,52 M CBS e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / CBS; todas com pH = 4,35.

A Fig. 5.5 apresenta os espectros de absorção no UV-Vis das soluções de níquel ( $0,24 \text{ M Ni}^{2+}$ ), complexo bórico sorbitol ( $0,52 \text{ M CBS}$ ) e solução com ambos,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} + 0,52 \text{ M CBS}$ . Como pode ser observado, o ombro em  $\sim 280 \text{ nm}$  presente no espectro da solução  $\text{Ni}^{2+}$  e CBS (Azul) pode ser caracterizado como referente à absorção do CBS, visto que se encontra presente também no espectro da solução do CBS (preto) e ausente na curva referente a solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (vermelho). O fato desse ombro ter se deslocado para uma intensidade maior na curva do espectro da solução  $\text{Ni}^{2+}$  e CBS (Azul), pode ser justificado pela sobreposição da banda do CBS com a banda de transição d-d do  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  em  $\sim 400 \text{ nm}$ .

Além disso, na Fig. 5.5 pode-se observar que na região entre  $\sim 300\text{-}320 \text{ nm}$  há um aumento de intensidade no espectro que se torna mais significativo com o aumento da concentração de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , estando esse fato ausente no espectro de absorção da solução de  $\text{Ni}^{2+}$  e CBS (preto). Essa mudança no espectro pode ser atribuída à influência do molibdato em solução.

A Fig. 5.6 representa os espectros de absorção das soluções na ausência de  $\text{Ni}^{2+}$ , ou seja, contendo apenas o CBS e  $\text{MoO}_4^{2-}$  em diferentes concentrações. Como pode ser observado, o molibdato apresenta uma absorção na região de  $200$  a  $\sim 400 \text{ nm}$ , que pode se sobrepor à banda de absorção d-d do  $\text{Ni}^{2+}$  em  $400 \text{ nm}$ , resultando no perfil observado na Fig. 5.4.

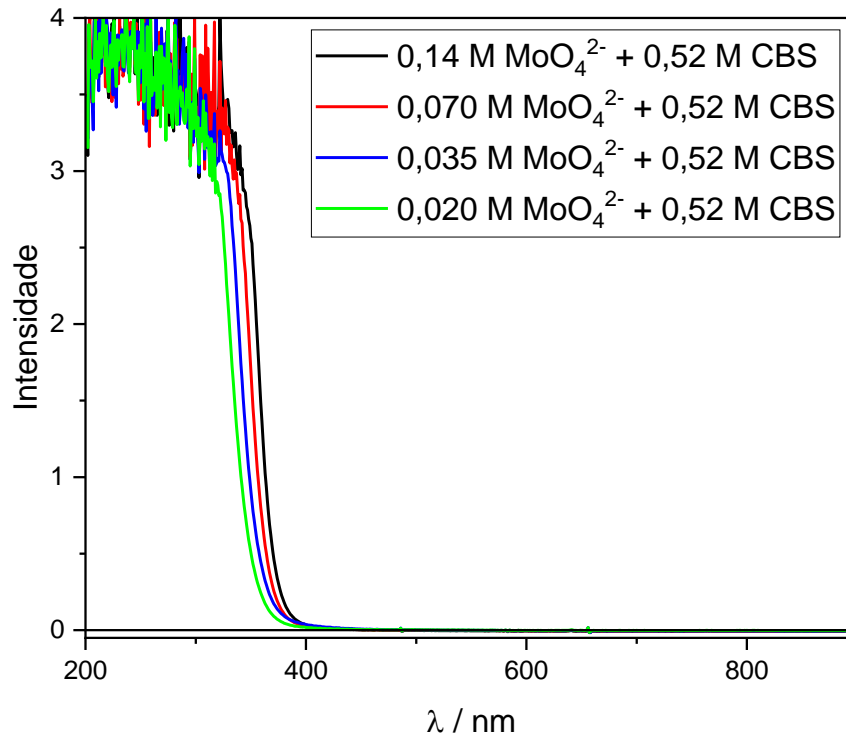


FIGURA 5.6 - Espectro de absorção na região do UV-Visível para as soluções 0,02 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  + 0,52 M CBS; 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  + 0,52 M CBS; 0,07 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  + 0,52 M CBS e 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  + 0,52 M CBS, todas com pH = 4,35.

Em relação ao molibdato, a literatura reporta a possibilidade de complexação entre este e polialcoóis como sorbitol e manitol [58, 59]. No presente caso tem-se o  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em solução, formando o complexo CBS, que se caracteriza como um complexo quelato de alta estabilidade. Por conta disso, não há sorbitol livre em solução para complexar com o molibdato. Esse fato faz com que não se forme complexo entre o molibdato e CBS nos banhos desenvolvidos, evitando a formação de subprodutos indesejados.

### 5.3. Voltametrias de varredura linear

#### 5.3.1. VVL das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}/\text{MoO}_4^{2-}$

A Fig. 5.7 representa as curvas de voltametria cíclica dos banhos 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,52 M CBS (rosa), 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  (preto), 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  (vermelho), 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,07 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  (azul) e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  (verde), e do branco do aço em 0,52 M CBS (pontilhada). Todas as voltametrias foram realizadas com varredura a partir do OCP de cada solução, até -1,8 V, com  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

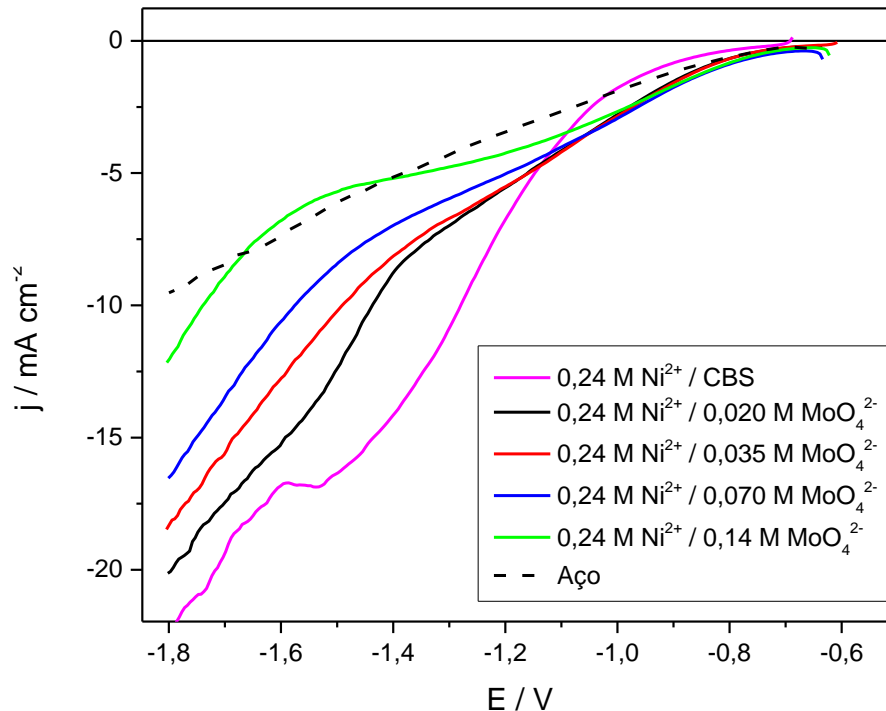


FIGURA 5.7 - Voltametrias de varredura linear das soluções 0,24 M Ni<sup>2+</sup>/CBS; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e aço em 0,52 M CBS (- - -), pH = 4,35 e v = 10 mV s<sup>-1</sup>.

Analisando-se a Fig. 5.7, pode-se notar que os processos de redução dos íons Ni<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>/MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> não apresentaram picos ou ondas catódicas. Além disso, para os banhos de deposição contendo molibdato, observa-se que a densidade de corrente nos momentos iniciais do processo de redução não foi afetada pela concentração de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> no banho. Por outro lado, a partir de ~ - 0,9 V a corrente (j) diminuiu, ou seja, para o potencial (E) - 1,30 V, a j diminuiu à medida que a concentração de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> aumentou nos banhos, ou seja, obteve-se j = -12,7 mAcm<sup>-2</sup> (0 M); - 7,01 mAcm<sup>-2</sup> (0,020 M); - 6,74 mAcm<sup>-2</sup> (0,0350 M); - 5,95 mAcm<sup>-2</sup> (0,070 M) e - 4,70 mAcm<sup>-2</sup> (0,14 M).

Uma possível justificativa para essa observação é o fato de que o transporte dos íons de Ni<sup>2+</sup> para a interface do eletrodo ter sido dificultado com o aumento da concentração dos íons de molibdato na solução.

A voltametria de varredura linear do aço na solução 0,52 M CBS mostra que a reação de evolução de hidrogênio (REH) ocorre desde o início da varredura de E no sentido de potenciais mais negativos. Durante a deposição voltamétrica de Ni e da liga Ni-Mo observou-se que desde o início do processo ocorre evolução de hidrogênio, sendo esta mais significativa a E ~ -1,4 V onde se observa oscilação da j. Como será reportado nas próximas seções, desde o início da voltametria já temos a deposição de Ni e da liga Ni-Mo (j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>). Tendo em conta este fato, a REH está ocorrendo sobre este filme, e ocorreria também sobre o substrato de aço somente se alguma região do substrato não estivesse revestida com o filme da liga. Deste modo, a REH ocorre paralela ao processo de redução de Ni-Mo.

### 5.3.2. VVL das soluções de $\text{MoO}_4^{2-}$ + CBS

A Fig. 5.8 representa as curvas voltamétricas do aço nas soluções de molibdato de diferentes concentrações, isto é, com 0,52 M CBS com 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , além do branco do aço em 0,52 M CBS. As voltametrias foram realizadas com varredura a partir do OCP de cada solução, até -1,8 V, com  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

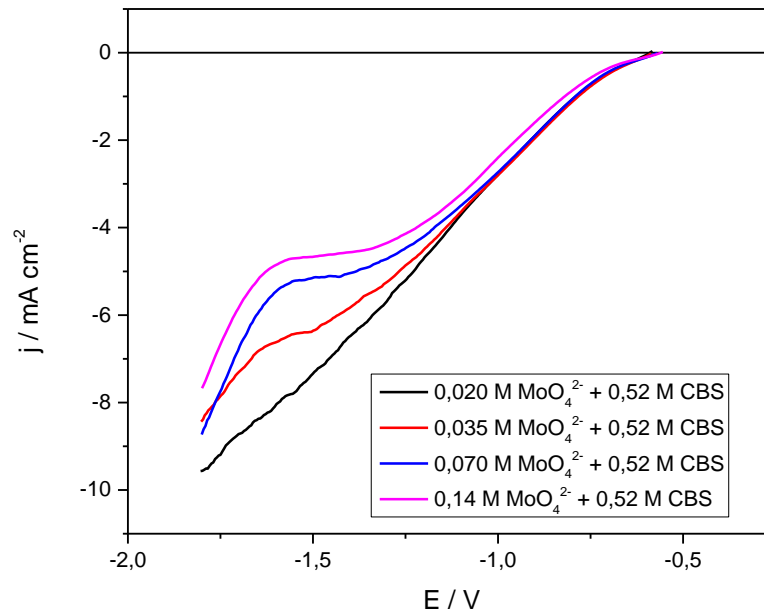


FIGURA 5.8 - Voltametrias de varredura linear das soluções 0,02 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  + 0,52 M CBS; 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  + 0,52 M CBS; 0,07 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  + 0,52 M CBS e 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  + 0,52 M CBS, pH = 4,35 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Analisando-se as curvas voltamétricas da Fig. 5.8 verifica-se que a  $j$  aumenta inicialmente independentemente da  $[\text{MoO}_4^{2-}]$  no banho. No entanto, para  $[\text{MoO}_4^{2-}]$  maior que 0,020 M, a partir de  $E \sim -1,25 \text{ V}$  observa-se a presença de um patamar de  $j$  e depois deste a  $j$  aumenta devido a REH. Para 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  a velocidade da reação ( $j$ ) somente aumenta com o deslocamento da varredura de  $E$  para valores mais negativos.

Deve-se lembrar que o aumento da força iônica da solução aumenta a  $j$ . Assim, para solução contendo 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , a  $j$  deveria ser maior que para o banho contendo 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ . No entanto, os resultados não mostram isto. Assim sendo, pode-se inferir que a redução de  $\text{MoO}_4^{2-}$  a  $\text{MoO}_2$  foi controlada por transporte de massa para concentração de  $\text{MoO}_4^{2-}$  maior que 0,020 M.

Segundo Pourbaix <sup>[60]</sup>, a formação do  $\text{MoO}_2$  ocorre a partir de  $E = -0,7 \text{ V}$  vs SCE (-0,4 V vs ENH). Esse dado está de acordo com o obtido na análise de DRX para galvanostáticas realizadas neste banho, que mostraram picos de  $\text{MoO}_2$ , conforme será discutido na seção 5.8.3.

A Fig. 5.9 representa as curvas voltamétricas do aço nas soluções contendo molibdato,  $X \text{ MoO}_4^{2-} + 0,52 \text{ M CBS}$ , solução de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} + 0,52 \text{ M CBS}$ , e soluções de  $\text{Ni}^{2+}$  e molibdato,  $X \text{ MoO}_4^{2-} + 0,24 \text{ M Ni} + 0,52 \text{ M CBS}$ , sendo  $X = 0,02 \text{ M}$  (a),  $0,035 \text{ M}$  (b),  $0,07 \text{ M}$  (c) e  $0,14 \text{ M}$  (d).

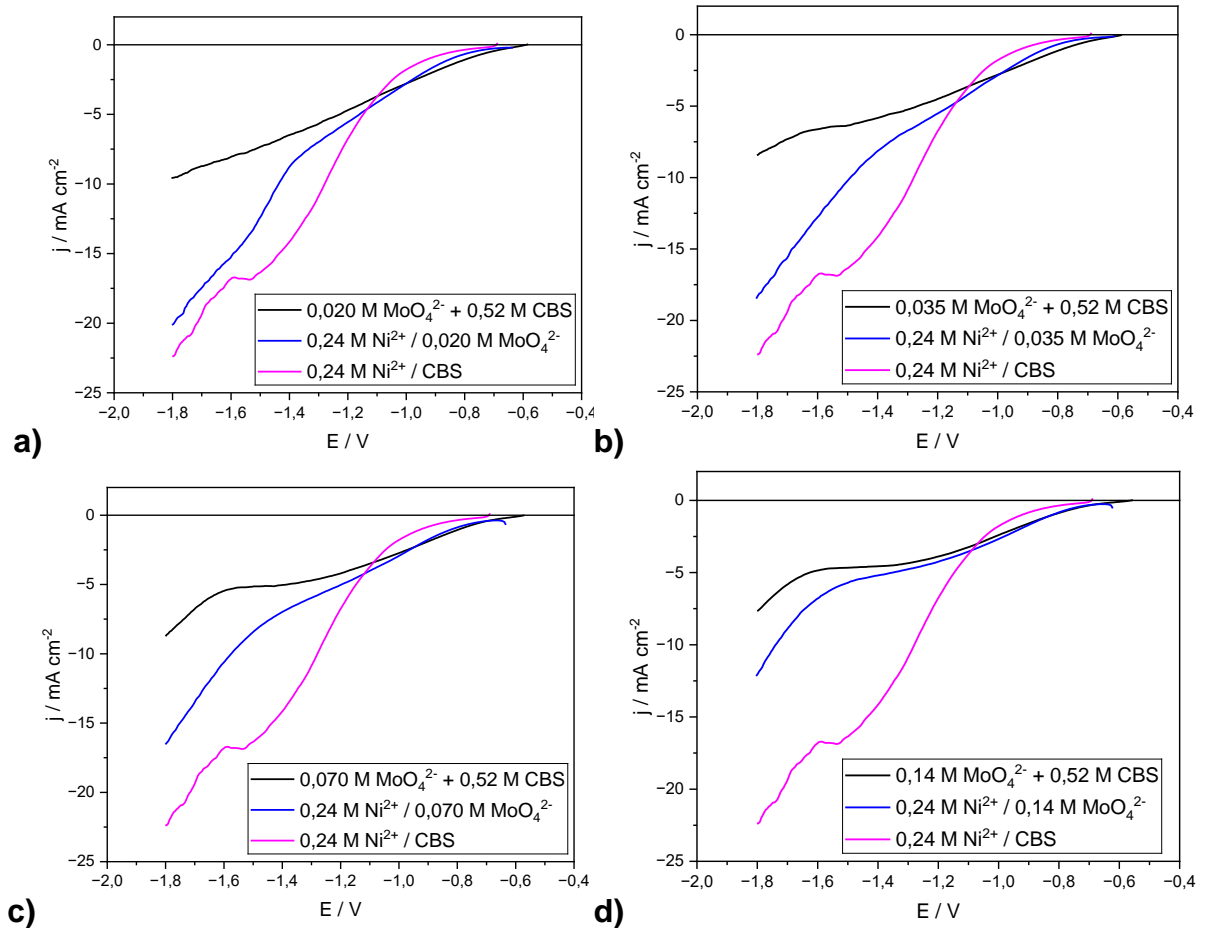


FIGURA 5.9 - Comparação entre as curvas voltamétricas das soluções com  $\text{MoO}_4^{2-}$  e CBS,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e CBS.

Pode-se observar que as curvas voltamétricas das soluções de  $\text{Ni}^{2+}/\text{MoO}_4^{2-}$  se situam nos gráficos entre as curvas voltamétricas de redução de  $\text{Ni}^{2+}$  e de  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Por meio disso, pode-se dizer que na solução de  $\text{Ni}^{2+}/\text{MoO}_4^{2-}$  ocorre codeposição de níquel e molibdênio.

#### 5.4. Voltametria de varredura linear com diferentes velocidades de varredura

Voltametrias de varredura linear com diferentes velocidades de varredura ( $v$ ) foram realizadas para os banhos de Ni e Ni-Mo com  $v$  de 2 a  $200 \text{ mV s}^{-2}$ , partindo do OCP de cada solução e varrendo até  $-1,8 \text{ V}$ . Os voltamogramas resultantes são representados na Fig. 10 (a)-(e).

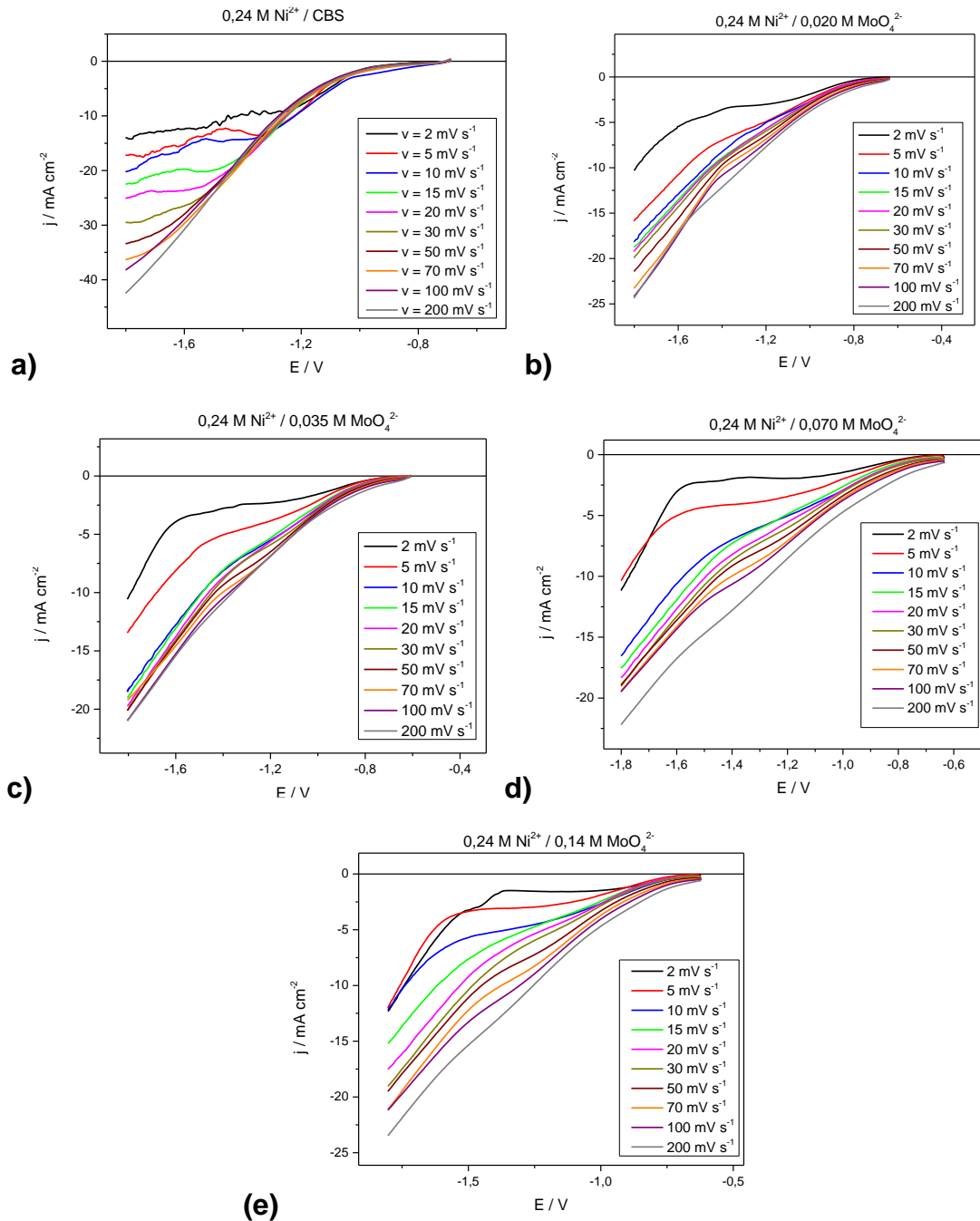


FIGURA 5.10 - Curvas voltamétricas sobre aço em diferentes velocidades de varredura, dos banhos de deposição (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup>/CBS; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e aço em 0,52 M CBS ( - - ), pH = 4,35.

A partir da Fig. 5.10(a), referente à solução 0,24 M Ni<sup>2+</sup> + 0,52 M CBS, pode-se notar que no início da varredura e até E = ~-1,2 V, não houve influência significativa da velocidade v na j. Por outro lado, após esse E pode-se notar que as curvas tendem a um patamar, e para as curvas com v < 30 mV s<sup>-1</sup> nota-se que quanto maior a v, maior a j desse patamar. Esse comportamento sugere que o processo de redução de Ni<sup>2+</sup> pode ser controlado por transferência de carga no início, e após E = -

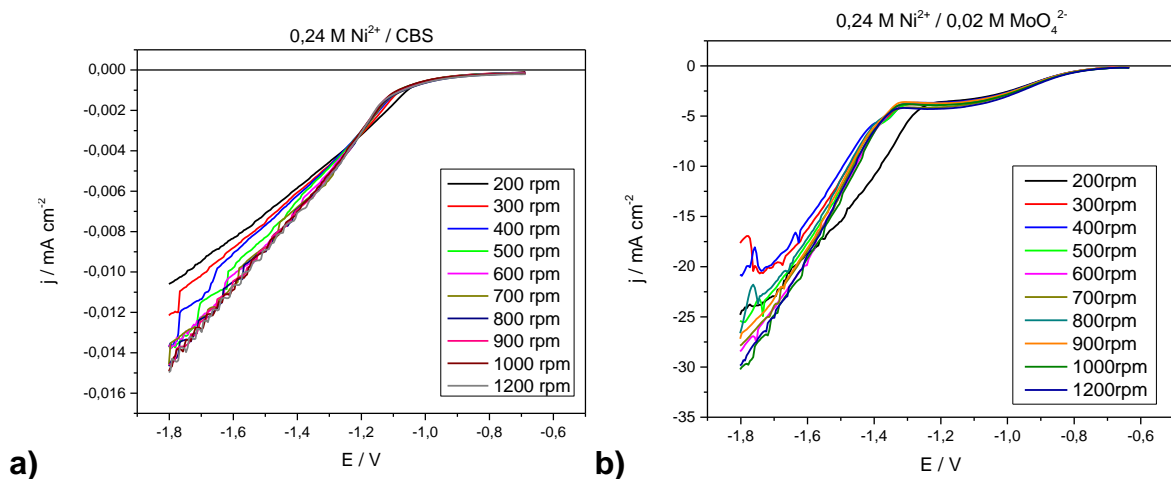
1,2 V sugere-se um controle por transporte de massa para  $v < 30 \text{ mV s}^{-1}$ , e para as  $v$  maiores indica-se um controle misto.

Para as voltametrias realizadas nas soluções na presença de molibdênio com concentrações 0,020 M, 0,035 M e 0,070 M (Fig. 5.10 (b), (c) e (d), respectivamente), observa-se que desde o início há uma influência da  $v$  nas  $j$ , que é observado pela formação de patamares, indicando um comportamento de controle misto para  $v > 5 \text{ mV s}^{-1}$ . Para as curvas com  $v < 5 \text{ mV s}^{-1}$ , observa-se uma maior contribuição do transporte de massa. Por outro lado, no gráfico referente à solução de 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  e 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , é possível sugerir que o processo de redução dos íons é controlado por transporte de massa desde o início da varredura.

Apesar das voltametrias sugerirem os controles mencionados, não se pode ter uma certeza acerca destes devido às outras reações que também ocorrem em paralelo à redução dos íons metálicos, como formação de óxidos de Mo e REH, que também influenciam o processo de redução e os resultados na voltametria.

## 5.5 Voltametria de varredura linear com diferentes velocidades de rotação

Voltametrias de varredura linear com diferentes velocidades de rotação ( $w$ ) foram realizadas para os banhos de Ni e Ni-Mo com  $w$  de 200 a 1200 rpm, partindo do OCP de cada banho e até -1,8 V, com  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ . Os voltamogramas resultantes são representados na Fig. 5.11 (a)-(e).



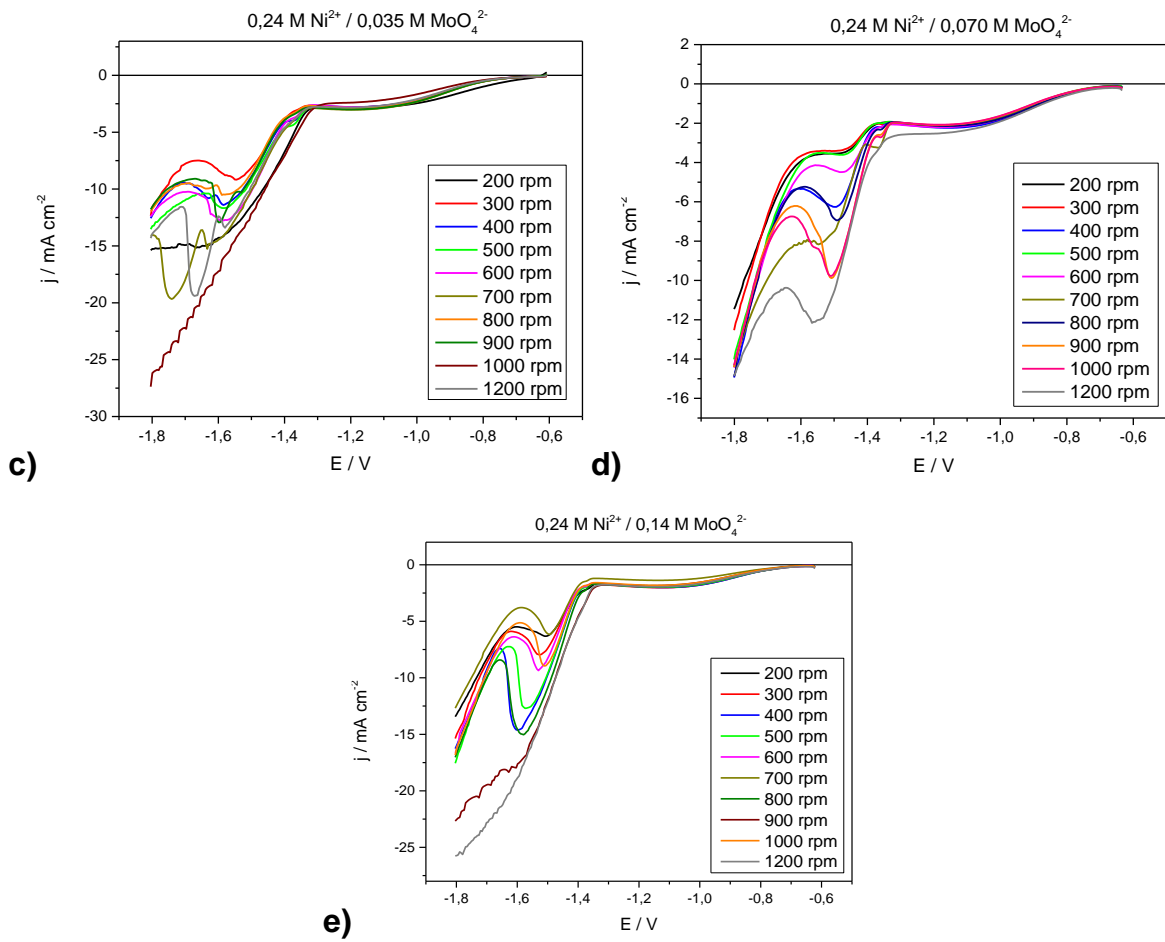


FIGURA 5.11 - Curvas voltamétricas sobre aço em diferentes velocidades de rotação, dos banhos de deposição (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup>/CBS; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e aço em 0,52 M CBS (- - -), pH = 4,35 e v = 2 mV s<sup>-1</sup>.

Conforme pode ser observado na Fig 5.11 (a), as curvas com diferentes  $w$  para o banho de Ni mostraram que nos momentos iniciais da varredura, a  $j$  não é influenciada pela  $w$  utilizada, indicando um comportamento de transferência de carga. A partir de  $E \sim -1,2$  V, entretanto, é possível observar que para  $w = 200$  rpm, 300 rpm, 400 rpm e 500 rpm, o aumento na  $w$  levou a maiores valores de  $j$ . Isso sugere um controle misto para esses  $w$  após esse potencial. Para  $w > 500$  rpm, entretanto, observa-se que não houve uma influência da  $w$  na  $j$ , indicando um controle por transferência de carga.

Para o banho com 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, é possível observar que nos momentos iniciais da varredura, a  $j$  cai lentamente e depois tende a um patamar de corrente limite no intervalo de  $\sim -3,5$  a  $\sim -4,5$  mA cm<sup>-2</sup>, dependendo de  $w$ , até  $E \sim -1,35$  V. Por conta disso, pode-se sugerir que nesta região o processo é controlado por t.m. Após esse  $E$  ( $\sim -1,35$  V) há um aumento da  $j$  com o aumento de  $w$ , indicando um controle misto.

Nos voltamogramas das soluções com 0,035 M, 0,070 M e 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fig. 5.11 (c), (d) e (e), respectivamente, o mesmo comportamento inicial é observado que aquele obtido com a solução 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anteriormente discutido;



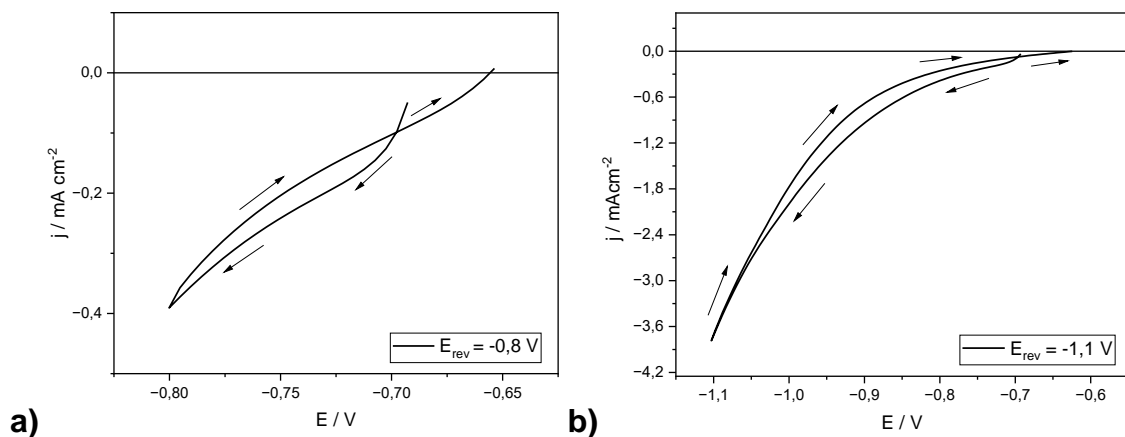
patamares com densidade de corrente limite ( $j_L$ )  $j_L \sim -2,85 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 5.11 (c)),  $\sim -2,10 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 5.11 (d)) e  $\sim -2,00 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 5.11 (e)), são observados para os banhos  $0,035 \text{ M}$ ,  $0,070 \text{ M}$  e  $0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , respectivamente, indicando um possível controle por transporte de massa. Após  $E \sim -1,4 \text{ V}$ , é observada a formação de picos, que se tornam mais definidos com o aumento da concentração de  $\text{MoO}_4^{2-}$  no banho.

Analisando-se os resultados da Fig. 5.11, verifica-se que nem sempre o aumento de  $w$  levou ao aumento da  $j$ , como seria esperado para um processo que tivesse uma contribuição do t.m. Pode-se dizer que durante a redução de níquel e de molibdato, uma fina camada de  $\text{H}_2$  e outros intermediários com concentração baixa serão formados próximos à superfície do eletrodo de trabalho. Com a rotação do eletrodo os íons níquel e de molibdato do bulk da solução terão que difundir através desta fina camada onde ocorre a contra-difusão de  $\text{H}_2$  e intermediários solúveis, ou seja, a difusão de intermediários e convecção de níquel e de molibdato em direção ao eletrodo de trabalho estão competindo com a redução dos intermediários. Isto poderia explicar a formação dos picos voltamétricos para  $w > 0$  enquanto para  $w = 0$  (solução estática) não ocorre a formação de picos.

Ademais, deve-se mencionar que nesta análise também se deve considerar a influência das reações paralelas nos resultados voltamétricos, permitindo apenas sugerir os controles discutidos acima.

## 5.6. Voltametrias reversas

Voltametrias de varredura linear com diferentes potenciais de reversão ( $E_{rev}$ ) foram realizadas nos banhos de deposição Ni e Ni-Mo para caracterizar os processos de deposição de  $\text{Ni}^{2+}$  e da liga Ni-Mo. A Tabela 5 apresenta os entrecruzamentos observados nas curvas voltamétricas obtidas a partir de cada banho e cada  $E_{rev}$ , no que diz respeito aos potenciais ( $E_{ent}$ ) e densidade de corrente ( $j_{ent}$ ) desses entrecruzamentos. Além disso, para uma melhor apresentação dos resultados, algumas curvas voltamétricas foram selecionadas como representativas e são apresentadas na Fig 5.12, Fig. 5.13 e Fig. 5.14. Os gráficos dos demais  $E_{rev}$  podem ser visualizados no Apêndice 1.



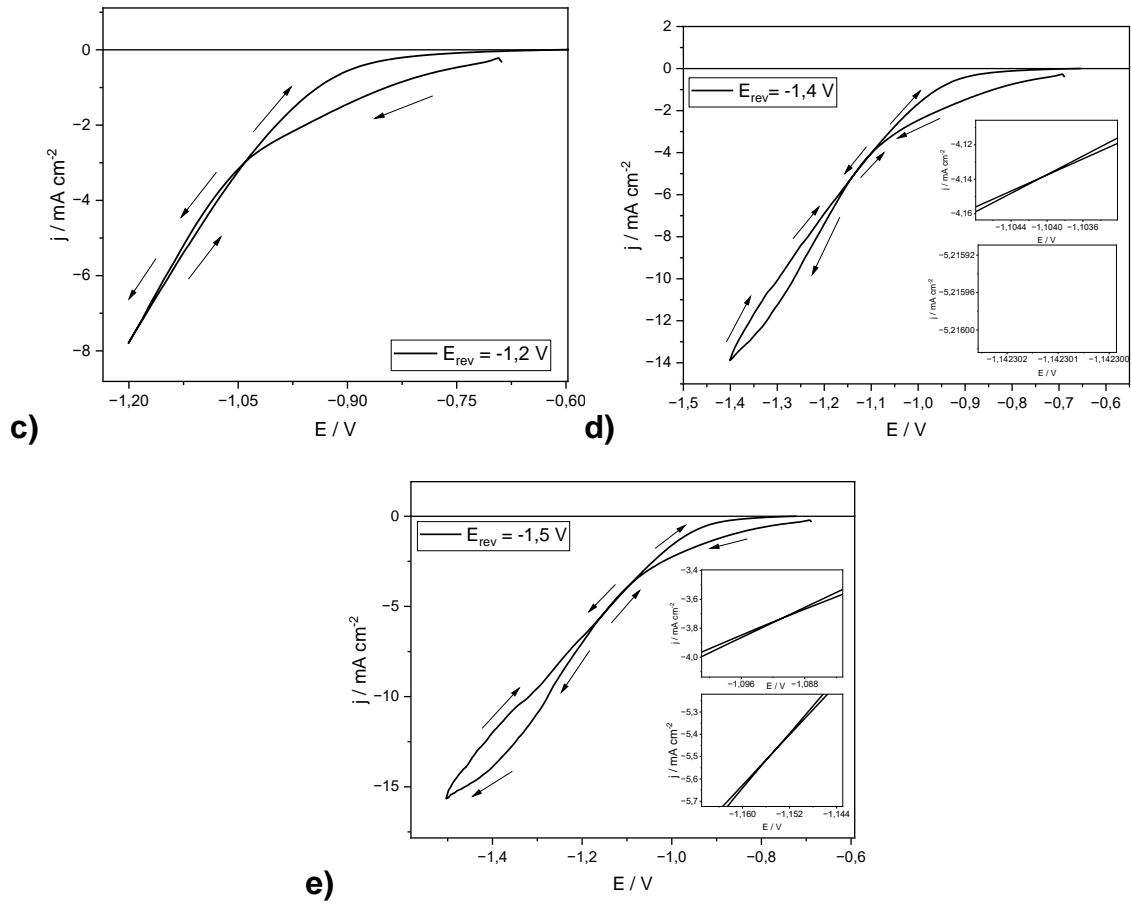
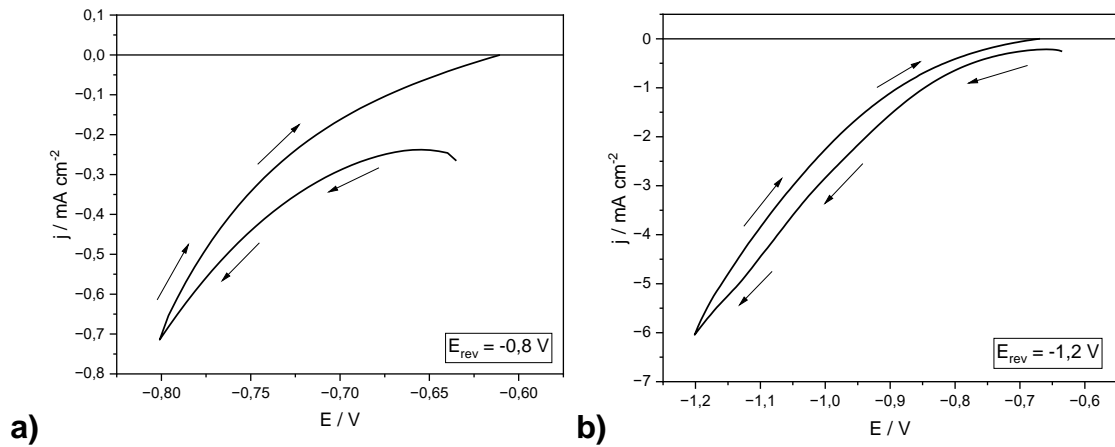


FIGURA 5.12 - Curvas voltamétricas com  $E_{\text{rev}}$  de (a)  $-0,8 \text{ V}$ , (b)  $-1,1 \text{ V}$ , (c)  $-1,2 \text{ V}$ , (d)  $-1,4 \text{ V}$  e (e)  $-1,5 \text{ V}$ , para o banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / \text{CBS}$ ,  $\text{pH} = 4,35$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .





No banho de níquel, 0,24 M Ni<sup>2+</sup>, observa-se pela Tabela 5.5 que os quatro primeiros valores de E<sub>rev</sub>, -0,8 V, -0,9 V, -1,0 V e -1,1 V, resultaram um E<sub>ent</sub> = -0,7 V e em j<sub>ent</sub> no intervalo de -0,07 a -0,18 mA cm<sup>-2</sup>. Segundo Fletcher *et al.*<sup>[61]</sup>, um potencial de cruzamento com j = 0 pode ser relacionado ao potencial reversível do metal/íon metálico. Apesar das j<sub>ent</sub> aqui obtidas serem diferente de 0, estas são baixas o suficiente para considerar os pontos de cruzamento como referentes ao par Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>0</sup>. Esse resultado se assemelha ao obtido na literatura por Nila e González, em que os autores estudaram o processo de redução de Cu<sup>2+</sup> em carbono vítreo através de voltametrias reversas, e como resultado obtiveram E<sub>cruz</sub> do par Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>2+</sup> na ordem de -20 µA cm<sup>-2</sup>. Os autores também discutem que uma vez que o E<sub>cruz</sub> se mantém constante com o aumento do E<sub>rev</sub>, como aqui observado, há uma indicação de que o mecanismo de crescimento e nucleação do filme tem um controle interfacial, ou seja, de transferência de carga <sup>[62]</sup>.

Analisando-se a curva voltamétrica referente ao E<sub>rev</sub> = -1,1V no banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS (Fig. 5.12 (b)), pode-se notar que a reversão desta ocorre em j = -4 mA cm<sup>-2</sup>, sendo este um valor de densidade de corrente em que já se tem depósito de Ni, conforme poderá ser observado na seção 5.10 com o depósito produzido com j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>. Por conta disso, é possível atribuir o E<sub>ent</sub> = -0,7 V a um potencial de cruzamento (E<sub>cruz</sub>) referente ao par Ni<sup>0</sup>/Ni<sup>2+</sup>. Por outro lado, as curvas com E<sub>rev</sub> = -0,8, -0,9 e -1,0 V resultaram em uma reversão em j menores que 3 mA cm<sup>-2</sup>.

Para a verificação da presença de depósito de Ni nestes E<sub>rev</sub>, realizou-se voltametrias de varredura linear no eletrodo de aço até E = -0,8 V e -1,0 V, e posteriores medidas de MEV e EDX nos filmes produzidos. Nos resultados, que são representados na Fig. 5.15, pode-se verificar que já havia depósitos de Ni desde os E iniciais da voltametria, fato verificado pelos picos de Ni obtidos por EDX e filme de morfologia globular compacta por MEV. Por conta disso, pode-se relacionar os cruzamentos como referentes ao par Ni<sup>0</sup>/Ni<sup>2+</sup>.

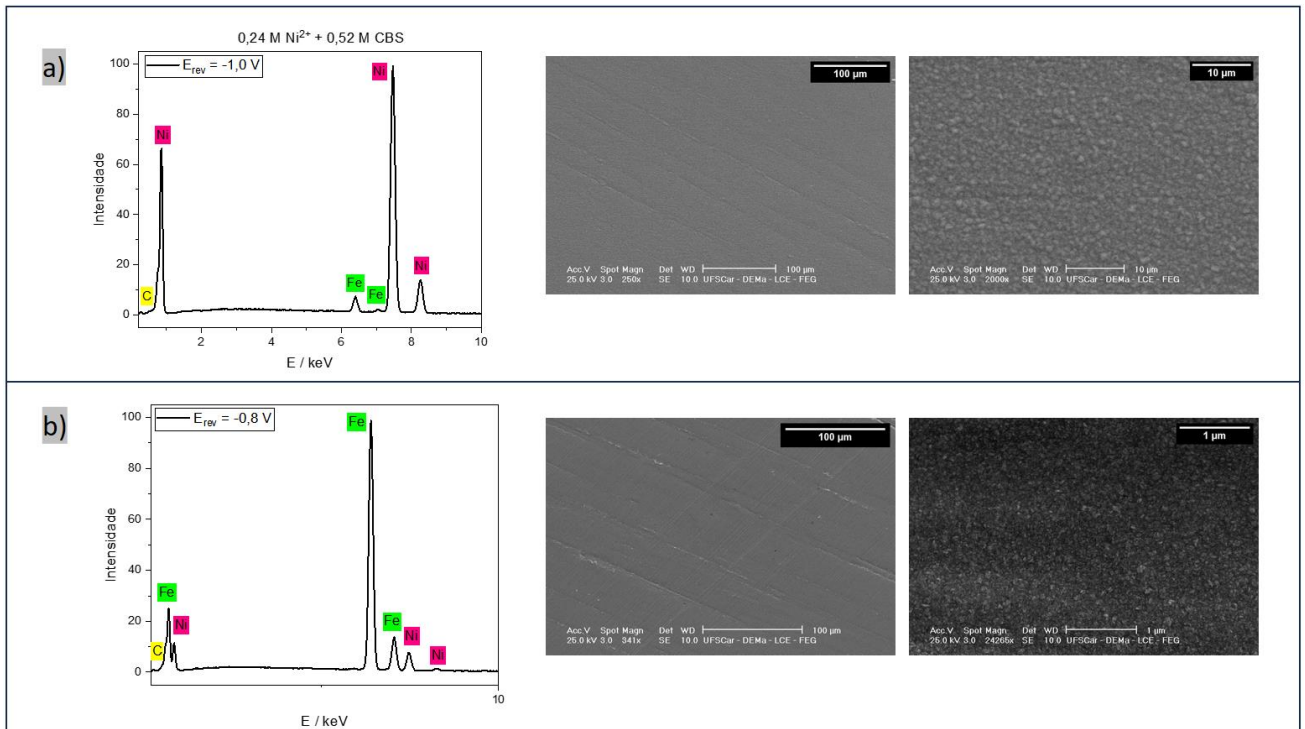


FIGURA 5.15 - Difratoformas de DRX e micrografias de 100 $\mu m$  e 1 $\mu m$  obtidas por MEV das deposições voltamétricas obtidas a partir do banho 0,24 M  $Ni^{2+}$  / CBS com E final de (a) -1,0 V e (b) -0,8 V.

Na curva referente ao  $E_{rev} = -1,2 V$  (Fig. 5.12 (c)), a  $j$  diminui quando a varredura de  $E$  desloca-se para valores mais positivos que -1,2 V até que um entrecruzamento em  $\sim -1,04 V$  é detectado, seguido por um aumento da  $j$ . Segundo Fletcher, o entrecruzamento seguido de um aumento na  $j$  indicam processo de nucleação na redução dos íons metálicos.<sup>[61]</sup>

Para os  $E_{rev} = -1,4 V$  e  $-1,5 V$  (Fig. 5.12 (d) e (e)), dois processos de nucleação foram observados, sendo o 1º em  $E = -1,10 V$  ( $E_{rev} = -1,4V$ ) e  $-1,1 V$  ( $E_{rev} = -1,5V$ ) e o 2º em  $E = -1,14 V$  ( $E_{rev} = -1,4V$ ) e  $-1,15 V$  ( $E_{rev} = -1,5V$ ).

Trabalhos de nosso grupo mostraram a formação de looping na voltametria de varredura linear reversa, processo de nucleação e dependendo do  $E_{rev}$  um segundo processo de nucleação foi observado <sup>[39, 40]</sup>. Nestes trabalhos, dependendo do  $E$  de deposição dendritos foram observados. Duas nucleações também foram observadas por Gonzalez *et al.* <sup>[62]</sup>, Trejo *et al.* <sup>[65]</sup> e Marcos *et al.* <sup>[66]</sup>. Em outros trabalhos, não foi observado loop e nem aumento na  $j$  após a reversão, porém, apesar da ausência de entrecruzamento, observou-se nucleação <sup>[67-69]</sup>.

Para o banho 0,24 M  $Ni^{2+}/0,020 M MoO_4^{2-}$ , os  $E_{rev}$  de -0,8 V até -1,2 V não apresentaram  $E_{ent}$  e o após a reversão houve um decréscimo da  $j$ , sendo semelhante aos resultados obtidos por Marco *et al.* e Barbosa *et al.* <sup>[67-69]</sup>. Para  $E_{rev} = -1,4 V$  (Fig. 5.13 (c)) e  $E_{rev} = -1,5 V$  (Fig. 5.13 (e)),  $E_{cruz}$  foram obtidos em -0,7 V ( $E_{rev} = -1,4 V$ ) e -0,64 V ( $E_{rev} = 1,5V$ ), sendo semelhante aos observados para o banho de Ni. Além disso, dois entrecruzamentos foram observados para  $E_{rev} = -1,4 V$  assim

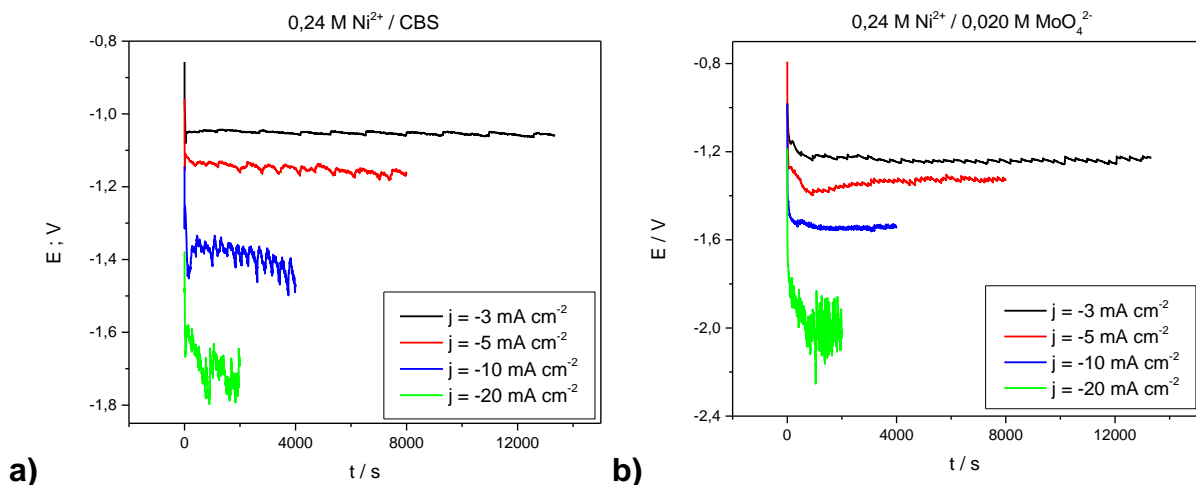
como um aumento na  $j$  após a reversão, indicando dois possíveis processos de nucleação com aumento de área.

Por outro lado, os demais banhos de Ni-Mo não apresentaram nenhum entrecruzamento nas curvas voltamétricas, independente dos  $E_{rev}$ . Além disso, para estes observou-se que após a reversão ocorreram decréscimos das  $j$ , conforme representado nas Fig. 5.14 (a) e (b). Segundo Marcos *et al.* e Barbosa *et al.*, esse comportamento de diminuição da  $j$  pode indicar um pequeno tamanho de cristalitos produzidos, que faz com que a área do eletrodepósito seja similar à área do eletrodo [67-69].

## 5.7. Transientes galvanostáticos

### 5.7.1. Deposições galvanostáticas com $w = 0$ rpm

As deposições galvanostáticas dos filmes de Ni e Ni-Mo a partir dos banhos  $0,24 \text{ M Ni}^{2+}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , foram realizadas sobre aço utilizando-se carga de deposição  $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ , e os quatro valores de corrente de deposição ( $j_{dep}$ ) escolhidos a partir das voltametrias cíclicas dos banhos (Fig. 5.7), ou seja,  $j_{dep} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os transientes de potencial versus tempo de deposição de cada eletrodeposição são representados na Figura 5.16.



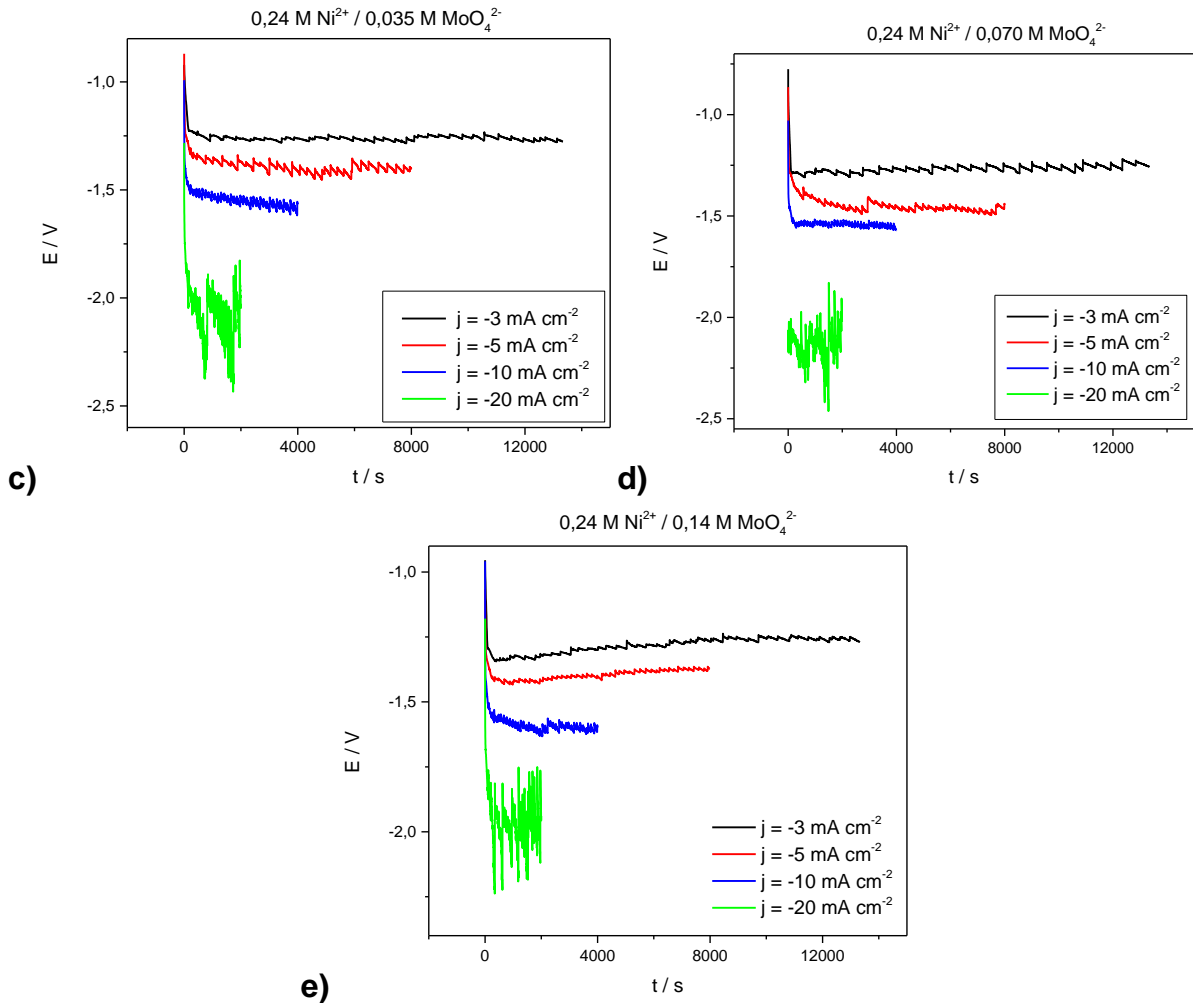


FIGURA 5.16 - Transientes cronopotenciométricos das deposições galvanostáticas realizadas a partir dos banhos (a)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+}/\text{CBS}$ ; (b)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ; (c)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ; (d)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e (e)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ , com  $j = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analisando-se os transientes da Fig. 5.16, pode-se notar que para todos os banhos, o aumento da corrente de deposição levou à estabilização da curva em patamares com potenciais ( $E_{\text{pat}}$ ) mais negativos. Além disso, pode-se também observar que a utilização da maior  $j$  de deposição levou a maiores oscilações do potencial, fato justificado pela maior reação de evolução de hidrogênio paralela ao processo de redução dos metais. A presença da REH é mais significativa para  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Deve-se mencionar que, de acordo com a Fig. 5.7, a  $j = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  se encontra na voltametria em uma região de alta influência da REH.

A literatura relata que as ligas Ni-Mo são atrativas para eletrocatalisadores da REH devido aos efeitos sinérgicos do Ni para a dissociação da água e do Mo pelas suas propriedades de adsorção de hidrogênio [8, 12, 70-72], fazendo com que a combinação desses metais apresente melhor atividade catalítica para a REH em comparação com as atividades individuais [12, 73, 74]. Materiais catódicos de Ni-Mo exibem alta atividade catalítica para a HER, alta estabilidade e durabilidade em eletrólise intermitente. [11, 74]

A Tabela 6 representa os valores de  $E_{pat}$  para todos os transientes, obtidos a partir dos cinco banhos e quatro valores de correntes de deposição.

TABELA 5.6 - Potenciais dos patamares ( $E_{pat}$ ) dos transientes E x t obtidos nas deposições galvanostáticas de Ni e Ni-Mo.

Banho	$E_{patamar}$			
	-3 mA cm <sup>-2</sup>	-5 mA cm <sup>-2</sup>	-10 mA cm <sup>-2</sup>	-20 mA cm <sup>-2</sup>
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / CBS	-1,02 V	-1,15 V	-1,4 V	-1,7 V
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,020 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1,25 V	-1,34 V	-1,55 V	-2,0 V
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1,26 V	-1,40 V	-1,55 V	-2,05 V
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,070 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1,27 V	-1,46 V	-1,54 V	-2,10 V
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1,26 V	-1,40 V	-1,60 V	-1,95 V

A partir da Tabela 5.6, pode-se notar que a variação da concentração de molibdato entre os banhos de deposição de Ni-Mo não levou a uma mudança significativa e proporcional nos valores de E para uma dada j, ou seja, os  $E_{pat}$  permaneceram em um pequeno intervalo de variação. Esse intervalo pode ser calculado pela subtração do maior  $E_{pat}$  (em módulo) para o menor  $E_{pat}$  (em módulo) para cada  $j_{dep}$ , sendo 0,02 V para  $j_{dep} = -3$  mA cm<sup>-2</sup>, 0,12 V para  $j_{dep} = -5$  mA cm<sup>-2</sup>, 0,05 para -10 mA cm<sup>-2</sup> e 0,15 para -20 mA cm<sup>-2</sup>.

Para transiente E versus t produzido a partir do banho de Ni e em  $j_{dep}$  de -3,0 a -20,0 mA cm<sup>-2</sup> com  $Q = 40$  C cm<sup>-2</sup>, observa-se que o platô de potencial está na faixa entre -1,02 V e -1,70 V. Essa faixa de potencial, conforme Figura 5.7, corresponde à eletrodeposição de Ni e à REH sobre esses filmes.

Em relação aos transientes E versus t produzidos a partir de banhos de Ni-Mo e em j de -3,0 a -20,0 mA cm<sup>-2</sup> com  $Q = 40$  C cm<sup>-2</sup>, observar-se que o platô está na faixa de potencial entre ~ -1,26 V e ~ -2,00 V. Essa faixa de platô de potencial foi mais negativa que a obtida para a eletrodeposição galvanostática de Ni (de - 1,02 V a - 1,70 V) indicando eletrodeposição de Ni-Mo.

### 5.7.2. Deposições galvanostáticas com w = 500 rpm

Deposições galvanostáticas dos filmes de Ni-Mo também foram realizadas na presença de rotação do eletrodo de aço, a partir dos banhos de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $j_{dep} = -3$  mA cm<sup>-2</sup>, -5 mA cm<sup>-2</sup>, -10 mA cm<sup>-2</sup> e -20 mA cm<sup>-2</sup> e  $Q = 40$  C cm<sup>-2</sup>. Para isso, uma velocidade de rotação de w = 500 rpm foi selecionada. Os transientes de potencial versus tempo de deposição de cada eletrodeposição são representados na Figura 5.17.



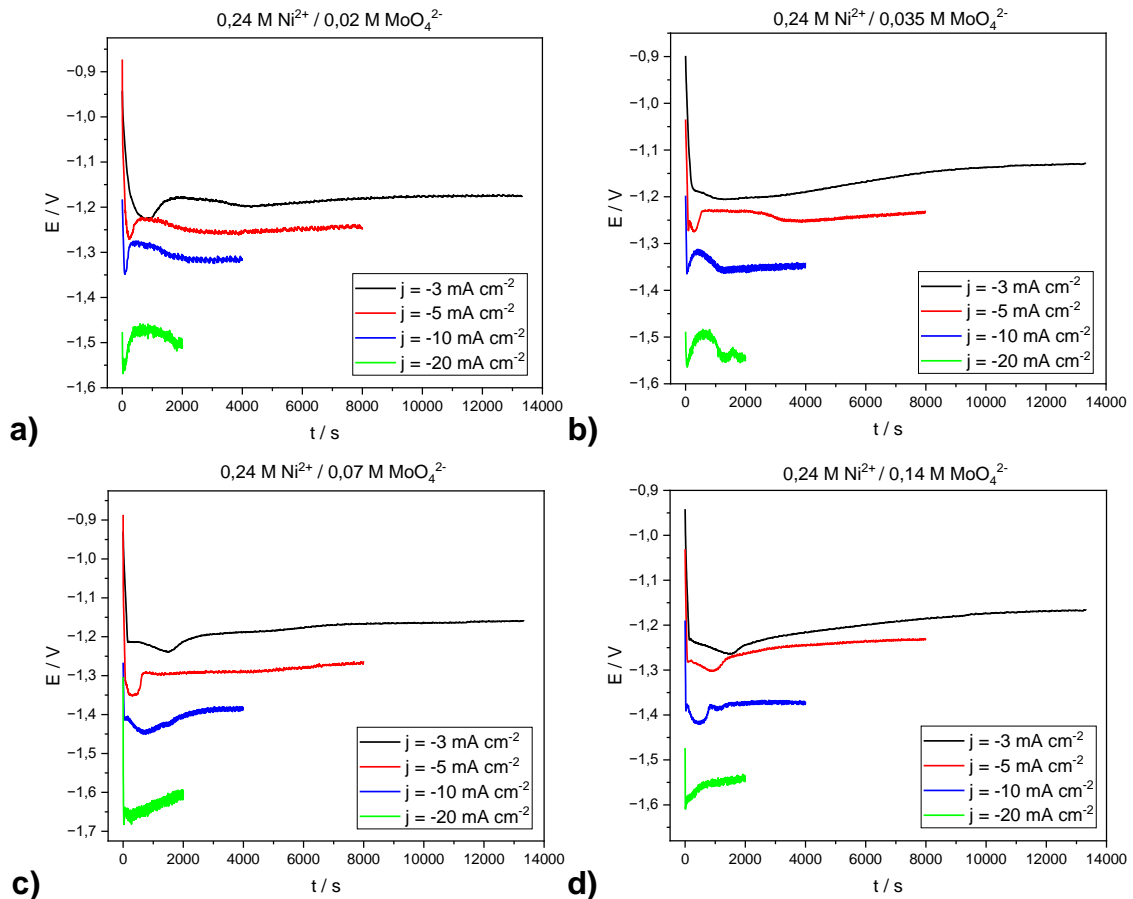


FIGURA 5.17 - Transientes cronopotenciométricos das deposições galvanostáticas realizadas a partir dos banhos (a) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,02 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; (b) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; (c) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,07 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e (d) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , pH = 4,35, com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ .

Conforme pode ser observado na Fig. 5.17, a rotação do eletrodo de trabalho durante as deposições galvanostáticas diminuiu a influência das bolhas de  $\text{H}_2$  para os processos de deposição com  $j_{\text{dep}} = -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , fato verificado pela diminuição de oscilação no E comparado com os transientes obtidos na ausência de rotação (Fig. 5.16).

A Tabela 5.7 apresenta os valores de  $E_{\text{pat}}$  dos transientes produzidos na presença de rotação. Comparando este com a tabela referente aos transientes na ausência de rotação (Tabela 6), pode-se notar que a agitação do eletrodo levou a valores de  $E_{\text{pat}}$  mais positivos, principalmente no que diz respeito às deposições com  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esse resultado sugere que o  $\text{H}_2$  na interface metal/solução e a possível alcalinização da superfície que levaria à precipitação de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , leva a que o sistema precise de uma maior energia de redução.

TABELA 5.7 - Potenciais dos patamares ( $E_{pat}$ ) dos transientes  $E \times t$  obtidos nas deposições galvanostáticas de Ni e Ni-Mo, com  $w = 500$  rpm.

Banho ( $w = 500$ rpm)	$E_{patamar}$			
	$-3 \text{ mA cm}^{-2}$	$-5 \text{ mA cm}^{-2}$	$-10 \text{ mA cm}^{-2}$	$-20 \text{ mA cm}^{-2}$
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,020 M $\text{MoO}_4^{2-}$	-1,18	-1,25	-1,31	-1,5
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,035 M $\text{MoO}_4^{2-}$	-1,17	-1,25	-1,35	-1,53
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,070 M $\text{MoO}_4^{2-}$	-1,17	-1,3	-1,4	-1,63
0,24 M $\text{Ni}^{2+}$ / 0,14 M $\text{MoO}_4^{2-}$	-1,19	-1,24	-1,4	-1,55

## 5.8. Aparência dos eletrodepósitos

### 5.8.1. Eletrodepósitos obtidos com $w = 0$ rpm

Para análise macroscópica da aparência dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo, produzidos a partir dos banhos de deposição 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$ , 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $j_{dep} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0$  rpm, fotografias dos mesmos após o processo de eletrodeposição foram tiradas e são representadas na Fig. 5.18.

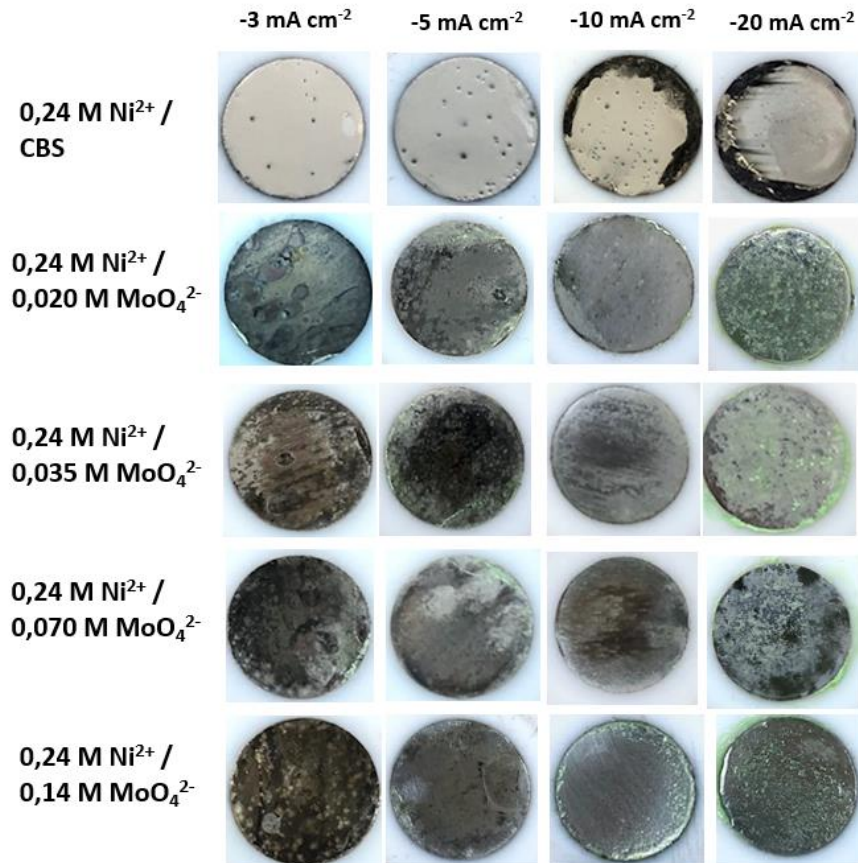


FIGURA 5.18 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Como pode ser observado na Fig. 5.18, os eletrodepósitos de Ni são opacos esbranquiçados e apresentaram buracos devido a bolhas de H<sub>2</sub> devido à REH paralela à redução do Ni<sup>2+</sup>. Além disso, para os depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  os depósitos apresentaram bordas de coloração preta e com aspecto rugoso, resultado da alta densidade de corrente nessa região.

Por outro lado, os depósitos de Ni-Mo, independentes da  $j_{\text{dep}}$  e banho deposição, podem ser caracterizados como brilhantes e não uniformes, de coloração cinza e/ou com regiões amarronzadas. A utilização de  $j_{\text{dep}} = -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  para deposição dos filmes a partir desses banhos levou a precipitação de Ni(OH)<sub>2</sub>, que a olho nu se observava uma coloração verde, na superfície dos revestimentos, conforme pode ser observado na figura. Dentre esses depósitos, nota-se que o precipitado é menos pronunciado para os depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir dos banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Isso mostra que para  $j_{\text{dep}}$  mais altas o CBS falhou como tamponante. Vale a pena ressaltar que apesar dos precipitados nesses depósitos citados, a superfície do filme ainda podia ser observada e essa era caracterizada por uma coloração cinza brilhante.

Na literatura, os autores Chassaing *et al.* [13] reportam que, com a utilização de um banho de citrato alcalino, os eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos possuem uma aparência brilhante e de coloração cinza claro. Também, Losiewick *et al.* [11] afirmam a obtenção de depósitos com aparência cinza escuro, a partir de um banho de deposição de Ni-Mo alcalino com pirofosfato de potássio. Essas aparências se assemelham à descrição dos depósitos aqui obtidos, com colorações cinza, como pode ser observado para os depósitos obtidos com o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -3, -5$  e  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ , 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ , 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ , por exemplo.

Ademais, as regiões amarronzadas observadas para alguns depósitos podem ser atribuídas a formação de MoO<sub>2</sub> na superfície do filme, visto que literatura reporta que a coloração do MoO<sub>2</sub> é marrom. [75, 76]

### 5.8.2. Eletrodepósitos obtidos com $w = 500 \text{ rpm}$

A aparência dos eletrodepósitos produzidos na presença de rotação de  $w = 500 \text{ rpm}$ , a partir dos banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , são representadas na Fig. 5.19 a partir de fotografias do filme após deposição.

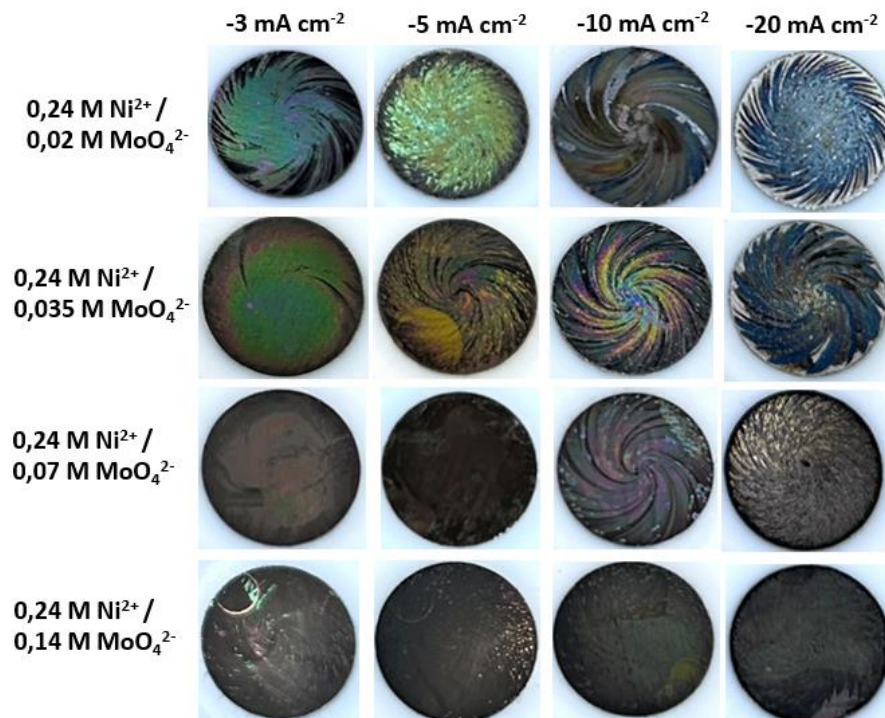


FIGURA 5.19 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , com  $w = 500 \text{ rpm}$ .

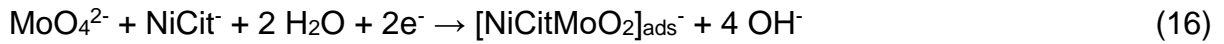
Como pode ser observado na Fig. 5.19, a rotação no processo de deposição evitou a formação de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  na superfície dos depósitos, como pode ser observado pela ausência do precipitado verde nos depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Isso pode ter ocorrido devido à dispersão de bolhas de  $\text{H}_2$  da REH na superfície do eletrodo, proporcionada pela rotação deste. Este resultado foi também observado na análise dos transientes.

Em relação à aparência, nota-se que alguns dos revestimentos apresentaram coloração marrom, enquanto outros foram coloridos, com regiões amarelas, esverdeadas, violetas ou azuladas. A literatura reporta que os óxidos de molibdênio podem apresentar diversas cores, sendo por exemplo o  $\text{MoO}_2$  classificado como marrom [75, 76] ou violeta [76],  $\text{MoO}_3$  como azul, violeta [77] ou amarelado [78], o  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  como verde amarelado [79], enquanto o  $\beta\text{-NiMoO}_4$  é classificado como laranja [79]. Estes dados sugerem que a coloração observada nos revestimentos pode ser proveniente da formação de óxidos de Mo na superfície da liga de Ni-Mo. Em relação a essa possibilidade, pode-se sugerir que a formação desses óxidos coloridos pode ocorrer em função do mecanismo da redução do molibdato em si, ou por possível delta de pH interfacial no momento da deposição, que podem ser favoráveis à formação dos óxidos. Apesar dos difratogramas de DRX dos depósitos de Ni-Mo não apresentarem picos desses óxidos, como será observado na seção 5.12, pode-se sugerir que a quantidade destes é pequena ou de baixa espessura, dificultando o aparecimento de picos na análise por DRX.

Na literatura, os autores Murase *et al.* investigaram a eletrodeposição potencioestática de Ni-Mo sobre substrato de Cu, a partir de banhos ácidos de citrato e com rotação de  $w = 500 \text{ rpm}$ . A aparência dos eletrodepósitos dependeu da concentração dos componentes no banho de deposição, mas foram de modo geral caracterizadas como cinza opaco ou brilhante, com característica uniforme ou não uniforme. Além disso, nos resultados de DRX obtidos pelos autores, somente picos de substrato de Cu foram obtidos. Essa diferença entre a coloração dos depósitos obtidos neste trabalho e no trabalho de Murase *et al.*, pode ser atribuída à diferença nos parâmetros de deposição da liga de Ni-Mo, como o método (potencioestático e galvanostático), substrato utilizado, e composição do banho de deposição.<sup>[18]</sup>

Em relação ao banho de deposição, vale a pena mencionar que os autores utilizaram o agente complexante citrato na composição dos banhos de deposição. Segundo Landolth e Podhala [80], o mecanismo sugerido para a redução dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$  na presença de citrato envolve a passagem de  $\text{MoO}_4^{2-}$  para o intermediário  $[\text{NiCitMoO}_2]^-$  e posterior redução para Mo, conforme pode ser visualizado nas Equações (15), (16) e (17). Por conta disso, pode-se sugerir que a formação desse complexo intermediário com o citrato dificulta a possibilidade de formação dos óxidos de Mo coloridos, ainda que utilizando rotação, que podem ser responsáveis pelas colorações observadas neste trabalho. Essa sugestão poderia ser uma explicação para a diferença observada nas aparências dos eletrodepósitos.





### 5.8.3. Eletrodopósitos produzidos a partir de banhos de $\text{MoO}_4^{2-}$ e CBS

Para uma melhor investigação da coloração dos revestimentos e óxidos de Mo, foram realizadas deposições galvanostáticas do eletrodo de aço na solução 0,52 M CBS + 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  com  $j_{\text{dep}} = -3$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Fotografias foram tiradas da aparência dos eletrodopósitos e análises por DRX foi realizada para caracterização estrutural dos depósitos.

A Fig 5.20 (a) apresenta fotografias da superfície do eletrodo após deposição, e por meio destas pode-se notar que o filme produzido apresentou regiões amarronzadas, violetas, verdes e azuladas. Nos difratogramas de DRX (Fig. 5.20 (b) e(c)) podem ser observados picos de Fe(111) e  $\text{MoO}_2$  nas fases (211), (301), (220) e (321) para  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , e (321) para  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ . Além disso, obteve-se picos com reflexões de mesmo ângulo para Fe e  $\text{MoO}_2$ , como Fe(200)/ $\text{MoO}_2$ (402) e Fe(211)/ $\text{MoO}_2$ (123) para ambos os filmes. Por conta disso, é possível relacionar as colorações marrom e violeta à presença de  $\text{MoO}_2$  no eletrodo, conforme relatado na literatura.<sup>[75, 76]</sup> Em relação aos demais óxidos coloridos <sup>[77-79]</sup>, não foi possível detecção de picos no DRX, possivelmente devido à baixa quantidade e espessura desses.

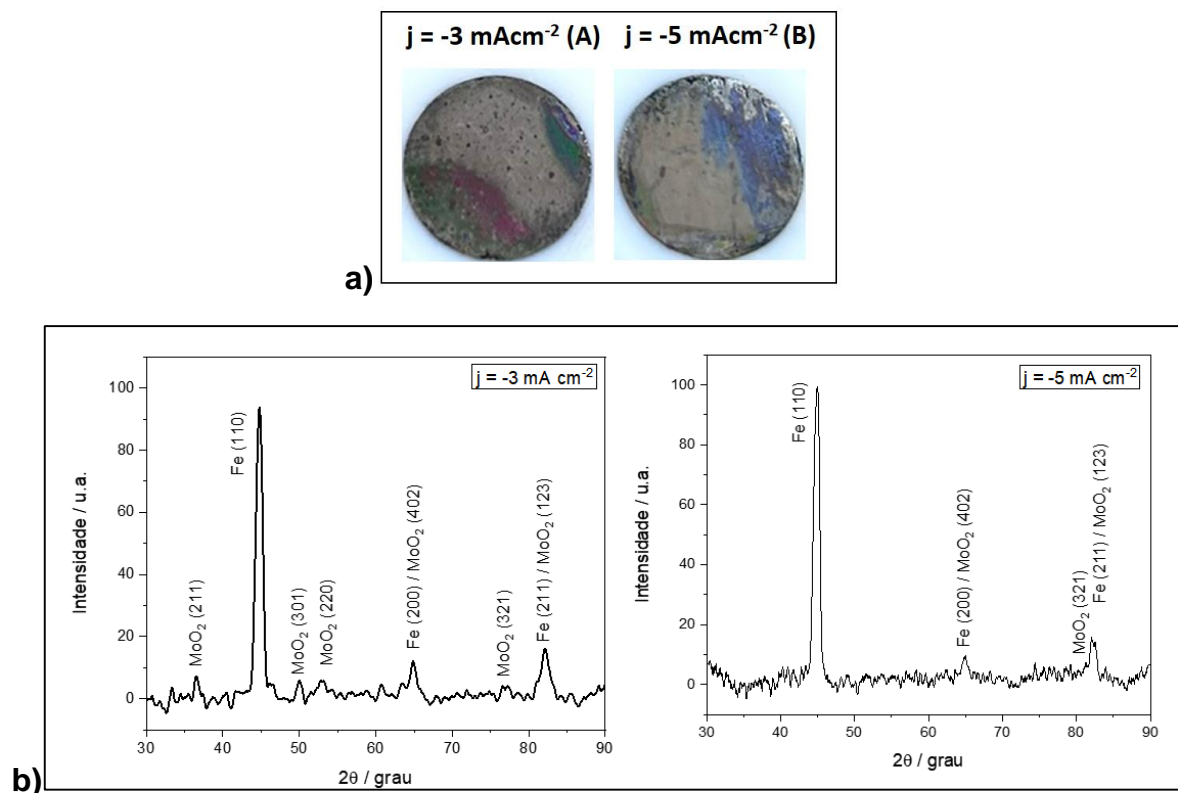


FIGURA 5.20 - (a) Fotografia da aparência e (b) difratogramas de DRX dos eletrodopósitos produzidos a partir do banho 0,52 M CBS + 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  com  $j_{\text{dep}} = -3$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

## 5.9. Morfologia dos eletrodepósitos por MEV

### 5.9.1. Eletrodepósitos obtidos com $w = 0$ rpm

Para análise da influência da concentração de molibdato no banho de deposição e da  $j$  de deposição na morfologia dos eletrodepósitos, análises da morfologia foram realizadas por MEV nos depósitos produzidos galvanostaticamente na ausência de rotação a partir dos banhos  $0,24 \text{ M Ni}^{2+}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

As micrografias foram obtidas nas escalas de  $100 \mu\text{m}$ ,  $50 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$  e  $10 \mu\text{m}$ . A fim de facilitar a discussão, as micrografias com  $20 \mu\text{m}$  foram selecionadas como representativa para cada depósito e são representadas na Fig. 5.21. As demais escalas podem ser visualizadas através do Apêndice 2.

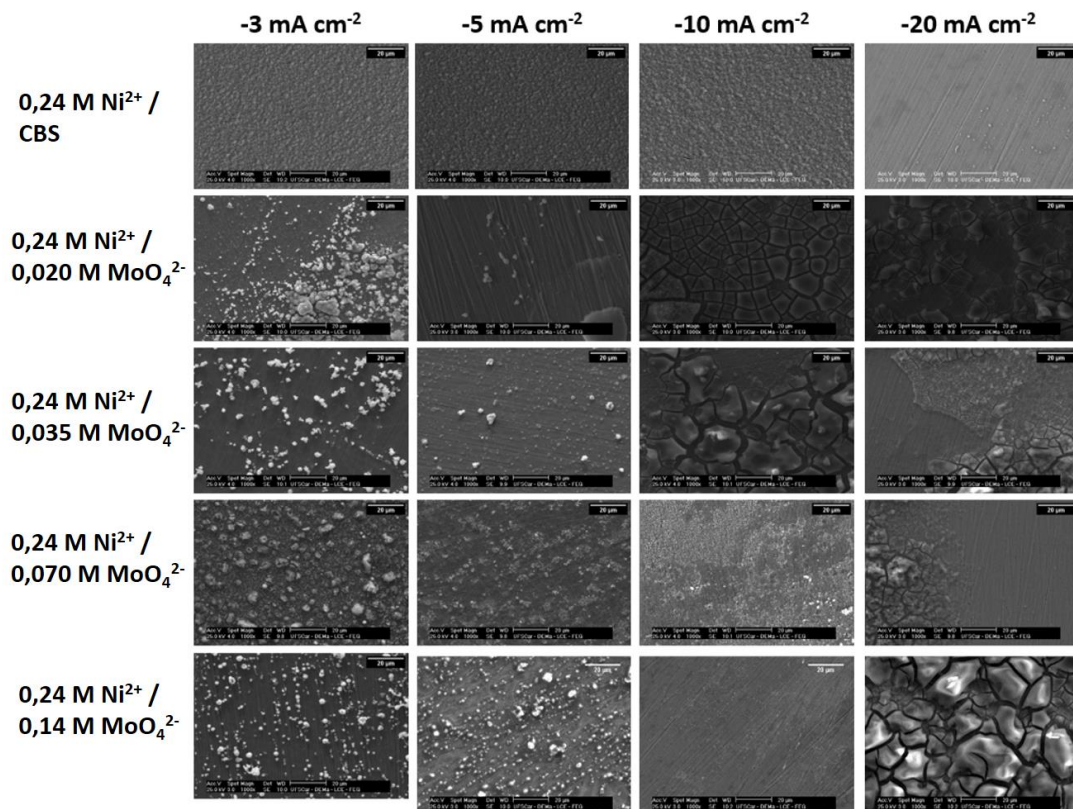


FIGURA 5.21 - Micrografias dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtido a partir dos banhos de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / \text{CBS}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ;  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ;  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ , com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , com escala de  $20 \mu\text{m}$ .

Pela Fig 5.21, observa-se que os depósitos de Ni produzidos com  $j_{\text{dep}} = -3, -5 \text{ e } -10 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir do banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / \text{CBS}$  foram caracterizados por morfologia globular, e com  $j = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  esse foi predominantemente liso com a

presença de alguns glóbulos dispersos. Além disso, não foi observado presença de trincas e buracos devido às bolhas de  $H_2$ .

Em relação aos depósitos de Ni-Mo, observa-se que os produzidos com  $j = -3$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , independente do banho de deposição, foram formados por uma primeira camada lisa e sem trincas, e sobre estas podem ser visualizados cristaltos irregulares dispersos. Por outro lado, para  $j = -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir dos banhos  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , e  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , pode-se observar que o filme apresenta trincas na superfície. Essa camada trincada pode ser atribuída a  $\text{Ni(OH)}_2$  precipitado na superfície dos eletrodos, conforme foi destacado na análise macroscópica dos revestimentos produzidos.

Vale destacar que essa camada com trincas não foi observada para os revestimentos produzidos com  $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  com os banhos  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , estando de acordo com a aparência macroscopia dos depósitos que revela uma menor quantidade de hidróxido na região central do eletrodo, conforme discutido anteriormente.

Destes resultados, pode-se afirmar que os depósitos de Ni-Mo produzidos com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir dos banhos de deposição de Ni-Mo podem ser caracterizados como melhores morfologias, visto a ausência de trincas e precipitado na superfície do depósito.

Na literatura, a morfologia de eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos independente dos banhos alcalinos de citrato foram investigadas. Liu *et al.* [4] e Mosayeb *et al.* [3] reportaram que a morfologia dos filmes Ni-Mo foi tipo couve-flor, apresentando trincas para os depósitos com 39% m Mo [4] e com mais de 20% m Mo [3]. Para Javan *et al.* [2] e Chassaing *et al.* [13] esses depósitos apresentaram morfologia nodular, e Chassaing *et al.* também observaram trincas para conteúdo de Mo maior que 30% m [13]. A presença de trincas nos depósitos foi justificada pelos autores como decorrente de tensão interna nos depósitos. Essa tensão interna pode ser ocasionada pelo desprendimento de bolhas de  $H_2$  paralelo ao processo de redução dos metais; para banho de citrato ácido, Sanches *et al.* realizaram a eletrodeposição de Ni-Mo e obtiveram depósitos com morfologia constituídas de grãos nodulares [7].

Vale ressaltar que no presente trabalho a REH paralela não resultou em trincas nos eletrodepósitos de Ni-Mo, ao invés disso as trincas observadas são referentes ao  $\text{Ni(OH)}_2$  sobre o filme.

### 5.9.2. Eletrodepósitos obtidos com $w = 500 \text{ rpm}$

A Figura 5.22 representa as micrografias MEV dos revestimentos produzidos galvanostaticamente com rotação de  $w = 500 \text{ rpm}$  a partir dos banhos  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , com  $20 \mu\text{m}$ . As demais escalas são apresentadas no Apêndice 3.



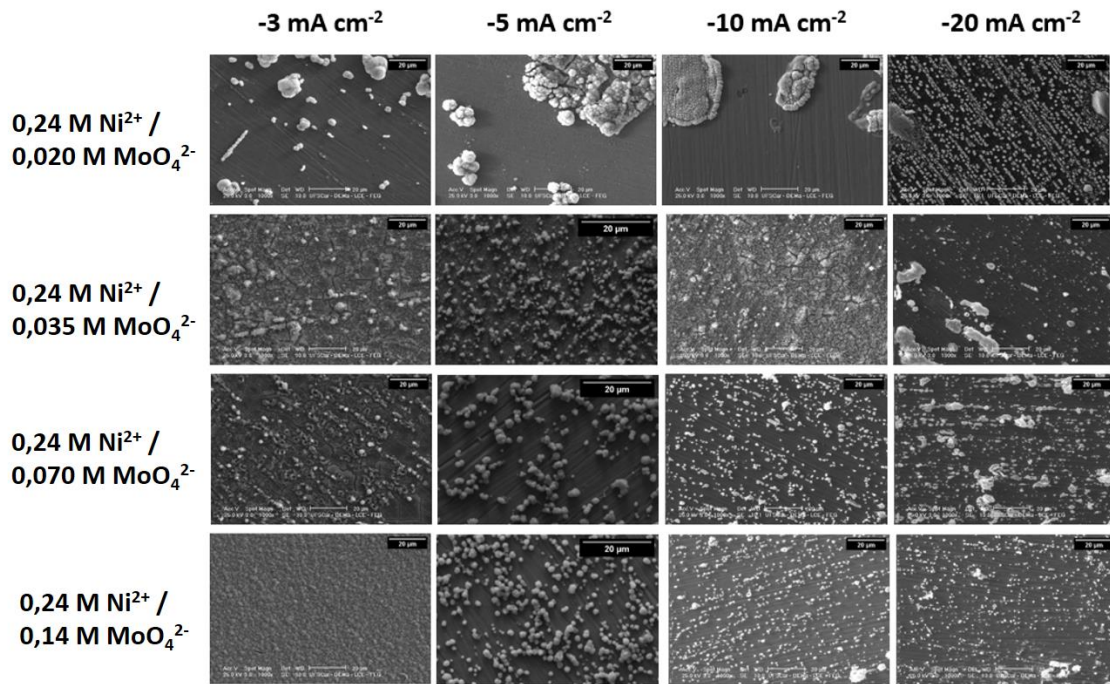


FIGURA 5.22 - Micrografias dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtido a partir dos banhos de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ , com escala de 20  $\mu\text{m}$ .

Analisando-se a Fig. 5.22, pode-se notar que na presença de rotação, os eletrodepósitos produzidos a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foram caracterizados por uma morfologia lisa com aglomerados do tipo couve-flor para  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10 \text{ mA cm}^{-2}$ , enquanto para  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  este foi liso com glóbulos dispersos. Já para o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, as  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ e } -10 \text{ mA cm}^{-2}$  resultaram em eletrodepósitos de cristalitos coalescidos com a presença de trincas, e para  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ e } -20$  os depósitos foram lisos com a presença de cristalitos irregulares na superfície. Os depósitos produzidos a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  foram caracterizados por cristalitos coalescidos e presença de trinca, enquanto para as demais correntes esses foram caracterizados como lisos, e com glóbulos dispersos na superfície. Por último, o banho com a maior concentração de molibdato, ou seja, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , resultou em um depósito globular compacto, e para as demais  $j_{\text{dep}}$  esses foram lisos com a presença de glóbulos dispersos.

Em relação à influência da presença de rotação, nota-se que esta levou a revestimentos mais uniformes para as maiores densidades de correntes de deposição, uma vez que eliminou a presença de Ni(OH)<sub>2</sub> na superfície dos revestimentos, conforme discutido anteriormente (Fig. 5.18). Além disso, pode-se notar que todos os depósitos, com exceção dos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -3, -5 \text{ e } -10 \text{ mA cm}^{-2}$  pelo banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, apresentaram morfologias semelhantes entre si, fato menos observado para os revestimentos na ausência de rotação.

Na literatura, morfologias de eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos a partir de banhos de citrato alcalino na presença de rotação foram investigadas. Para os trabalhos de Allahyarzadeh *et al.* [6] ( $w = 180\text{rpm}$ ) e Huang *et al.* [5] ( $w = 250\text{rpm}$ ), os revestimentos produzidos eram caracterizados com morfologia tipo nodular. Para Halim *et al.* [8] ( $w = 350\text{ rpm}$ ) estes foram nodulares utilizando  $j_{\text{dep}} = 10\text{ A dm}^{-2}$ ,  $20\text{ A dm}^{-2}$ ,  $40\text{ A dm}^{-2}$  e  $80\text{ A dm}^{-2}$ , e liso com trincas para  $5\text{ A/dm}^{-2}$ . Já em relação a depósitos produzidos a partir de banhos de citrato ácidos na presença de rotação, Murase *et al.* [18] obtiveram revestimentos com morfologia lisa quando a concentração de citrato foi  $0,3\text{ M}$  e  $0,2\text{ M}$ , e trincas para  $0,1\text{ M}$  de citrato no banho de deposição.

Como conclusão, dentre os depósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos diferentes banhos e  $j_{\text{dep}}$  na presença de  $w = 500\text{rpm}$ , aquele produzido com o banho  $0,24\text{ M Ni}^{2+} / 0,14\text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $j_{\text{dep}} = -3\text{ mA cm}^{-2}$  apresentou a melhor morfologia, em que cristalitos globulares estão totalmente coalescidos e sem trincas.

## 5.10. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva EDX

### 5.10.1. EDX dos revestimentos produzidos na ausência de agitação

Para análise da composição química dos depósitos, análise por EDX foi realizado nas amostras produzidas com  $Q = 40\text{ C cm}^{-2}$  e na ausência de agitação, a partir dos banhos ácidos de deposição de Ni e de Ni-Mo, isto é,  $0,24\text{ M Ni}^{2+} / \text{CBS}$ ,  $0,24\text{ M Ni}^{2+} / 0,020\text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24\text{ M Ni}^{2+} / 0,035\text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24\text{ M Ni}^{2+} / 0,070\text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24\text{ M Ni}^{2+} / 0,14\text{ M MoO}_4^{2-}$ .

Para análise e comparação dos resultados, os espectrogramas de EDX provenientes das amostras com  $j_{\text{dep}} = -3\text{ mA cm}^{-2}$  foram selecionados e são representados na Figura 5.23. Os demais espectrogramas estarão disponíveis no Apêndice 4, permitindo uma análise mais abrangente dos resultados.

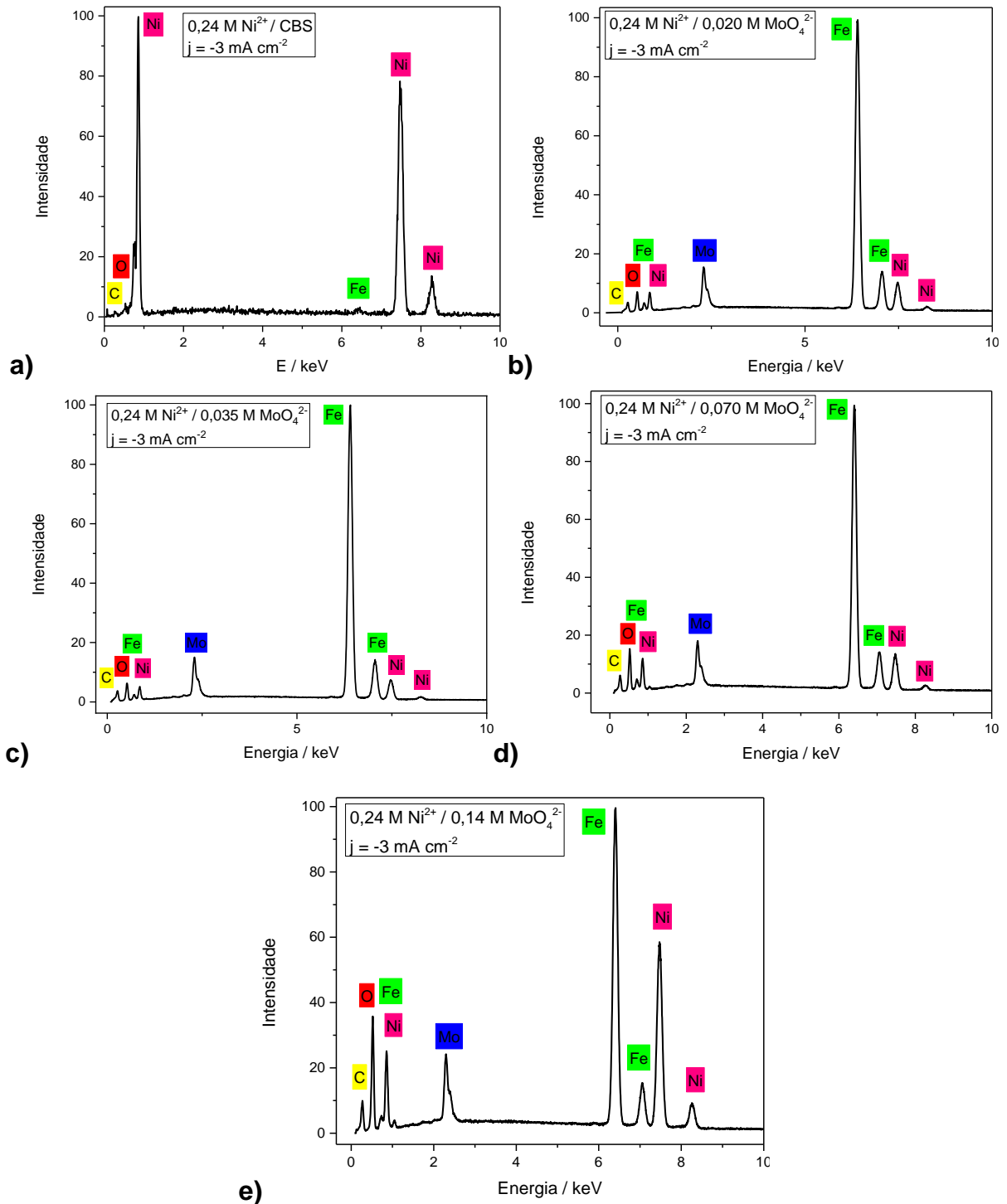


FIGURA 5.23 - Espectrogramas dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição (a) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / CBS, (b) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,02 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; (c) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; (d) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,07 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e (e) 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , pH = 4,35, com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Conforme pode ser observado nas Fig. 5.23 (b)-(d), todos os depósitos produzidos a partir dos banhos de Ni-Mo apresentaram picos de Ni e Mo nos espectrogramas, indicando a presença de ambos os metais no revestimento eletrodepositado. O depósito produzido a partir do banho de níquel (Fig. 5.23 (a)), por sua vez, apresentou picos de Ni indicando a eletrodeposição deste. Esses resultados

de presença de picos de Ni e Mo também são válidos para as outras j, presentes no apêndice. Vale ressaltar que a análise EDX foi realizada na maior área possível dos eletrodepósitos, referente a um aumento de 35x.

A Tabela 5.8 representa os valores de porcentagem em massa e atômica de Ni e Mo obtidos pelas análises de EDX, para cada banho de Ni-Mo e  $j_{dep}$ . Conforme pode ser observado, o conteúdo de Mo variou em uma faixa de 34,38 %m Mo (32,59 %at Mo) a 65,38 %m Mo (53,6 %at Mo) para os depósitos obtidos com  $j_{dep} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , e 16,72 %m Mo (10,94 %at Mo) a 37,94 %m Mo (27,22 %at Mo) para os depósitos obtidos com as maiores correntes, ou seja,  $j_{dep} = -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Desses resultados pode-se dizer que as menores correntes foram mais efetivas para depósitos com maior quantidade de Mo na composição química.

TABELA 5.8 – Teores atômicos e em massa de Ni e Mo nos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição na presença de CBS.

Banho	$j_{dep}$	%m Ni	%m Mo	%atNi	%atMo
0,24 M Ni <sup>2+</sup> /	-3	48,71	51,29	60,82	39,18
	-5	65,62	34,38	75,72	24,28
0,020 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-10	83,28	16,72	89,06	10,94
	-20	82,84	17,16	88,75	11,25
0,24 M Ni <sup>2+</sup> /	-3	41,56	58,44	53,75	46,28
	-5	43	57,00	55,22	44,78
0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-10	81,19	18,81	87,58	12,42
	-20	78,04	21,96	85,31	14,69
0,24 M Ni <sup>2+</sup> /	-3	55,85	44,15	67,41	32,59
	-5	37,64	62,36	49,66	50,34
0,070 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-10	62,06	37,94	72,78	27,22
	-20	75,13	24,87	83,16	16,84
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-3	38,27	61,23	50,86	49,14
	-5	34,62	65,38	46,4	53,60
	-10	71,35	28,65	80,28	19,72
	-20	76,42	23,58	84,12	15,88

Para uma melhor visualização dos resultados de EDX e consequente comparação, gráfico de %m Mo em função do banho de deposição e  $j_{dep}$  é representado na Fig. 5.24. Na Fig. 5.24, observa-se que as soluções com maior conteúdo de molibdato apresentaram um aumento na %m Mo com o aumento da  $j_{dep}$  de  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo de 44,15 %m Mo ( $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a 62,36 %m Mo ( $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; e 61,23 %mMo ( $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para 65,38 %m Mo ( $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. O posterior aumento da  $j_{dep}$  de  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  causou uma diminuição no teor de Mo para esses banhos, de 37,94 %mMo ( $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a  $-24,87$  ( $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para 0,24 Ni<sup>2+</sup>/0,07MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e para o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> esse caiu de 28,65 %m Mo ( $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para 23,58 %mMo ( $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Por outro lado, os depósitos

produzidos a partir das soluções  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$  apresentaram um decréscimo progressivo na quantidade de Mo com o aumento da  $j_{\text{dep}}$  entre os valores de  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

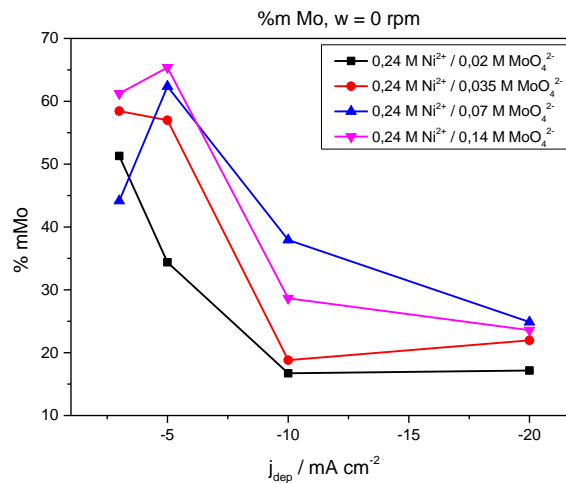


FIGURA 5.24 – Relação entre a %mMo e a  $j_{\text{dep}}$  de deposição para cada banho de deposição de Ni-Mo na presença de CBS.

Por meio desses resultados, pode-se dizer que para baixas  $j_{\text{dep}}$  ( $-3$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) o conteúdo de Mo dependeu da composição do banho, isto é, para baixo conteúdo de  $\text{MoO}_4^{2-}$  no banho o aumento de  $j_{\text{dep}}$  levou a diminuição da porcentagem de molibdênio no filme; Diferentemente do observado para os banhos com mais alto conteúdo de molibdato. Deve-se enfatizar que para altas  $j_{\text{dep}}$  ( $-10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ ), independentemente da composição do banho, o aumento na  $j_{\text{dep}}$  levou a um decréscimo de Mo no filme. Isso pode ser atribuído à precipitação de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  na superfície, causada pela alcalinização da interface metal/solução por conta da significativa REH, o que dificultou a redução de Ni e portanto a redução do  $\text{MoO}_2$  a Mo. Esse último comportamento é também encontrado na literatura, como no reportado por Chassaing *et al.* e Shetty *et al.* por exemplo [12, 13], a partir de banhos de citrato alcalinos.

De modo geral, tem-se que o depósito produzido a partir do banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$  com  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  foi responsável pelo maior conteúdo de Mo, sendo  $65,38 \text{ \%m Mo}$  e  $34,62 \text{ \%m Ni}$ .

Na literatura, autores como Mosayeb *et al.* [3], Han *et al.* [81] e Liu *et al.* [4] também investigaram a influência da concentração de molibdato no banho na composição química dos eletrodépósitos de Ni-Mo, a partir de banhos alcalinos de citrato. Para Mosayeb *et al.*, foi observado que o conteúdo de Mo nos filmes, obtidos a  $j_{\text{dep}}$  de  $150 \text{ mA/cm}^2$ , aumentou com o aumento da concentração deste nas soluções (pH 10,5). Isto é, para  $0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , obteve-se  $7 \text{ \%m Mo}$ ,  $0,03 \text{ M MoO}_4^{2-}$  obteve-se  $15 \text{ \%m Mo}$ ,  $0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$  resultou em  $27\% \text{m Mo}$  e  $0,1 \text{ M MoO}_4^{2-}$  em  $40\% \text{m Mo}$ . [3] Esse comportamento também foi observado por Liu *et al.* [4] (banho com pH 9) para filmes produzidos com  $j_{\text{dep}} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ , ou seja, um aumento de  $\sim 10\% \text{m Mo}$  ( $0,0055 \text{ M Mo}$ ) para  $\sim 39\% \text{m Mo}$  ( $0,0033 \text{ M Mo}$ ). Por outro lado, comportamento antagônico foi obtido no estudo de Han *et al.* [81], a partir de banhos com pH 8 e  $j_{\text{dep}} = 20\sim 40 \text{ mA/cm}^2$ .

Ao invés de um aumento no teor de Mo, os autores obtiveram um decréscimo nesse de ~37,5 %m Mo para 32 %m Mo com o aumento da concentração de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  de 0,14 M para 0,25 M. Para 0,30 M, esse conteúdo aumentou para ~37 %m Mo. Banhos de citrato ácido também foram utilizados por autores na literatura. Para Sanches *et al.* [7], a composição química dos revestimentos de Ni-Mo obtidos com  $j_{\text{dep}} = 30 \text{ mAcm}^{-2}$  a partir de um banho 0,1 M  $\text{Ni}^{2+}$  e 0,01 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  na presença de citrato (pH = 4), foi de ~41,7 %m Ni e 58,3 %m de Mo (~42% m Mo).

Comparando os resultados obtidos com o resultado de Sanches *et al.*, ambos em banhos ácidos, tem-se que aqui foi possível obter maiores %mMo utilizando banhos com maiores concentrações de  $\text{NiSO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , menores  $j_{\text{dep}}$  e na ausência de citrato. Em relação aos banhos de citrato alcalinos, foi observado que tanto para concentrações de  $\text{MoO}_4^{2-}$  menores [4], maiores [81] quanto iguais [3], obteve-se na literatura menores %mMo que o presente trabalho. Além disso, deve-se ressaltar que todas as  $j_{\text{dep}}$  reportadas são maiores que as aqui utilizadas.

Isso indica que o banho aqui desenvolvido na ausência de citrato e na presença de CBS foi eficiente para a produção de revestimento de Ni-Mo com altas %mMo.

### 5.10.2. EDX dos revestimentos produzidos com $w=500 \text{ rpm}$

Medidas de EDX também foram realizadas nos depósitos produzidos a partir dos banhos de deposição de Ni-Mo, 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / CBS, 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  e utilizando rotação com  $w = 500 \text{ rpm}$ . A Fig. 5.25 representa espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos com  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

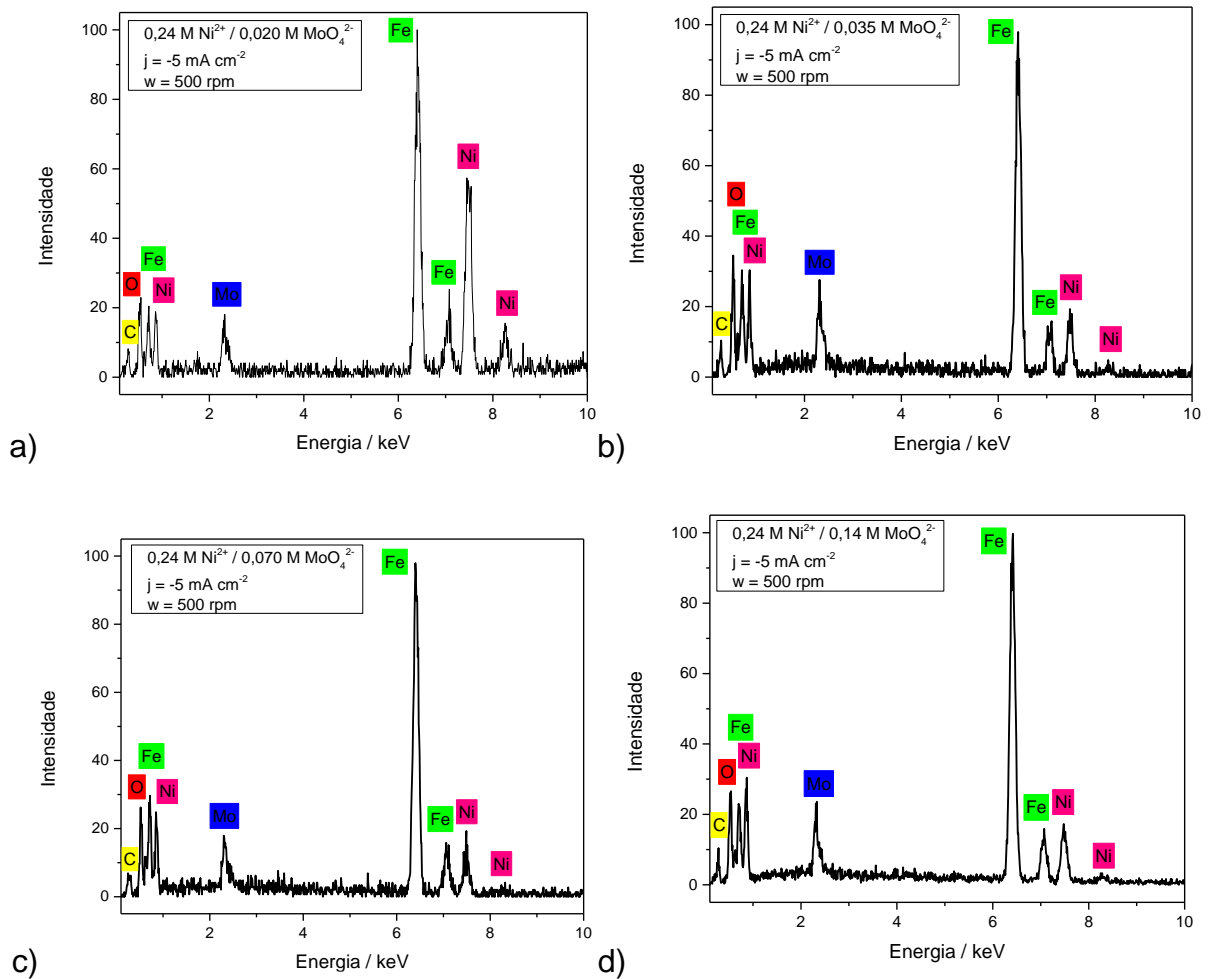


FIGURA 5.25 - Espectrogramas dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (e) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ .

Conforme pode ser visto na Fig 5.25, todos os depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  e na presença de rotação apresentaram picos de Ni e Mo nos respectivos espectrogramas. A presença desse pico é também observada para todos os depósitos produzidos com  $w = 500 \text{ rpm}$ , independente do banho e da  $j$ , como pode ser observado no Apêndice 4. A Tabela 5.9 representa a composição química desses depósitos em relação à %m de Mo e Ni.

TABELA 5.9 – Teores atômicos e em massa de Ni e Mo nos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir dos banhos de deposição na presença de CBS, com  $w = 500$  rpm.

Banho	$j_{\text{dep}}/ \text{mA cm}^{-2}$	%m Ni	%m Mo	%at Ni	%at Mo
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,020 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-3	32,2	67,8	43,7	56,3
	-5	39,16	60,84	51,26	48,74
	-10	62,54	37,46	73,19	26,81
	-20	58,34	41,66	69,60	30,40
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-3	48,3	51,7	60,4	39,6
	-5	63,94	36,06	74,34	25,66
	-10	39,12	60,88	51,23	48,57
	-20	54,25	45,75	65,97	34,03
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,070 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-3	51,6	48,4	63,5	36,5
	-5	66,26	33,74	76,24	23,76
	-10	47,20	52,80	59,37	40,63
	-20	57,42	42,58	68,79	31,21
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-3	65,46	34,54	75,6	24,4
	-5	69,10	30,90	78,51	21,49
	-10	45,22	54,78	57,44	42,56
	-20	51,09	48,91	63,06	36,94

Pela Tabela 5.9, observa-se que conteúdo de Mo para os depósitos produzidos com rotação de 500 rpm variou em uma faixa de 37,46 %m Mo (26,81 % at Mo) a 60,88 %m Mo (48,57 % at Mo) para os depósitos obtidos com  $j_{\text{dep}} = -10$  e  $-20$  mA cm<sup>-2</sup>, sendo esta uma faixa maior que a obtida na ausência de rotação (16,72 %mMo a 37,94 %mMo). Para as  $j_{\text{dep}} = -3$  e  $-5$  mA cm<sup>-2</sup>, essa faixa ficou em torno de 30,90 %mMo (21,49 %at Mo) a 67,8 %m Mo (56,3 %at Mo). Uma melhor comparação dos resultados pode ser realizada a partir dos gráficos da Fig. 5.26, que representa as %m Mo em função do banho de deposição e corrente de deposição.



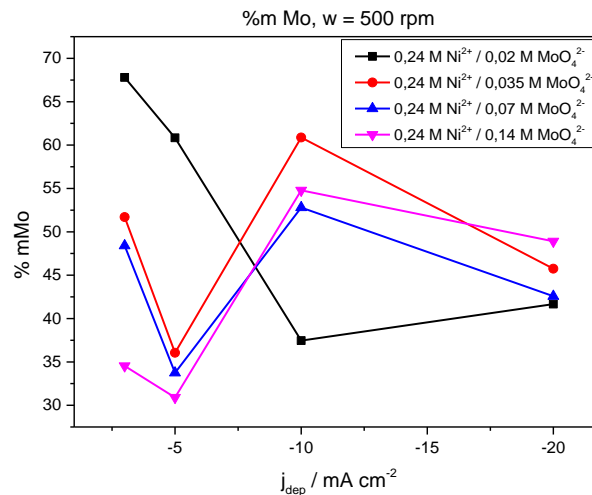


FIGURA 5.26 – Relação entre a %mMo e a  $j$  de deposição para cada banho de deposição de Ni-Mo na presença de CBS e com  $w=500$  rpm.

Por meio da Fig. 5.26, observa-se que, com exceção do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, os banhos apresentaram um decréscimo na %mMo com o aumento da  $j_{dep}$  de -3 a -5 mA cm<sup>-2</sup>, posterior aumento para  $j_{dep} = -10$  mA cm<sup>-2</sup> e leve diminuição para  $j = -20$  mA cm<sup>-2</sup>.

Assim como observado para os resultados obtidos na ausência de rotação, não é possível estabelecer uma relação única entre o conteúdo de molibdênio no banho e conteúdo de Mo na composição química dos depósitos. Esse comportamento não linear da influência do aumento da  $j_{dep}$  no conteúdo de Mo também é encontrado na literatura, como nos trabalhos de Losiewick *et al.* [11] e Halim *et al.* [8], por exemplo, em que os autores observaram influência não linear da  $j_{dep}$  no conteúdo de Mo.

Entretanto, vale a pena destacar que para  $j_{dep} = -3$  mA cm<sup>-2</sup>, os depósitos produzidos a partir dos banhos com maior concentração de molibdato resultou em um menor conteúdo de Mo na composição química.

Na literatura, os autores Halim *et al.* [8] realizaram a eletrodeposição da liga Ni-Mo na presença de rotação de  $w = 350$ rpm a partir de um banho de citrato alcalino e utilizando diferentes  $j$ . Como resultado da quantificação por EDX, obteve-se teores de Mo que variaram entre 31% m Mo ( $j_{dep} = 5$  mA cm<sup>-2</sup>) e 11% m Mo ( $j_{dep} = 80$  mA cm<sup>-2</sup>). Outro trabalho que também utilizou agitação do banho de  $w = 500$ rpm foi o produzido por Murase *et al.* [18], os quais desenvolveram banhos ácidos de citrato (Ph = 5) para deposição da liga de Ni-Mo com diferentes concentrações de NiSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> e citrato. Como resultado, depósitos de Ni-Mo com diferentes composições química foram obtidos dependendo da concentração das espécies em solução. Como exemplo, mantendo-se 0,10 M Ni<sup>2+</sup> + 0,10 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na solução, a variação da concentração de citrato levou a quantidades de 62%at Ni e 38%at Mo (0,2 M citrato), 74%at Ni e 26%at Mo (0,10 M citrato), e com uma quantidade menor de citrato (0,05 M) não ocorreu deposição dos metais. [18]

Comparando com os resultados aqui obtidos na presença de rotação  $w = 500$  rpm, pode-se dizer que os banhos ácidos desenvolvidos na presença do CBS foram eficientes para a produção de depósitos da liga Ni-Mo com %at Mo e %m Mo altos e semelhantes à literatura. Além disso, o maior teor de Mo na presença de rotação foi 67,8 %m Mo, obtido com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , a partir do banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ .

### 5.10.3. Comparação dos teores de Mo obtidos com $w = 0$ e 500 rpm

A fim de analisar a influência da rotação no conteúdo de Mo dos revestimentos produzidos, as Fig. 5.27 (a)-(d) mostram para cada banho a %m Mo para cada  $j_{\text{dep}}$  produzidos com  $w = 0$  e  $w = 500$  rpm.

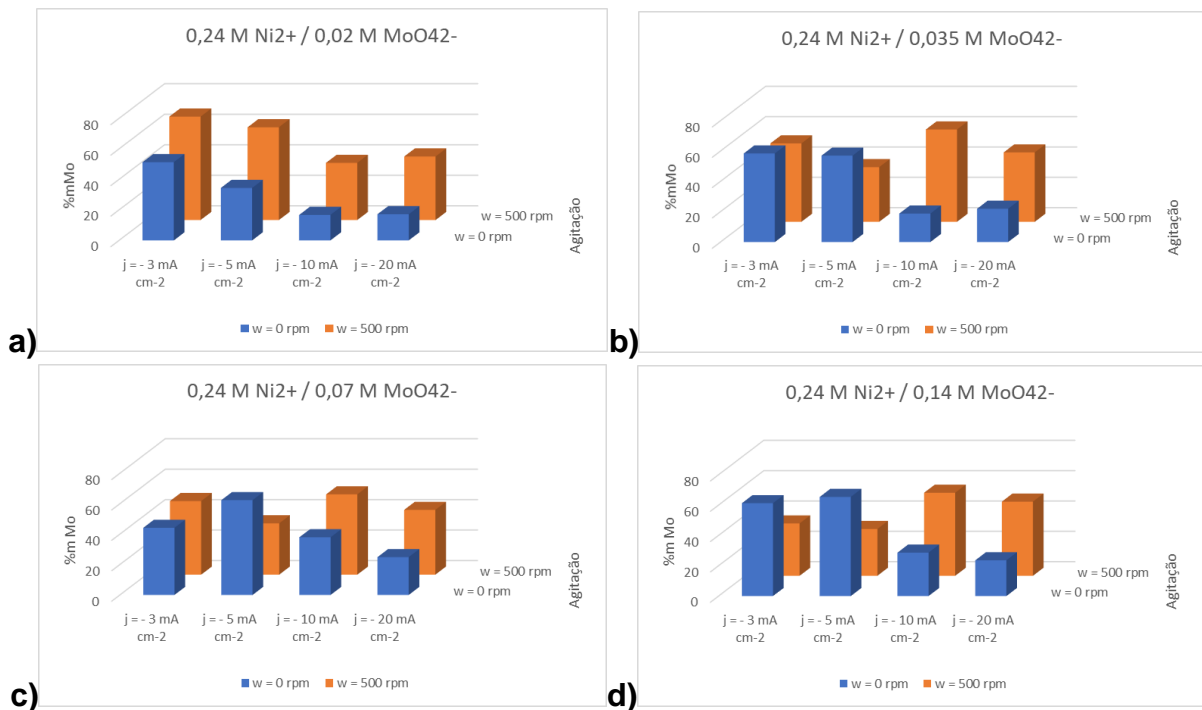


FIGURA 5.27 - Comparação dos %mMo obtidos nos depósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ; (b)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ; (c)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e (d)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ ,  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , na ausência e presença de rotação a  $w = 500$  rpm.

Pela Fig 5.27, pode-se notar que a agitação aumentou o conteúdo de Mo nos depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  independente do banho de deposição. O aumento do conteúdo de Mo na liga pode ter sido motivado pela eliminação do  $\text{Ni(OH)}_2$  precipitado na superfície do revestimento com a agitação do banho, conforme previamente reportado (Fig. 5.19 e 5.18), permitindo um maior acesso dos íons  $\text{MoO}_4^{2-}$  até a superfície do eletrodo para serem reduzidos.

Em relação aos revestimentos produzidos com  $j = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , observa-se que, com exceção do banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , a rotação diminuiu o

conteúdo de Mo na composição química dos filmes. Por fim, para  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  não houve uma influência linear da agitação para todos os banhos, tendo esta aumentado a %m Mo para os depósitos obtidos a partir das soluções  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , e diminuído para as soluções  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ .

## 5.11. Análise da eficiência de corrente catódica

### 5.11.1. Eficiência de corrente catódica ( $w = 0 \text{ rpm}$ )

Para cálculo da eficiência da corrente catódica dos processos de eletrodeposição, as amostras foram pesadas e as médias dos valores de massa dos depósitos produzidos, assim como os respectivos desvios padrão, são representados na Tabela 5.10.

TABELA 5.10 - Massa dos depósitos de Ni e Ni-Mo obtidos a partir dos banhos na presença de CBS.

Banho de deposição	Massa dos depósitos (mg)			
	-3 mA cm <sup>-2</sup>	-5 mA cm <sup>-2</sup>	-10 mA cm <sup>-2</sup>	-20 mA cm <sup>-2</sup>
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS</b>	7,49 ± 0,58	7,16 ± 0,15	6,36 ± 0,46	5,48 ± 0,16
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,35 ± 0,07	0,47 ± 0,08	0,49 ± 0,04	1,32 ± 0,21
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,45 ± 0,03	0,53 ± 0,05	1,18 ± 0,28	1,14 ± 0,14
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,62 ± 0,20	0,31 ± 0,16	0,16 ± 0,12	1,22 ± 0,30
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,48 ± 0,07	0,24 ± 0,06	0,78 ± 0,05	1,23 ± 0,07

Conforme pode ser observado na Tabela 5.10, as massas dos depósitos de níquel produzidos estão entre 5,48 mg e 7,49 mg, sendo esse intervalo significativamente maior que o obtido na deposição de Ni-Mo, ou seja, 0,36 a 1,22mg. Isso pode ser devido ao fato de o molibdênio ser um catalisador para a reação de evolução de hidrogênio que, ocorrendo paralela às reações de redução dos metais, diminui a taxa de redução do níquel e conseqüentemente do molibdênio, resultando em massa de deposição significativamente menor.

As eficiências das correntes de deposição nos depósitos produzidos são representadas na Tabela 5.11:

TABELA 5.11 - Eficiências de corrente catódica dos processos de eletrodeposição de Ni e Ni-Mo a partir dos banhos na presença de CBS.

$j_{\text{dep}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	%EC				
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / CBS	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,020 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,070 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
-3	78,4 ± 6,1	5,2 ± 1,1	7,2 ± 1,6	9,3 ± 2,1	7,6 ± 1,1
-5	74,9 ± 1,6	6,3 ± 1,1	8,2 ± 0,8	6,8 ± 1,0	3,9 ± 0,9
-10	66,6 ± 4,8	5,8 ± 0,5	7,3 ± 1,5	2,2 ± 0,3	10,1 ± 0,7
-20	57,4 ± 3,7	15,8 ± 2,6	14,1 ± 1,8	15,7 ± 3,8	15,4 ± 0,9

Como pode ser observado na Tabela 5.11, a %EC dos eletrodepósitos de Ni decresceu com o aumento da  $j$ , indo de 78,4% com  $j_{\text{dep}} = -3$  mA cm<sup>-2</sup> para 57,4% com  $j_{\text{dep}} = -20$  mA cm<sup>-2</sup>. Essa diminuição pode ser justificada pela maior presença da reação de evolução de hidrogênio paralela ao processo de redução do níquel, que é mais significativa para maiores correntes de deposição. Por conta disso, há uma diminuição da %EC para a redução do Ni.

Em relação à %EC dos processos de eletrodeposição da liga Ni-Mo, nota-se que para as  $j_{\text{dep}} = -3$  e  $-5$  mA cm<sup>-2</sup> variaram entre 3,9 e 9,3, e para  $j_{\text{dep}} = -10$  e  $-20$  mA cm<sup>-2</sup> essa variou de 2,2 a 15,8. Apesar das maiores  $j_{\text{dep}}$  resultarem em eficiência de corrente maiores, esse resultado não é verdadeiro visto que o cálculo da %EC foi realizado a partir das pesagens dos eletrodepósitos, e os depósitos obtidos a partir das maiores  $j_{\text{dep}}$  apresentaram precipitado de Ni(OH)<sub>2</sub> na superfície do revestimento. Por conta disso, somente as %EC obtidas a partir das  $j_{\text{dep}} = -3$  e  $-5$  mA cm<sup>-2</sup> serão levadas em consideração para discussão. Para uma melhor visualização dos resultados, tem-se na Fig. 5.28 uma comparação entre as magnitudes da %EC para os depósitos produzidos pelos menores valores de  $j_{\text{dep}}$  com os banhos de Ni-Mo.

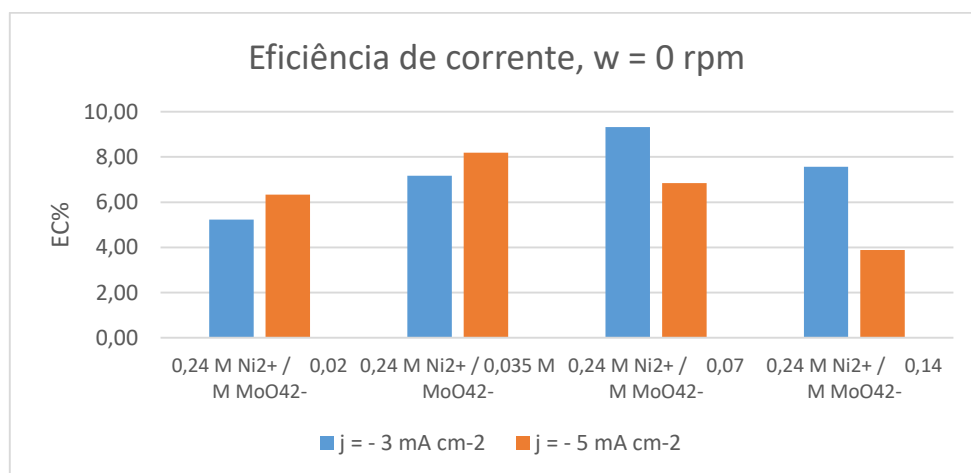


FIGURA 5.28 - Comparação dos valores de %EC dos processos de deposição de Ni-Mo obtido a partir dos banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, e com  $j_{\text{dep}} = -3$  e  $-5$  mA cm<sup>-2</sup>.

Como pode ser observado na Fig. 5.28, a %EC aumentou com o aumento da  $j_{\text{dep}}$  para os banhos 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , e diminuiu com o aumento da  $j_{\text{dep}}$  para 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Estes resultados levam a propor que a  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , representa uma energia mais favorável para eletrodepositar a liga Ni-Mo no caso dos filmes produzidos a partir dos banhos 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  do que a  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ . Portanto, uma maior eficiência foi obtida para  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  nestes casos. No entanto, este não foi o caso para os filmes obtidos em  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  com os banhos 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  onde as eficiências decaíram e foram menores que para os filmes obtidos destes banhos, nas  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Deve-se mencionar que os resultados mostraram que a maior %EC foi obtida para o depósito produzido a partir do banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , utilizando  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo essa 9,3%.

Estudos anteriores na literatura mostraram eficiências de corrente para a eletrodeposição de Ni-Mo, a partir de banhos alcalinos de citrato, na faixa de aproximadamente 70% a 30% [4, 13]. Esses autores destacaram que as eficiências variam de acordo com parâmetros de deposição e composição do revestimento. Como exemplo tem-se o trabalho de Chassaing *et al.* [13], em que a %EC caiu de 70% a 30% com o aumento da  $j_{\text{dep}}$  para valores maiores que 20  $\text{mA cm}^{-2}$  ou para maiores concentrações de molibdato no banho. Para Liu *et al.* [4], a %EC caiu com o aumento de Mo no eletrodepósito produzido, indo de ~70 %EC (~10 m% Mo) para ~60% (~39 at% Mo).

Liu *et al.* afirma que utilizar solução de alta concentração de molibdato permite que mais íons molibdato alcance a superfície do eletrodo e assim a reação do molibdênio é promovida, bem como a reação colateral de evolução de hidrogênio, o que faz com que a eficiência caia. [4] Isso pode ser uma possível justificativa para os baixos valores de EC% aqui obtidos, visto que, conforme discutido na seção 5.10 foram obtidos altos teores de Mo no banho.

Além dessa diferença entre os teores de Mo aqui obtidos e os da literatura, pode-se também dizer que a alcalinidade da solução leva a composição do filme diferente, e assim a diferentes eficiências e REH, visto que os autores da literatura utilizaram banhos alcalinos e os aqui utilizados são ácidos.

### 5.11.2. Eficiência de corrente catódica ( $w = 500 \text{ rpm}$ )

As pesagens dos eletrodos e cálculos da eficiência também foram realizados para os depósitos produzidos pelos banhos de Ni-Mo na presença de rotação  $w = 500 \text{ rpm}$ . As médias da triplicata das massas dos depósitos assim como os desvios padrão são representados na Tabela 5.12.

TABELA 5.12 - Massa dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir dos banhos na presença de CBS.

w = 500 rpm	Massa dos depósitos (mg)			
	Banho de deposição	-3 mA cm <sup>-2</sup>	-5 mA cm <sup>-2</sup>	-10 mA cm <sup>-2</sup>
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,020 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,34 ± 0,0	0,21 ± 0,01	0,16 ± 0,03	0,38 ± 0,01
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,49 ± 0,01	0,19 ± 0,03	0,41 ± 0,02	0,48 ± 0,03
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,070 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,31 ± 0,03	0,57 ± 0,01	0,47 ± 0,01	0,36 ± 0,01
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,48 ± 0,07	0,24 ± 0,06	0,78 ± 0,05	1,23 ± 0,01

Conforme pode ser observado na Tabela 5.12, o intervalo de massa dos depósitos de Ni-Mo produzidos na presença de rotação é de 0,16 a 1,23 mg, sendo levemente menor que o obtido na ausência de rotação. Além disso, observa-se que não é possível identificar uma relação proporcional entre a massa dos depósitos e a quantidade de molibdato no banho, ou com a  $j_{dep}$  utilizada.

Os valores de eficiência de corrente catódica calculados a partir da média das massas dos depósitos e composição química dos resultados de EDX são representados na Tabela 5.13:

TABELA 5.13 - Eficiências de corrente catódica dos processos de eletrodeposição de Ni-Mo a partir dos banhos na presença de CBS.

$j_{dep}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	%EC (w = 500 rpm)			
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,020 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,070 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
-3	5,6 ± 0	7,4 ± 0,1	4,6 ± 0,4	4,7 ± 0,9
-5	3,3 ± 0,2	2,7 ± 0,4	7,6 ± 0,1	5,1 ± 0,8
-10	2,2 ± 0,4	6,6 ± 0,3	7,2 ± 0,1	4,3 ± 0,8
-20	5,4 ± 0,1	7,0 ± 0,4	5,1 ± 0,1	1,7 ± 0,1

Assim como nos processos de deposição na ausência de rotação, a %EC das deposições galvanostáticas com w = 500 rpm foram relativamente baixas por conta da REH paralela ao processo de redução de Ni-Mo. Para  $j_{dep} = -3$  e  $-5$  mA cm<sup>-2</sup>, as %EC estavam presentes em uma faixa entre 2,7% e 7,7%, enquanto para  $j_{dep} = -10$  mA cm<sup>-2</sup> e  $-20$  mA cm<sup>-2</sup> essa faixa foi levemente menor, de 1,7% a 7,2%. Entretanto, para uma melhor comparação das influências das  $j_{dep}$  e banho de deposição na %EC, os dados serão analisados a partir do gráfico da Fig. 5.29.

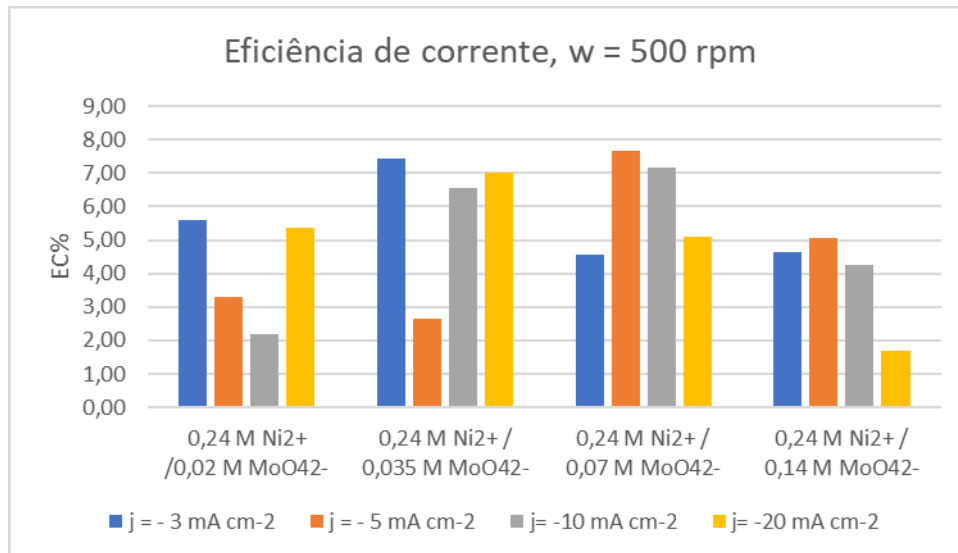


FIGURA 5.29 - Comparação dos valores de %EC dos processos de deposição de Ni-Mo obtido a partir dos banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, e com  $j_{dep} = -3, -5, -10$  e  $-20$  mA cm<sup>-2</sup>, com  $w = 500$  rpm.

Conforme pode ser observado na Fig. 5.29, uma comparação geral permite notar uma ausência de proporção linear entre  $j_{dep}$  e %EC, assim como concentração de MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no banho e %EC. Para os banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, nota-se que as maiores %EC foram obtidas com  $j_{dep} = -3$  mA cm<sup>-2</sup>, seguido pela  $j_{dep} = -20$  mA cm<sup>-2</sup>. Por outro lado, os banhos com maior concentração de molibdato apresentaram comportamento oposto, sendo as  $j_{dep} = -5$  mA cm<sup>-2</sup> e  $-10$  mA cm<sup>-2</sup> responsáveis pelas maiores %EC para esses banhos.

Destes resultados, a maior %EC obtida para os depósitos produzidos na presença de rotação foi o resultante do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, utilizando  $j_{dep} = -5$  mA cm<sup>-2</sup>, sendo este valor igual a 7,5.

### 5.11.3. Influência da rotação na %EC

A Fig. 5.30 permite realizar uma análise da influência da rotação nas %EC resultantes dos depósitos produzidos com  $j_{dep} = -3$  mA cm<sup>-2</sup> e  $-5$  mA cm<sup>-2</sup>

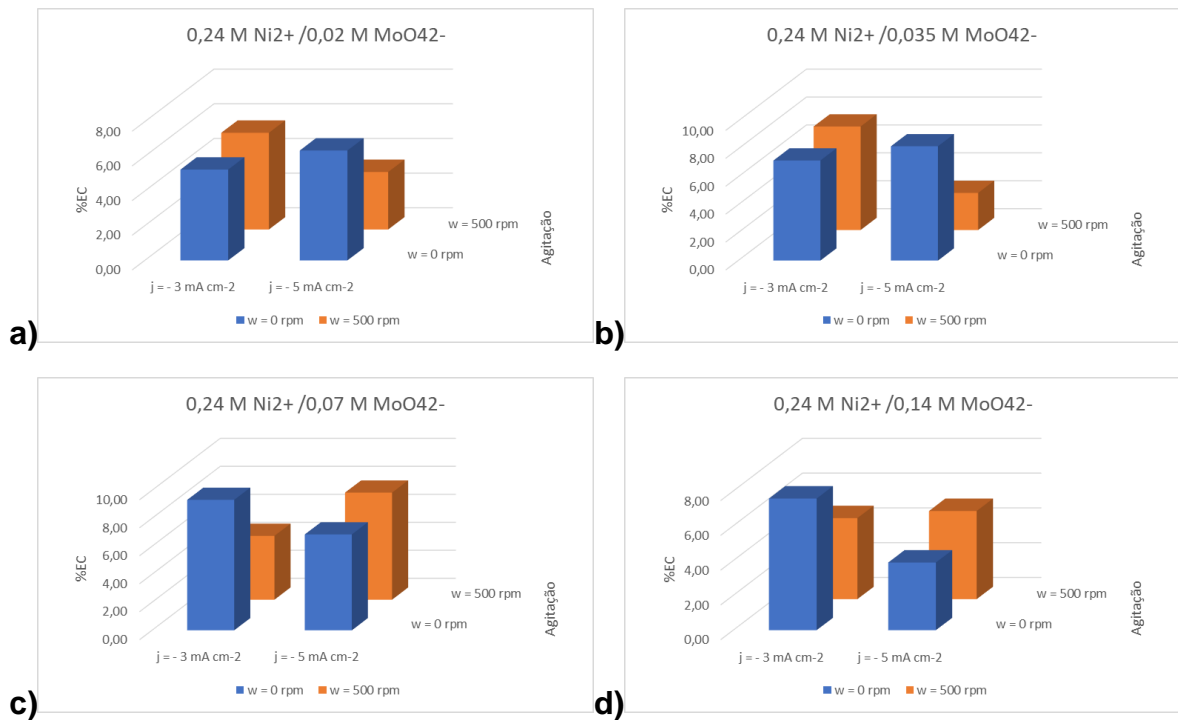


FIGURA 5.30 - Comparação das %EC obtidos nos depósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (b) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (c) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e (d) 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35,  $j_{\text{dep}} = -3$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , na ausência e presença de rotação a  $w = 500 \text{ rpm}$ .

Para os banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a rotação causou um pequeno aumento na %EC dos depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , porém diminuiu a %EC para aqueles produzidos com  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Em relação aos banhos 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a %EC dos depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  diminuiu com a presença de rotação, enquanto para  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  observou-se um aumento da %EC com a agitação.

Por esses resultados, pode-se dizer que a rotação não influenciou da mesma maneira as %EC de todos os depósitos produzidos, dependendo então da  $j_{\text{dep}}$  e do banho de deposição. Entretanto, pode-se dizer que a maior eficiência de corrente foi obtida na ausência de rotação, a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo esta 9,3%.

Na literatura, Murase *et al.* realizou deposições da liga de Ni-Mo a partir de banhos ácidos de citrato contendo diferentes concentrações de Ni<sup>2+</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e citrato, e na presença de rotação com  $w = 500 \text{ rpm}$ . Os autores analisaram a %EC resultantes e esta dependeu das condições de concentrações utilizadas. Utilizando como exemplo os banhos com 0,10 M NiSO<sub>4</sub> + 0,10 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a variação da concentração de citrato variou a %EC de 0,4% (0,40 M) para 16% (0,10 M) [18]. Esta faixa de %EC obtida pelos autores é similar à obtida neste trabalho, com a mesma velocidade de agitação.



## 5.12. Análises de Difração de Raio X

### 5.12.1. DRX dos eletrodepósitos de Ni

Análises de DRX foram feitas para investigar a estrutura de fase dos depósitos de Ni obtidos galvanostaticamente a partir do banho de deposição 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / CBS, ausência de rotação e com  $j = -3, -5, -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . A Fig. 5.31 representa os difratogramas resultantes desses eletrodepósitos

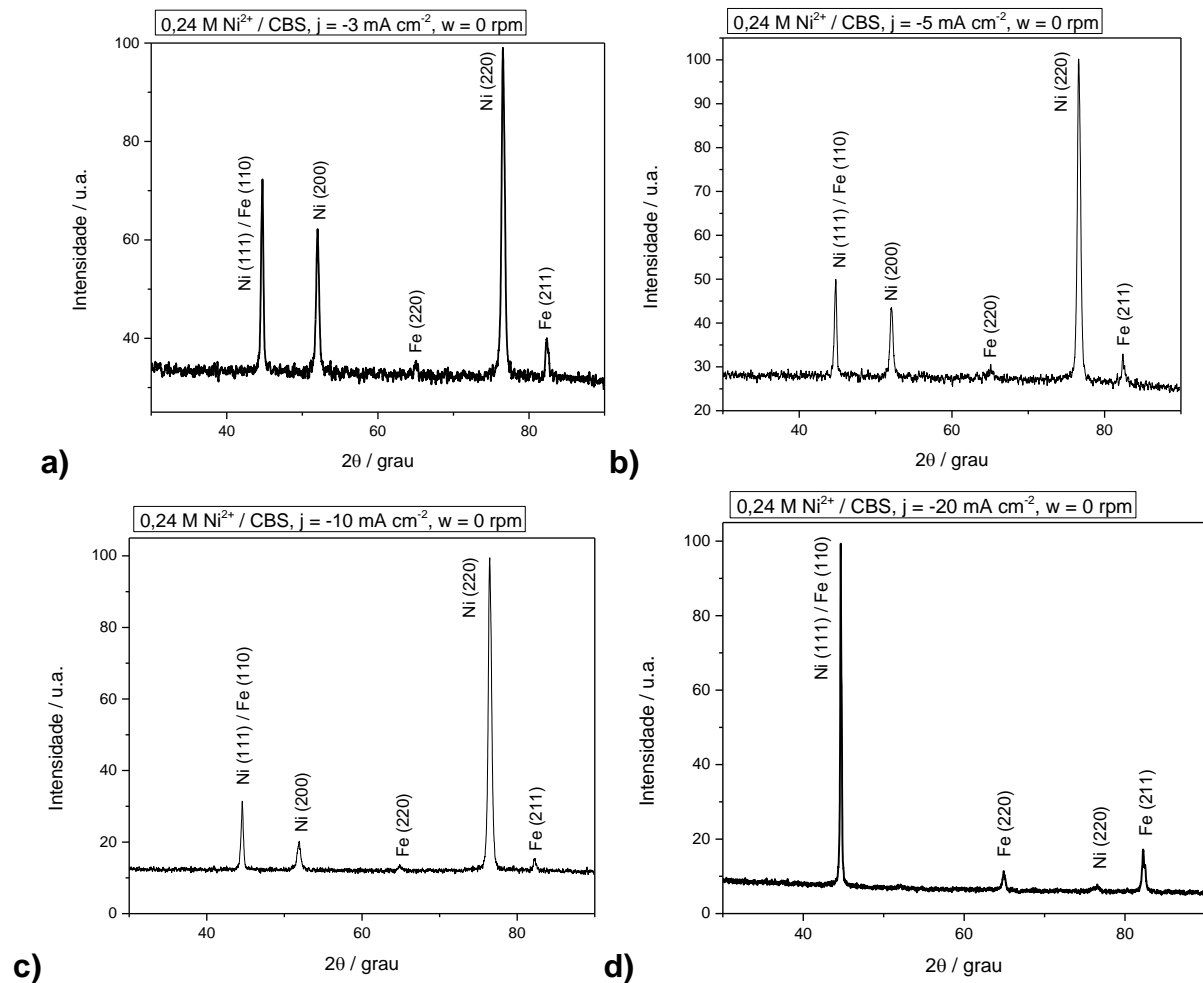


FIGURA 5.31 – Difratogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni obtidos a partir do banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / CBS e com  $j_{\text{dep}}$  de (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Os padrões de raios-X dos depósitos de níquel obtidos com  $j_{\text{dep}} = -3, -5$  e  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 5.31 (a)-(c)) e indicaram fases de Ni puro com as seguintes reflexões: Ni(200) e (220), e substrato de Fe com reflexões (220) e (211). Também, pode-se notar que foram obtidos picos em  $2\theta \sim 44$  que pode ser atribuído a Ni(111) / Fe(110). Já para o depósito produzido com  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 5.31 (d)), observa-se apenas os picos de Ni(220) e Ni(111)/Fe(110), e substrato Fe(220) e Fe(211).

Para uma melhor análise da influência da densidade de corrente nos resultados, a Fig. 5.32 apresenta os difratogramas dos quatro depósitos em conjunto.

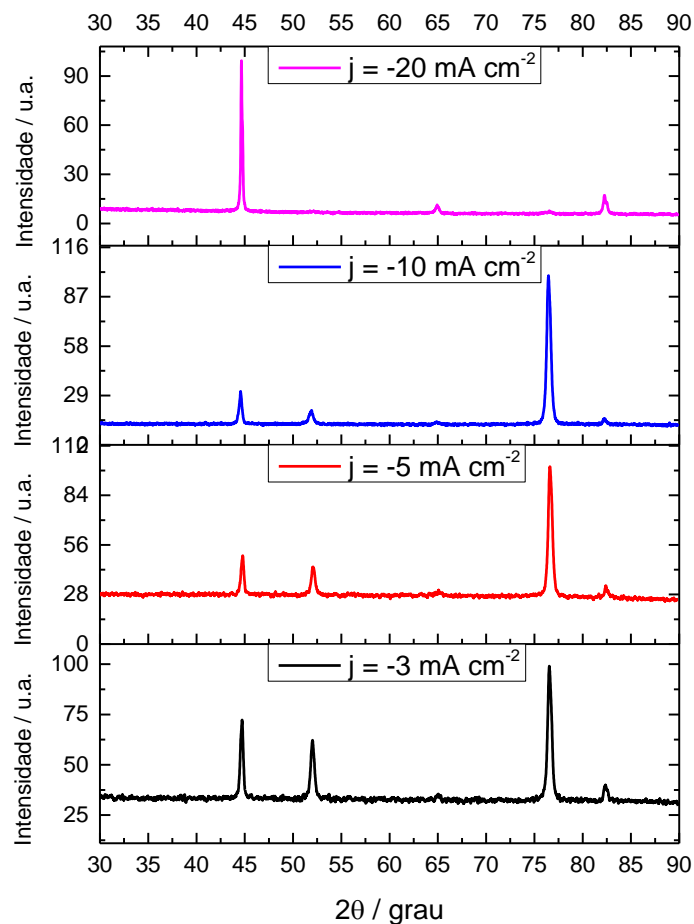


FIGURA 5.32 – Conjunto de difratogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni obtidos a partir do banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / CBS e com  $j_{dep}$  de  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Como pode ser observado na Fig 5.32, o aumento da  $j_{dep}$  levou a uma diminuição no pico de Ni(200) (em  $2\theta \sim 55$ ) até sua ausência em  $j_{dep} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Para o pico de reflexão de Ni(220), observa-se que a  $j_{dep}$  inicialmente não influenciou em sua intensidade, porém o aumento desta para  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  levou a uma diminuição significativa deste.

Sendo assim, estes resultados indicam que o filme de Ni obtido em  $j_{dep} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  e a partir do banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / CBS foi de cristalinidade mais baixa que o obtido a partir das outras  $j$ . Finalmente, deve-se mencionar que nenhum pico característico de óxido/hidróxido de níquel foi registrado nos difratogramas.

Na literatura, picos de Ni com orientações (111), (200) e (220) também foram obtidos por autores como Jinlong [82] e Feng [83], os quais investigaram a eletrodeposição de Ni a partir de banhos tipo Watts com o aditivo sacarina [82] e sem aditivo [83]. Em outro trabalho, os autores Bigos *et al.* [84] utilizaram um banho de citrato para a eletrodeposição de Ni e, como resultado de DRX, obtiveram picos de Ni

referentes às reflexões (111) (200), (220), (311) e (222). Estes últimos também reportaram picos de substrato de Fe no difratograma, semelhantemente aos resultados obtidos neste trabalho.

### 5.12.2. DRX dos eletrodépósitos de Ni-Mo

Análises de DRX também foram feitas para investigar a estrutura de fase dos depósitos de Ni-Mo obtidos galvanostaticamente a partir dos banhos de deposição na presença de CBS, ou seja, 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  com  $j = -3, -5, -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  e na ausência e presença de rotação com  $w = 500 \text{ rpm}$ .

Assim como na discussão dos depósitos de Ni, para análise das estruturas dos eletrodépósitos de Ni-Mo, foram considerados as comparações dos ângulos dos picos resultantes dos difratogramas com os valores de referência de fichas JCPDS (Ni: 04-0850, Fe: 06-0696,  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ : 65-2587, NiMo: 48-1745,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ : 14-0117), a composição química em porcentagem atômica de cada depósito obtida por EDX (Tabela 5.8), além do diagrama de equilíbrio do sistema de Ni-Mo (Fig 5.33). [85]

Segundo Hansen [86] o diagrama de equilíbrio da liga Ni-Mo, dependendo da % atômica de seus elementos, pode apresentar por ex., uma solução sólida de Mo(Ni) e ligas como  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , Ni-Mo e  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ .

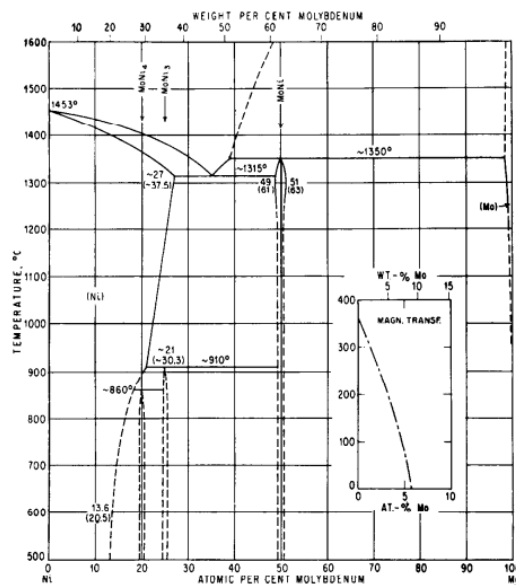


FIGURA 5.33 – Diagrama de equilíbrio do sistema de Ni-Mo.

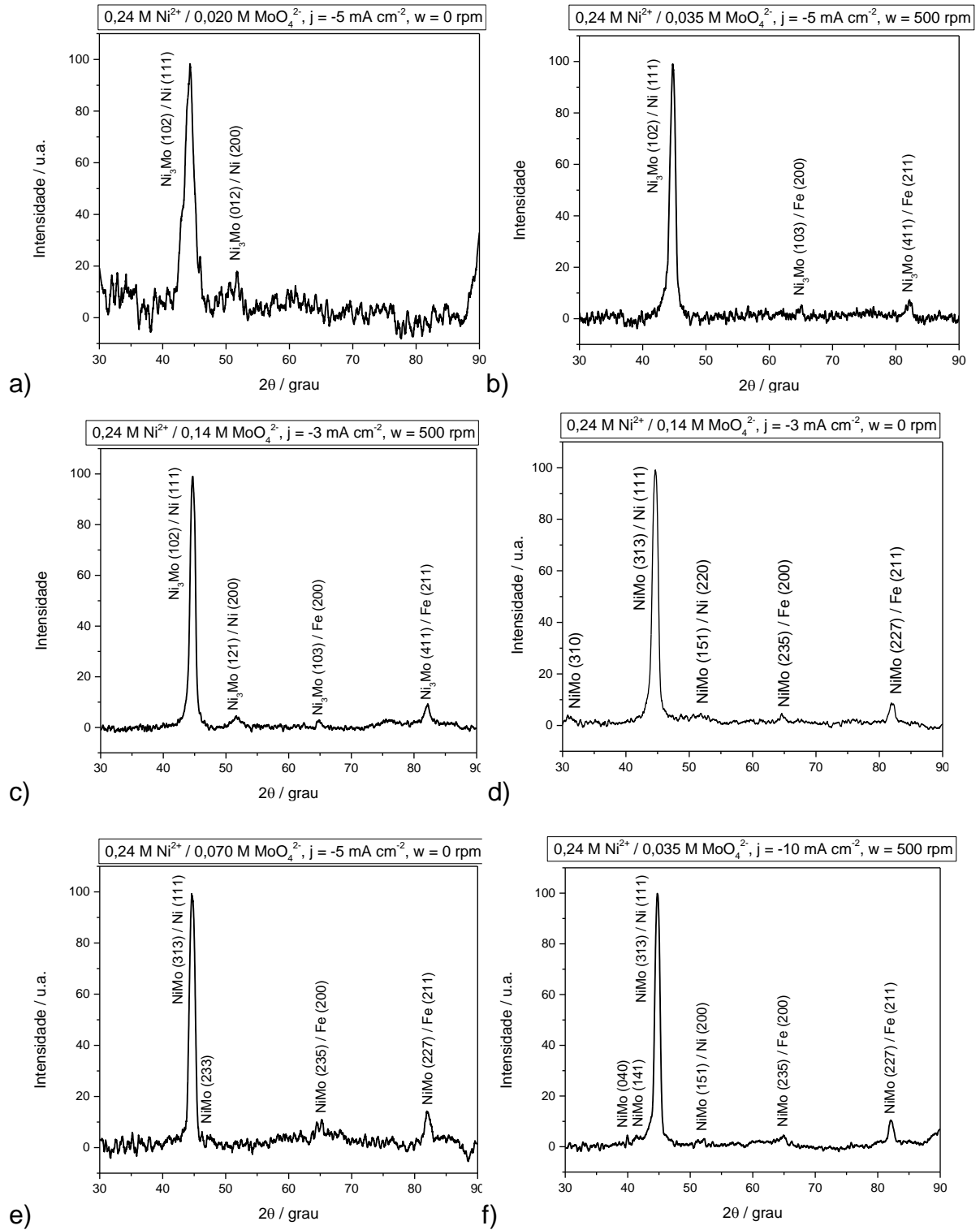
Fonte: Casselton [85].

A Tabela 5.14 representa os resultados da caracterização dos depósitos de Ni-Mo por DRX, em função do banho de deposição,  $j_{\text{dep}}$  e agitação.

TABELA 5.14 - Estruturas principais obtidas por DRX dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir dos banhos na presença de CBS.

Agitação	Banhos de deposição	Estruturas obtidas no DRX			
		$j_{dep} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$	$j_{dep} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$	$j_{dep} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$	$j_{dep} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$
<b>w = 0 rpm</b>	<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Mo(Ni)	Ni <sub>3</sub> Mo	Mo(Ni)	Mo(Ni)
	<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Mo(Ni)	Mo(Ni)	Mo(Ni)	Mo(Ni)
	<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Mo(Ni)	NiMo	Mo(Ni)	Mo(Ni)
	<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	NiMo	Mo(Ni)	Mo(Ni)	Mo(Ni)
<b>w = 500 rpm</b>	<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Mo(Ni)	Mo(Ni)	Mo(Ni)	Mo(Ni)
	<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Mo(Ni)	Ni <sub>3</sub> Mo	NiMo	Mo(Ni)
	<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Mo(Ni)	Mo(Ni)	Mo(Ni)	Mo(Ni)
	<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Ni <sub>3</sub> Mo	Mo(Ni)	Mo(Ni)	Mo(Ni)

Como pode ser observado na Tabela 5.14, as estruturas dos depósitos dependeram da composição do banho, densidade de corrente e agitação do banho utilizada. Para análise dos resultados, difratogramas de depósitos de Ni-Mo selecionados são representados na Fig. 5.34 (a)-(h), que serão utilizados para a discussão a seguir. Os difratogramas de todos os depósitos de Ni-Mo estão contidos no Apêndice 5.



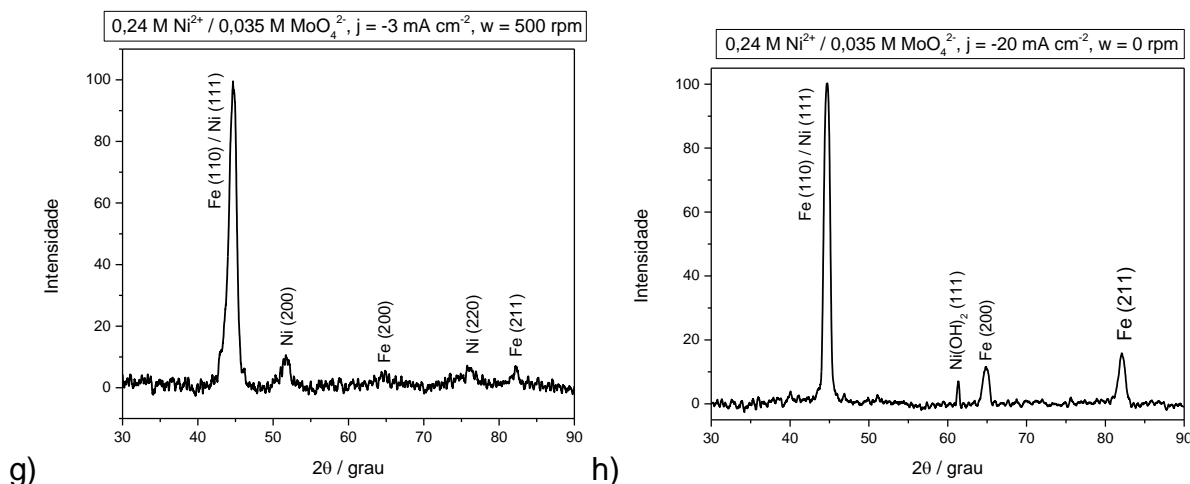


FIGURA 5.34 – Difratomogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho,  $j_{\text{dep}}$  e rotação (a)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , (a)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , (b)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ , (c)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ , (d)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , (e)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , (f)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ , (g)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$ , (h)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ .

Os resultados da análise dos difratogramas dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$  em acordo com os picos no DRX e composição química obtida por EDX, levaram a sugerir que estes eletrodepósitos são constituídos de modo geral de solução sólida de molibdênio em Ni, Mo(Ni), com exceção do produzido com  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0$ . Neste caso, segundo a Tabela 5.15, este depósito apresentou uma proporção atômica de 3 Ni : 1 Mo (75,72 %at Ni e 24,28 %at Mo). Os resultados da análise de seu difratograma (Fig. 5.34 (a)), segundo JCPDS, indicaram a presença de picos de difração referente às fases  $\text{Ni}_3\text{Mo}(102)/\text{Ni}(111)$  e  $\text{Ni}_3\text{Mo}(012)/\text{Ni}(200)$ .

Para os depósitos produzidos na presença de rotação e com  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , os resultados da análise dos difratogramas também sugerem a formação da liga  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . Para o primeiro caso, observou-se picos de difração correspondentes as fases  $\text{Ni}_3\text{Mo}(102)/\text{Ni}(111)$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mo}(103)/\text{Fe}(200)$  e  $\text{Ni}_3\text{Mo}(411)/\text{Fe}(211)$  (Fig. 5.34 (b)), e para o segundo caso obteve-se picos de difração correspondentes as fases  $\text{Ni}_3\text{Mo}(102)/\text{Ni}(111)$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mo}(103)/\text{Fe}(200)$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mo}(411)/\text{Fe}(211)$  e  $\text{Ni}_3\text{Mo}(121)/\text{Ni}(200)$  (Fig. 5.34 (c)). Estes resultados também estão de acordo com as proporções químicas desses depósitos (Tabela 5.8), referentes 3 Ni : 1 Mo, que, pelo diagrama de equilíbrio (Fig. 5.33) em conjunto com DRX e EDX, podem sugerir a formação da liga  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ .

Entretanto, pode-se verificar nas Fig. 5.34 (b) e Fig. 5.34 (c), descritas anteriormente, que não se observou picos de DRX para a liga  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  independente dos picos de DRX do Ni e Fe. Sendo assim, estes resultados levam a inferir que

átomos de Mo dissolveram-se na matriz do Ni, levando a formação de solução sólida cúbica de face centrada nos eletrodepósitos.

Resultados da análise por DRX do depósito produzido com 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$  (Fig. 5.34 (d)), apresentou picos de difração correspondentes as fases NiMo(310), NiMo(313)/Ni(111), NiMo(151)/Ni(220), NiMo(235)/Fe(200) e NiMo(227)/Fe(211). Pelo resultado de EDX deste depósito obteve-se uma composição química de 50,86%at Ni: 49,14%at Mo (Tabela 5.8). Por conta disso, pelo diagrama de equilíbrio (Fig. 5.33) pode-se sugerir a formação da liga NiMo neste revestimento.

As Fig. 5.34 (e) e Fig. 5.34 (f) representam os difratogramas dos depósitos obtidos com  $w = 0 \text{ rpm}$ , 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; e  $w = 500 \text{ rpm}$ , 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente. Para o primeiro caso, observou-se os picos de difração correspondentes as fases NiMo(313)/Ni(111), NiMo(233), NiMo(235)/Fe(200) e NiMo(227)/Fe(211) (Fig. 5.34 (e)), e para o segundo caso obteve-se picos de difração correspondentes a NiMo(040), NiMo(141), NiMo(313)/Ni(111), NiMo(151)/Ni(220), NiMo(235)/Fe(200) e NiMo(227)/Fe(211) (Fig. 5.34 (f)). Estes resultados também estão de acordo com as proporções da composição química desses depósitos (Tabela 5.8) e diagrama de equilíbrio (Fig. 5.33).

A Fig. 5.34 (g) mostra um difratograma do depósito produzido a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 500 \text{ rpm}$  o qual foi selecionado como representativo (típico) deste e dos eletrodepósitos obtidos com outros banhos e condições de  $j_{\text{dep}}$  e  $w$  não mencionados nas discussões anteriores. Como pode ser verificado na Fig. 5.34 (g), o difratograma apresentou picos de difração do substrato Fe(200) e (211), de Ni (200) e (220), e com ambos Fe(110)/Ni(111). Visto que a composição química desse depósito (Tabela 5.8) apresentou porcentagem de Mo e de Ni (60,4 %at Ni e 39,6 %at Mo), e que foi possível observar picos de Mo no espectro de EDX deste depósito, pode-se sugerir uma estrutura de solução sólida de Mo em Ni, Mo(Ni). Esse comportamento também foi observado para os outros revestimentos, sugerindo da mesma maneira a estrutura Mo(Ni). Os demais difratogramas podem ser consultados no Apêndice 5.

Além disso, vale mencionar que no difratograma do depósito de Ni-Mo produzido a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$  (Fig. 5.34 (h)), observa-se a presença de um pico de difração referente ao Ni(OH)<sub>2</sub> com orientação (111). Por meio da análise da aparência dos revestimentos de Ni-Mo produzidos na ausência de rotação (Fig. 5.18), foi discutida a presença de hidróxido de níquel precipitado na superfície dos depósitos e, observa-se que este depósito se destaca com uma grande presença de precipitado verde na superfície. Essa grande quantidade, nesse caso, pode ter levado ao aparecimento de um pico referente ao Ni(OH)<sub>2</sub>, detectável por meio da análise de DRX.

De modo geral, a visualização da Tabela 5.14 permite inferir que não houve uma relação direta entre a estrutura dos eletrodepósitos e a influência da agitação, concentração de molibdato no banho e corrente de deposição.

Na literatura, autores como Liu *et al.* [4], Costa *et al.* [2], Mosaybes *et al.* [3], Halim *et al.* [8], Navarro *et al.* [87] e Chassaing *et al.* [13], analisaram por DRX eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos e nos difratogramas resultantes, observaram somente a presença de picos de Ni, como picos de Ni(111) [2-4, 8, 13, 87], (200) [2-4, 8, 13, 86], (220) [2-4, 87], (311) [13, 87], (222) [13, 87] e (202) [8, 13]. A partir disso, a estrutura dos depósitos foi caracterizada por esses autores como solução sólida de molibdênio em Ni. Péter *et al.*, também investigaram a eletrodeposição da liga de Ni-Mo a partir de banhos de citrato com diferentes concentrações de molibdato e, por DRX, relataram que independente da concentração de  $\text{MoO}_4^{2-}$  todos os depósitos produzidos possuíam estrutura cristalina de CFC monofásica, visto que picos de Ni foram obtidos nos difratogramas.[88] Esses resultados estão condizentes com os aqui obtidos nos depósitos com estrutura Mo(Ni).

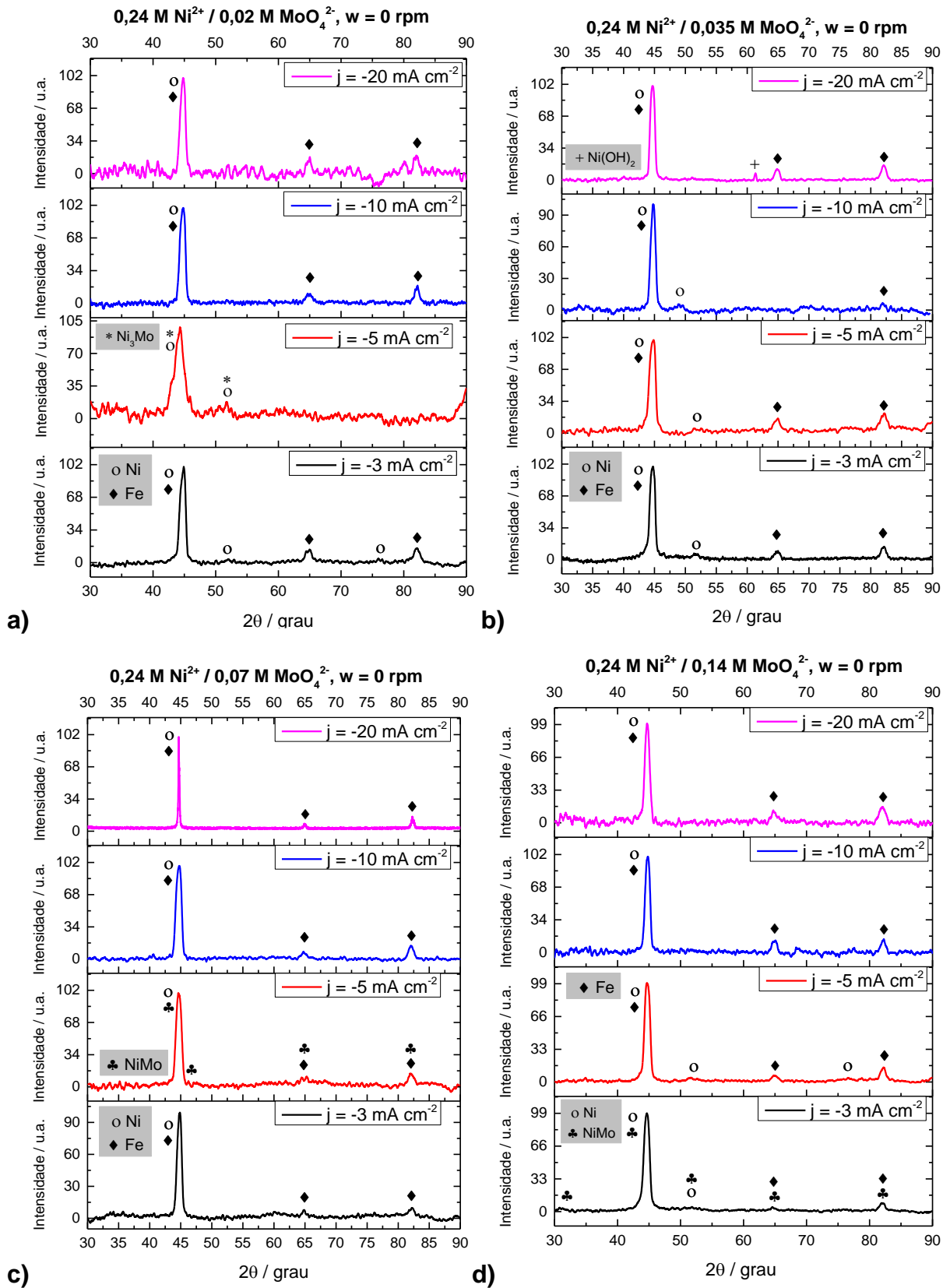
Por outro lado, autores como Losiewick *et al.* [11] e Navarro *et al.* [87] observaram por DRX somente picos de substrato e presença de halo, sugerindo por conta disso uma estrutura amorfa dos eletrodepósitos de Ni-Mo. Além disso, liga de  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  também foi obtida na literatura por Shetty *et al.* [12], a partir um banho alcalino de citrato, com eletrodeposição galvanostática ( $j_{\text{dep}} = 1-4 \text{ A dm}^{-2}$ ),  $40^\circ\text{C}$  e com substrato de cobre. As fases obtidas pelos autores foram  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  (110), (211), (130), (420) e (501) [12].

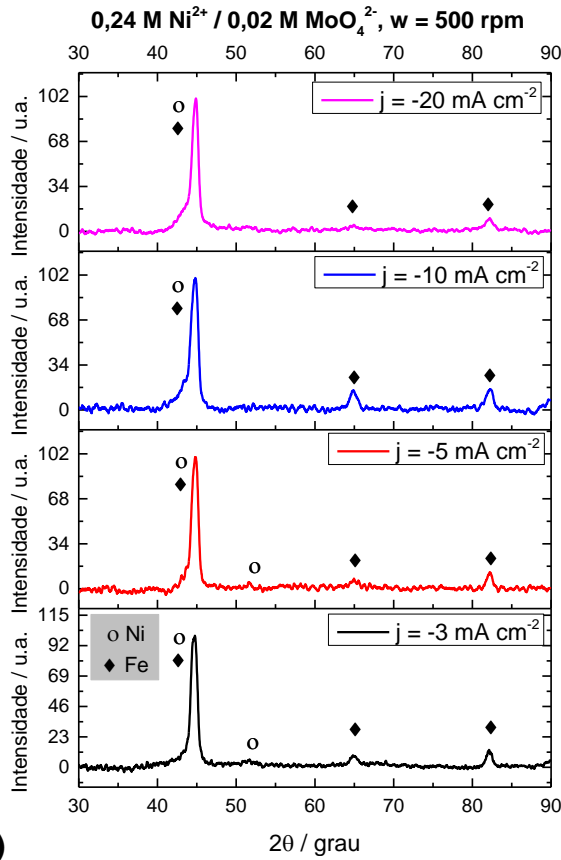
Em relação a liga  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , tem-se o trabalho de Zhang *et al.* que, a partir de um banho alcalino de citrato, estudaram a eletrodeposição da liga Ni-Mo com posterior recozimento. Como resultado, os autores observaram que a liga obtida a temperatura ambiente e após recozimento até  $400^\circ\text{C}$ , consistia de uma solução sólida de Mo em Ni. Acima  $600^\circ\text{C}$ , os autores reportam que a liga  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  foi obtida. [9]

### 5.12.3. Comparação geral dos resultados de DRX

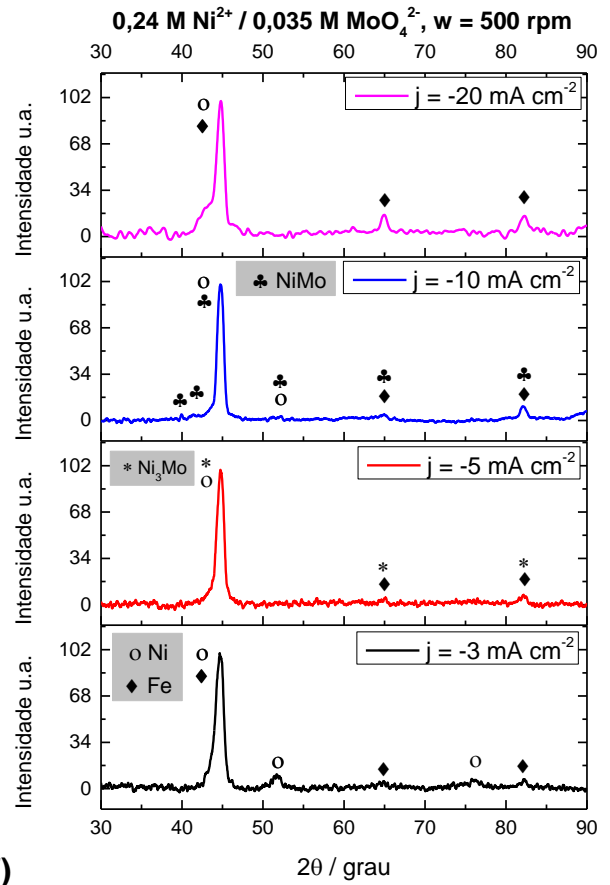
A Fig. 5.35 (a)-(h) mostra os difratogramas para liga Ni-Mo obtidos em diferentes  $j_{\text{dep}}$  e banhos. Como pode se observar em todos esses casos, de modo geral os picos correspondem a Ni/ $\text{Ni}_3\text{Mo}$ /Fe (Fig. 5.35 (a) e (h)), Ni/Fe (Fig. 5.35 (b), (e) e (g)), Ni/ $\text{NiMo}$ /Fe (Fig. 5.35 (c) e (d)) e Ni/ $\text{Ni}_3\text{Mo}$ / $\text{NiMo}$ /Fe (Fig. 5.35 (f)). Diferentemente da análise realizada para o banho de níquel (Fig. 5.32), não é possível estabelecer uma relação do aumento ou diminuição da intensidade dos picos com a variação da  $j_{\text{dep}}$  nos difratogramas dos depósitos de Ni-Mo. Isso se deve ao fato de, conforme discutido anteriormente, a caracterização dos picos depender não só do resultado de DRX, mas também da composição por EDX e diagrama de equilíbrio, fazendo com que o pico possa ser atribuído a diferentes espécies para cada depósito.



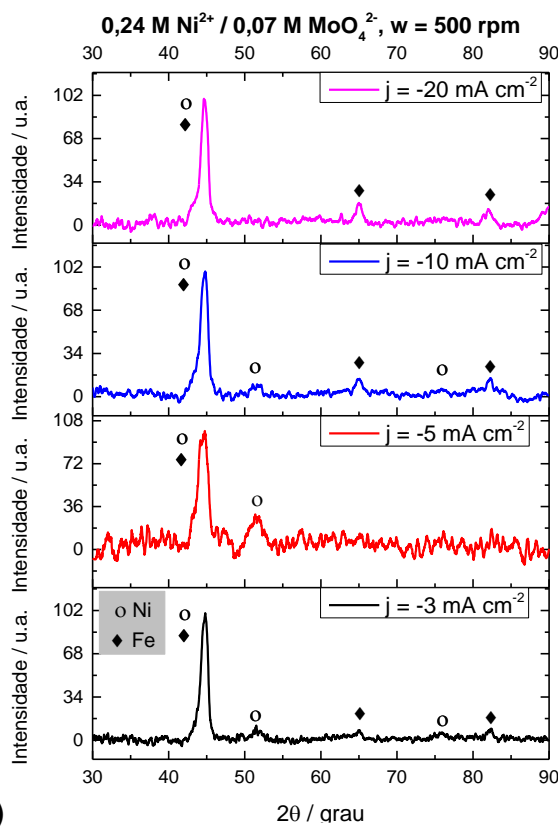




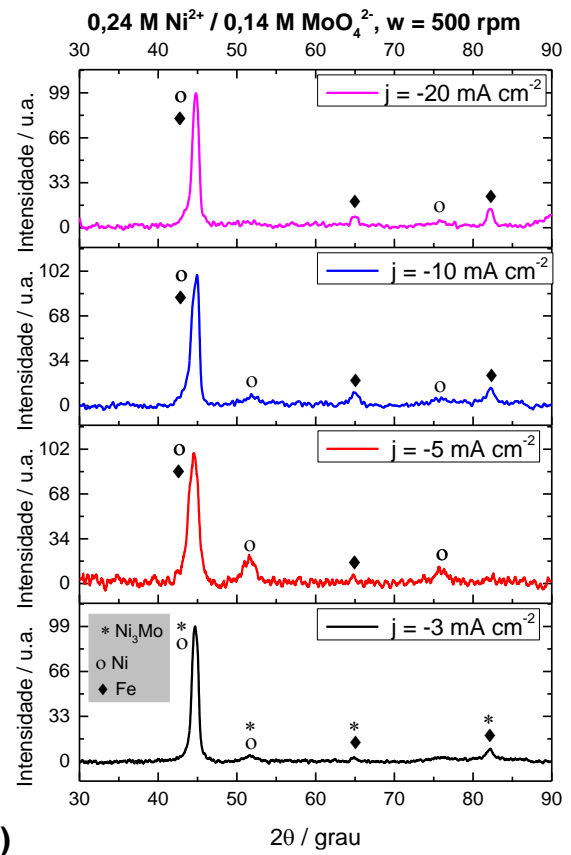
e)



f)



g)



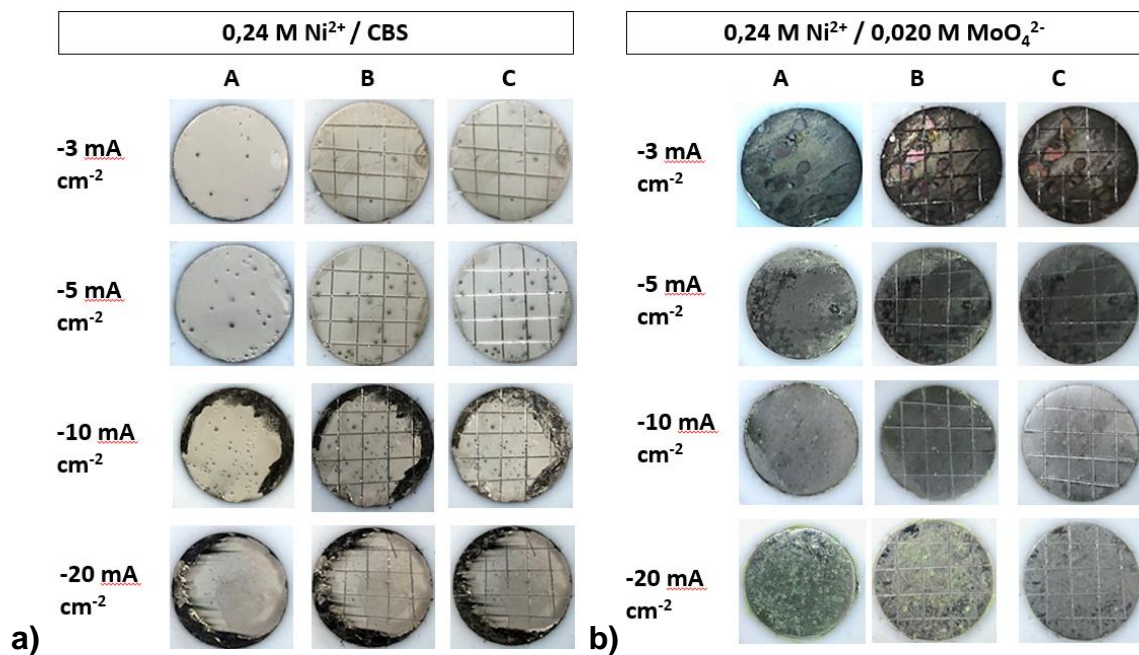
h)

FIGURA 5.35 – Conjunto de difratogramas de raio X dos eletrodépósitos de Ni-Mo obtidos com  $w=0$  rpm a partir dos banhos (a)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , (b)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , (c)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e (d)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ; e com  $w=500$  rpm obtidos a partir dos banhos (e)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , (f)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , (g)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e (h)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e com  $j_{\text{dep}}$  de  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

## 5.13. Testes de aderência

### 5.13.1. Aderência dos eletrodépósitos de Ni e Ni-Mo produzidos com $w = 0$ rpm

A aderência dos eletrodépósitos de Ni e Ni-Mo no eletrodo de aço foi investigada através do teste de fita utilizando o método de corte em grade da norma NBR 11003 [8]. Fotografias dos eletrodépósitos obtidos a partir dos 4 valores de  $j_{\text{dep}}$  e dos banhos de Ni e Ni-Mo foram tiradas em três momentos da medida: (A) Depósito como produzido, (B) Após o corte em grade e (C) Após a remoção da fita do teste de aderência. A Figura 5.36 (a)-(e) representa esses resultados para cada banho:



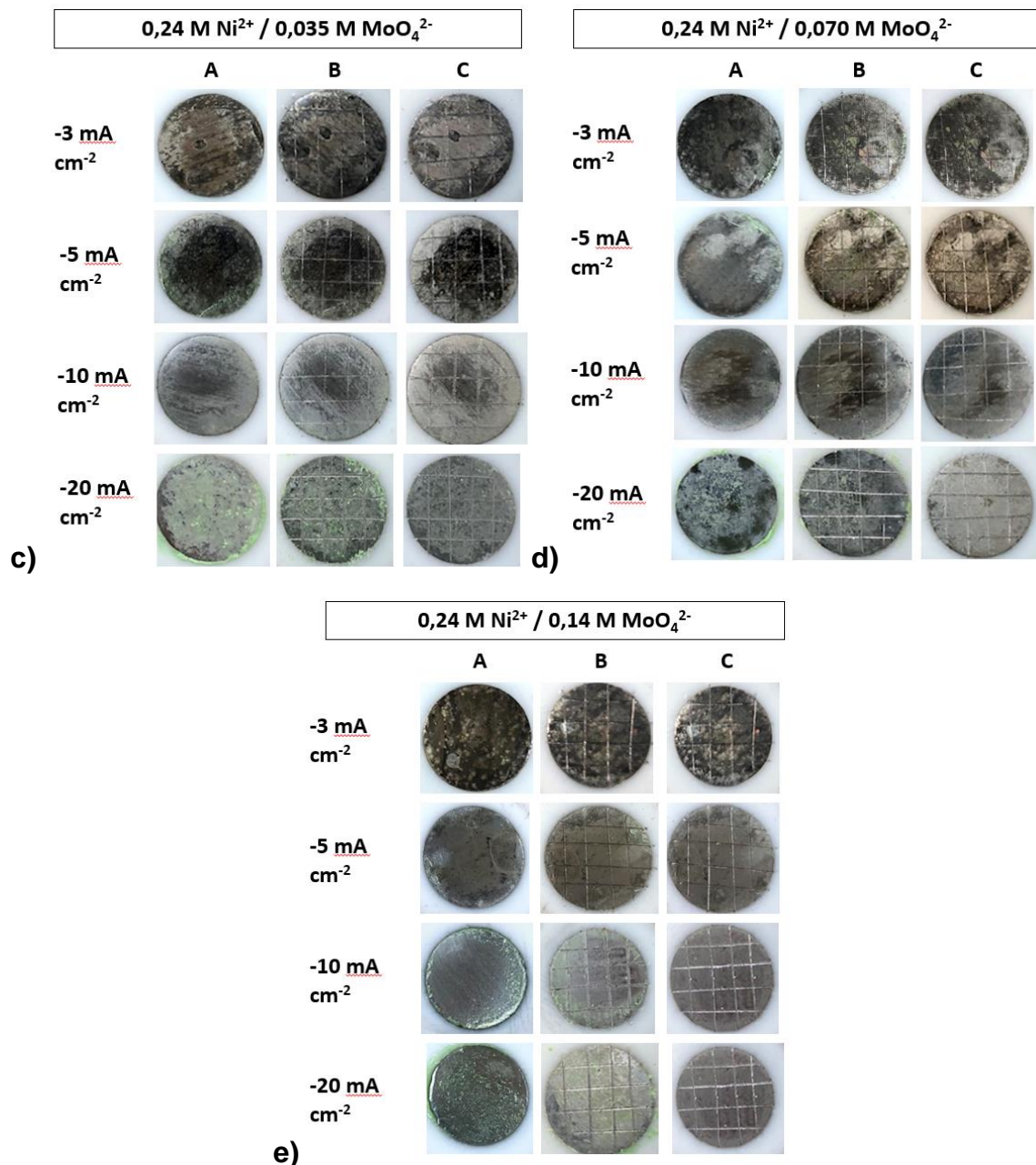


FIGURA 5.36 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / \text{CBS}$ , (b)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , (c)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , (d)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e (e)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ; com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  (de cima para baixo). A: depósito produzido, B: corte em grade, C: após o teste de aderência.

De acordo com a Fig. 5.36, observa-se que independente da densidade de corrente de deposição utilizada, nenhum dos depósitos produzidos a partir dos banhos de Ni e Ni-Mo na presença de CBS apresentou desprendimento do filme com o teste de aderência. Tal observação foi analisada a partir das análises visuais dos depósitos, fotografias e averiguação de possível presença de filme nas fitas adesivas retiradas. Destes resultados, os revestimentos produzidos podem ser caracterizados como  $\text{Gr}_0$  pela NBR 11003 [56], em que se indica que nenhuma área da película foi destacada.

Por outro, em relação aos hidróxidos precipitados na superfície dos revestimentos, pode-se notar que esses foram removidos com a fita para alguns depósitos. Nos depósitos produzidos a partir de  $j_{\text{dep}} = -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  para os banhos  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , observa-se que a remoção da fita retirou o precipitado esverdeado a superfície, referente à  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , restando os depósitos de Ni-Mo produzidos.

Esses resultados indicam uma boa aderência dos revestimentos de Ni e Ni-Mo produzidos a partir dos banhos desenvolvidos ao aço.

### 5.13.2. Aderência dos eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos com $w = 500 \text{ rpm}$

Testes de aderência para os revestimentos produzidos com rotação de  $500 \text{ rpm}$  também foram realizados seguindo a mesma metodologia. Os resultados visuais do teste são representados nas Fig. 5.37 e Fig. 5.38 em quatro momentos, sendo eles: (A) Depósito como produzido, (B) Depósito após o corte em grade e (C) Depósito após a remoção da fita do teste de aderência e (D) fita após o teste de aderência.

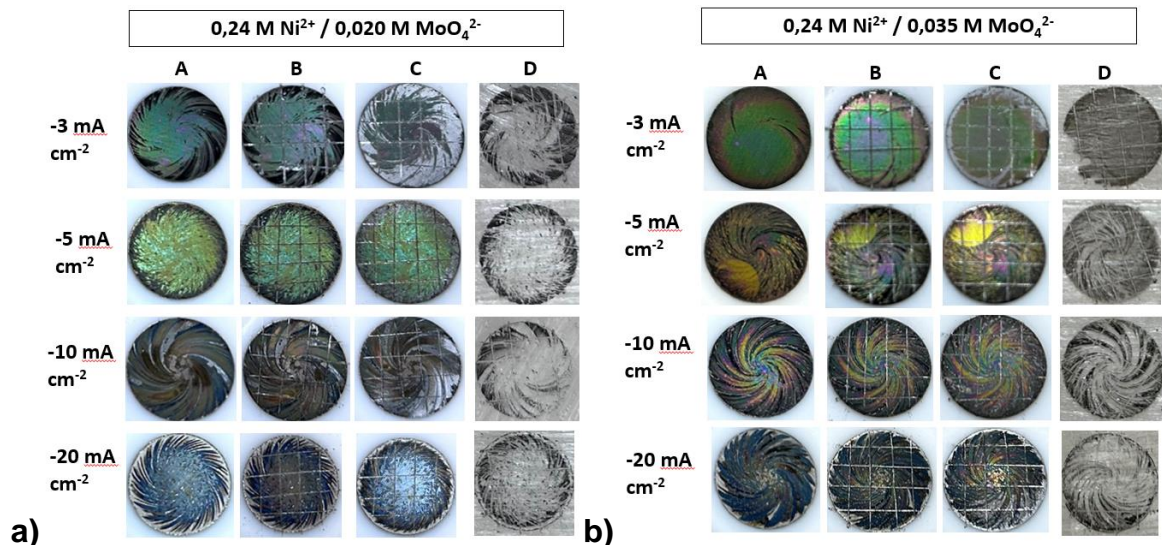


FIGURA 5.37 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e (b)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  (de cima para baixo). A: depósito produzido, B: corte em grade, C: após o teste de aderência, D: fita após teste.

Para o banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,020 \text{ M MoO}_4^{2-}$  (Fig. 5.37 (a)), pode-se notar que os depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  apresentaram um desprendimento de filme nas bordas dos eletrodos com a remoção da fita, podendo classificar-los como  $\text{Gr}_2$ . Para os depósitos produzidos com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$

e  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ , o teste de aderência removeu uma área mais significativa do filme, sendo classificados como Gr<sub>4</sub> e Gr<sub>3</sub>, respectivamente.

Analisando-se as colunas B e C da Fig. 5.37 (b), pode-se notar que os depósitos produzidos a partir do banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$  apresentaram um deslocamento de filme de cerca de 15% (Gr<sub>2</sub>) para os produzidos a partir das  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , enquanto os produzidos com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  resultaram em uma remoção de ~35% do filme superficial, sendo classificados como Gr<sub>3</sub>. Pela coluna D, além do deslocamento de filme visível nos resultados da coluna C, observa-se também a presença de óxido marrom removido durante o teste de aderência desses filmes, podendo ser classificado como MoO<sub>2</sub> superficial. A presença desse é mais verificada no depósito produzido com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ .

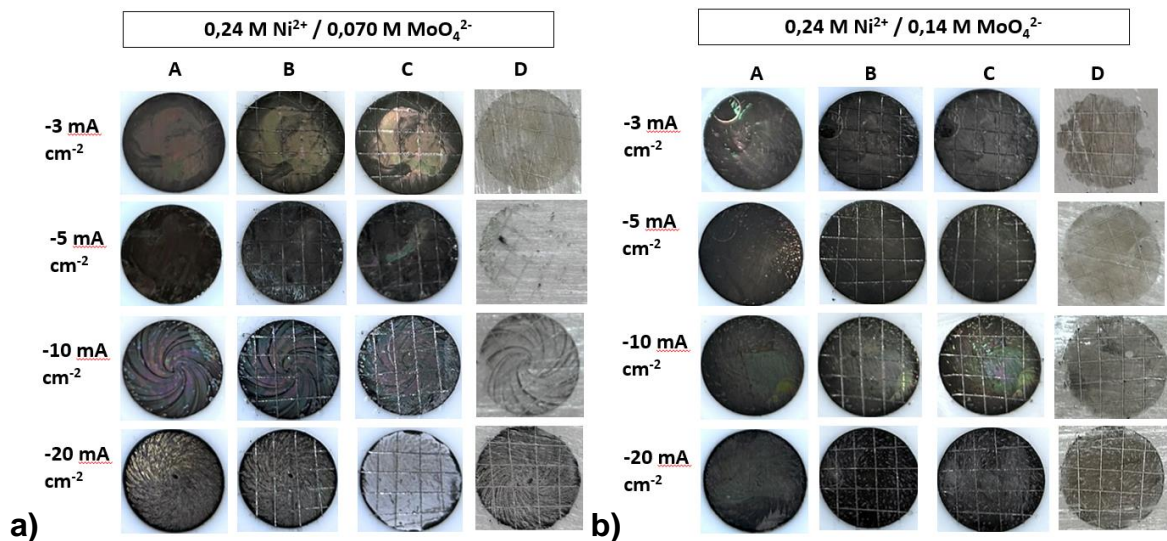


FIGURA 5.38 - Fotografias dos eletrodepósitos de Ni-Mo produzidos a partir dos banhos (a)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$  e (b)  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  (de cima para baixo). A: depósito produzido, B: corte em grade, C: após o teste de aderência, D: fita após teste.

No banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,070 \text{ M MoO}_4^{2-}$  (Fig. 5.38 (a)) o depósito produzido com  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  pode ser classificado como Gr<sub>0</sub> visto que não apresentou nenhuma remoção de filme, conforme pode ser observado na coluna C e na D, em que somente óxido de Mo é removido da superfície no teste de aderência. O depósito produzido com  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  apresentou apenas uma pequena parte de ~5% de deslocamento de filme, e o produzido com  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  teve uma área de ~15% de filme destacado, além de óxido de Mo. Assim, esses depósitos são classificados como Gr<sub>2</sub> e Gr<sub>3</sub>, respectivamente. Por outro lado, utilizando  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , observa-se uma remoção quase que total do filme depositado, de ~90%. A norma NBR classifica os depósitos com uma remoção de até 65% (Gr<sub>4</sub>), não permitindo classificar este depósito de acordo com esta. Porém, e critério de comparação, este caso será nomeado como Gr<sub>5</sub> neste trabalho, classe que aborda um destacamento de ~90% da área da película.

Por último, observa-se que os depósitos produzidos a partir do banho mais concentrado de molibdato, isto é, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Fig. 5.38 (b)), não apresentaram remoção de filme após o teste de aderência, ao invés disso pode-se notar apenas remoção de óxido superficial. Por conta disso, todos os revestimentos produzidos a partir deste banho e na presença de rotação são classificados como Gr<sub>0</sub>.

### 5.13.3. Influência da rotação na aderência dos eletrodepósitos

Para facilitar a comparação dos resultados, as classificações segundo a norma NBR 11003 resultantes das titulações potenciométricas são representadas na Tabela 5.16.

TABELA 5.16 - Classificação da aderência dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo produzidos na presença e ausência de rotação, a partir dos banhos com CBS.

Rotação	Banho	Classificação			
		$j_{dep} = -3$ mA cm <sup>-2</sup>	$j_{dep} = -5$ mA cm <sup>-2</sup>	$j_{dep} = -10$ mA cm <sup>-2</sup>	$j_{dep} = -20$ mA cm <sup>-2</sup>
<b>w = 0</b>	0,24 M Ni <sup>2+</sup>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>
<b>w = 500 rpm</b>	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,02 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gr <sub>4</sub>	Gr <sub>2</sub>	Gr <sub>3</sub>	Gr <sub>2</sub>
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,035 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gr <sub>3</sub>	Gr <sub>2</sub>	Gr <sub>2</sub>	Gr <sub>3</sub>
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,07 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>2</sub>	Gr <sub>3</sub>	Gr <sub>5</sub>
	0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,14 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>	Gr <sub>0</sub>

Conforme pode ser observado dos dados da Tabela 5.16, a eletrodeposição dos filmes de Ni e Ni-Mo apresentaram uma melhor aderência uma vez que produzidos na ausência de rotação. Todos os filmes produzidos nessa condição podem ser caracterizados como aderentes.

Por outro lado, a aderência dos depósitos produzidos na presença de rotação dependeu do banho de deposição e da  $j_{dep}$  utilizada. Pode-se dizer que os que apresentaram alta aderência foram os provenientes da solução mais concentrada de

molibdato, 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e o produzido a partir do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j = -3\text{mA cm}^{-2}$ .

Por esses resultados, pode-se inferir que o procedimento de agitação do banho não está favorecendo a obtenção de um processo de cristalização que resulte em uma aderência adequada dos metais ao substrato. Na agitação, ocorre uma competição entre os íons presentes já que ambas as espécies são enviadas por convecção à superfície do substrato. No banho com alta concentração de molibdato, pode-se dizer que há uma maior interferência na cristalização do níquel devido à competição entre os íons que são transportados por convecção. Os resultados indicam que esse fenômeno contribui para um depósito mais aderente.

#### 5.14. Síntese dos resultados e determinação das condições ótimas

Para uma melhor comparação entre todos os resultados, a Tabela 5.17 apresenta as caracterizações morfológicas, estruturais, químicas e de aparência de cada eletrodepósito de Ni e Ni-Mo produzido a partir dos banhos desenvolvidos na presença de CBS, dos diferentes valores de  $j_{\text{dep}}$  e presença ou ausência de rotação.

TABELA 5.17 – Aparência, morfologia, teores de Mo, estrutura, %EC e aderência dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo produzidos a partir dos banhos desenvolvidos na presença do CBS.

Banho	$j_{\text{dep}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	w (rpm)	Aparência	Morfologia	%m Mo / at% Mo	Estrutura	%EC	Aderência
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / CBS	-3	0	Esbranquiçado, opaco	Globular	-	Ni	78,4 ± 6,1	Gr <sub>0</sub>
	-5	0	Esbranquiçado, opaco	Globular	-	Ni	74,9 ± 1,6	Gr <sub>0</sub>
	-10	0	Esbranquiçado, opaco	Globular	-	Ni	66,6 ± 4,8	Gr <sub>0</sub>
	-20	0	Esbranquiçado, opaco	Liso com glóbulos dispersos	-	Ni	57,4 ± 3,7	Gr <sub>0</sub>
0,24 M Ni <sup>2+</sup> / 0,020 M MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-3	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristalitos irregulares dispersos	51,3 / 39,2	Mo(Ni)	5,2 ± 1,1	Gr <sub>0</sub>
	-5	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristalitos irregulares dispersos	34,4 / 24,3	Ni <sub>3</sub> Mo	6,3 ± 1,1	Gr <sub>0</sub>
	-10	0	Cinza brilhante, precipitado verde	Liso, com trincas	16,7 / 10,9	Mo(Ni)	-	Gr <sub>0</sub>
	-20	0	Cinza brilhante, precipitado verde	Liso, com trincas	17,2 / 11,2	Mo(Ni)	-	Gr <sub>0</sub>
	-3	500	Colorido	aglomerados do tipo couve-flor	67,8 / 56,3	Mo(Ni)	5,6 ± 0	Gr <sub>4</sub>



	-5	500	Colorido	aglomerados do tipo couve-flor	60,8 / 48,7	Mo(Ni)	3,3 ± 0,2	Gr <sub>2</sub>
	-10	500	Colorido	aglomerados do tipo couve-flor	37,5 / 26,8	Mo(Ni)	2,2 ± 0,4	Gr <sub>3</sub>
	-20	500	Colorido	Liso, cristaltos irregulares dispersos	41,7 / 30,4	Mo(Ni)	5,4 ± 0,1	Gr <sub>2</sub>
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	-3	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristaltos irregulares dispersos	58,4 / 46,3	Mo(Ni)	7,2 ± 1,6	Gr <sub>0</sub>
	-5	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristaltos irregulares dispersos	57,0 / 44,8	Mo(Ni)	8,2 ± 0,8	Gr <sub>0</sub>
	-10	0	Cinza brilhante, precipitado verde	Liso, com trincas	18,8 / 12,4	Mo(Ni)	-	Gr <sub>0</sub>
	-20	0	Cinza brilhante, precipitado verde	Liso, com trincas	22,0 / 14,7	Mo(Ni)	-	Gr <sub>0</sub>
	-3	500	Colorido	Cristalitos coalescidos com a presença de trincas	51,7 / 39,6	Mo(Ni)	7,4 ± 0,1	Gr <sub>3</sub>
	-5	500	Colorido	Liso, cristaltos irregulares dispersos	36,1 / 25,7	Ni <sub>3</sub> Mo	2,7 ± 0,4	Gr <sub>2</sub>
	-10	500	Colorido	Cristalitos coalescidos com a presença de trincas	60,9 / 48,6	NiMo	6,6 ± 0,3	Gr <sub>2</sub>
	-20	500	Colorido	Liso, cristaltos irregulares dispersos	45,7 / 34,0	Mo(Ni)	7,0 ± 0,4	Gr <sub>3</sub>
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	-3	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristaltos irregulares dispersos	44,1 / 32,6	Mo(Ni)	9,3 ± 2,1	Gr <sub>0</sub>
	-5	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristaltos irregulares dispersos	62,4 / 50,3	NiMo	6,8 ± 1,0	Gr <sub>0</sub>
	-10	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristaltos irregulares dispersos	37,9 / 27,2	Mo(Ni)	-	Gr <sub>0</sub>
	-20	0	Cinza brilhante, precipitado verde	Liso, com trincas	24,9 / 16,8	Mo(Ni)	-	Gr <sub>0</sub>
	-3	500	Amarronzado	Cristalitos coalescidos com a	48,4 / 36,5	Mo(Ni)	4,6 ± 0,4	Gr <sub>0</sub>

				presença de trincas				
	-5	500	Amarronzado	Liso, cristálitos irregulares dispersos	33,7 / 23,8	Mo(Ni)	7,6 ± 0,1	Gr <sub>2</sub>
	-10	500	Colorido	Liso, cristálitos irregulares dispersos	52,8 / 40,6	Mo(Ni)	7,2 ± 0,1	Gr <sub>3</sub>
	-20	500	Amarronzado	Liso, cristálitos irregulares dispersos	42,6 / 31,2	Mo(Ni)	5,1 ± 0,1	Gr <sub>5</sub>
<b>0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	-3	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristálitos irregulares dispersos	61,2 / 49,1	NiMo	7,6 ± 1,1	Gr <sub>0</sub>
	-5	0	Cinza brilhante, regiões amarronzadas	Liso, cristálitos irregulares dispersos	65,4 / 53,6	Mo(Ni)	3,9 ± 0,9	Gr <sub>0</sub>
	-10	0	Cinza brilhante, precipitado verde	Liso, cristálitos irregulares dispersos	28,6 / 19,7	Mo(Ni)	-	Gr <sub>0</sub>
	-20	0	Cinza brilhante, precipitado verde	Liso, com trincas	23,6 / 15,9	Mo(Ni)	-	Gr <sub>0</sub>
	-3	500	Amarronzado	Globular	34,5 / 24,4	Ni <sub>3</sub> Mo	4,7 ± 0,9	Gr <sub>0</sub>
	-5	500	Amarronzado	Liso, cristálitos irregulares dispersos	30,9 / 21,5	Mo(Ni)	5,1 ± 0,8	Gr <sub>0</sub>
	-10	500	Amarronzado	Liso, cristálitos irregulares dispersos	54,8 / 42,6	Mo(Ni)	4,3 ± 0,8	Gr <sub>0</sub>
	-20	500	Amarronzado	Liso, cristálitos irregulares dispersos	48,9 / 36,9	Mo(Ni)	1,7 ± 0,1	Gr <sub>0</sub>

Analisando-se a Tabela 5.17, pode-se dizer que a condição ótima para a eletrodeposição de Níquel dentre as analisadas neste trabalho foi a utilização da  $j_{dep} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , visto que permitiu a produção de um revestimento com morfologia globular, com alta aderência (Gr<sub>0</sub>) e com EC% de 78,4%.

Em relação à liga Ni<sub>3</sub>Mo, a eletrodeposição com o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, utilizando  $j_{dep} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ , pode ser selecionada como ótima para a produção dessa liga. Isso se deve ao fato do depósito resultante destes parâmetros ser altamente aderente (Gr<sub>0</sub>), com morfologia lisa e com cristálitos dispersos, e resultar no maior valor de EC%, sendo este 6,3%.

Para NiMo, a condição ótima de deposição pode ser atribuída à utilização do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $j_{dep} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ . Estes

parâmetros foram responsáveis por um depósito de morfologia lisa e com cristalitos dispersos, aderentes e com o maior valor de EC%, sendo este 7,6%

Por último, tem-se os revestimentos de Ni-Mo de estrutura Ni(Mo), que representou a maior parte dos resultados desse trabalho. Na ausência de rotação, o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  resultaram em um revestimento de Ni(Mo) aderente, com morfologia lisa e com a presença de cristalitos dispersos, e uma %EC: 9,2, sendo selecionado como o melhor revestimento de Ni(Mo) com  $w = 0$  rpm. Já para  $w = 500$  rpm, o banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  foi selecionado como ótimo, resultando em um revestimento de Ni(Mo) aderente, também com morfologia lisa com cristalitos irregulares, e EC% de 5,1.

Na literatura, é reportado que as ligas de Ni-Mo exibem maior atividade catalítica para H<sub>2</sub> do que eletrodos de Mo e Ni. [89] O teor de Mo nos eletrodepósitos de Ni-Mo que resultaram na mais alta atividade catalítica para H<sub>2</sub> foi 12%at Mo no trabalho de Navarro *et al.* [86], 38,3%at Mo para Shetty *et al.* [12] e 11-15%at Mo para Halim *et al.* [8]. Além disso, autores como Halim *et al.* [8] e You *et al.* [90] também reportaram uma maior resistência a corrosão resultante do eletrodepósito de Ni-Mo com 15%at Mo. Esses resultados sugerem a possível aplicação dos revestimentos de Ni-Mo produzidos neste trabalho para atividade catalítica de H<sub>2</sub> e resistência a corrosão, visto que se obteve teores de Mo de 10,9 a 53,6%at.

Além da corrosão e potencial catalítico para H<sub>2</sub>, os autores Lima-Neto *et al.* sugeriram que o eletrodepósito de Ni-Mo contendo 13%at de Mo é um excelente substituinte para cromo duro no meio industrial, principalmente quando se necessita de alta microdureza e aplicações com temperatura de operação maior que 100°C. [90]

Em conclusão, os banhos de deposição de Ni e Ni-Mo desenvolvidos neste estudo demonstraram alta eficiência na produção de eletrodepósitos aderentes, isentos de trincas e com elevados teores de Mo. Notavelmente, esses resultados foram alcançados utilizando baixas densidades de corrente, em temperatura ambiente, e com soluções livres de aditivos e agentes complexantes, alinhando-se ao objetivo de promover uma abordagem ambientalmente amigável. Assim, obtiveram-se revestimentos de excelente qualidade.

## 6. CONCLUSÃO

Eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo foram eficientemente produzidos a partir dos banhos na presença de CBS desenvolvidos.

Por meio das titulações potenciométricas, observou-se a atuação do CBS como tamponante nos banhos de deposição. Pelos estudos voltamétricos, observou-se a presença de reações de evolução de hidrogênio e possível formação de óxidos de molibdênio paralelas às reações de redução dos íons metálicos. Nos transientes galvanostáticos das eletrodeposições de Ni e Ni-Mo obtidos na ausência de rotação indicaram significativamente a presença da REH para  $j_{\text{dep}} = -10$  e  $-20$  mA  $\text{cm}^{-2}$ . A presença de rotação durante o processo galvanostático diminuiu a influência das bolhas de  $\text{H}_2$ . Esse fato foi responsável pela diminuição da presença de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitado na superfície dos depósitos obtidos com as maiores  $j$ .

Em relação à aparência dos depósitos, observou-se que os eletrodepósitos de Ni produzidos foram opacos e esbranquiçados, enquanto os depósitos de Ni-Mo foram brilhantes, não uniformes, de coloração cinza e/ou com regiões amarronzadas, quando obtidos na ausência de rotação. Na presença da rotação, por sua vez, obteve-se revestimentos de coloração marrom e coloridos, possivelmente pela presença de óxidos de molibdênio na superfície da liga de Ni-Mo.

A morfologia dos eletrodepósitos de Ni foram globulares, e dos depósitos de Ni-Mo pode-se dizer que foram, em sua maioria, caracterizados como liso e com a presença de cristalitos irregulares dispersos. Trincas foram obtidas para alguns depósitos obtidos com as  $j = -10$  e  $-20$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , atribuídas ao  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitado na superfície dos eletrodos. Trincas também foram observadas no depósito obtido na presença de rotação, a partir do banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $j_{\text{dep}} = -3$  mA  $\text{cm}^{-2}$ . Os demais depósitos não apresentaram trincas. Deve-se mencionar que a rotação levou a revestimentos mais uniformes para  $j = -10$  e  $-20$  mA  $\text{cm}^{-2}$ .

Os teores de Mo obtidos nas ligas de Ni-Mo a partir dos banhos desenvolvidos foram altos e eficientes quando comparados com a literatura, sendo o depósito produzido na ausência de rotação, e a partir do banho com 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  e com  $j_{\text{dep}} = -5$  mA  $\text{cm}^{-2}$  responsável pelo maior conteúdo de Mo (65,38 %m Mo). Na presença de rotação, o maior teor de Mo foi 67,8% Mo, obtido com  $j_{\text{dep}} = -3$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , a partir do banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,020 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Em relação à eficiência de corrente catódica, os resultados indicaram alta eficiência de corrente para os eletrodepósitos de Ni, com valores na faixa de 78,4% a 57,4%. Em relação à %EC nos processos de eletrodeposição da liga Ni-Mo, observou-se variações entre 2,7% e 9,3%, justificados pela REH paralela ao processo de redução de Ni-Mo. Tem-se que o maior valor de %EC foi obtido para o depósito produzido a partir do banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,070 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , com  $w = 0$  rpm e  $j_{\text{dep}} = -3$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , sendo esta 9,3%.

Nas análises por DRX, foi observado que os eletrodepósitos de Ni apresentaram fases de Ni(200), Ni(220) e Ni(111)/Fe(110). Já em relação aos

depósitos de Ni-Mo, a maioria foi identificada como uma solução sólida de Mo em Ni (Mo(Ni)), embora também tenha sido observada a possível formação de ligas NiMo e Ni<sub>3</sub>Mo para alguns depósitos produzidos.

Pelo teste de aderência, verificou-se que todos os depósitos de Ni e Ni-Mo produzidos na ausência de rotação foram classificados como altamente aderentes. Por outro lado, a aderência dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos na presença de rotação dependeu dos parâmetros de banho e  $j_{\text{dep}}$  utilizados para a classificação. De modo geral, tem-se que a rotação não foi favorável para a obtenção de eletrodepósitos com aderência adequada para todos os banhos e  $j$ .

Por fim, pode-se concluir que os banhos de deposição de Ni e de Ni-Mo na presença de CBS desenvolvidos neste trabalho, e utilizando temperatura ambiente, foram eficientes na produção de eletrodepósitos com altos teores de Mo na composição química (para o caso de Ni-Mo), aderentes e com a ausência de trinca. A possível aplicação destas condições para a produção de revestimentos de Ni e Ni-Mo no meio industrial pode ser dita como vantajosa, visto que a simplificação dos parâmetros de deposição reflete em um menor custo de produção e um menor impacto ambiental.

Para Ni, deposição utilizando a  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e 0,24 M Ni<sup>2+</sup> /CBS, pode ser selecionada como ótima para a obtenção de um depósito com boa morfologia, alta aderência ( $G_r$ ) e alta eficiência de corrente (78,4%). Para Ni-Mo, não foi possível estabelecer uma relação direta entre a concentração de molibdato no banho e os teores de Mo na liga, ou com as características dos depósitos produzidos. Ao invés disso, as características dos depósitos são determinadas pelo conjunto de parâmetros de deposição adotados e banho de deposição. Dentre as analisadas, pode-se dizer que as condições ótimas de deposição de NiMo e Mo(Ni) podem ser atribuídas à utilização do banho 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $w = 0 \text{ rpm}$ ; e  $w=0 \text{ rpm}$ , 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,070 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROSE, I.; WHITTINGTON, C. Nickel Plating Handbook. Bruxelas, Bélgica: Nickel Institute, 2014.
- [2] COSTA, J. G. dos R. da; ROCHA, C. L. F. da; LIMA, L. R. P. de A; RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C. de. "Study of glycerol as an additive in Ni-Mo electrodeposition". *Materials Research*, **25**, e20210139, 2022.
- [3] MOSAYEBI, S.; REZAEI, M.; MAHIDASHTI, Z. "Comparing corrosion behavior of Ni and Ni-Mo electroplated coatings in chloride mediums". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **594**, 2020.
- [4] LIU, J. H.; LI, W. H.; PEI, Z. L.; GONG, J., & SUN, C. "Investigations on the structure and properties of nanocrystalline Ni-Mo alloy coatings". *Materials Characterization*, **167**, 2020.
- [5] HUANG, P-C.; HOU, K-H.; WANG, G-L; CHEN, M-L.; WANG, J-R. "Corrosion resistance of the Ni-Mo alloy coatings related to coating's electroplating parameters". *International Journal of Electrochemical Science*, **10**, 2015.
- [6] ALLAHYARZADEH, M. H.; ASHRAFI, A.; GOLGOON, A.; & ROOZBEHANI, B. "Effect of pulse plating parameters on the structure and properties of electrodeposited NiMo films". *Materials Chemistry and Physics*, **175**, 2016.
- [7] SANCHES, L. S.; DOMINGUES, S. H.; CARUBELLI, A.; MASCARO, L. H. "Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14**, 2003.
- [8] HALIM, J., ABDEL-KARIM; R., EL-RAGHY, S., NABIL; M., & WAHEED, A. "Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production". *Journal of Nanomaterials*, 18-18, 2012.
- [9] ZHANG, C.; SI, W.; WANG Y.; DAI, S.; SHU, D. "Investigations on the influence of annealing on microstructure and mechanical properties of electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-W alloy coatings". *Coatings*, 11(11), 2021.
- [10] SURANI-YANCHESHMEH, H., & GHORBANI, M. "Corrosion studies on pulse reverse Ni-Mo coatings electrodeposited on Cu substrate". *Electrochimica Acta*, **478**, 2024.
- [11] ŁOSIEWICZ, B.; DERCZ, G.; POPCZYK, M. "DC current electrodeposition of high Mo content Ni-Mo alloy coatings from alkaline solutions". *Solid State Phenomena*, **228**, 2015.
- [12] SHETTY, S.; SADIQ, M. M. J.; BHAT, D. K.; HEGDE, A. C. "Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **796**, 2017.
- [13] CHASSAING, E.; PORTAIL, N.; LEVY, A. F.; WANG, G. "Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni-Mo alloys". *Journal of applied electrochemistry*, 34(11), 2004.
- [14] HASHIMOTO, K., SASAKI, T., MEGURO, S., & ASAMI, K. "Nanocrystalline electrodeposited Ni-Mo-C cathodes for hydrogen production". *Materials Science and Engineering: A*, **375**, 2004.

- [15] TOGHRAEI, A.; SHAHRABI, T.; DARBAND, G. B. "Electrodeposition of self-supported Ni-Mo-P film on Ni foam as an affordable and high-performance electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction". *Electrochimica Acta*, **335**, 2020.
- [16] DAS, M., KHAN, Z. B., BISWAS, A., DEY, R. S. "Inter-electronic interaction between Ni and Mo in electrodeposited Ni-Mo-P on 3D copper foam enables hydrogen evolution reaction at low overpotential". *Inorganic Chemistry*, **61**(45), 2022.
- [17] ZHAO, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, W. S.; WU, A. L. "Growth of Ni/Mo/Cu on carbon fiber paper: an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction". *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**(72), 2021.
- [18] MURASE, K.; OGAWA, M.; HIRATO, T.; & AWAKURA, Y. "Design of acidic Ni-Mo alloy plating baths using a set of apparent equilibrium constants". *Journal of The Electrochemical Society*, **151**(12), 2004.
- [19] DE ALMEIDA, A. F.; COSTA, J. D.; DE SOUSA, M. B.; DE SOUTO, J. I. V.; DE SANTANA, R. A. C.; DOS SANTOS, A. X.; CAMPOS, A. R. N. "Electrodeposition of crack-free and amorphous Ni-Mo alloys with high Mo content from gluconate baths". *Scientia Plena*, **19**(10), 2023.
- [20] SHI, Y. N.; HU, J.; ZHENG, X. G.; LU, K. "Effects of Additives on the Electrodeposition of Nano-Grained Ni-Mo Alloys". *The Electrochemical Society*, **44**, 2017.
- [21] KAPOOR, G.; PÉTER, L.; FEKETE, É.; LÁBÁR, J. L.; GUBICZA, J. "Stored energy in nanocrystalline Ni-Mo films processed by electrodeposition". *Journal of Alloys and Compounds*, **796**, 2019.
- [22] VITORASSO, G. B. *Revisão da Utilização de Aditivos na Eletrodeposição de Níquel: Efeitos e Aplicações*. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2022.
- [23] ZENG, Y., LI, Z., MA, M., & ZHOU, S. "In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys". *Electrochemistry Communications*, **2**(1), 2000.
- [24] HU, J.; SHI Y. N.; SAUVAGE, X.; SHA, G.; LU, K. "Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nanograined metals". *Science*, **355**(6331), 2007.
- [25] LAVANYA, G.; MAGESH, C. J.; VENKATAPATHY, K. "First, in situ generated Mannitol-Boron or Sorbitol-Boron chelate complex as a novel, recyclable catalyst for the highly efficient synthesis of bis (indolyl) methanes, tris (indolyl) methanes and diindolyl (carbazolyl) methanes". *Chemical Data Collections*, **25**, 2020.
- [26] OLIVEIRA, E. D.; 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*, **200**(20-21), 2006.
- [27] ZACARIN, M. G. *Eletrodeposição de Ligas de Ni-W Sobre Aço Carbono. Caracterização dos Filmes*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2023. Tese de doutorado, 243 p.
- [28] DE OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. "Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol." *Surface and Coatings Technology*, **206**(2-3), 2011.

- [29] DE OLIVEIRA, E. M.; RUBIN, W.; CARLOS, I. A. "ZnNi alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits". *Journal of applied electrochemistry*, **39**, 2009.
- [30] OLIVEIRA, E. M. Caracterização Eletroanalítica do Efeito do Sorbitol no Banho de Watts para Deposição de Níquel e Caracterização Morfológica do Filme de Níquel. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Dissertação de mestrado.
- [31] BRITO, M.M., ZACARIN, M.G., ARRUDA, R.A., BARBANO, E.P. & Carlos, I.A. "Investigation of electrochemical deposition of Fe-P alloys on polycrystalline platinum from an alkaline bath". *Thin Solid Films*, 699: 137862, 2020.
- [32] ZACARIN, M.G., BRITO, M.M., BARBANO, E.P., CARLOS, R.M., MASTELARO, V.R. & CARLOS, I.A. "Investigation of the Fe-Mo electrodeposition from sorbitol alkaline bath and characterization of the films produced". *J. Alloy. Compd.*, 750: 577, 2018.
- [33] ALMEIDA, M.R.H., CARLOS, I.A., BARBOSA, L.L., CARLOS, R.M., LIMA-NETO, B.S., PALLONE, E.M.J.A. "Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte" *J. Appl. Electrochem.*, 32 (7): 763, 2002.
- [34] CARLOS, I.A. & ALMEIDA, M.R.H. "Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper–zinc films from a non-cyanide bath". *J. Electroanal. Chem.*, 562: 153, 2004.
- [35] PEREIRA, M.S., BARBOSA, L.L., SOUZA, C.A.C., MORAES, A.C.M. & CARLOS, I.A. "The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath". *J. Appl. Electrochem.*, 36(6): 727, 2006.
- [36] OLIVEIRA, E. M. de; CARLOS, I. A. "Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol". *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2-3): 250, 2011.
- [37] BRITO, M.M., ARRUDA, R.A. & CARLOS, I.A. "The electrodeposition of Ni-Cu and Ni-Cu-P from aspartate-based baths". *J. Alloys Compd.*, 890: 161761, 2022.
- [38] FINAZZI, G.A., OLIVEIRA, E.M.D. & CARLOS, I.A. "Development of a sorbitol alkaline Cu–Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu–Sn films" *Surf. Coat. Technol.*, 187: 377, 2004.
- [39] VITORASSO, G.B. Influência do aditivo ácido nicotínico na eletrodeposição de níquel. São Carlos, Graduação em Química – UFSCar, 2022. Relatório de estágio supervisionado, 49 p.
- [40] RUBIN, W. Influência do ácido aspártico no processo de eletrodeposição de ligas Cu-Sn-Ni. Avaliação da morfologia, composição, estrutura, adesão e resistência à corrosão dos filmes. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2013. Tese de Doutorado, 168 p.
- [41] ALMEIDA, M.R.H., BARBANO, E.P., ZACARIN, M.G., BRITO, M.M., TULIO, P.C. & CARLOS, I.A. "Electrodeposition of CuZn films from free-of-cyanide alkaline baths containing EDTA as complexing agent." *Surf. Coat. Technol.*, 287: 103, 2016.



- [42] DE OLIVEIRA, G.M., BARBOSA, L.L., BROGGI, R.L. & CARLOS, I.A. "Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films" *J. Electroanal. Chem.* 578 (1): 151, 2005.
- [43] CARLOS, I. A.; BIDOIA, E. D.; PALLONE, E. M. J. A.; ALMEIDA, M. R. H.; SOUZA, C. A. C. "Effect of tartrate content on aging and deposition condition of copper–tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath". *Surface and Coatings Technology*, 157(1), 2002.
- [44] GYLIEN, O.; AIKAIT, J.; NIVINSKIEN, O. "Recycling of Ni (II)–citrate complexes using precipitation in alkaline solutions". *Journal of hazardous materials*, 109(1-3), 2004.
- [45] BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*. New York, Academic Press, 1963. v1.
- [46] BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. *Vogel's textbook of inorganic quantitative analysis*. London, ELBS and Longman, 1978.
- [47] ALLAHYARZADEH, M. H.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A. R.; TORABINEJAD, V.; ROUHAGHDAM, A. S. "Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications". *Surface and Coatings Technology*, **307**, 2016.
- [48] SKOOG, G. A. S.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7.ed. EUA, Saunders College Publishing, 1996.
- [49] BARD, J. A.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- [50] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdIPUCRS. 2007.
- [51] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis". Springer, 2007.
- [52] EBNESAJJAD, SINA. "Surface and material characterization techniques". *Handbook of adhesives and surface preparation*, 2011.
- [53] NASROLLAHZADEH, M.; ATAROD, M.; SAJJADI, M.; SAJADI, S. M.; ISSAABADI, Z. "Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications". *Interface science and technology*, **28**, 2019.
- [54] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data. *Powder Diffraction File PDF-2. Database Set 1-49*. Pennsylvania, ICDD CD-ROM, 2000.
- [55] ALEXIS, JOËL; ETCHEVERRY, BERNARD. "Adherence of coatings: determination-problems-examples". 21st international conference on surface modification Technologies, 2007. p. 0.
- [56] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11003: Tintas- Determinação da Aderência. Rio de Janeiro, 2009, 9 p.

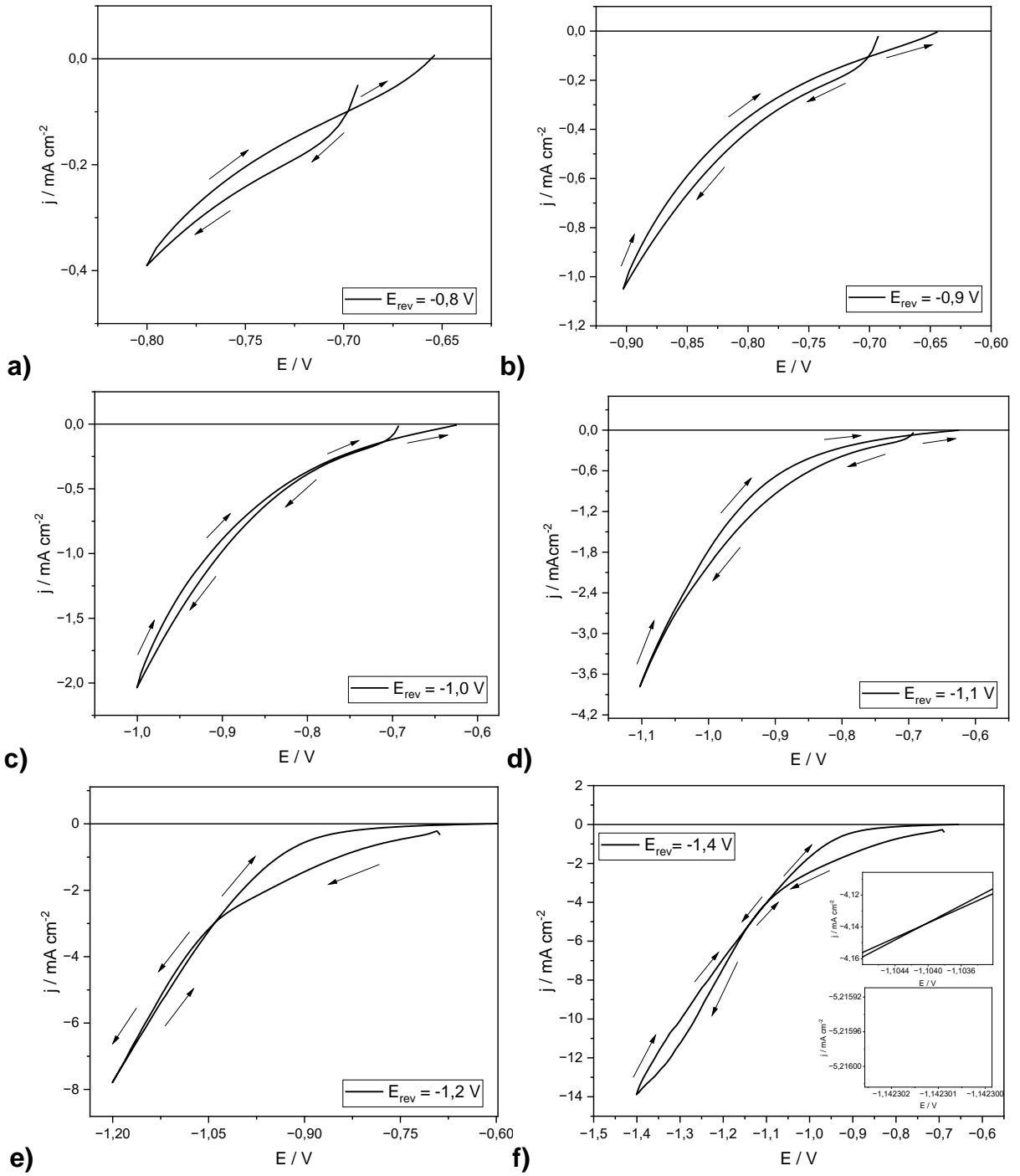
- [57] AGIUS, R. "pH-sensitive binding of nickel (II) ions to aspartic acid". Bielefeld, Germany, Bielefeld University, 2004. Tese de Doutorado, 146 p.
- [58] DOKLADALOVA, J., & UPTON, R. P. "Optical rotation assay for determination of sorbitol in the presence of mannitol and sugars". *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 56(6), 1973.
- [59] YAMAMOTO, A.; OHMI, H.; MATSUNAGA, A.; ANDO, K.; HAYAKAWA, K.; NISHIMURA, M. "Selective determination of D-sorbitol and D-mannitol in foodstuffs by ion chromatography with polarized photometric detection". *Journal of Chromatography A*, 804(1-2), 1998.
- [60] POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 2. ed. Texas, NACE International Cebelcor, 1974.
- [61] FLETCHER, S., HALLIDAY, C. S., GATES, D., WESTCOTT, M., LWIN, T., & NELSON, G. "The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential". *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 159(2), 1983.
- [62] NILA, C.; GONZÁLEZ, I. "The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH<sub>4</sub>Cl solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 401 (1–2), 1996.
- [63] SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A. "The effect of sorbitol on the morphological characteristics of lead–tin films electrodeposited from an alkaline bath". *Journal of power sources*, 169(2), 2007.
- [64] CARLOS, I. A., SIQUEIRA, J. L. P., FINAZZI, G. A., & DE ALMEIDA, M. R. H. "Voltammetric study of lead electrodeposition in the presence of sorbitol and morphological characterization". *Journal of power sources*, 117(1-2), 2003.
- [65] DÍAZ-ARISTA, P.; MEAS, Y.; ORTEGA, R.; TREJO, G. "Electrochemical and AFM study of Zn electrodeposition in the presence of benzylideneacetone in a chloride-based acidic bath". *Journal of applied electrochemistry*, **35**, 2005.
- [66] DE CARVALHO, M. F.; BARBANO, E. P.; CARLOS, I. A. "Influence of disodium ethylenediaminetetraacetate on zinc electrodeposition process and on the morphology, chemical composition and structure of the electrodeposits". *Electrochimica Acta*, **109**, 2013.
- [67] DE CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A. "Zinc electrodeposition from alkaline solution containing trisodium nitrilotriacetic added". *Electrochimica Acta*, **113**, 2013.
- [68] BARBOSA, L. L.; CARLOS, I. A. "Development of a novel alkaline zinc–iron plating bath containing sorbitol and the chemical, physical and morphological characterization of the Zn–Fe films". *Surface and Coatings Technology*, **201**, 2006.
- [69] BARBOSA, L. L.; DE ALMEIDA, M. R. H.; CARLOS, R. M.; YONASHIRO, M.; OLIVEIRA, G. M.; CARLOS, I. A. "Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film". *Surface and Coatings Technology*, 192(2-3), 2005.

- [70] PROTSENKO, V. S.; BOBROVA, L. S.; BUTYRINA, T. E.; BASKEVICH, A. S.; KORNIY, S. A.; DANILOV, F. I. "Electrodeposited Ni–Mo coatings as electrocatalytic materials for green hydrogen production". *Heliyon*, 9(4), 2023.
- [71] YONGFANG Z.; TINGTING L.; XUANLI L.; ZHIBIN Y.; JIN W.; JIANSHE W.; YI S. "Mechanistic study on nickel-molybdenum based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction". *J. Catalysis*, **388**, 2020.
- [72] HIGHFIELD, J. G.; CLAUDE, E.; OGURO, K. "Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: a new model". *Electrochimica acta*, 44(16), 1999.
- [73] XU, C.; ZHOU, J. B.; ZENG, M.; FU X. L.; LIU X. J.; LI, J. M. "Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Mo alloy and its electrocatalytic performance for hydrogen evolution". *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(31), 2016.
- [74] KRSTAJIĆ, N. V.; JOVIĆ, V. D.; GAJIĆ-KRSTAJIĆ, L.; JOVIĆ, B. M.; ANTOZZI, A. L.; MARTELLI, G. N. "Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution". *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(14), 2008.
- [75] ZHANG, H.; ZENG, L.; WU, X.; LIAN, L.; WEI, M. "Synthesis of MoO<sub>2</sub> nanosheets by an ionic liquid route and its electrochemical properties". *Journal of alloys and compounds*, **580**, 2013.
- [76] MIN, J.; WANG, K.; LIU, J.; YAO, Y.; WANG, W.; YANG, L.; LEI, M. "Facile synthesis of uniform MoO<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> heteromicrospheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries". *Journal of Power Sources*, **363**, 2017.
- [77] ARNOLDUSSEN, T. C. "Electrochromism and photochromism in MoO<sub>3</sub> films". *Journal of The Electrochemical Society*, **123**, 1976.
- [78] CHUNG, J. S.; MIRANDA, R.; BENNETT, C. O. "Mechanism of partial oxidation of methanol over MoO<sub>3</sub>". *Journal of Catalysis*, **114**, 1988.
- [79] RAMMAL, M. B., & OMANOVIC, S. "Part I: NiMoO<sub>4</sub> nanostructures synthesized by the solution combustion method: a parametric study on the influence of synthesis parameters on the materials' physicochemical, structural, and morphological properties". *Molecules*, 27(3), 2022.
- [80] PODLAHA, E. J., & LANDOLT, D. "Induced codeposition: II. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys". *Journal of the Electrochemical Society*, 143(3), 1996.
- [81] HAN, Q.; CUI, S.; PU, N.; CHEN, J.; LIU, K.; WEI, X. "A study on pulse plating amorphous Ni–Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline médium". *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 2010.
- [82] JINLONG, LV; TONGXIANG, L.; CHEN, W. "Effect of electrodeposition temperature on grain orientation and corrosion resistance of nanocrystalline pure nickel". *J. Solid State Chem.*, **240**, 2016.4
- [83] FENG, L.; REN, Y. Y.; ZHANG, Y. H.; WANG, S.; LI, L. "Direct correlations among the grain size, texture, and indentation behavior of nanocrystalline nickel coatings". *Metals*, 9(2), 2019.

- [84] BIGOS, A.; WOLOWICZ, M.; JANUSZ-SKUZA, M.; STAROWICZ, Z.; SZCZERBA, M. J.; BOGUCKI, R.; BELTOWSKA-LEHMAN, E. "Citrate-based baths for electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings with enhanced hardness". *Journal of Alloys and Compounds*, **850**, 2021.
- [85] CASSELTON, R.E.W.; HUME-ROTHERY, W. "The equilibrium diagram of the system molybdenum-nickel", *Journal of the Less Common Metals*, **7**:3, 1964.
- [86] HANSEN, M. *Constitution of binary alloys*. 2. ed. New York, McGraw-Hill Book, 1958.
- [87] NAVARRO-FLORES, E.; CHONG, Z.; OMANOVIC, S. "Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic médium". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **226**(2), 2005.
- [88] PÉTER, L.; FEKETE, É.; KAPOOR, G.; GUBICZA, J. "Influence of the preparation conditions on the microstructure of electrodeposited nanocrystalline Ni–Mo alloys." *Electrochimica Acta*, **382**, 2021.
- [89] YOU, H.; YANG, P.; WANG, X.; YANG, X.; SUN, Y.; AN, M. "Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Mo alloys in pyrophosphate baths". *Journal of Alloys and Compounds*, **924**, 2022.
- [90] LIMA-NETO, P. D.; CORREIA, A. N.; VAZ, G. L.; CASCIANO, P. N. "Morphological, structural, microhardness and corrosion characterisations of electrodeposited Ni-Mo and Cr coatings". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **21**, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE 1



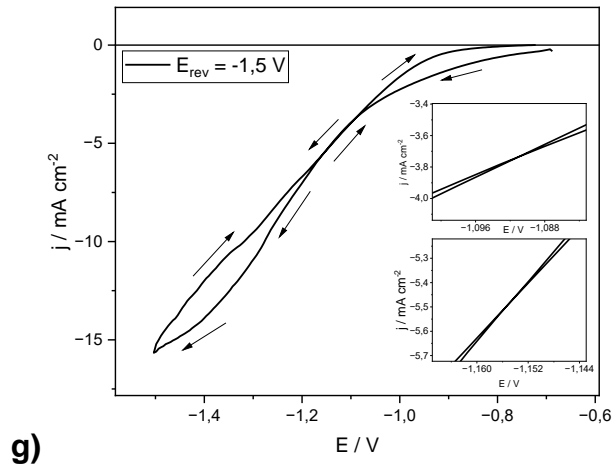
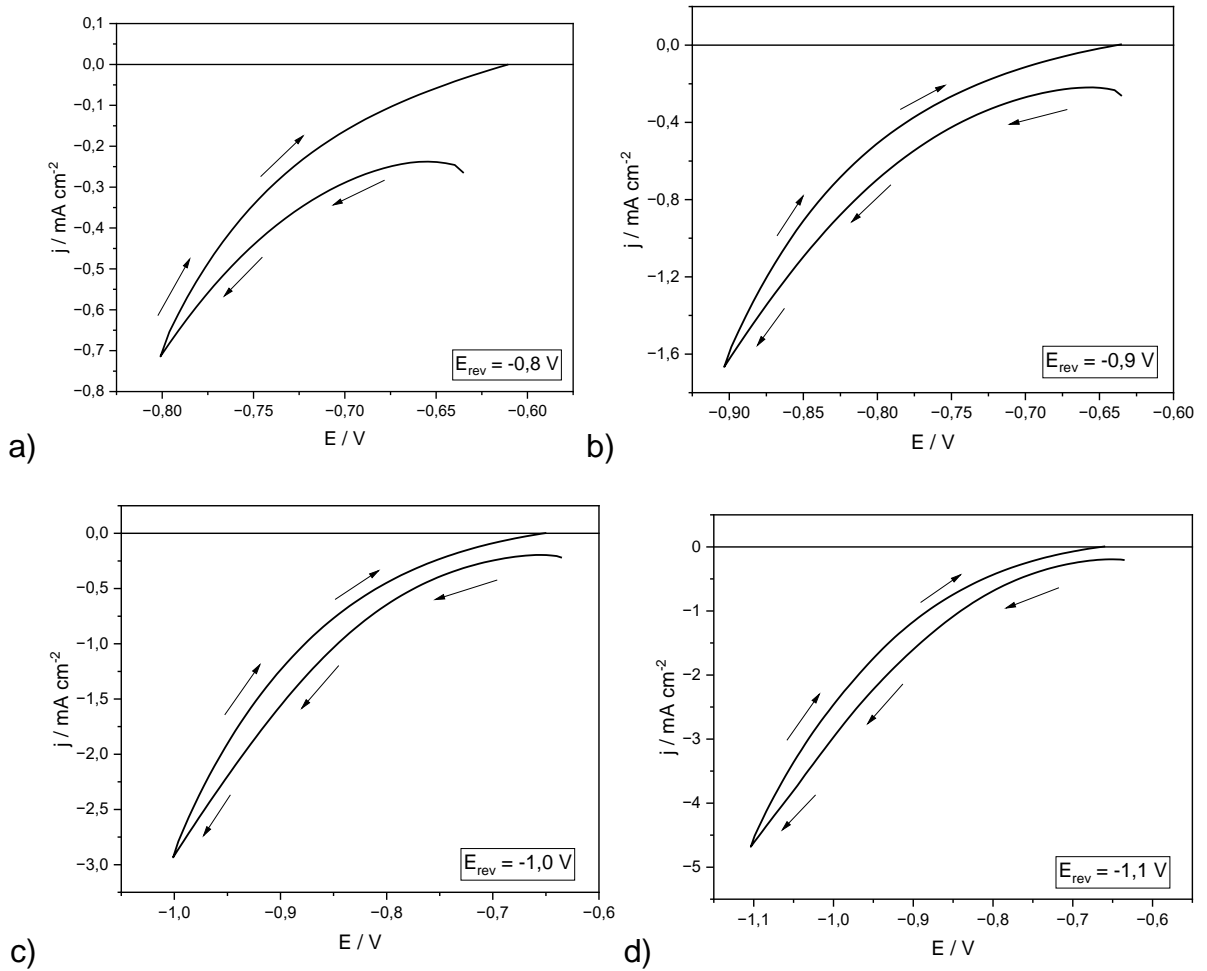


FIGURA 1: Curvas voltamétricas com  $E_{rev}$  de (a) -0,8 V, (b) -0,9 V, (c) -1,0 V, (d) -1,1 V, (e) -1,2 V, (f) -1,4 V e (g) -1,5 V para o banho 0,24 M  $Ni^{2+}$  / CBS, pH = 4,35 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



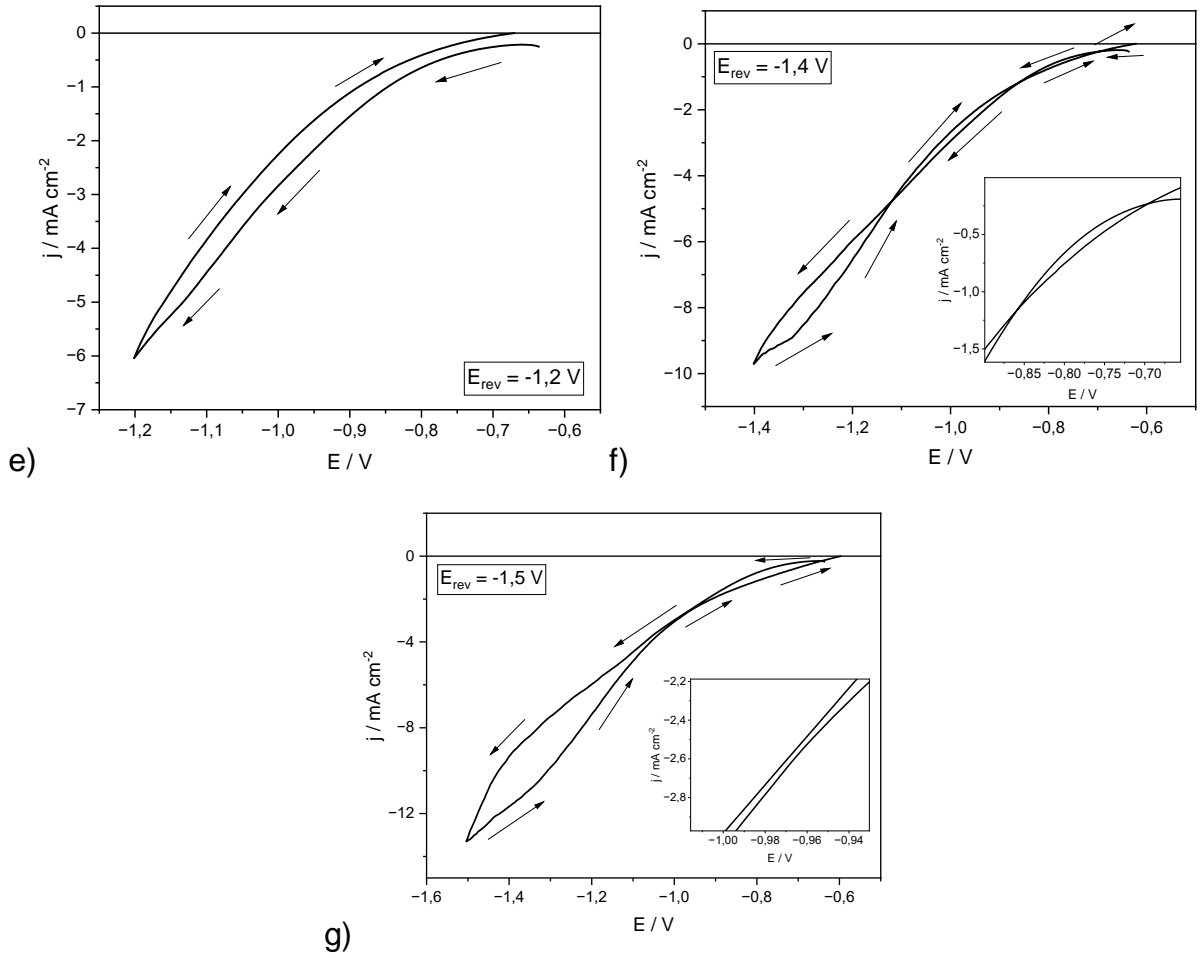
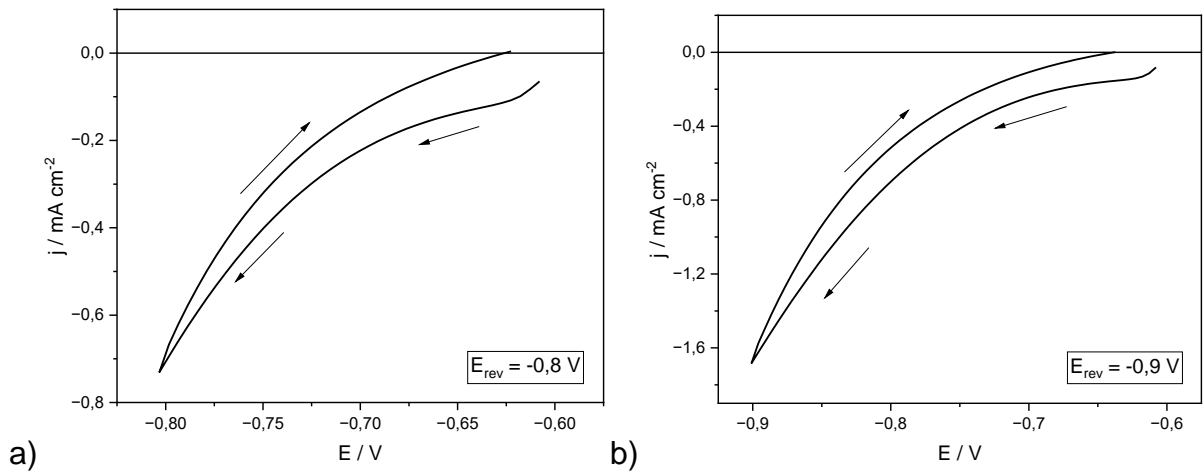


FIGURA 2: Curvas voltamétricas com  $E_{rev}$  de (a)  $-0,8 \text{ V}$ , (b)  $-0,9 \text{ V}$ , (c)  $-1,0 \text{ V}$ , (d)  $-1,1 \text{ V}$ , (e)  $-1,2 \text{ V}$ , (f)  $-1,4 \text{ V}$  e (g)  $-1,5 \text{ V}$  para o banho  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



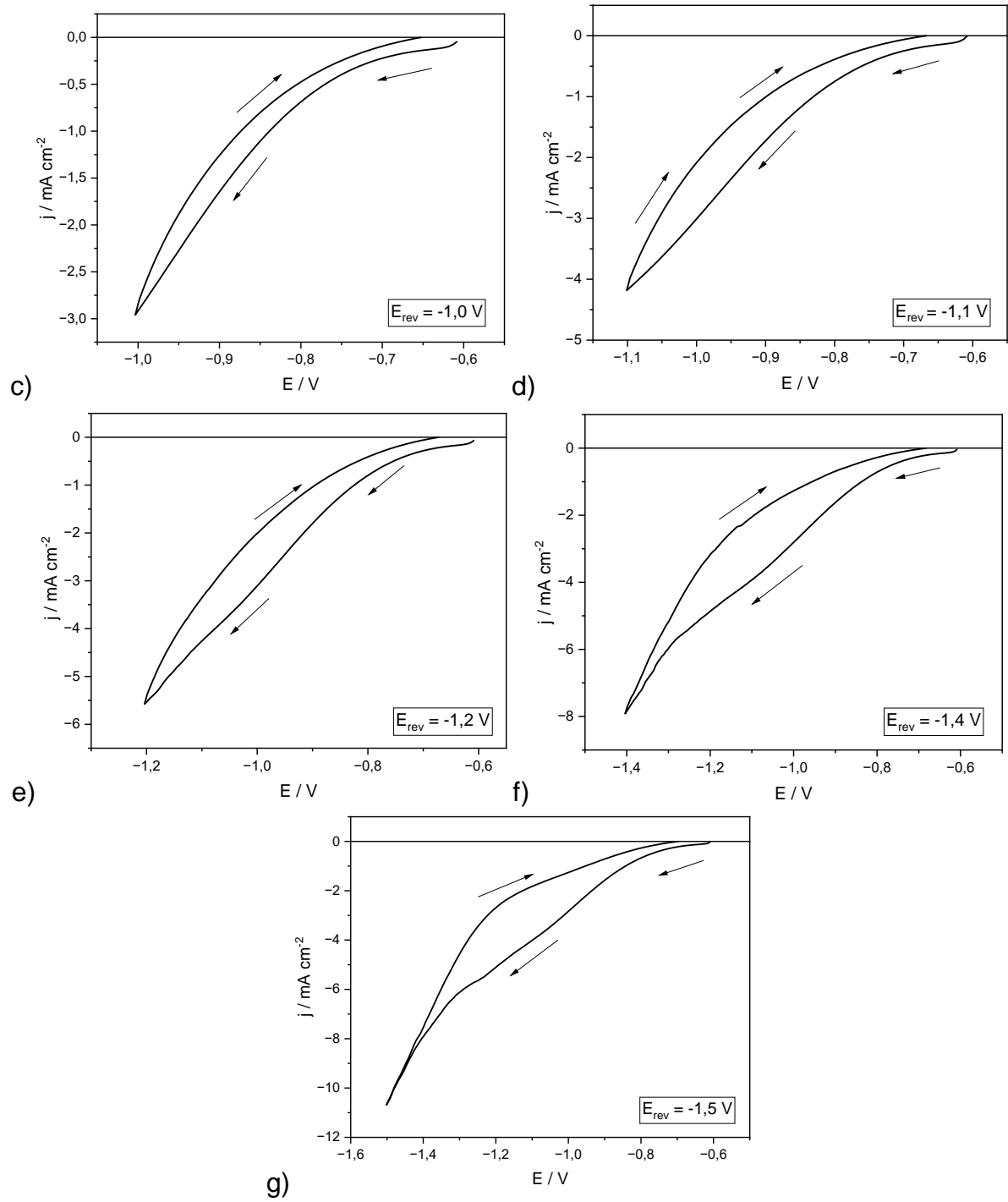
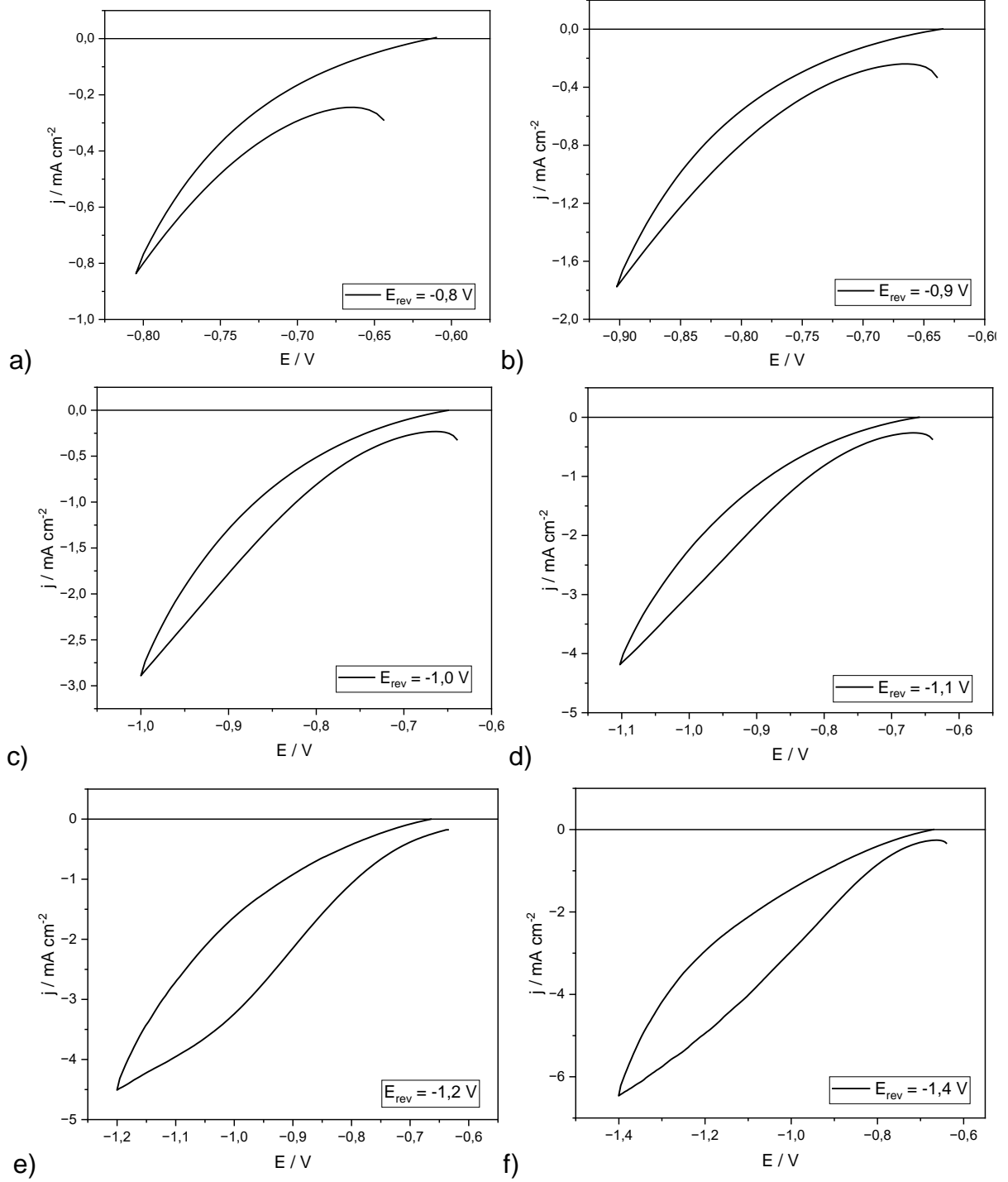


FIGURA 3: Curvas voltamétricas com  $E_{\text{rev}}$  de (a) -0,8 V, (b) -0,9 V, (c) -1,0 V, (d) -1,1 V, (e) -1,2 V, (f) -1,4 V e (g) -1,5 V para o banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,035 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .





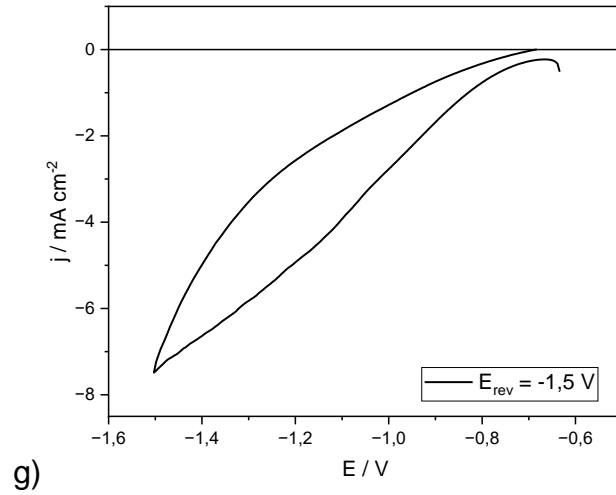
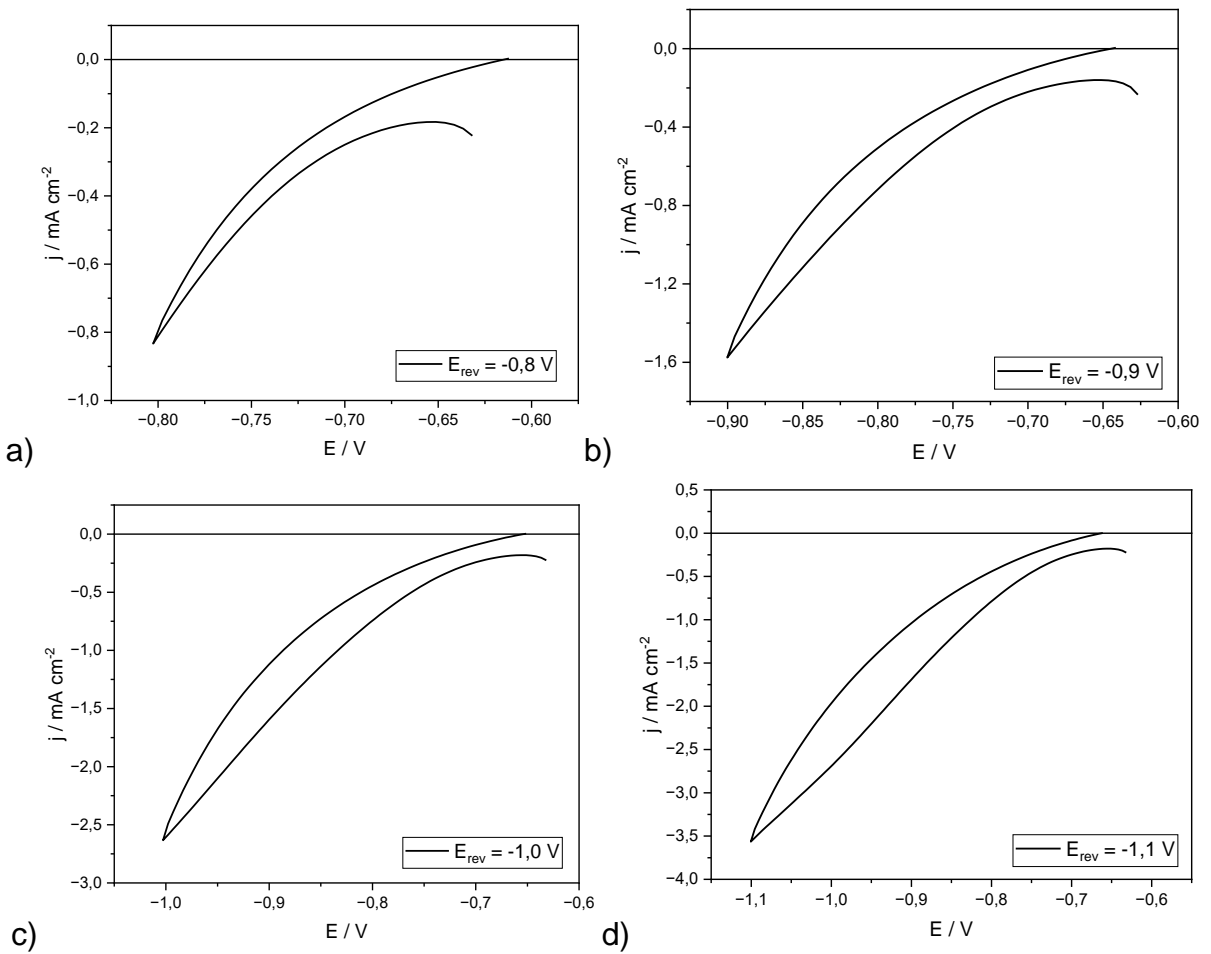


FIGURA 4: Curvas voltamétricas com  $E_{rev}$  de (a) -0,8 V, (b) -0,9 V, (c) -1,0 V, (d) -1,1 V, (e) -1,2 V, (f) -1,4 V e (g) -1,5 V para o banho 0,24 M  $Ni^{2+}$  / 0,07 M  $MoO_4^{2-}$ , pH = 4,35 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



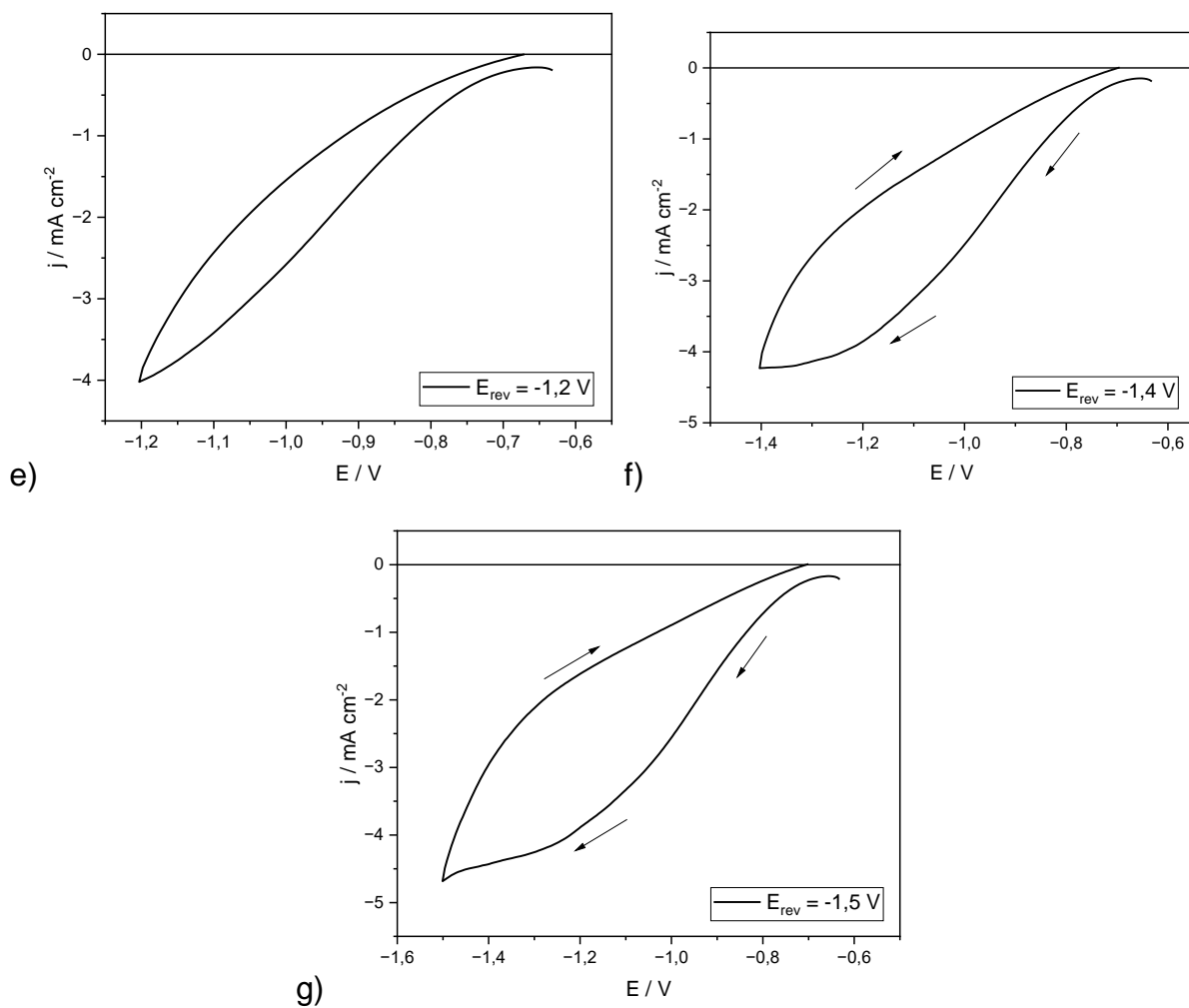


FIGURA 5: Curvas voltamétricas com  $E_{\text{rev}}$  de (a) -0,8 V, (b) -0,9 V, (c) -1,0 V, (d) -1,1 V, (e) -1,2 V, (f) -1,4 V e (g) -1,5 V para o banho 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , pH = 4,35 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

## APÊNDICE 2

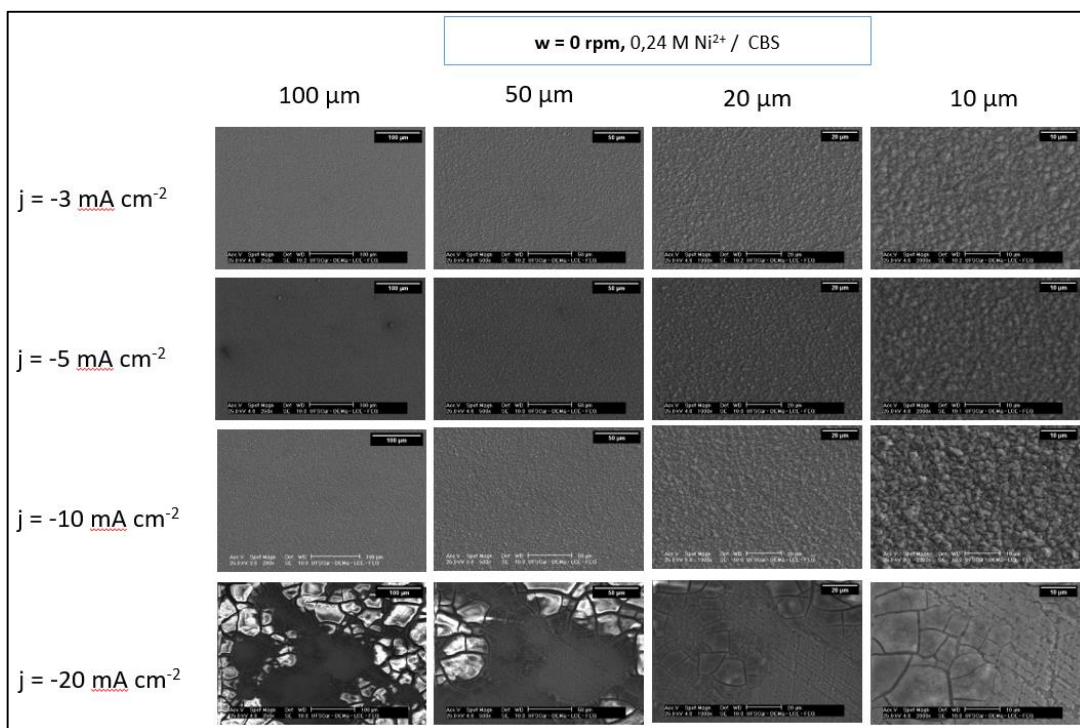


FIGURA 1: Micrografias dos depósitos de Ni obtido a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, pH = 4,35, com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas escalas de 100, 50, 20 e 10  $\mu\text{m}$ .

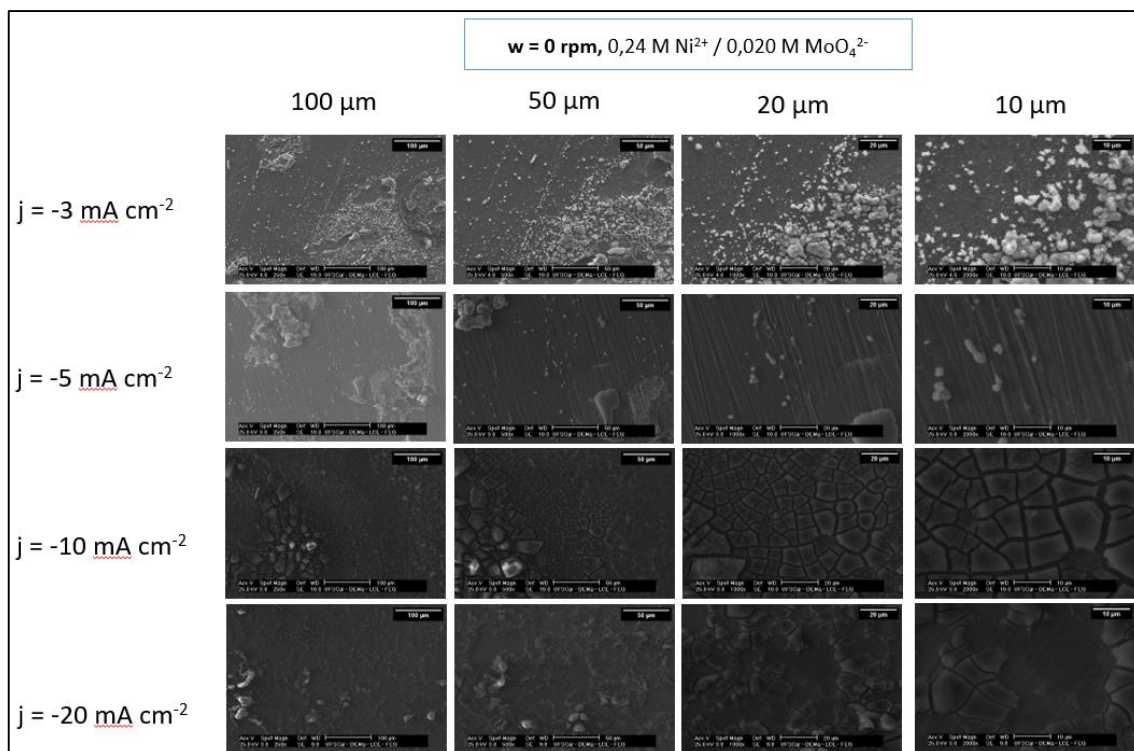


FIGURA 2: Micrografias dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ , com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas escalas de 100, 50, 20 e 10  $\mu\text{m}$ .

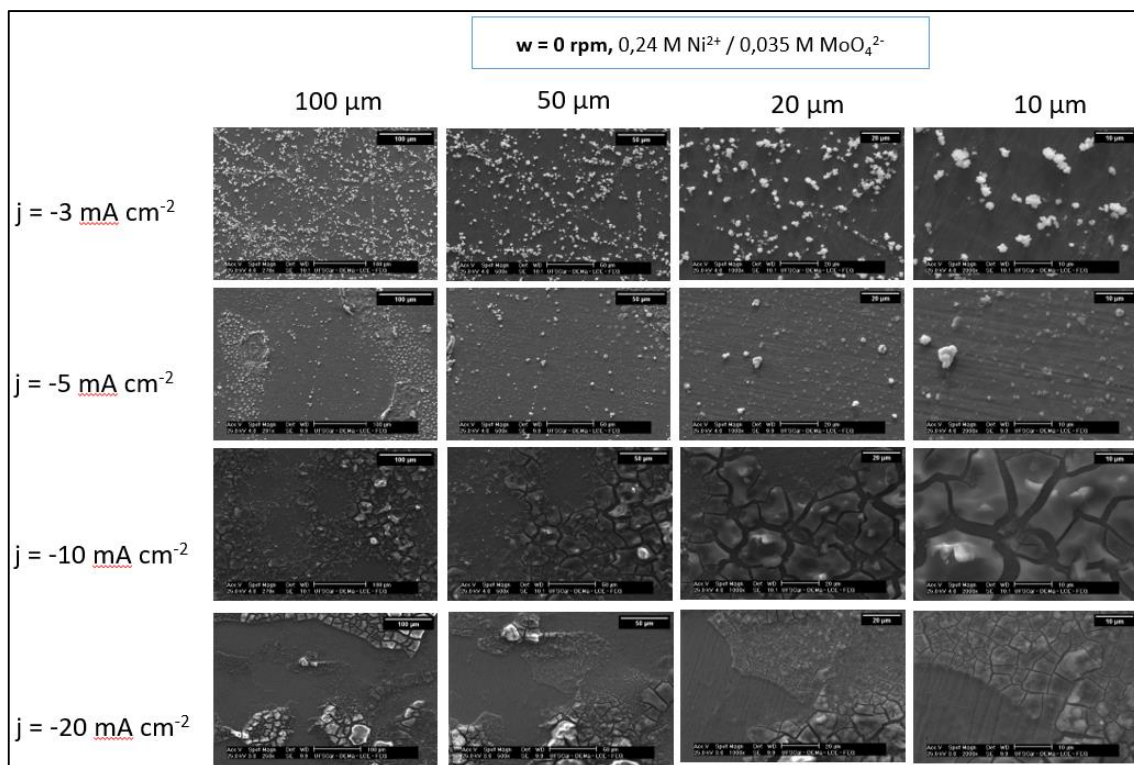


FIGURA 3: Micrografias dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com  $j_{dep} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas escalas de 100, 50, 20 e 10 μm.

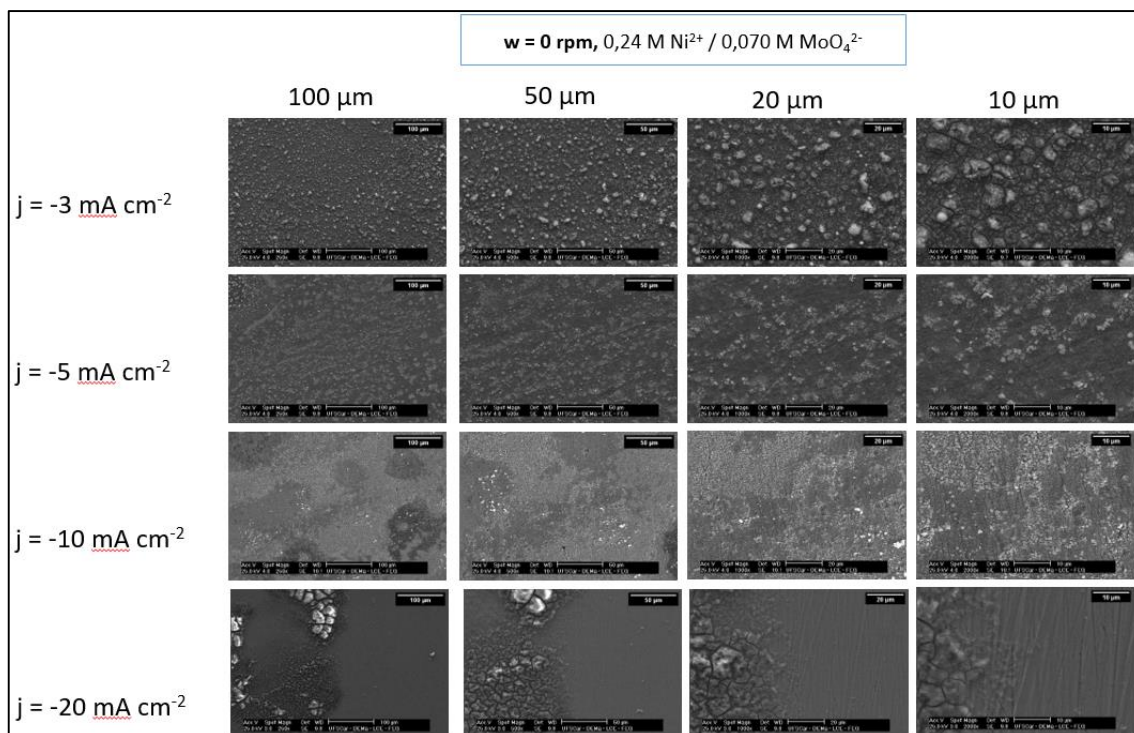


FIGURA 4: Micrografias dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas escalas de 100, 50, 20 e 10 μm.

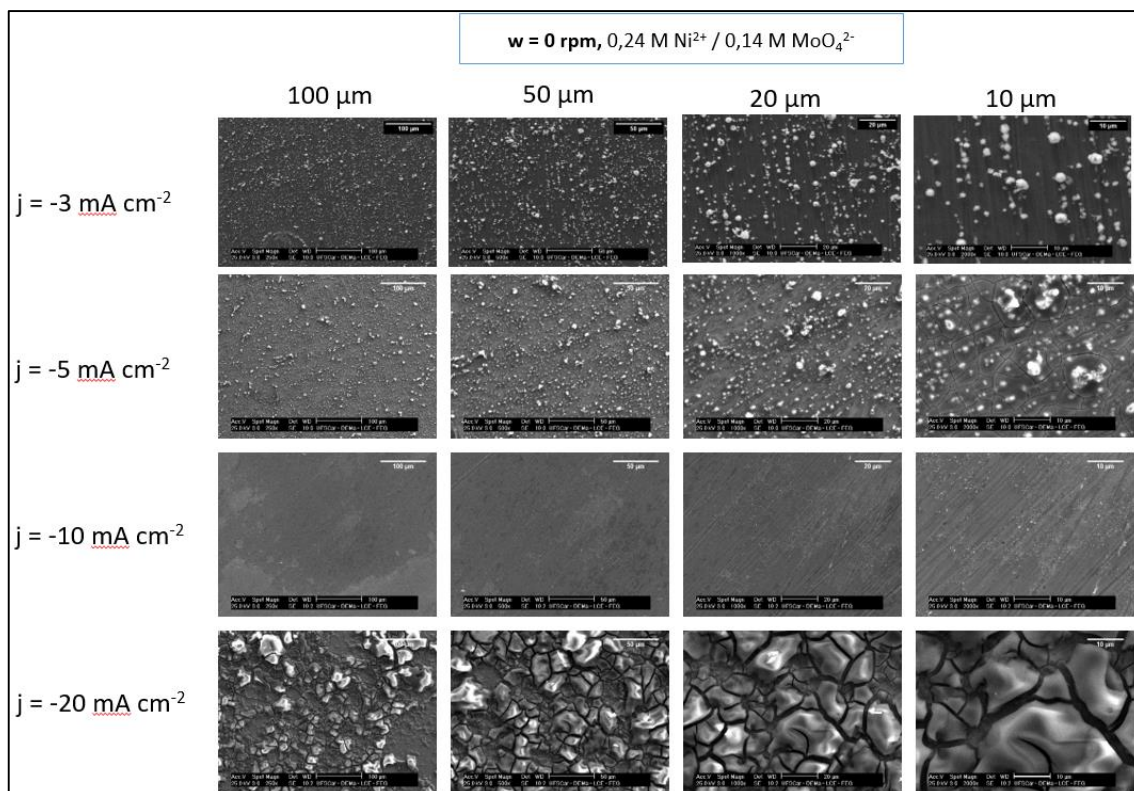


FIGURA 5: Micrografias dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ , com  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas escalas de 100, 50, 20 e 10  $\mu\text{m}$ .



## APÊNDICE 3

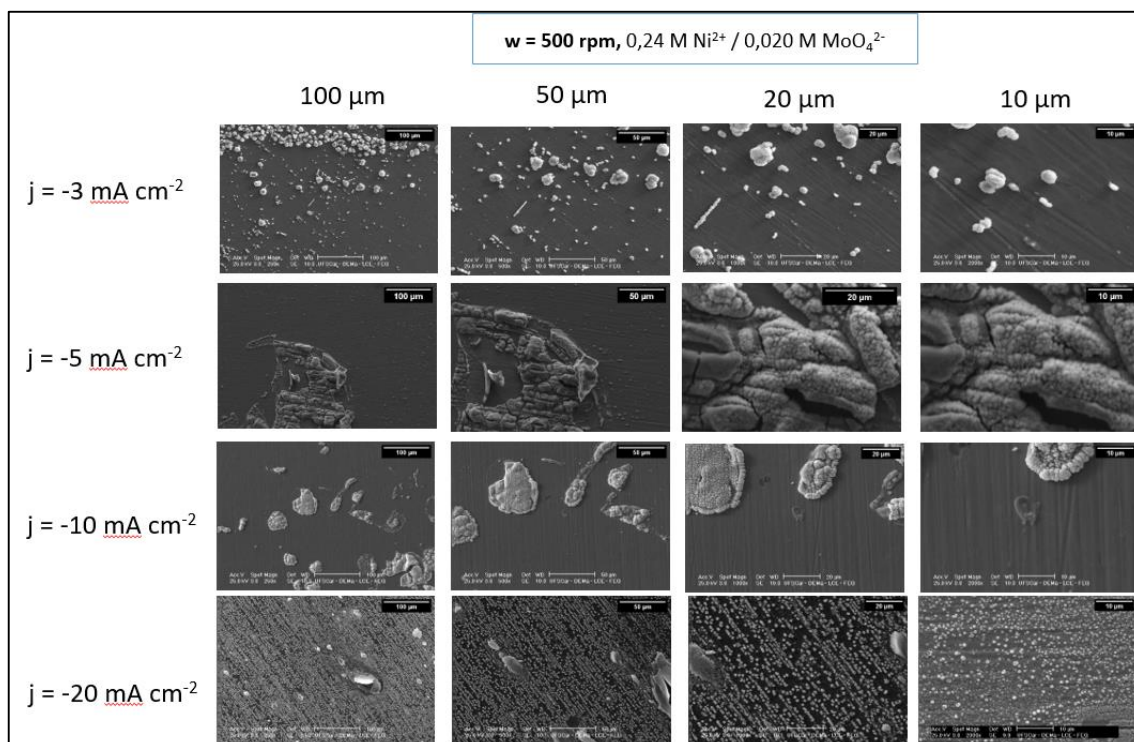


FIGURA 1: Micrografias dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,02 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ , com  $w = 500 \text{ rpm}$  e  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas escalas de  $100, 50, 20 \text{ e } 10 \mu\text{m}$ .

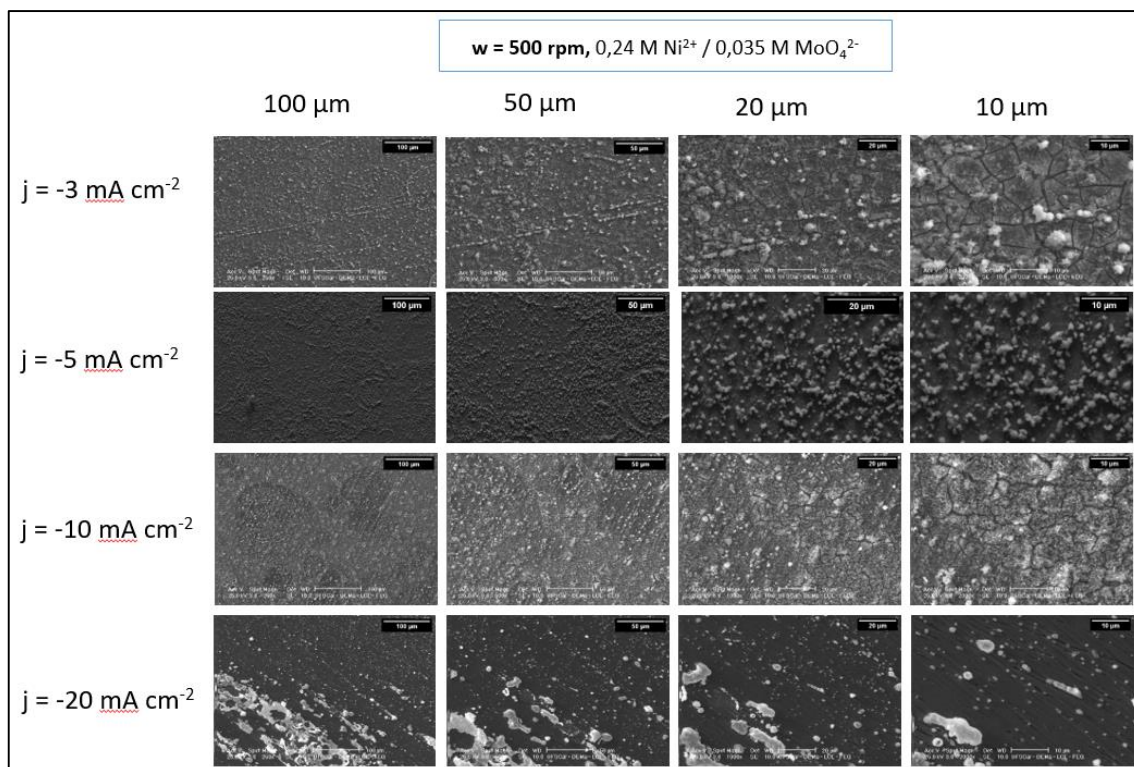


FIGURA 2: Micrografias dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ , com  $w = 500 \text{ rpm}$  e  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas escalas de  $100, 50, 20 \text{ e } 10 \mu\text{m}$ .

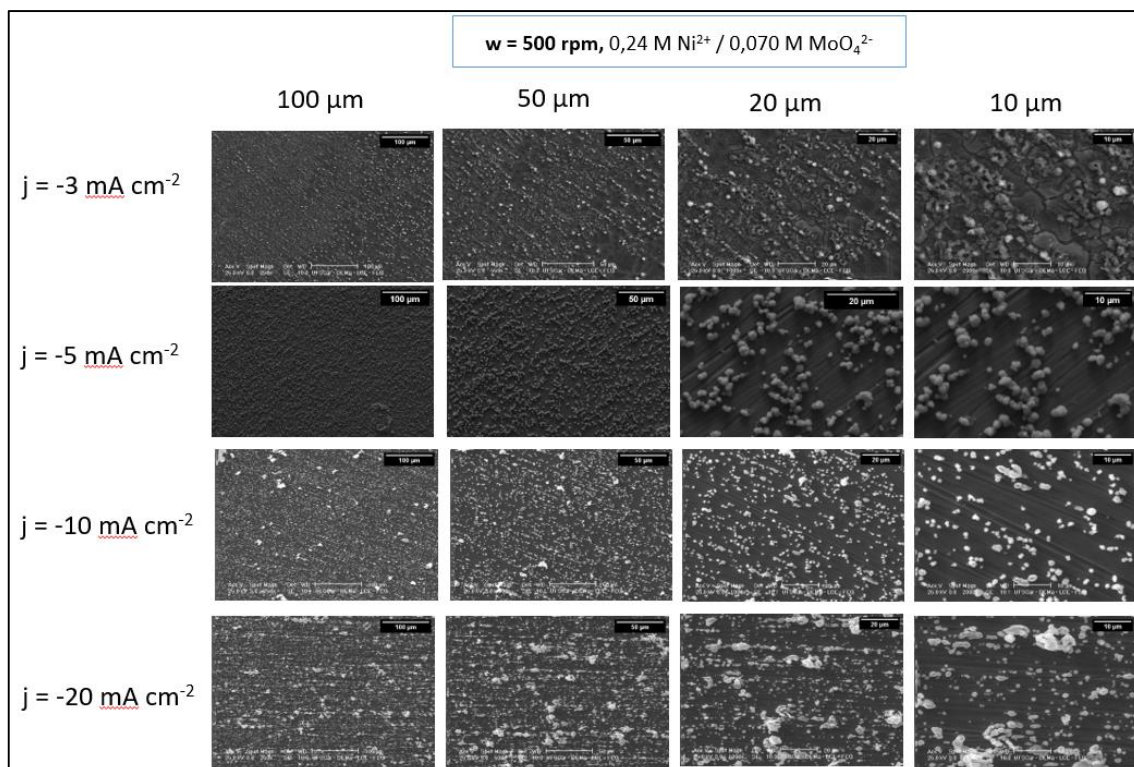


FIGURA 3: Micrografias dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com w = 500 rpm e j<sub>dep</sub> = -3, -5, -10, e -20 mA cm<sup>-2</sup>, nas escalas de 100, 50, 20 e 10 μm.

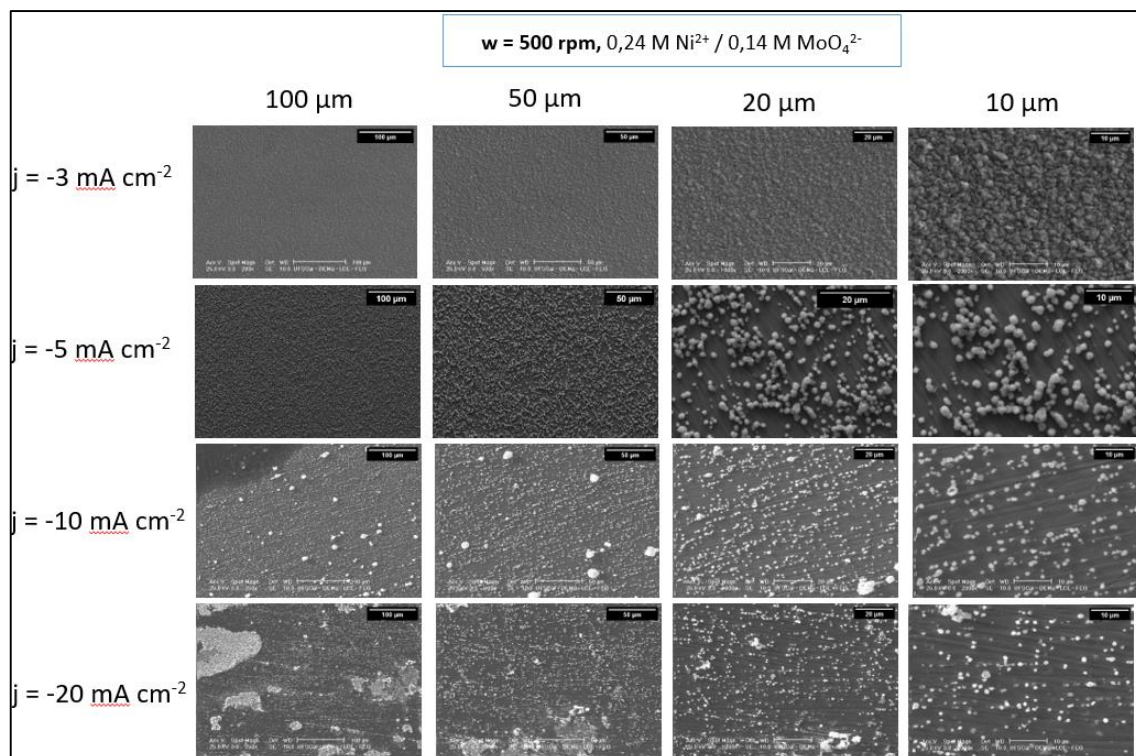


FIGURA 4: Micrografias dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ , com  $w = 500 \text{ rpm}$  e  $j_{\text{dep}} = -3, -5, -10, \text{ e } -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas escalas de  $100, 50, 20$  e  $10 \mu\text{m}$ .

## APÊDICE 4

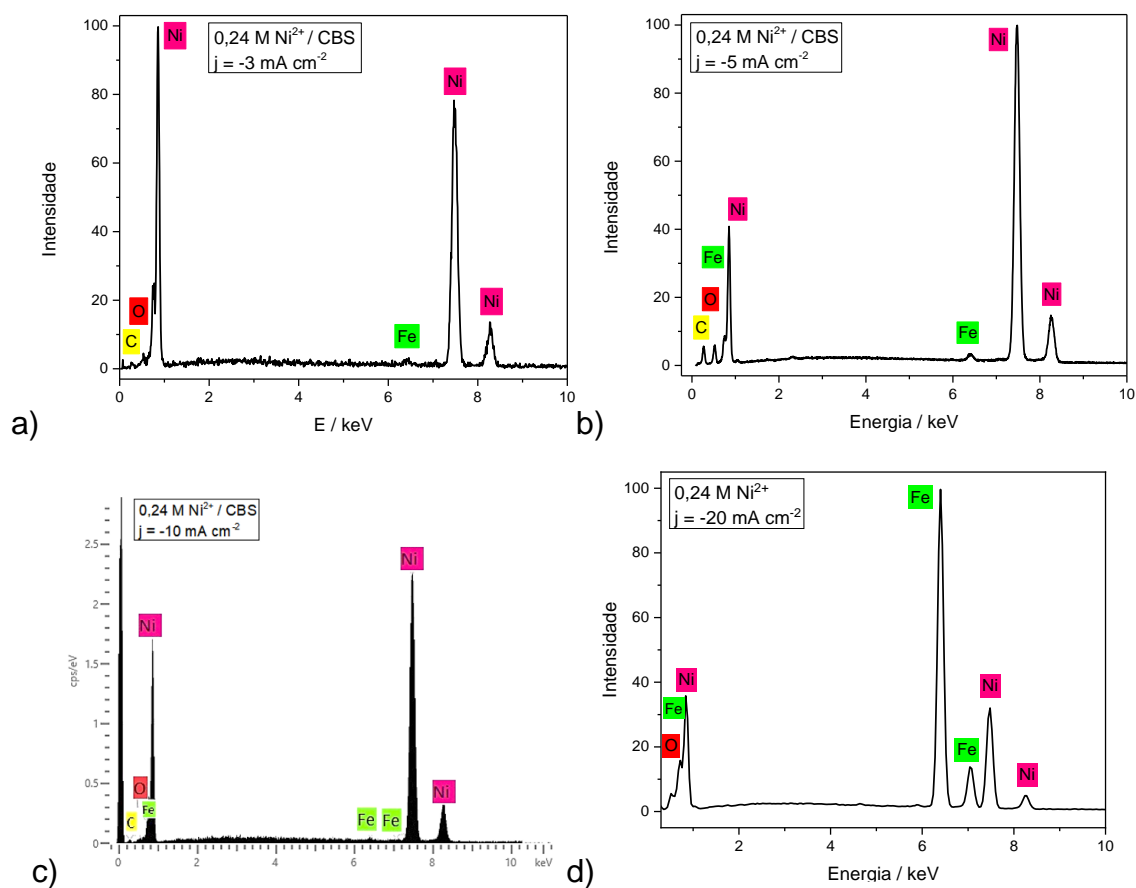


FIGURA 1: Espectrogramas dos depósitos de Ni obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / CBS, pH = 4,35, com (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

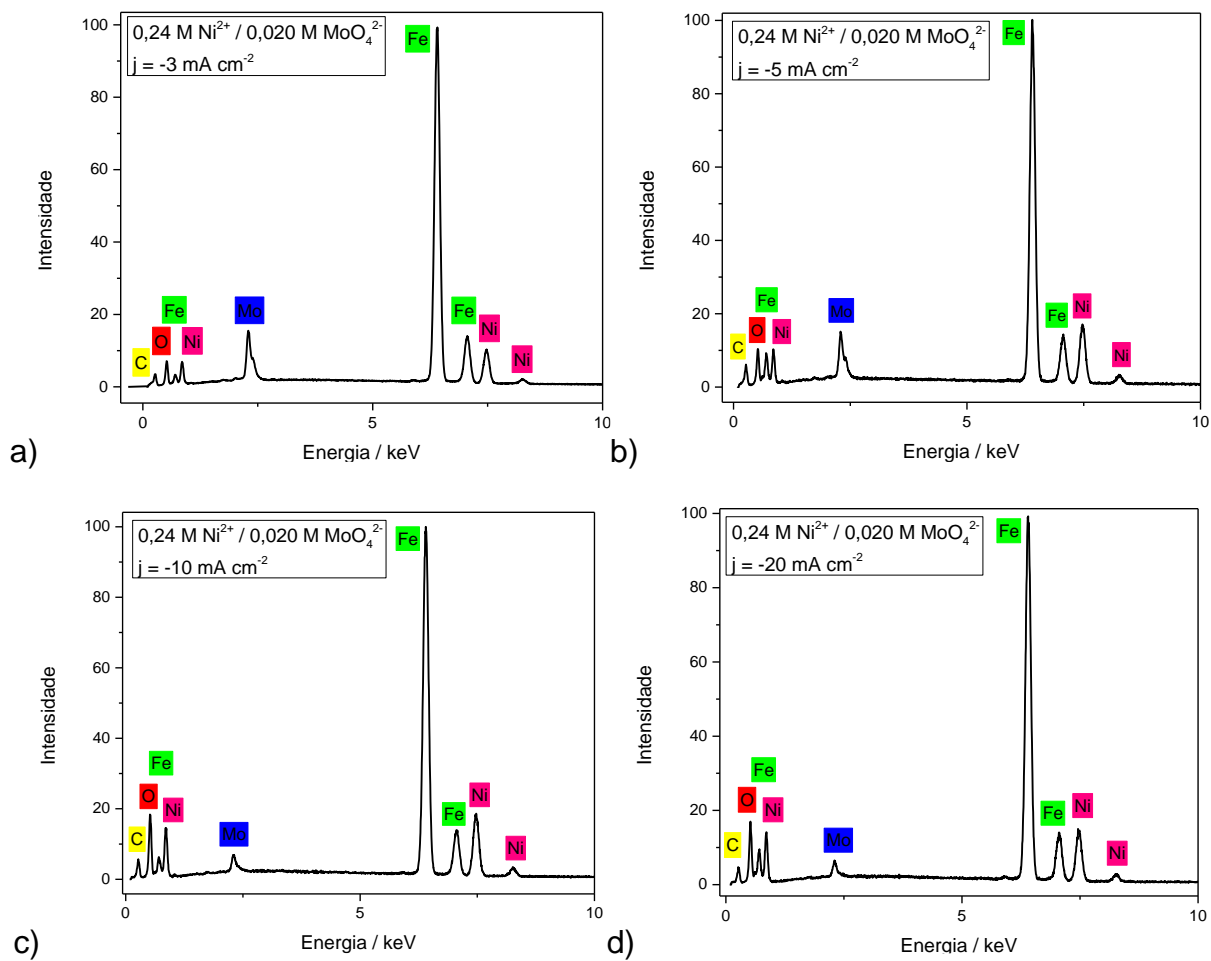


FIGURA 2: Espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

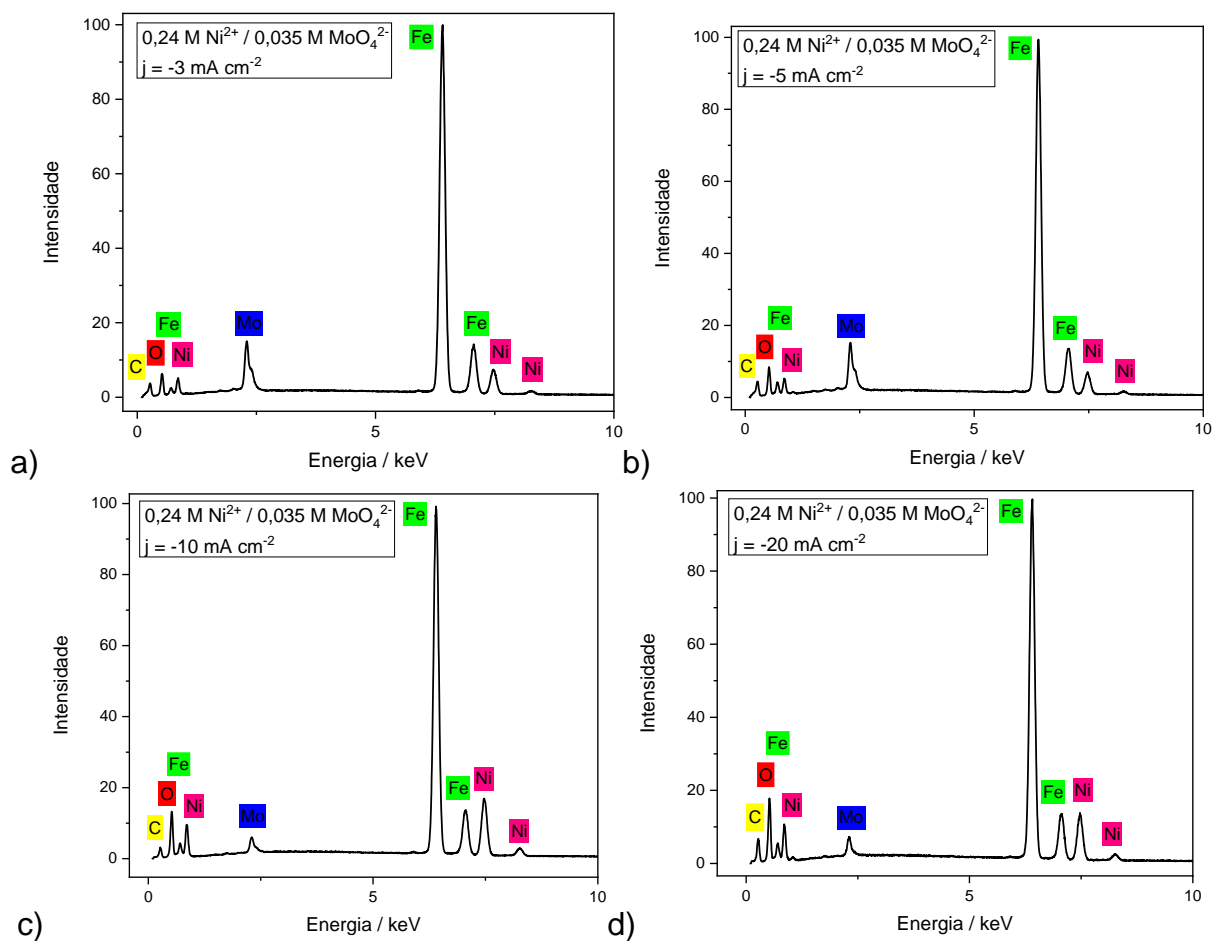


FIGURA 3: Espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , pH = 4,35, com (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

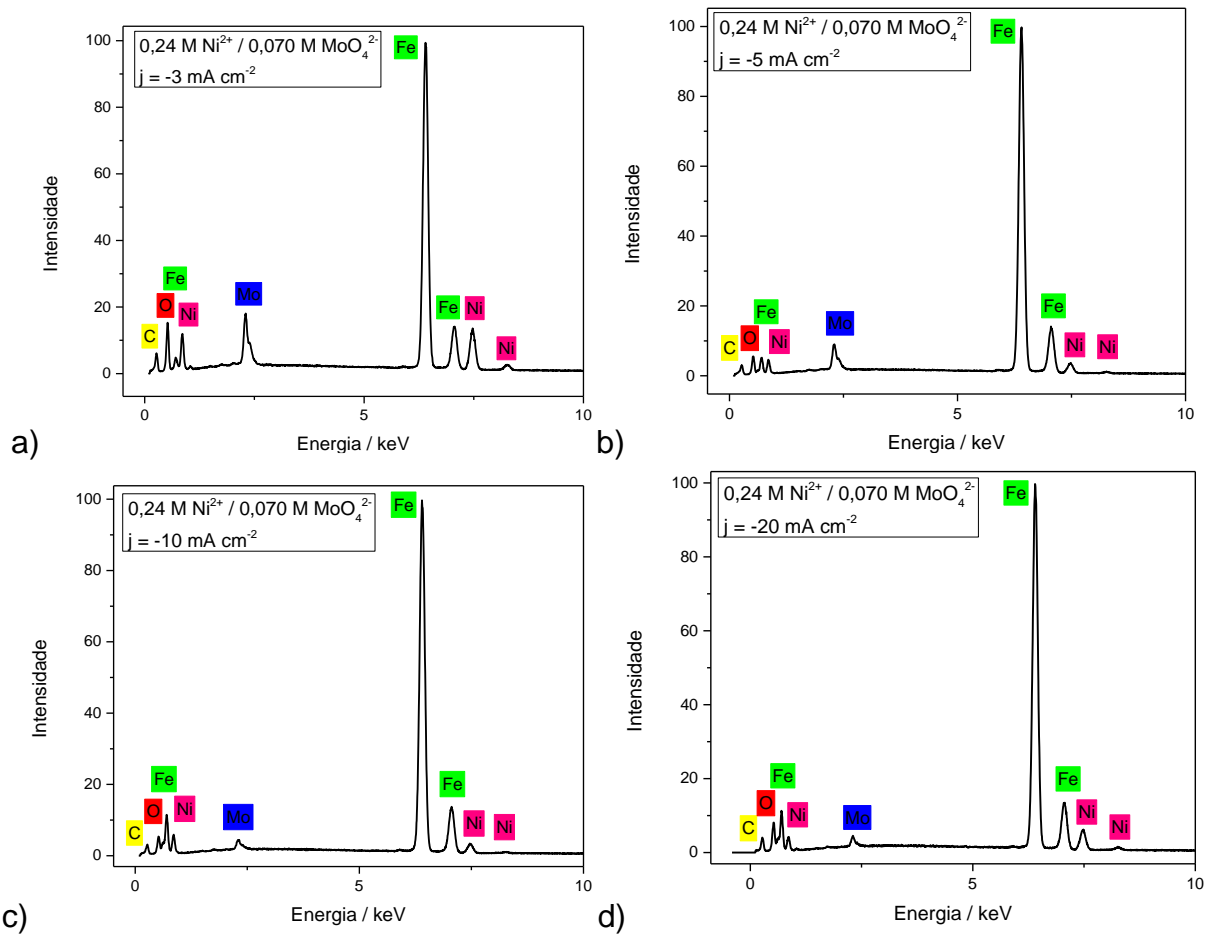


FIGURA 4: Espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .



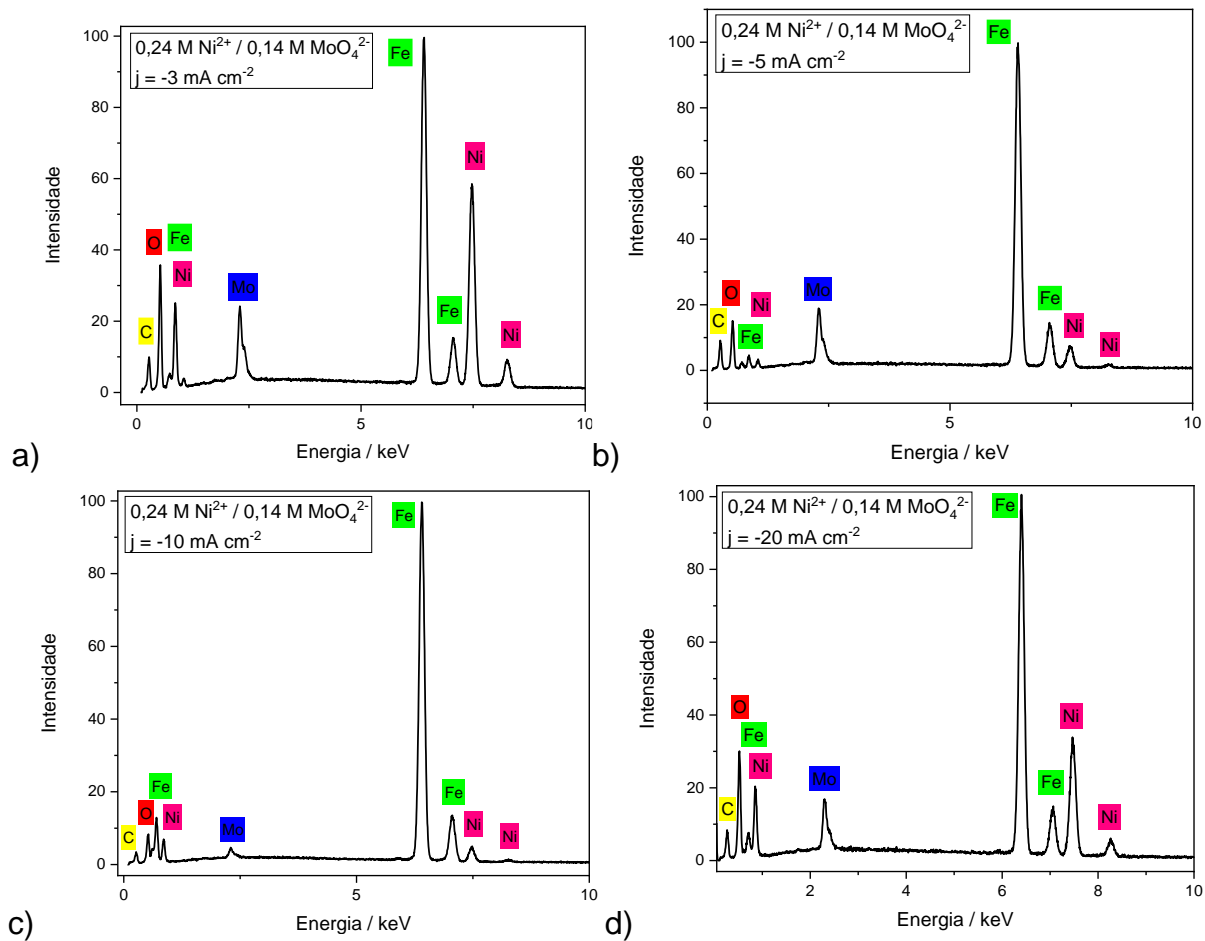


FIGURA 5: Espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

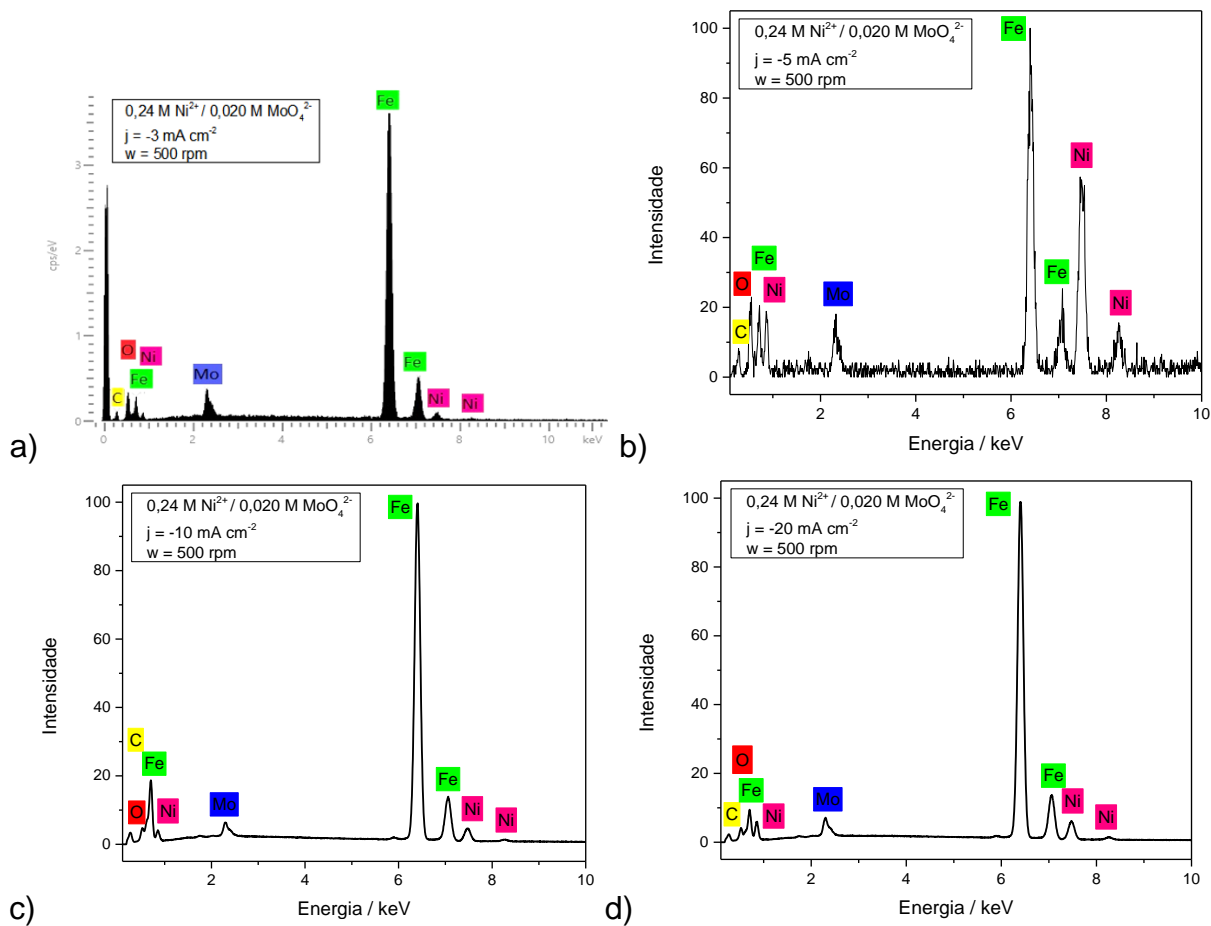


FIGURA 6: Espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 4,35, com w=500 rpm (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

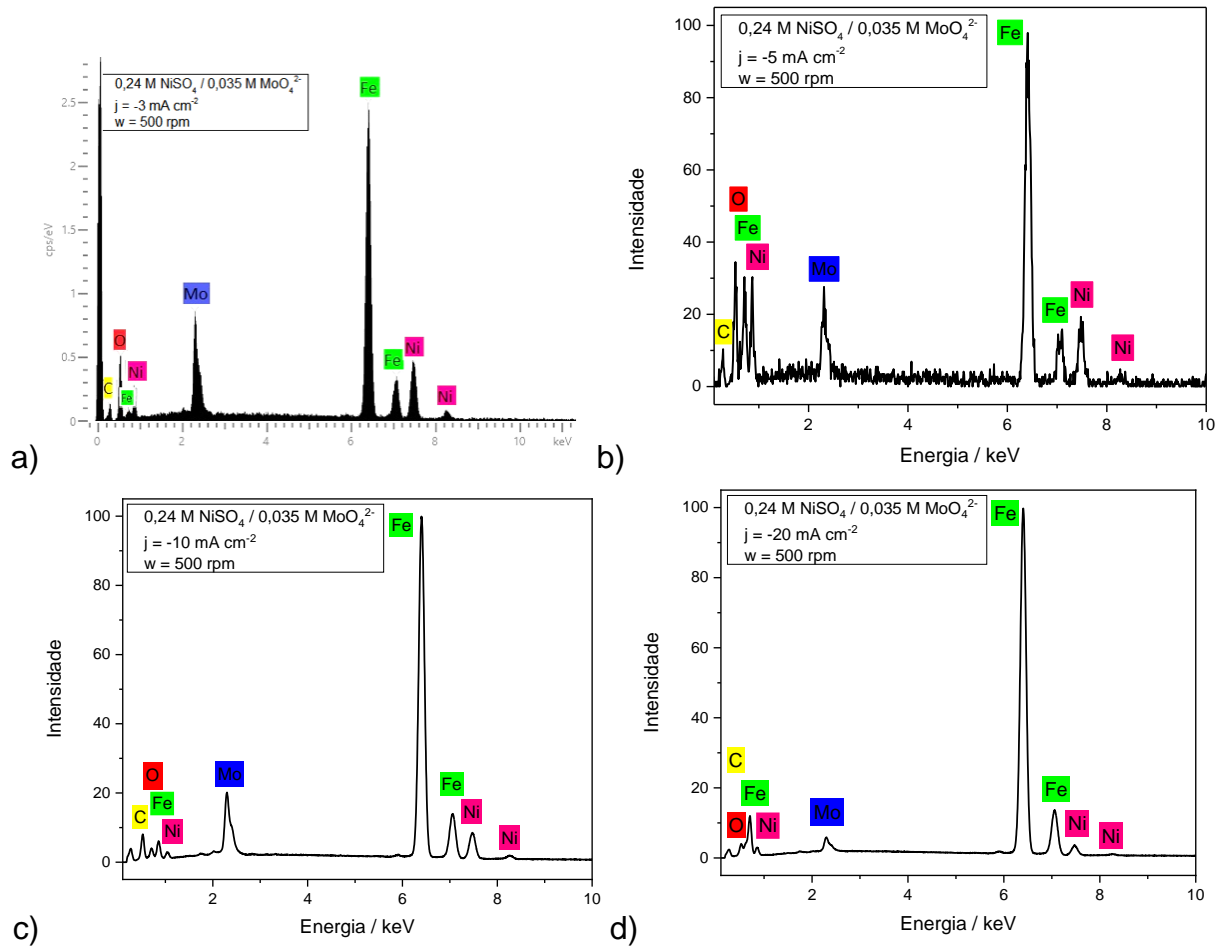


FIGURA 7: Espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,035 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , pH = 4,35, com  $w=500 \text{ rpm}$  (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

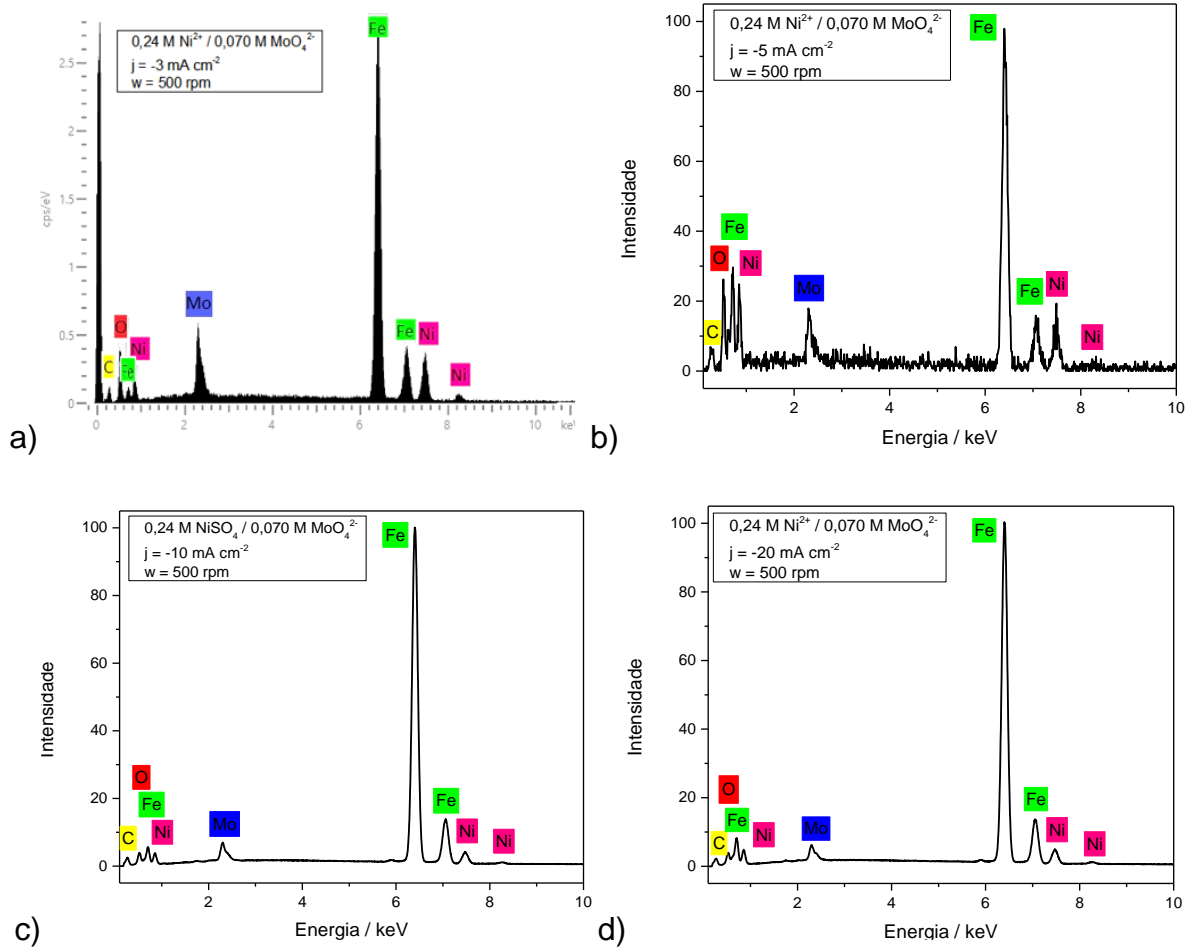


FIGURA 8: Espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 4,35$ , com  $w=500 \text{ rpm}$  (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

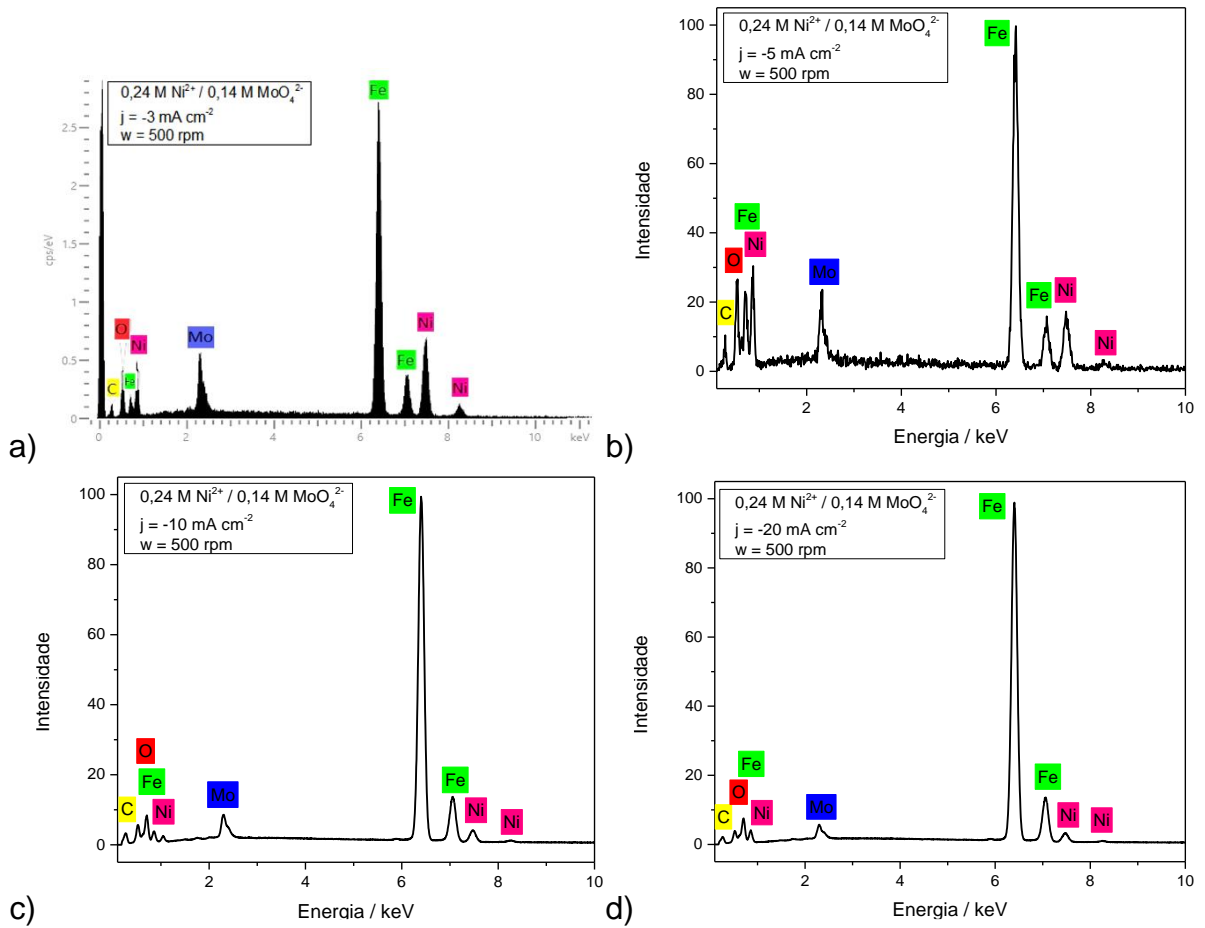


FIGURA 9: Espectrogramas dos depósitos de Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição 0,24 M  $\text{Ni}^{2+}$  / 0,14 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ , pH = 4,35, com  $w=500$  rpm (a)  $j_{\text{dep}} = -3$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10$  mA  $\text{cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20$  mA  $\text{cm}^{-2}$ .

## APÊNDICE 5

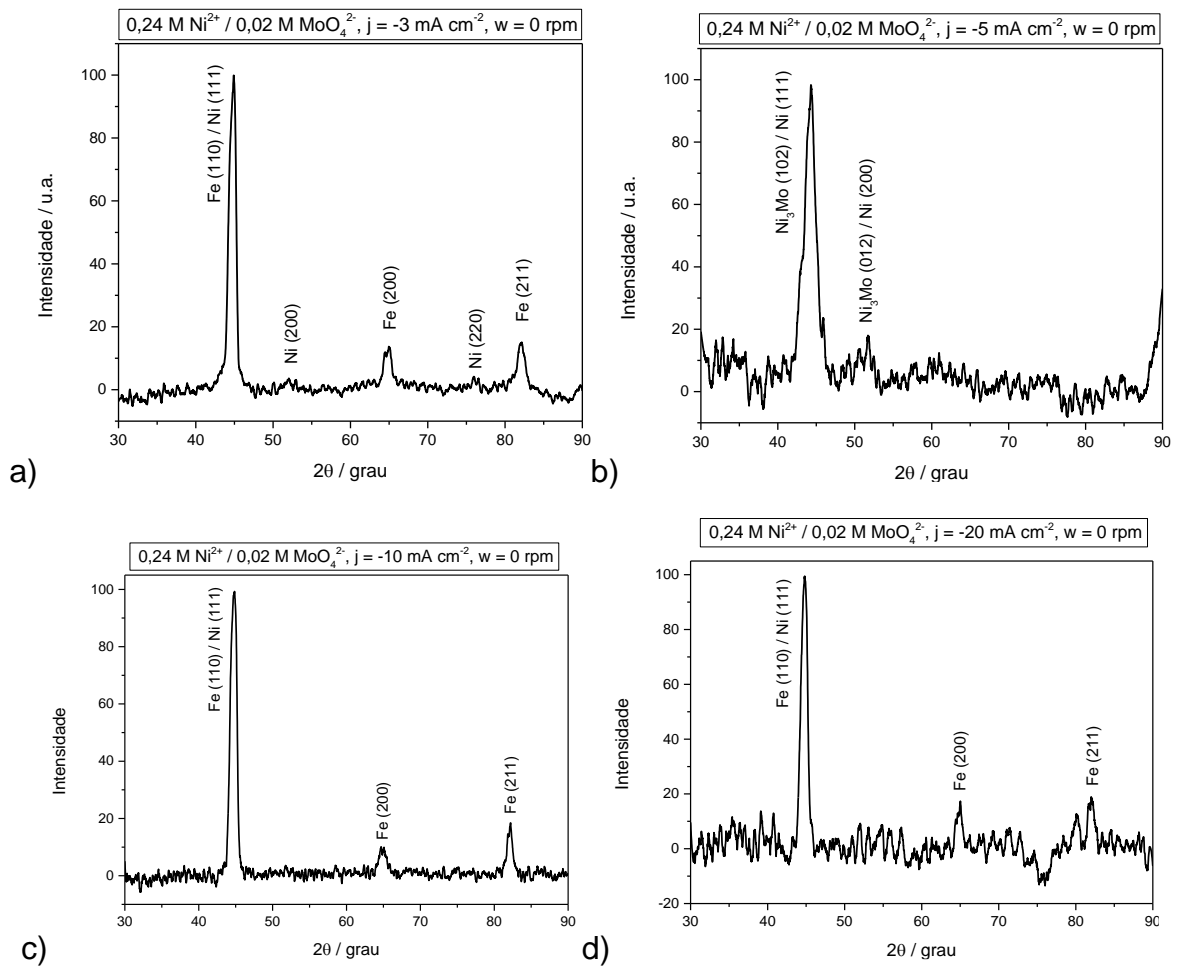
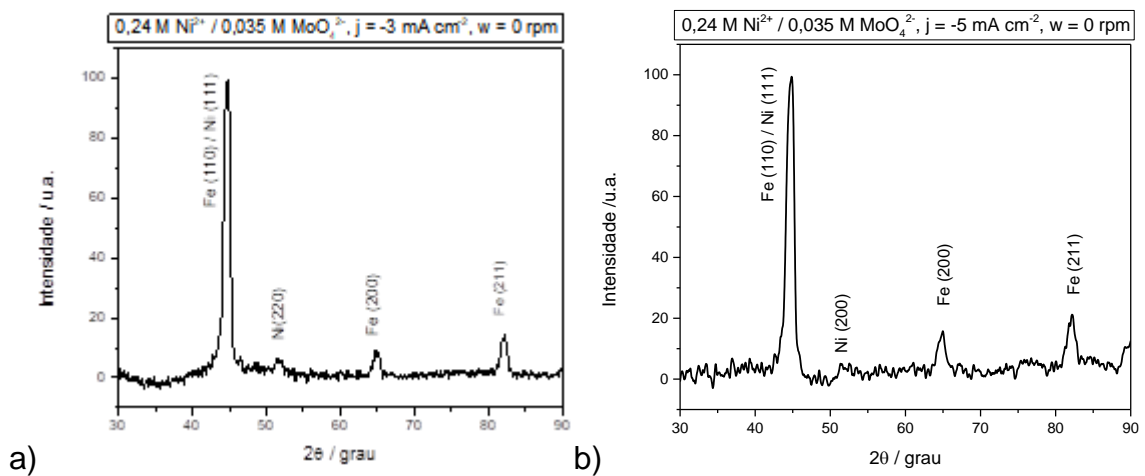


FIGURA 1 – Difratomogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,020 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .



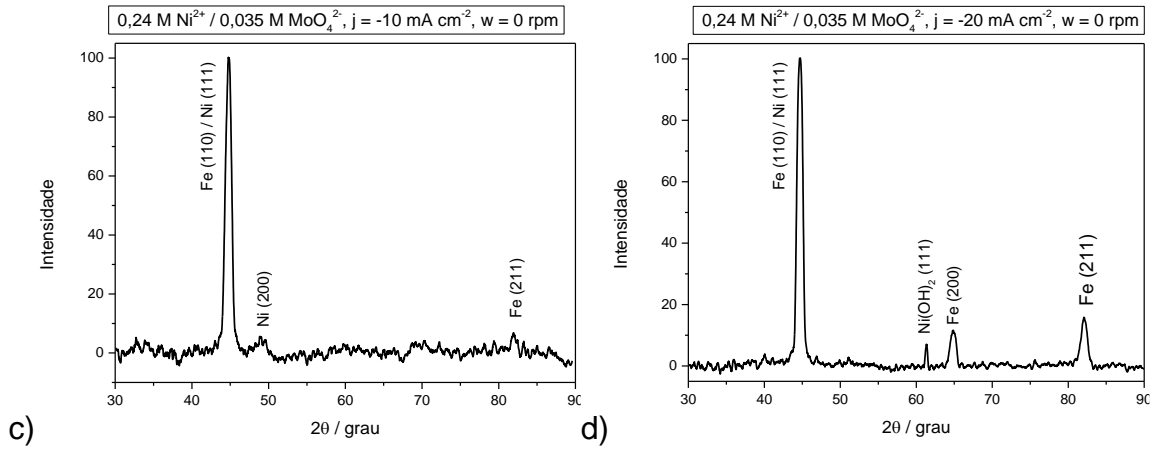


FIGURA 2 – Difratoogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com (a) j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>, (b) j<sub>dep</sub> = -5 mA cm<sup>-2</sup>, (c) j<sub>dep</sub> = -10 mA cm<sup>-2</sup> e (d) j<sub>dep</sub> = -20 mA cm<sup>-2</sup>.

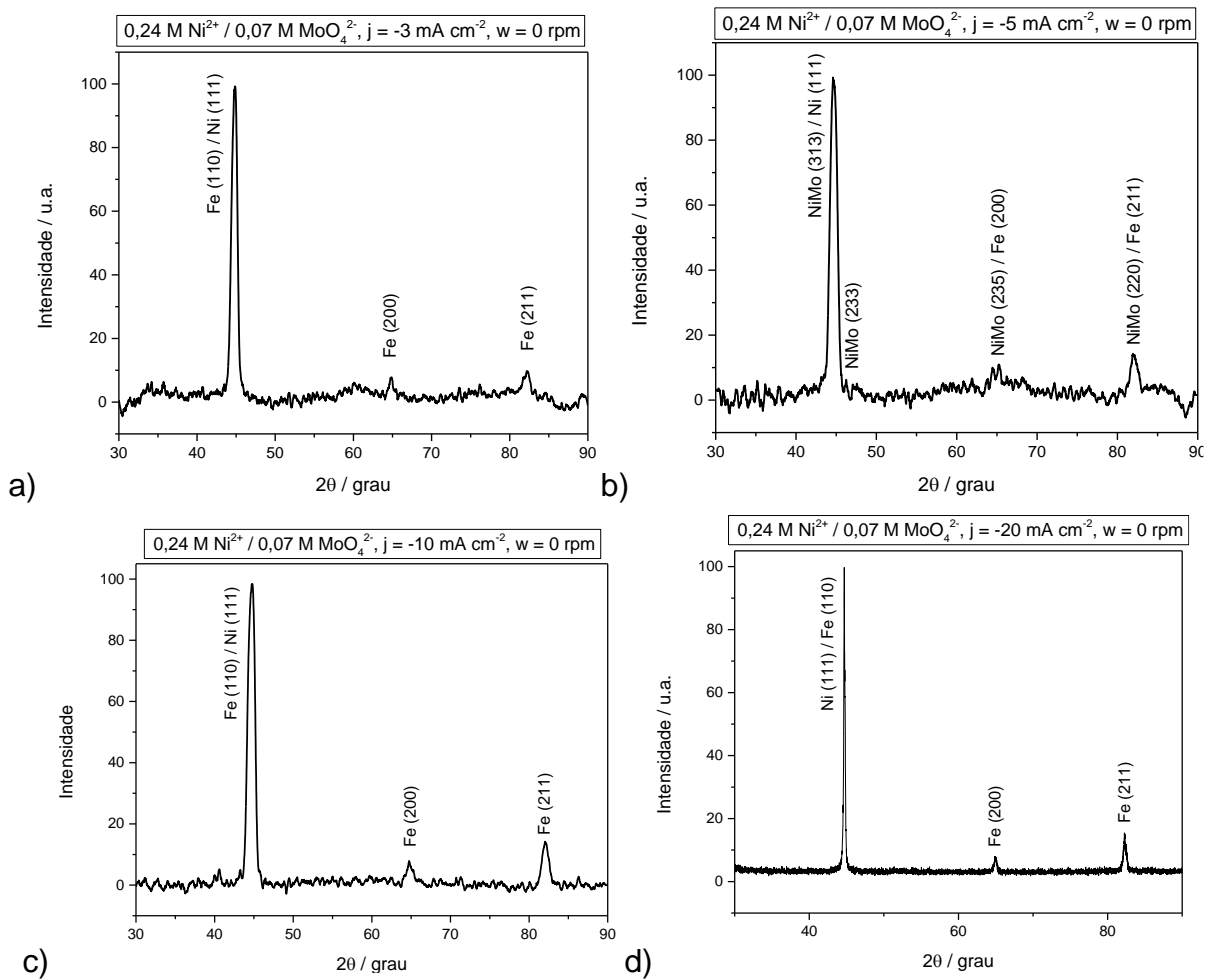


FIGURA 3 – Difratoogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,07 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com (a) j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>, (b) j<sub>dep</sub> = -5 mA cm<sup>-2</sup>, (c) j<sub>dep</sub> = -10 mA cm<sup>-2</sup> e (d) j<sub>dep</sub> = -20 mA cm<sup>-2</sup>.

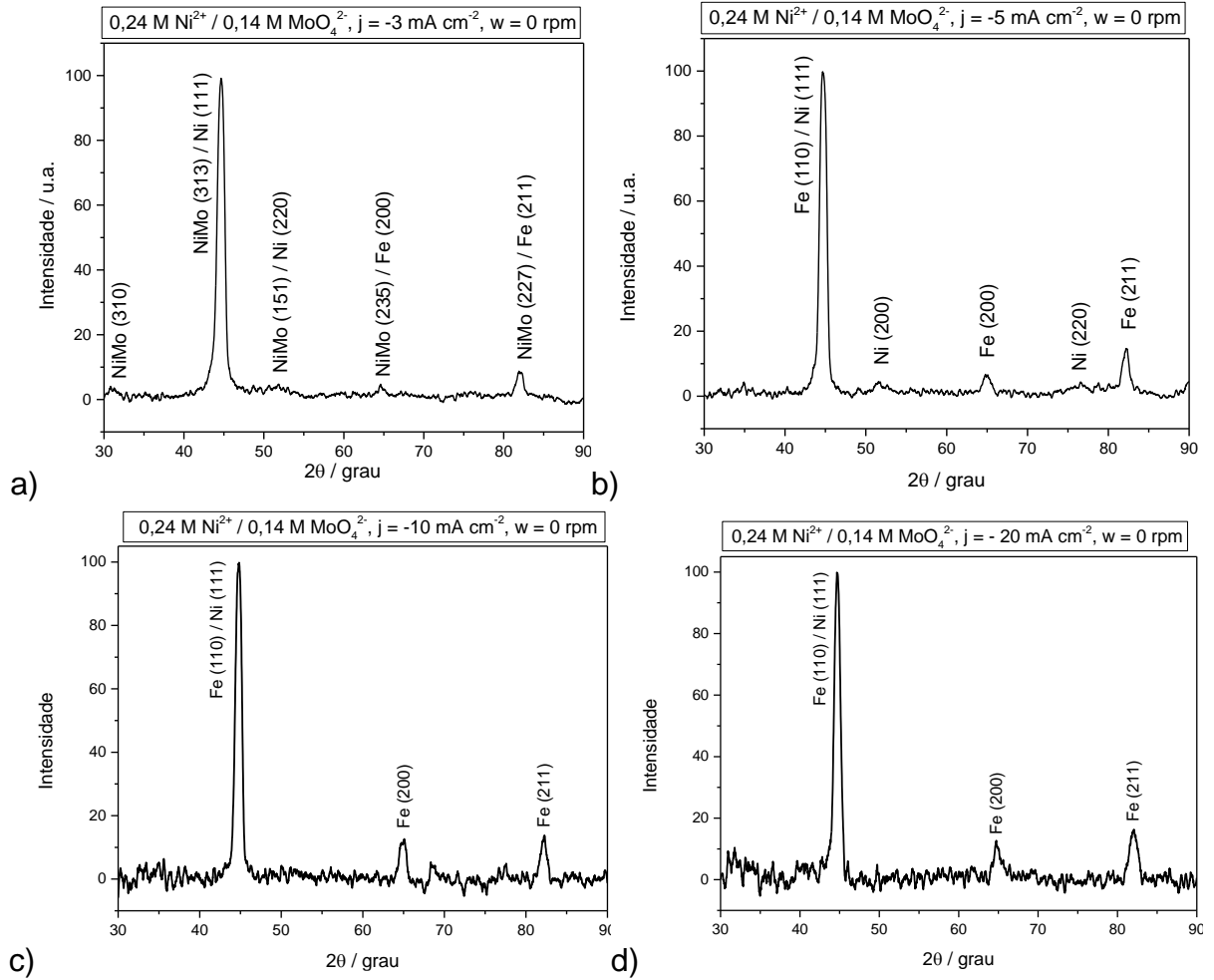
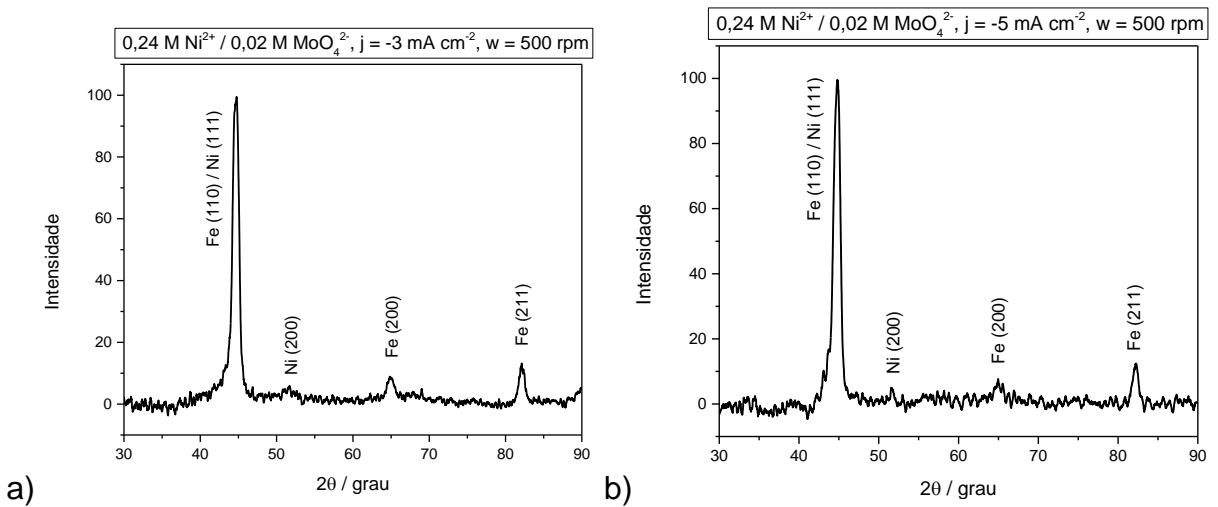


FIGURA 4 – Difractogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,14 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .





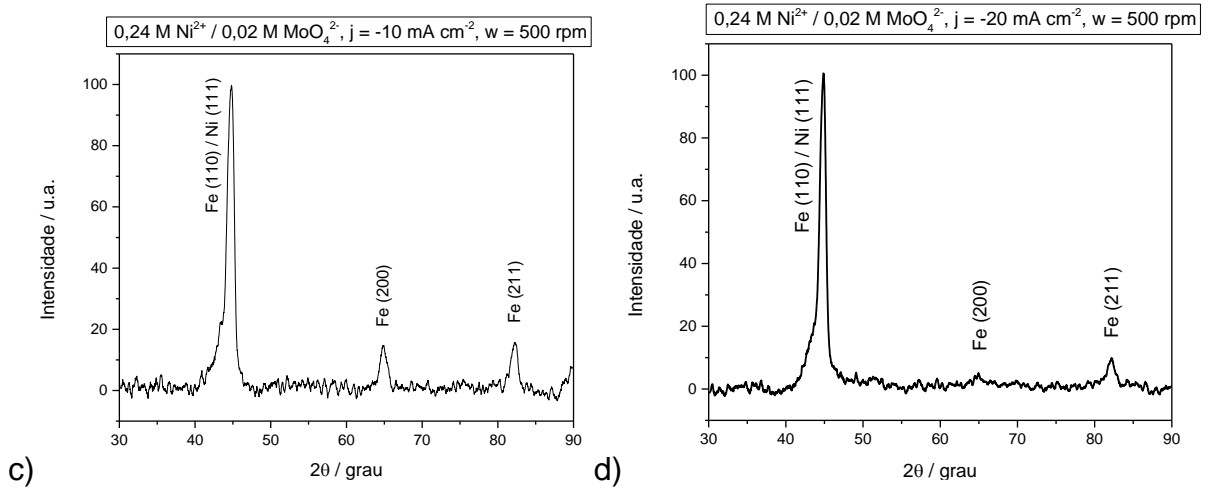


FIGURA 5 – Difratomogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,02 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com w = 500 rpm (a) j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>, (b) j<sub>dep</sub> = -5 mA cm<sup>-2</sup>, (c) j<sub>dep</sub> = -10 mA cm<sup>-2</sup> e (d) j<sub>dep</sub> = -20 mA cm<sup>-2</sup>.

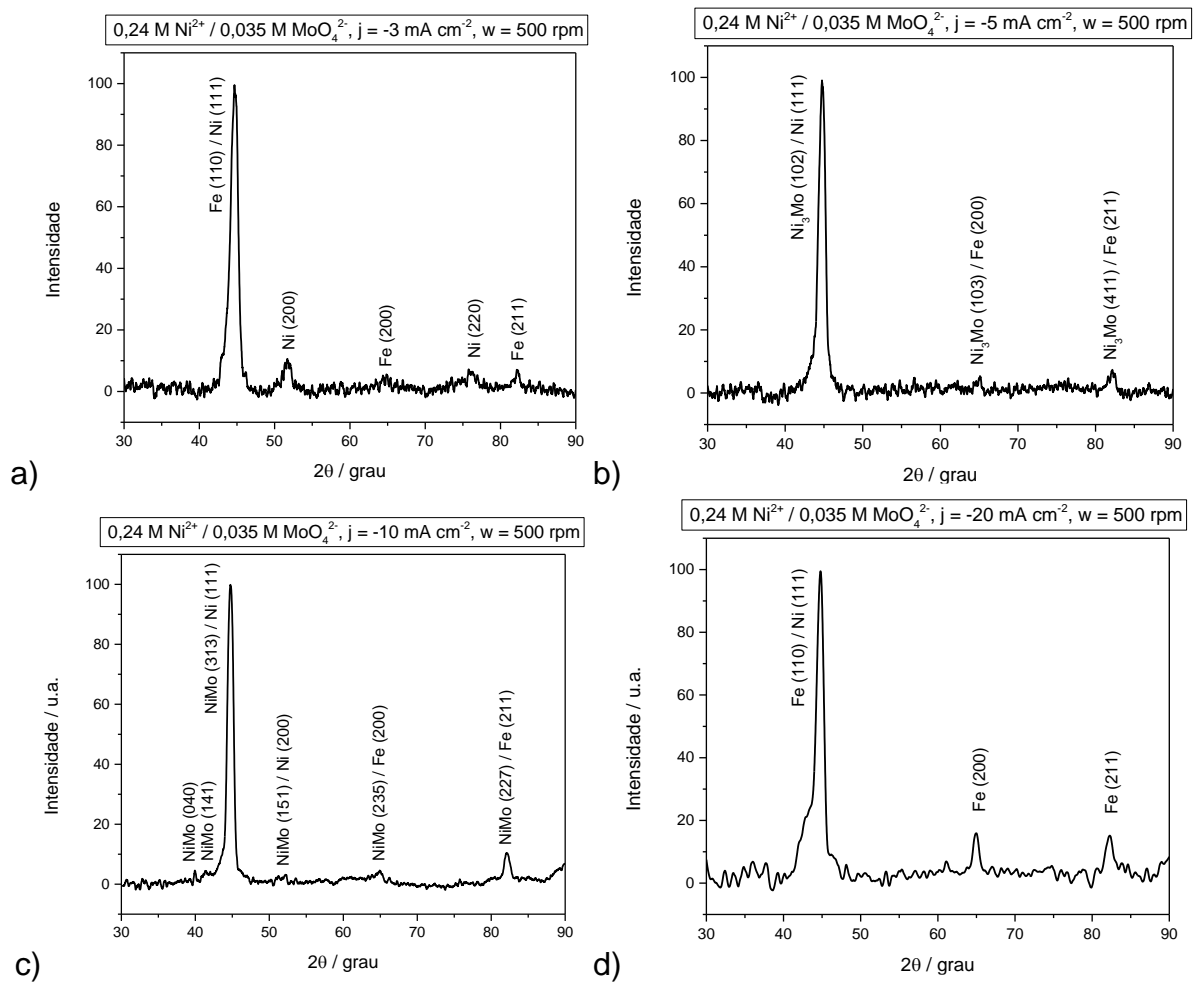


FIGURA 6 – Difratomogramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do 0,24 M Ni<sup>2+</sup> / 0,035 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com w = 500 rpm (a) j<sub>dep</sub> = -3 mA cm<sup>-2</sup>, (b) j<sub>dep</sub> = -5 mA cm<sup>-2</sup>, (c) j<sub>dep</sub> = -10 mA cm<sup>-2</sup> e (d) j<sub>dep</sub> = -20 mA cm<sup>-2</sup>.

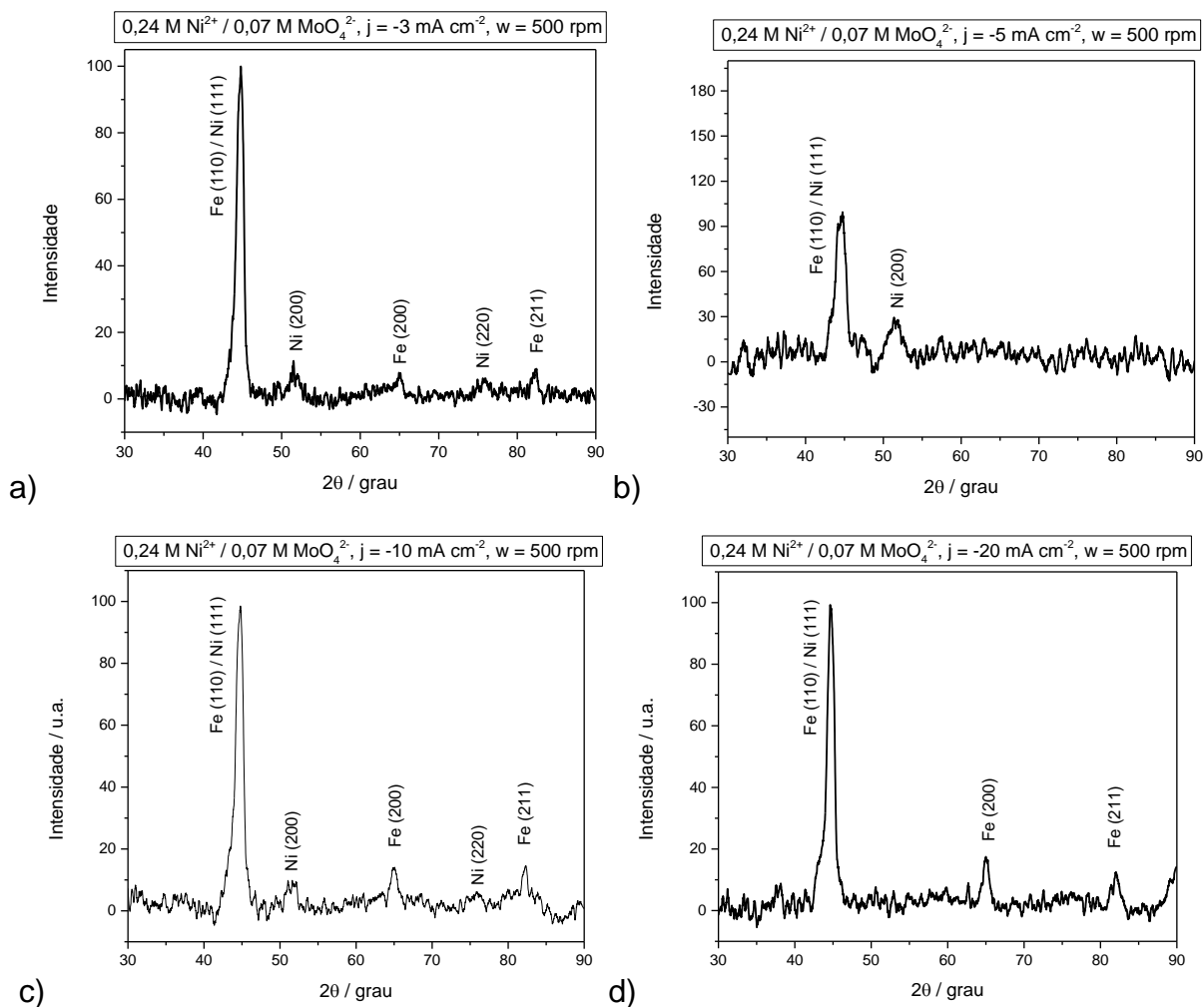


FIGURA 7 – Difratoigramas de raio X dos eletrodépósitos de Ni-Mo obtidos a partir do  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,07 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , com  $w = 500 \text{ rpm}$  (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

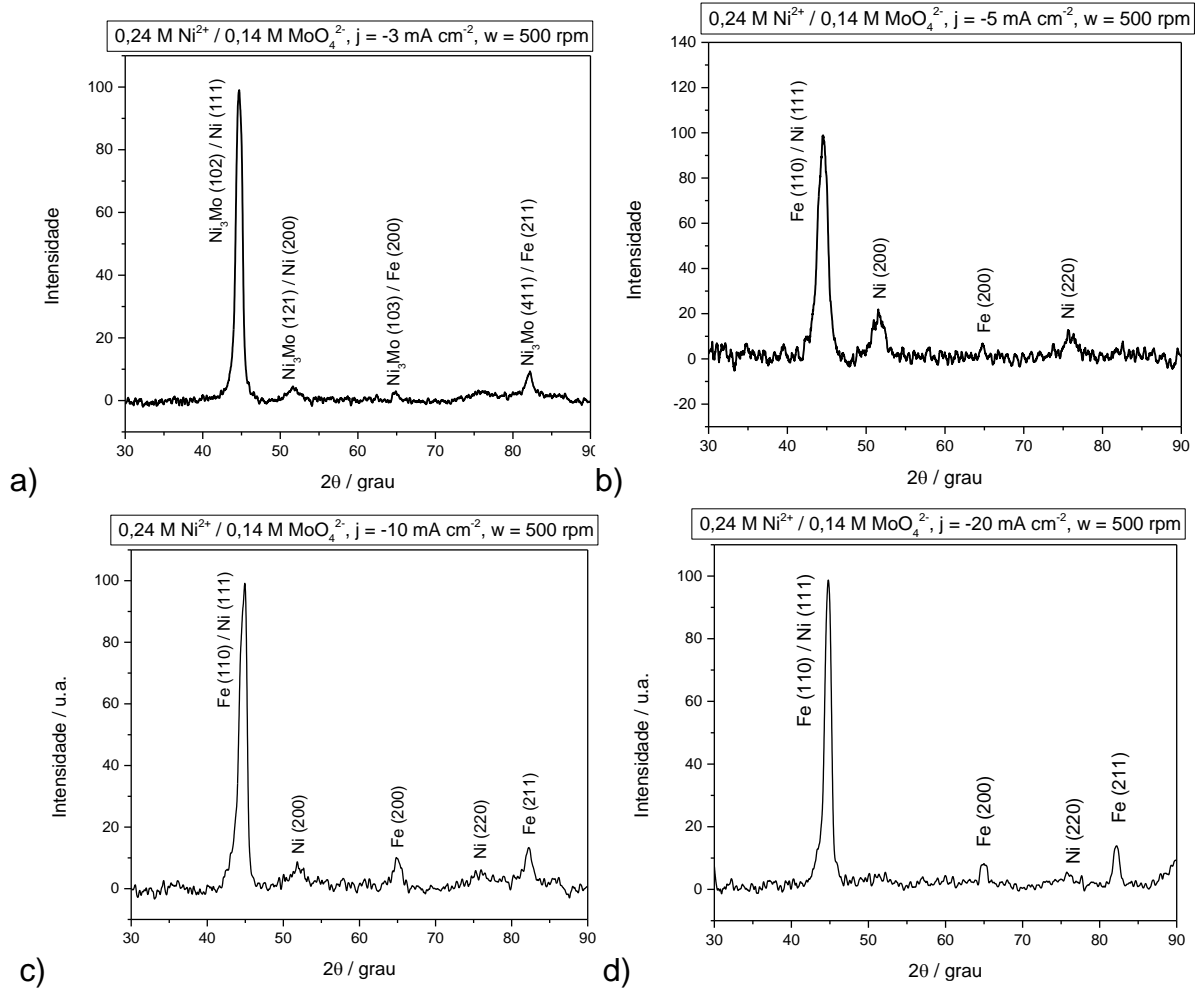


FIGURA 8 – Difratoigramas de raio X dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidos a partir do  $0,24 \text{ M Ni}^{2+} / 0,14 \text{ M MoO}_4^{2-}$ , com  $w = 500 \text{ rpm}$  (a)  $j_{\text{dep}} = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $j_{\text{dep}} = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $j_{\text{dep}} = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .