

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

**“ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Ni-W SOBRE AÇO  
CARBONO. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.”**

**Maria Gabriela Zacarin**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTORA EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA  
ANALÍTICA.

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

**São Carlos - SP  
2023**



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Maria Gabriela Zacarin, realizada em 19/04/2023.

#### Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Prof. Dr. Élton Patrick Barbano (UVA)

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes (UNICENTRO)

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

*“Os olhos humanos não podiam ver que eu me encontrava rodeado de anjos”.*

Todo mundo tem um anjo da guarda – Pedro Siqueira

Dedico essa tese à minha família por ser a minha base, minha inspiração e minha motivação diária. Em especial aos meus pais a quem dedico todo respeito, amor, orgulho e admiração. Gratidão por me incentivarem a seguir sempre as minhas escolhas. Por me ensinarem, com pequenos gestos e atitudes, o valor de cada conquista.



## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pelo dom da vida e por me conceder sabedoria e discernimento para trilhar meu caminho. Por fortalecer-me nos momentos de fraquezas e erguer-me nas adversidades. Por estar comigo em todos os momentos sendo o meu verdadeiro pilar de sustentação.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ivani Aparecida Carlos, com todo meu carinho e afeto, por todo conhecimento transmitido não somente profissional, mas também por compartilhar comigo sabedoria de vida. Por me dedicar seu carinho, atenção, cuidado, compreensão e paciência. Agradeço a confiança em mim depositada, por ter tornado a nossa convivência leve e construtiva, por me fazer evoluir profissional e pessoalmente. Por me permitir ter todas as experiências do mundo acadêmico. Por me inspirar, me fazer sentir orgulho e querer seguir minha carreira exatamente com a mesma dedicação com que a vi desempenhar todos os trabalhos a que se propõe. Admiração profunda pela melhor orientadora que Deus poderia ter colocado em meu caminho.

À minha família por dar sentido a minha vida em todos os momentos. Por ser a razão do meu prosseguir diário, por me ensinar o verdadeiro sentido do amor, por serem presentes na minha vida, por todo amor, carinho e cuidado a mim dedicado. Aos meus irmãos, Bruno e Juliana, que sempre cuidaram de mim com carinho e respeito, por serem meu amparo e conforto nas horas difíceis, por dividirem comigo as alegrias e os momentos ruins. Aos meus pais, Toninho e Fatima, em especial, por estarem sempre ao meu lado me amparando, motivando, incentivando e por toda estrutura e carinho necessário para buscar os meus sonhos. E, muito mais que isso, por serem meus exemplos de caráter, honestidade, humildade e serenidade, por estarem comigo por toda minha caminhada me corrigindo e ensinando. Por me motivarem, com as experiências rotineiras, a ser uma pessoa melhor a cada dia. Meu amor por vocês é muito além desse mundo.

Aos meus cunhados Clara e Marcelo pela convivência leve e harmoniosa, pelas experiências transmitidas, por cada momento de descontração e, em especial, por me proporcionaram viver a maior alegria até aqui, ser tia. Por me permitirem conhecer esse amor puro, angelical, doce e inocente que traz paz, carinho e amor ao meu coração.

Com ternura agradeço a Deus pelas minhas sobrinhas, Laura, Julia e Isabela, por trazerem a forma mais pura e sincera de amor e alegria à minha vida. Por me fazerem sentir a felicidade plena, por mostrarem com gestos simples a essência da vida, por me tornarem uma pessoa melhor e me inspirarem a querer sempre um mundo melhor. Por fazerem os meus dias com elas sempre os mais felizes e leves.

Às minhas avós, que viraram meus anjos da guarda ao longo do doutorado, que tenho a certeza que estão todos os dias ao meu lado olhando e zelando por mim, assim como fizeram enquanto pudemos conviver nessa vida. Por terem me ensinado o verdadeiro valor da fé e da família. Gratidão e saudade eterna sentirei enquanto eu aqui estiver.

À minha tia avó, Therezinha, por quem sempre tive imenso carinho e de quem recebi muito afeto, oração e proteção e que recentemente também virou mais um dos meus anjos da guarda, e que tenho a total certeza que continua olhando por mim todos os dias.

Aos meus tios, tias e primos por cada momento juntos, pela parceria, por estarem sempre presentes em minha vida, por torcerem por mim, me incentivarem e por tudo que representam na minha vida.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Metais e Ligas (LEEMEL), por dividirem comigo conversas, por toda ajuda nos trabalhos, pela convivência leve e harmoniosa que sempre tivemos. Por fazerem os meus dias tranquilos e compartilharem comigo conhecimento. Aos ex-alunos do grupo, Marcos, Wesley, Luciana e especial ao Elton pelo ensinamento transmitido e por todo carinho, cuidado e zelo comigo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade de estudar, aprender e me desenvolver durante esses anos e, também por toda ajuda prestada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar por me transmitirem seus ensinamentos contribuindo para minha formação profissional e pessoal, em especial à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rose Maria Carlos, por quem tenho profunda admiração e carinho, por sempre me tratar com gentileza e doçura.

Agradeço por toda colaboração, ensinamento, pelas conversas e por todo seu tempo a mim dedicado.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, do LCE, e do Departamento de Química da UFSCar pela prestatividade e disponibilidade, pelos ensinamentos, conversas, por toda ajuda.

Aos meus amigos que estiveram sempre presentes, mesmo que a distância, que torceram por mim, me ajudaram a buscar os meus objetivos e fizeram parte dessa jornada me ajudando a trazer descanso e descontração. Em especial à Déborah, Bruno, Maria Fernanda e Vanessa. E à Fernanda, minha irmã de coração, que está presente na minha vida em todos os momentos dividindo comigo cada acontecimento da minha vida.

*“Ouça conselhos e aceite instruções. Se fizer isso, acabará sendo sábio. Muitos são os planos no coração do homem, mas o que prevalece é o propósito do Senhor.”*

Provérbios 19:20-21

## LISTA DE ABREVIATURAS

A – área do eletrodo

Abs - absorvância

Asp – ácido aspártico

$\alpha$  - grau de dissociação

CBS – complexo ácido bórico-sorbitol

CFC - cúbica de face centrada

$d_{hkl}$  - distâncias cristalográficas

$d_{obs}$  - distâncias cristalográficas observadas

$d_{tab}$  - distâncias cristalográficas tabeladas

DRX - espectroscopia de difração de raios X

DSC – calorimetria diferencial de varredura

$E$  - potencial

$E_{ca}$  – potencial de circuito aberto

$E_{cor}$  – potencial de corrosão

$E_{cruz}$  - potencial de cruzamento

$E_d$  - potencial de deposição

$E_f$  - potencial final

$E_{nucleação}$  – potencial de nucleação

$E_{pa}$  - potencial de pico anódico

$E_{pc}$  - potencial de pico catódico

EDR - eletrodo de disco rotatório

EDX - espectroscopia de energia dispersiva de raios X

$\epsilon$  - absorvidade molar

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

$j_{cor}$  – densidade de corrente de corrosão

$j_d$  – densidade de corrente de deposição

$J_{lim}$  – corrente limite

$j_{patamar}$  – densidade de corrente de patamar

$J_{pico}$  - corrente de pico

$j_{pico}$  – densidade de corrente de pico

$Ka$  – constante de dissociação ácida

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MEV-EC - microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

MFA - microscopia de força atômica

NTA – nitrilotriacetato de sódio

PE – ponto de equivalência

$q_d$  - densidade de carga de eletrodeposição

RDH - reação de desprendimento de hidrogênio

RMN – ressonância magnética nuclear

T - temperatura

t – tamanho de grão

UV-Vis – espectroscopia na região do ultravioleta-visível

VC – voltametria cíclica

$\nu$  - velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )

XPS – espectroscopia de fotoelétrons de raios X

$\omega$  – velocidades angulares de rotação (rpm)

$\Theta$  - ângulo do feixe de raios X

## LISTA DE TABELAS

TABELA 8-1: Composição das soluções dos banhos utilizadas para a deposição da liga Ni-W.....	31
TABELA 9-1: Potenciais de nucleação e de cruzamento obtidos a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 nos diferentes potenciais finais.....	98
TABELA 9-2: Potenciais de nucleação e de cruzamento obtidos a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 nos diferentes potenciais finais.....	104
TABELA 9-3: Potenciais de nucleação e de cruzamento obtidos a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11 nos diferentes potenciais finais.....	111
TABELA 9-4: Potenciais de nucleação e de cruzamento obtidos a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11 nos diferentes potenciais finais.....	117
TABELA 9-5: Potenciais de estabilização dos eletrodepósitos e potencial corresponde à curva voltamétrica para as respectivas $j_d$ a partir dos banhos $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L <sup>-1</sup> ) + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L <sup>-1</sup> ), pH = 5. ....	132
TABELA 9-6: Potenciais de estabilização dos eletrodepósitos nas diferentes $j_d$ e potencial corresponde à curva voltamétrica para as respectivas $j_d$ a partir dos banhos $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L <sup>-1</sup> ) + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5. ....	134
TABELA 9-7: Potenciais de estabilização dos eletrodepósitos nas diferentes $j_d$ e potencial corresponde à curva voltamétrica para as respectivas $j_d$ a partir dos banhos $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L <sup>-1</sup> ) + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L <sup>-1</sup> ), pH = 11.....	136
TABELA 9-8: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5, $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . ....	147
TABELA 9-9: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5, $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . ....	148
TABELA 9-10: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L <sup>-1</sup> ) + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L <sup>-1</sup> ), pH = 5, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . ....	149
TABELA 9-11: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . ....	150
TABELA 9-12: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . ....	151

TABELA 9-13: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ (ou $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + CBS $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ ..	152
TABELA 9-14: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .	153
TABELA 9-15: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .	154
TABELA 9-16: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ (ou $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ (ou $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ), pH = 11, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .	155
TABELA 9-17: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e pH = 11, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .	156
TABELA 9-18: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e 11, com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .	157
TABELA 9-19: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 na presença de Asp $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ou CBS $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .	158
TABELA 9-20: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de $\text{Ni}^{2+}$ $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 na presença de Asp $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ou CBS $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .	159
TABELA 9-21: Critérios de classificação dos eletrodepósitos quanto ao teste de aderência.	172
TABELA 9-22: Classificação dos eletrodepósitos quanto ao resíduo na fita.	182
TABELA 9-23: Classificação dos eletrodepósitos quanto aos danos nas arestas dos cortes em grade após a retirada da fita.	183
TABELA 9-24: Classificação dos eletrodepósitos quanto ao deslocamento das quadrículas após a retirada da fita segundo a norma ABNT NBR 11003:2009 (Tintas-Determinação da aderência). <sup>[54]</sup>	184
TABELA 9-25: Estabilização do $E_{ca}$ para os filmes obtidos a partir de cada uma das soluções investigadas nas diferentes $j_d$ .	187
TABELA 9-26: Potencial médio de corrosão ( $\bar{E}_{cor}$ ) para os filmes obtidos a partir de cada uma das soluções investigadas nas diferentes $j_d$ .	190



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4-1: Diagrama de Pourbaix para o Níquel.....	10
FIGURA 4-2: Diagrama de Pourbaix do Tungstênio.....	11
FIGURA 4-3: Forma estrutural do NTA.....	12
FIGURA 4-4: Forma estrutural do Asp.....	13
FIGURA 4-5: Reação de formação do complexo CBS. ....	14
FIGURA 7-1: Imagem do dispositivo de corte utilizado para o método de corte em grade. ....	22
FIGURA 7-2: Imagem do padrão de aderência dos filmes quanto ao método de corte em grade. ....	23
FIGURA 8-1: Célula eletroquímica de vidro tipo Metrohm para três eletrodos. ....	27
FIGURA 8-2: Eletrodos utilizados nos experimentos.....	28
FIGURA 9-1: Dissociação do NTA. ....	34
FIGURA 9-2: Gráfico da distribuição de espécies para o NTA. ....	36
FIGURA 9-3: Gráfico da distribuição de espécies para $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ .....	38
FIGURA 9-4: Gráfico da distribuição de espécies para $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ .....	38
FIGURA 9-5: Gráfico da distribuição de espécies para o íon tungstato.....	40
FIGURA 9-6: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a $j_d$ (a) $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b) $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c) $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5.....	41
FIGURA 9-7: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a $j_d$ (a) $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b) $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c) $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11.....	42
FIGURA 9-8: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a $j_d$ (a) $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b) $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c) $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5.....	43
FIGURA 9-9: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a $j_d$ (a) $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b) $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c) $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11.....	45
FIGURA 9-10: Difractogramas dos eletrodepósitos produzidos a $j_d$ : (a) $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b) $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c) $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 com $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . ....	46
FIGURA 9-11: Dissociação do ácido aspártico.....	47
FIGURA 9-12: Gráfico da distribuição de espécies para o ácido aspártico. ....	50
FIGURA 9-13: Gráfico da distribuição de espécies para $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ .....	52
FIGURA 9-14: Gráfico da distribuição de espécies para $\text{Ni}^{2+}$ $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ .....	53
FIGURA 9-15: Gráfico da distribuição de espécies para o íon tungstato.....	55

FIGURA 9-16: Curva da titulação potenciométrica da solução de Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 0,9625 mol L <sup>-1</sup> . Fonte: Elaborada pelo autor.....	56
FIGURA 9-17: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> .....	56
FIGURA 9-18: Fotos da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> ao longo da titulação. (1) Volume NaOH = 0 mL, pH = 1,24; (2) Volume NaOH = 18,00 mL, pH = 3,66; (3) Volume NaOH = 20,00 mL, pH = 4,10; (4) Volume NaOH = 23,00 mL, pH = 5,09; (5) Volume NaOH = 24,00 mL, pH = 5,62; (6) Volume NaOH = 25,10 mL, pH = 6,32; (7) Volume NaOH = 27,00 mL, pH = 11,30; (8) Volume NaOH = 30,00 mL, pH = 11,98; (9) Volume NaOH = 31,00 mL, pH = 12,09 e (10) Volume NaOH = 34,00 mL, pH = 12,24.....	58
FIGURA 9-19: Curva da titulação potenciométrica da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 0,9625 mol L <sup>-1</sup> . .....	59
FIGURA 9-20: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> .....	59
FIGURA 9-21: Fotos da solução de Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> ao longo da titulação. (1) Volume NaOH = 0 mL, pH = 0,58; (2) Volume NaOH = 21,50 mL, pH = 1,97; (3) Volume NaOH = 24,00 mL, pH = 2,04; (4) Volume NaOH = 38,50 mL, pH = 4,45; (5) Volume NaOH = 45,00 mL, pH = 9,43.....	61
FIGURA 9-22: Curva da titulação potenciométrica da solução de Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 1,8940 mol L <sup>-1</sup> . Fonte: Elaborada pelo autor.....	62
FIGURA 9-23: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> .....	62
FIGURA 9-24: Fotos da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> ao longo da titulação. (1) Volume NaOH = 0 mL, pH = 0,73; (2) Volume NaOH = 21,00 mL, pH = 2,07; (3) Volume NaOH = 22,00 mL, pH = 2,14; (4) Volume NaOH = 34,00 mL, pH = 3,80; (5) Volume NaOH = 40,00 mL, pH = 4,11; (6) Volume NaOH = 42,00 mL, pH = 4,34; (7) Volume NaOH = 44,00 mL, pH = 4,69; (8) Volume NaOH = 45,50 mL, pH = 5,01; (9) Volume NaOH = 51,50 mL, pH = 11,18 e (10) Volume NaOH = 55,00 mL, pH = 12,15. ....	64
FIGURA 9-25: Curva da titulação potenciométrica da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 1,8940 mol L <sup>-1</sup> . .....	65
FIGURA 9-26: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> .....	65
FIGURA 9-27: Curva da titulação da solução CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 0,9625 mol L <sup>-1</sup> . Fonte: Elaborada pelo autor. ....	67
FIGURA 9-28: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> . ....	68
FIGURA 9-29: Fotos da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> ao longo da titulação. (1) Volume NaOH = 0 mL, pH = 2,03; (2) Volume NaOH = 14,00 mL, pH = 4,70; (3) Volume NaOH = 16,00 mL, pH = 4,99; (4) Volume NaOH = 29,00 mL, pH = 8,64 e (5) Volume NaOH = 31,50 mL, pH = 10,83. ....	69
FIGURA 9-30: Curva da titulação potenciométrica da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 0,9625 mol L <sup>-1</sup> . .....	70
FIGURA 9-31: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> . ....	70

FIGURA 9-32: Fotos da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> ao longo da titulação. (1) Volume $\text{NaOH}$ = 0 mL, pH = 2,02; (2) Volume $\text{NaOH}$ = 17,00 mL, pH = 4,96; (3) Volume $\text{NaOH}$ = 29,00 mL, pH = 7,61; (4) Volume $\text{NaOH}$ = 32,00 mL, pH = 7,82 e (5) Volume $\text{NaOH}$ = 38,00 mL, pH = 8,24. ....	72
FIGURA 9-33: Curva da titulação potenciométrica da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> com $\text{NaOH}$ 0,9625 mol L <sup>-1</sup> . ....	73
FIGURA 9-34: Segunda derivada da curva de titulação potenciométrica da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> e CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> . ....	73
FIGURA 9-35: Espectros de absorção das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (linha verde), em pH = 5. ....	75
FIGURA 9-36: Espectros de absorção das soluções $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha azul escuro), em pH = 5. ....	76
FIGURA 9-37: Espectros de absorção das soluções $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha verde escuro) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (linha verde), em pH = 5. ....	77
FIGURA 9-38: Espectros de absorção das soluções $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha verde escuro) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha amarelo escuro), em pH = 5. ....	78
FIGURA 9-39: Espectros de absorção das soluções $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha azul escuro), em pH = 11. ....	79
FIGURA 9-40: Espectros de absorção das soluções (a) $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> pH = 5 (linha azul) e pH = 11 (linha rosa) e (b) $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> pH = 5 (linha azul escuro) e pH = 11 (linha rosa escuro). ....	80
FIGURA 9-41: (a) Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) todas na presença de Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH 5 e $v = 10$ mV s <sup>-1</sup> ; (b) curvas voltamétricas de (a) somente parte catódica de ida. ....	81
FIGURA 9-42: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha verde), $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha vermelha), pH 5 e $v = 10$ mV s <sup>-1</sup> . ....	83
FIGURA 9-43: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH 5 e $v = 10$ mV s <sup>-1</sup> . ....	85
FIGURA 9-44: (a) Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) todas na presença de Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH 5 e $v = 10$ mV s <sup>-1</sup> ; (b) curvas voltamétricas de (a) somente parte catódica de ida. ....	87
FIGURA 9-45: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha verde), $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha vermelha), pH = 5 e $v = 10$ mV s <sup>-1</sup> . ....	89

FIGURA 9-46: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	90
FIGURA 9-47: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha verde escuro), pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	91
FIGURA 9-48: (a) Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) todas na presença de CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) curvas voltamétricas de (a) somente parte catódica de ida. ....	93
FIGURA 9-49: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha verde), $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha vermelha), pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	95
FIGURA 9-50: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	97
FIGURA 9-51: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) na presença de CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	99
FIGURA 9-52: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha sólida), $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha tracejada-pontilhada), $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha pontilhada) e CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha vermelha), pH 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	101
FIGURA 9-53: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço a diferentes potenciais finais a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	103
FIGURA 9-54: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha verde escuro), pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	105
FIGURA 9-55: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) na presença de Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	106
FIGURA 9-56: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha verde), $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha vermelha), pH 11 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	108

FIGURA 9-57: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	110
FIGURA 9-58: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) todas na presença de Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	113
FIGURA 9-59: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha preta), $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha verde), $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha vermelha), pH = 11 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	114
FIGURA 9-60: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	116
FIGURA 9-61: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha verde) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> (linha verde escuro), pH = 11 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	118
FIGURA 9-62: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha azul) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha verde), pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	119
FIGURA 9-63: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> (linha azul escuro) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> (linha verde escuro), pH = 5 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	119
FIGURA 9-64: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> em pH = 5 (linha azul) e pH = 11 (linha rosa), $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	120
FIGURA 9-65: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> em pH = 5 (linha azul escuro) e pH = 11 (linha rosa escuro), $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .	121
FIGURA 9-66: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes velocidades de varredura. (a) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (b) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (c) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5.	122
FIGURA 9-67: $j_{\text{pico}}$ versus $v^{1/2}$ a partir das soluções $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 (linha azul), $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 (linha azul escuro) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 (linha amarelo escuro).	123
FIGURA 9-68: $E_{\text{pico}}$ versus $v$ a partir das soluções $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 (linha azul), $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 (linha azul escuro) e $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 (linha amarelo escuro). $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5.	124
FIGURA 9-69: Curvas voltamétricas para eletrodo de disco rotatório (EDR) sobre substrato de aço, a diferentes $\omega$ , $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12	

mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (b) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (c) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5.....125

FIGURA 9-70: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes velocidades de varredura. (a) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (b) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (c) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (d) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (e) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11; (f) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11. Todas na presença de WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup>. .....127

FIGURA 9-71: Curvas voltamétricas para eletrodo de disco rotatório (EDR) sobre substrato de aço a diferentes  $\omega$ ,  $v = 2 \text{ mv s}^{-1}$ . (a) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (b) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (c) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (d) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; (e) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11; (f) solução: Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11. Todas na presença de WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup>. .....129

FIGURA 9-72: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde). .....131

FIGURA 9-73: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde). .....131

FIGURA 9-74: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde). .....133

FIGURA 9-75: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde). .....133

FIGURA 9-76: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 11, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde). .....135

FIGURA 9-77: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 11, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde). .....135

FIGURA 9-78: Micrografias MEV, com escala ampliada, dos eletrodepósitos de Ni-W (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica: Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>; (e)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (f)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (g)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução

eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> ; $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> , pH = 5. ....	138
FIGURA 9-79: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Ni-W (a) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (b) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (c) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (d) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> ; (e) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (f) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (g) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (h) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> ; $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> , pH = 5. ....	139
FIGURA 9-80: Micrografias MEV, com escala ampliada, dos eletrodepósitos de Ni-W (a) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (b) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (c) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (d) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> ; (e) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (f) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (g) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (h) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> ; ambas soluções na presença de $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> ; $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> , pH = 5. ....	141
FIGURA 9-81: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Ni-W (a) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (b) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (c) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (d) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> ; (e) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (f) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (g) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (h) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> ; ambas soluções na presença de $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> ; $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> , pH = 5. ....	142
FIGURA 9-82: Micrografias MEV, com escala expandida, dos eletrodepósitos de Ni-W (a) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (b) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (c) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (d) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> ; (e) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (f) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (g) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (h) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> ; $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> , pH = 11. ....	144
FIGURA 9-83: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Ni-W (a) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (b) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (c) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (d) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> ; (e) $j_d = -3$ mA cm <sup>-2</sup> ; (f) $j_d = -5$ mA cm <sup>-2</sup> ; (g) $j_d = -10$ mA cm <sup>-2</sup> e (h) $j_d = -20$ mA cm <sup>-2</sup> . Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> ; $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> , pH = 11. ....	145
FIGURA 9-84: Diagrama de fases da liga Ni-W. ....	161
FIGURA 9-85: Difractogramas dos eletrodepósitos produzidos a $j_d$ : (a) -3 mA cm <sup>-2</sup> , (b) -5 mA cm <sup>-2</sup> , (c) -10 mA cm <sup>-2</sup> e (d) -20 mA cm <sup>-2</sup> solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> e (e) -3 mA cm <sup>-2</sup> , (f) -5 mA cm <sup>-2</sup> , (g) -10 mA cm <sup>-2</sup> e (h) -20 mA cm <sup>-2</sup> solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , com $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> e pH= 5. Ni (JCPDS - 04-0850). ....	162
FIGURA 9-86: Difractogramas dos eletrodepósitos produzidos a $j_d$ : (a) -3 mA cm <sup>-2</sup> , (b) -5 mA cm <sup>-2</sup> , (c) -10 mA cm <sup>-2</sup> e (d) -20 mA cm <sup>-2</sup> , solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> e (e) -3 mA cm <sup>-2</sup> , (f) -5 mA cm <sup>-2</sup> , (g) -10 mA cm <sup>-2</sup> e (h) -20 mA cm <sup>-2</sup> , solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> . Ambas soluções contendo $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5 e $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> . Ni (JCPDS - 04-0850) e NiWO <sub>4</sub> (JCPDS – 15-0755). .	166
FIGURA 9-87: Difractogramas dos eletrodepósitos produzidos a $j_d$ : (a) -3 mA cm <sup>-2</sup> , (b) -5 mA cm <sup>-2</sup> , (c) -10 mA cm <sup>-2</sup> e (d) -20 mA cm <sup>-2</sup> , solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> e (e) -3 mA cm <sup>-2</sup> , (f) -5 mA cm <sup>-2</sup> , (g) -10 mA cm <sup>-2</sup> e (h) -20 mA cm <sup>-2</sup> , solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> . Ambas soluções contendo $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11 e $q_d = 40,00$ C cm <sup>-2</sup> . Ni (JCPDS - 04-0850). ....	169

FIGURA 9-88: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes $j_d$ a partir do banho contendo $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5. .....	173
FIGURA 9-89: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes $j_d$ a partir do banho contendo $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5. .....	174
FIGURA 9-90: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes $j_d$ a partir do banho contendo $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5. .....	176
FIGURA 9-91: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes $j_d$ a partir do banho contendo $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5. .....	178
FIGURA 9-92: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes $j_d$ a partir do banho contendo $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11. .....	179
FIGURA 9-93: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes $j_d$ a partir do banho contendo $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11. .....	180
FIGURA 9-94: Curva do potencial de estabilização do eletrodo de aço após 90 min de imersão na solução tampão $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup> + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,05 mol L <sup>-1</sup> + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 8. <sup>[12,13]</sup> .....	185
FIGURA 9-95: Curvas de estabilização dos potenciais dos filmes de Ni-W após 240 min de imersão na solução tampão $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup> + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,05 mol L <sup>-1</sup> + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 8. (a) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (b) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (c) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (d) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (e) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11; (f) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11. Todas na presença de $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> .....	186
FIGURA 9-96: Curvas de polarização dos filmes de Ni-W e curva de polarização do eletrodo de aço. $v = 0,166$ mv s <sup>-1</sup> . (a) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (b) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (c) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (d) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> , pH = 5; (e) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11; (f) solução: $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> , pH = 11. Todas na presença de $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L <sup>-1</sup> . ....	189



## RESUMO

ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Ni-W SOBRE AÇO CARBONO. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES. A eletrodeposição da liga Ni-W sobre substrato de aço a partir de solução ácida e alcalina contendo NTA como agente complexante para os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  foi inicialmente estudada. Análises de EDX dos filmes produzidos galvanostaticamente mostraram que a partir do complexo formado entre Ni-NTA não houve descarregamento dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e, portanto, não houve formação de liga. Com isso, estudos da liga de Ni-W foram conduzidos em soluções ácida e alcalina na presença de ácido aspártico, o qual complexa os íons  $\text{Ni}^{2+}$ , e também a partir de solução ácida contendo o complexo ácido bórico-sorbitol a partir do qual os íons  $\text{Ni}^{2+}$  permanecem livres em solução. A complexação dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  com ácido aspártico mostradas no diagrama de distribuição de espécies foi evidenciada pelos resultados obtidos no Uv-Vis e na titulação potenciométrica. As análises voltamétricas das soluções estudadas mostraram que aumento da concentração de níquel no banho de deposição, variação do pH e variação da composição do banho de deposição não influenciaram no controle do processo de redução da liga Ni-W. Análises de MEV dos eletrodepósitos de Ni-W produzidos com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$  mostraram que os filmes foram lisos, trincados ou apresentaram cristaltos globulares dependendo da composição do banho e da densidade de corrente de deposição ( $j_d$ ) estudada. Análises de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W mostraram que o conteúdo de W variou com a  $j_d$  estudada e com a composição do banho de deposição. As análises de DRX indicaram, de forma geral, que solução sólida de W em Ni foi obtida independente do banho de deposição e da  $j_d$  e, também através das análises de DRX, o cálculo de tamanho de grão efetuado mostrou que o conteúdo de W presente nos filmes resultou em diferentes tamanhos de grão. Os testes de aderência dos filmes mostraram que, em sua grande maioria, os filmes de Ni-W tiveram boa aderência ao substrato de aço. Os estudos de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) assim como os estudos de polarização mostraram que os filmes de Ni-W protegeram o aço da corrosão.

## ABSTRACT

ELECTRODEPOSITION OF Ni-W ALLOYS ON CARBON STEEL. CHARACTERIZATION OF FILMS. The electrodeposition of Ni-W alloy on steel substrate from acid and alkaline solution containing NTA as a complexing agent for  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{WO}_4^{2-}$  ions was initially studied. EDX analyzes of the galvanostatically produced films found that from the complex formed between Ni-NTA there was no unloading of  $\text{Ni}^{2+}$  ions and, therefore, there was no alloy formation. Therefore, studies of the Ni-W alloy were conducted in acidic and alkaline ion solutions in the presence of aspartic acid, which complexes the  $\text{Ni}^{2+}$  ions, and also from the acid solution containing the boric acid-sorbitol complex from which the  $\text{Ni}^{2+}$  remains free in solution. The complexation of  $\text{Ni}^{2+}$  ions with aspartic acid shown in the species distribution diagram was evidenced by the results obtained in the UV-Vis and in the potentiometric titration. The voltammetric analyzes of the tested solutions observed that the increase in the nickel concentration in the deposition bath, pH variation and variation in the composition of the deposition bath did not influence the control of the reduction process of the Ni-W alloy. SEM analysis of the Ni-W electrodeposits produced with  $q_d = 40.00 \text{ C cm}^{-2}$  showed that the films were smooth, cracked or had globular crystallites depending on the composition of the bath and the deposition current density ( $j_d$ ) studied. EDX analyzes of the Ni-W electrodeposits found that the W content varied with the  $j_d$  studied and with the composition of the deposition bath. The XRD analyzes indicated, in general, that the solid solution of W in Ni was designed independently of the deposition bath and the  $j_d$ , and also through XRD analysis, the calculated grain size showed that the W content presented in the films evolved in different grain sizes. The testicles of adhesion of the films visited that, for the most part, the Ni-W films had good adhesion to the steel substrate. Open circuit potential ( $E_{ca}$ ) studies as well as polarization studies have found that Ni-W films protect steel from corrosion.

# SUMÁRIO

1	- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
2	- O METAL TUNGSTÊNIO <sup>[39]</sup> .....	3
3	- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA LIGA Ni-W .....	4
4	- A COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO .....	10
4.1	- A escolha do pH do banho .....	10
4.2	- A utilização de complexantes <sup>[41]</sup> .....	11
4.2.1	- Ácido nitrilotriacético <sup>[42]</sup> .....	12
4.2.2	- Ácido aspártico (Asp) <sup>[43]</sup> .....	12
4.3	- A utilização de aditivos <sup>[44]</sup> .....	13
4.3.1	- Complexo ácido bórico-sorbitol (CBS) <sup>[45]</sup> .....	13
5	- TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BANHO .....	15
5.1	- Distribuição de espécies .....	15
5.2	- Titulação potenciométrica <sup>[46]</sup> .....	15
5.3	- Estudos espectrofotométricos na região do UV-Vis <sup>[46]</sup> .....	15
6	- ESTUDOS ELETROANALÍTICOS .....	17
6.1	- Voltametria cíclica .....	17
6.2	- Voltametria reversa .....	17
6.3	- Estudo cinético .....	17
6.3.1	- Voltametria a diferentes velocidades de varredura <sup>[46]</sup> .....	17
6.3.2	- Voltametria a diferentes velocidades de rotação .....	18
6.3.3	- Método galvanostático .....	20
7	- TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS .....	21
7.1	- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	21
7.2	- Espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) .....	21
7.3	- Difração de raios X (DRX) .....	21
7.4	- Aderência .....	22
7.5	- Estudos de corrosão <sup>[55, 56]</sup> .....	23
8	- MATERIAIS E MÉTODOS .....	26

8.1	- Equipamentos.....	26
8.2	- Célula eletroquímica, eletrodos e reagentes .....	26
8.3	- Limpeza dos materiais e preparo do eletrodo.....	29
8.4	- Procedimentos experimentais.....	29
8.4.1	- Distribuição de espécies .....	29
8.4.2	- Titulação potenciométrica .....	30
8.4.2.1	- Titulação da solução de Asp .....	30
8.4.2.2	- Titulação da solução de CBS .....	30
8.4.3	- Espectrofotometria UV-Vis.....	30
8.4.4	- Composição dos banhos de eletrodeposição .....	31
8.4.5	- MEV, EDX, DRX .....	31
8.4.6	- Aderência.....	32
8.4.7	- Potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ).....	32
8.4.8	- Curvas de polarização .....	33
9	- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
9.1	- Estudo das soluções de NTA para eletrodeposição da liga Ni-W.....	34
9.1.1	- Caracterização morfológica, química e estrutural dos eletrodepósitos na presença de NTA.....	41
9.1.1.1	- Caracterização por MEV dos eletrodepósitos .....	41
9.1.1.2	- Caracterização por EDX dos eletrodepósitos.....	43
9.1.1.3	- Caracterização por DRX dos eletrodepósitos.....	45
9.2	- Distribuição de espécies.....	47
9.2.1	- Ácido Aspártico.....	47
9.3	- Titulação potenciométrica.....	55
9.3.1	- Titulação da solução de Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> .....	55
9.3.2	- Titulação da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> .....	57
9.3.3	- Comparação entre as titulações das soluções de Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> e Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> .....	60
9.3.4	- Titulação da solução de Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> .....	61
9.3.5	- Titulação da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> .....	63
9.3.6	- Comparação entre as titulações das soluções de Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> e Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> .....	66
9.3.7	- Titulação da solução de CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> .....	67
9.3.8	- Titulação da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> .....	69
9.3.9	- Titulação da solução de Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> .....	72
9.4	- Espectrofotometria na região do visível.....	75
9.4.1	- Na presença de Asp pH = 5.....	75
9.4.2	- Na presença de CBS pH = 5.....	77
9.4.3	- Na presença de Asp pH = 11 .....	78
9.5	- Estudos eletroanalíticos.....	80
9.5.1	- Voltametria Cíclica na presença de Asp pH = 5.....	80

9.5.1.1	- Solução eletrolítica: Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> .....	80
9.5.1.2	- Solução eletrolítica: Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> .....	86
9.5.2	- Voltametria Cíclica na presença de CBS pH = 5.....	92
9.5.2.1	- Solução eletrolítica: Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> .....	92
9.5.2.2	- Solução eletrolítica: Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0,14 mol L <sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L <sup>-1</sup> .....	98
9.5.3	- Voltametria Cíclica na presença de Asp pH = 11 .....	105
9.5.3.1	- Solução eletrolítica: Ni <sup>2+</sup> 0,06 mol L <sup>-1</sup> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L <sup>-1</sup> .....	105
9.5.3.2	- Solução Ni <sup>2+</sup> 0,24 mol L <sup>-1</sup> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0,14 mol L <sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L <sup>-1</sup> .....	112
9.5.4	- Comparação das voltametrias nos diferentes banhos .....	118
9.5.5	- Investigação do controle do processo de deposição de Ni <sup>2+</sup> .....	122
9.5.5.1	- Voltametrias a diferentes velocidades de varredura.....	122
9.5.5.2	- Estudo do processo de redução .....	123
9.5.5.3	- Voltametrias a diferentes velocidades de rotação .....	125
9.5.6	- Investigação do controle do processo de deposição da liga Ni-W... ..	126
9.5.6.1	- Voltametrias a diferentes velocidades de varredura.....	126
9.5.6.2	- Voltametrias a diferentes velocidades de rotação .....	128
9.6	- Caracterização morfológica, química e estrutural dos eletrodepósitos ...	130
9.6.1	- Transientes galvanostáticos.....	130
9.6.1.1	- Na presença de Asp em pH = 5 .....	130
9.6.1.2	- Na presença de CBS em pH = 5 .....	132
9.6.1.3	- Na presença de Asp em pH = 11 .....	134
9.6.2	- Caracterização por MEV dos eletrodepósitos .....	136
9.6.2.1	- Na presença de Asp em pH = 5 .....	137
9.6.2.2	- Na presença de CBS em pH = 5 .....	140
9.6.2.3	- Na presença de Asp em pH = 11 .....	143
9.6.3	- Caracterização por EDX dos eletrodepósitos .....	146
9.6.3.1	- Na presença de Asp em pH = 5 .....	146
9.6.3.2	- Na presença de CBS em pH = 5 .....	150
9.6.3.3	- Na presença de Asp em pH = 11 .....	152
9.6.3.4	- Comparação da composição dos filmes quanto ao conteúdo de W para os diferentes banhos e com a Literatura.....	155
9.6.4	- CARACTERIZAÇÃO POR DRX DOS ELETRODEPÓSITOS.....	160
9.6.4.1	- Na presença de Asp em pH = 5 .....	161
9.6.4.2	- Na presença de CBS em pH = 5 .....	165
9.6.4.3	- Na presença de Asp em pH = 11.....	168
9.7	- Aderência dos eletrodepósitos.....	171
9.8	- Estudos de potencial de circuito aberto .....	185
9.9	- Estudos de resistência à corrosão .....	188
9.10	- Proposta de mecanismo da eletrodeposição .....	192
10	- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	193

11	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	195
	- APÊNDICE.....	205

# 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A área de revestimentos metálicos tem grande importância do ponto de vista econômico, pois permite que materiais menos nobres e, conseqüentemente, mais baratos sejam empregados industrialmente, com excelentes resultados, como por exemplo, proteção à corrosão, características decorativas (superfícies opacas podem se tornar brilhantes), melhora nas características mecânicas (ductilidade: capacidade de um material sólido se deformar por tração; maleabilidade: capacidade de um material se deformar sob compressão; dureza, etc).<sup>[1,2]</sup>

Os estudos da eletrodeposição de ligas metálicas são bastante importantes apesar de serem mais difíceis do que dos metais puros, devido à deposição de pelo menos dois metais e as várias possíveis estruturas cristalográficas observadas nos diagramas de fases. Além do mais, as fases das ligas eletrodepositadas determinadas por espectroscopia de difração de raios X (DRX) são frequentemente diferentes daquelas obtidas por equilíbrio térmico. Também, ligas cristalinas ou amorfas (não apresentam fronteiras de grão) podem ser obtidas. Embora filmes amorfos ou policristalinos possam apresentar a mesma composição, eles diferem em muitas propriedades elétricas e físicas. Além do mais, as ligas amorfas podem ter melhor resistência à corrosão.<sup>[3]</sup>

Também, vale mencionar que os estudos da eletrocristalização de ligas ou de metais puros são bastante complicados devido às reações paralelas ao processo de deposição como a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

Como se sabe a deposição eletrolítica avançou, por volta de 1840, com a busca de eletrólitos menos tóxicos que os à base de cianeto para a eletrodeposição de ouro e prata.<sup>[4]</sup> No entanto, ainda hoje esta área se encontra em pleno avanço não somente devido às exigências ambientais (ISO 14000), mas também devido ao desenvolvimento de novas áreas como a de nanotecnologia, microeletrônica, ligas moleculares, etc.

Sendo assim, alternativas ecológicas (eletrodeposição verde) para estabelecer processos de eletrodeposição para as mais diferentes áreas de interesse industrial ainda constitui, em geral, um importante desafio, pois as soluções utilizadas nos processos de eletrodeposição devem ser eliminadas de

forma segura para proteção ambiental e humana. Nesse aspecto, pesquisa por complexantes melhores e mais seguros continua sendo realizada.

Nosso grupo de pesquisa tem se especializado no desenvolvimento e estudo de banhos não cianetados para a eletrodeposição de metais puros e ligas uma vez que os banhos cianetados apresentam elevada toxidez. Também, temos nos preocupado com a simplificação destes processos no que diz respeito ao número reduzido de aditivos presentes nestes banhos. Dentre os sistemas de interesse do nosso grupo está a eletrodeposição de ligas de Ni-W, pois estas ligas encontram ampla aplicação industrial, devido a exibirem excelentes propriedades: estabilidade térmica, resistência à corrosão e altas durezas. Os banhos empregados nestes processos são, de modo geral, à base de citrato<sup>[5-15]</sup> os quais são muito sensíveis a variações de pH do banho. Também, alguns banhos à base de sulfamatos<sup>[16]</sup> ou de tartarato<sup>[17]</sup> têm sido empregados. No entanto, estes ânions podem decompor-se durante o processo de deposição dependendo das condições do processo. <sup>[1]</sup>

Ressalta-se que em nosso grupo de pesquisa, agentes complexantes e aditivos tais como NTA<sup>[18-21]</sup>, EDTA<sup>[22-25]</sup>, complexo ácido-bórico/sorbitol<sup>[26]</sup>, ácido aspártico<sup>[27,28]</sup>, poliálcoois<sup>[29-36]</sup>, ácido nicotínico<sup>[37]</sup> e ácido tartárico<sup>[38]</sup> têm sido utilizados para a eletrodeposição de metais puros ou de ligas binárias e/ou ternárias e, apresentaram bons resultados quanto à aderência, morfologia, estrutura de fase e resistência à corrosão dos filmes.

Portanto, o objetivo desse estudo foi desenvolver banhos ácido e alcalino na presença de NTA (nitrilotriacetato de sódio) e ácido aspártico (Asp) e banhos ácidos na presença do complexo ácido bórico-sorbitol (CBS), alternativos aos banhos à base de citrato, tartarato ou sulfamato, para a eletrodeposição da liga Ni-W. E então, caracterizar os banhos propostos por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e por titulação potenciométrica; estudar o processo de eletrodeposição da liga de Ni-W sobre aço; compreender a influência dos complexos, presentes nos banhos, nas etapas do processo de deposição; caracterizar os filmes de Ni-W quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), quanto à composição química por espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) e quanto à estrutura de fases por espectroscopia de difração de raios X (DRX). Também, inferir sobre a aderência dos filmes e investigar a resistência à corrosão destas ligas. E, averiguar se a codeposição de fato ocorreu.



## 2 - O METAL TUNGSTÊNIO<sup>[39]</sup>

O tungstênio tem grande interesse para eletrodeposição devido as suas propriedades não usuais tais como: o tungstênio, dentre todos os metais da tabela periódica, é o que apresenta o maior ponto de fusão, menor ponto de expansão térmica, maior resistência à tração e um dos metais que tem o mais alto grau de elasticidade além de ter alta condutividade térmica. Quanto às propriedades mecânicas, ele mantém razoável dureza e resistência em altas temperaturas e é muito resistente à corrosão.

Devido as suas propriedades não usuais o tungstênio tem muitas aplicações industriais tais como por ter propriedades mecânicas boas em altas temperaturas ele é usado em filamentos de lâmpadas incandescentes e bicos de motores de avião, devido ao baixo coeficiente de expansão térmica é usado para selamento de vidro Pyrex. O tungstênio metálico também é usado na fabricação de contatos elétricos e na formação de ligas resistentes à corrosão

O tungstênio metálico não pode ser eletrodepositado de soluções aquosas de tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), mas pode ser codepositado na presença de metais do grupo do ferro (Fe, Co e Ni).<sup>[1]</sup>

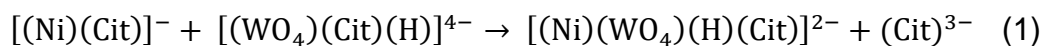
As ligas de tungstênio com os metais do grupo do ferro apresentam propriedades de interesse tais como: resistência à corrosão, alta dureza em temperatura ambiente a qual é aumentada por tratamento térmico, ligas de tungstênio com menos de 5 at% são dúcteis.

As ligas Ni-W podem ser nominadas como ligas favoráveis ambientalmente, pois podem substituir o cromo duro devido a sua aparência satisfatória e as suas propriedades anticorrosivas e mecânicas.<sup>[5]</sup> Também, ligas de Ni-W com até 20 at% W apresentam propriedades magnéticas além de terem resistência à tração maior do que o níquel depositado a partir do banho de Watts.<sup>[1]</sup> Essas ligas, de acordo com a literatura, são obtidas tanto a partir de banho alcalino como a partir de banho ácido.

### 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA LIGA Ni-W

Younes e Gileadi<sup>[6]</sup> reportaram que o conteúdo de W na liga tem um grande efeito sobre as propriedades mecânicas e químicas, tais como dureza, resistência à abrasão, e melhor resistência à corrosão a altas temperaturas. Os metais na liga são intimamente misturados formando uma solução sólida ou uma mistura amorfa, sendo que esta última não produz qualquer padrão de DRX.

Eliaz e Gileadi<sup>[7]</sup> relataram que presença de amônia, a relação dos íons níquel e tungstato, o agente complexante, a temperatura e o pH do banho afetaram o conteúdo de tungstênio incorporado aos filmes. Os autores sugeriram um mecanismo para eletrodeposição de ligas de Ni-W a partir de soluções contendo citrato como agente complexante e postularam que a codeposição induzida é resultante da formação de um complexo de metal misto  $[(Ni)(WO_4)(H)(Cit)]^{2-}$ , o qual é o precursor para a deposição da liga. Este precursor foi formado como segue:



Os autores também mencionaram que o W só pode ser depositado a partir deste complexo misto.

Quiroga Argañaraz *et al.*<sup>[8]</sup> investigaram a eletrodeposição da liga Ni-W sobre Cu por pulso de corrente a partir de banho alcalino (pH = 9,5) contendo  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  0,06 mol L<sup>-1</sup>,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  0,14 mol L<sup>-1</sup>, citrato 0,50 mol L<sup>-1</sup>,  $NH_4Cl$  0,5 mol L<sup>-1</sup>, NaBr 0,15 mol L<sup>-1</sup> à T = 65°C. Os filmes foram obtidos em alta frequência e apresentaram alta dureza e morfologia do tipo “*cauliflower*”, sem trincas. O depósito foi protegido superficialmente por uma mistura de óxidos de Ni e W. A composição média do depósito foi de ≈70 at% Ni e 30 at% W. Análises de DRX mostraram que os filmes eram formados por uma solução sólida cúbica de face centrada de W em Ni contendo 12 at% W, o restante da porcentagem de W foi associado à fase cristalina  $Ni_4W$ .

Zemanova *et al.*<sup>[5]</sup> investigaram a eletrodeposição da liga Ni-W sobre aço por corrente direta e pulso de corrente a partir de banho ácido (pH = 6,0) contendo  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  0,071 mol L<sup>-1</sup> e  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  0,242 mol L<sup>-1</sup> ou 0,500 mol L<sup>-1</sup> e ácido cítrico 0,238 mol L<sup>-1</sup> em T= 20°C e 60°C. Os autores observaram que dependendo do modo de obtenção as ligas sofriam mudanças quanto à morfologia. Para os filmes obtidos usando pulso de corrente a morfologia passou de lisa e homogênea (baixo

tempo) para ondulada e formada de cristalitos globulares coalescidos (alto tempo). Com o uso de corrente direta a morfologia foi similar aos depósitos obtidos por pulso de corrente em baixo tempo. E também, que tanto o aumento da temperatura quanto o aumento da concentração de tungstato no banho fizeram com que a % at de W nos filmes aumentasse. Mas, não houve mudança significativa no conteúdo de tungstênio incorporado aos depósitos quanto à mudança de técnica de obtenção dos mesmos, quando comparado nas mesmas condições de temperatura e concentração de tungstato no banho. A composição dos depósitos de Ni-W variou no intervalo de 80-87 at% Ni e de 5-17 at% W para  $WO_4^{2-}$  0,242 mol L<sup>-1</sup>, sendo que para  $WO_4^{2-}$  0,500 mol L<sup>-1</sup>, a % at de Ni variou de 69 a 72 at % e para o W variou de 22-27 at%, em ambos os casos dependendo da T (20 ou 60°C). Um novo composto Ni<sub>17</sub>W<sub>3</sub> foi obtido para todas as condições estudadas.

Younes *et al.*<sup>[9]</sup> reportaram que ligas de Ni-W amorfas ou cristalinas sobre Au foram obtidas a partir do banho contendo NiSO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> a 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e Na<sub>3</sub>Cit 0,6 mol L<sup>-1</sup> a pH = 8,0 à T<sub>ambiente</sub> com rotação de 2000 rpm. Os autores obtiveram filmes com 50 at% W (76% massa), quando o banho não apresentava amônia. A partir do resultado de DRX eles observaram que solução sólida substitucional Ni<sub>(1-x)</sub>W<sub>x</sub> (fcc) foi obtida para baixos conteúdos de W, estrutura ortorrômbica cristalina correspondente a Ni/W = 1/1 foi observada quando os filmes tinham de 40 a 50 at% W. Ligas amorfas foram obtidas quando o conteúdo de W variou de 20 a 40 at% enquanto uma fase similar à Ni cúbico de face centrada foi obtida para depósitos com menos que 10 at% W.

Wasekar e Sundararajan<sup>[10]</sup> compararam o comportamento, quanto ao desgaste, de eletrodepósitos de ligas Ni-W sobre aço 1045, de revestimentos convencionais de Cr duro (HCr) e de Ni puro depositado a partir de banho de Watts. Ligas de Ni-W com conteúdo diferente de W (7,4; 10,5 e 11at%) foram obtidas usando eletrodeposição por pulso de corrente a partir de banho de citrato contendo NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 15,7; 26 e 37 g L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. 2H<sub>2</sub>O 46,1g L<sup>-1</sup>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. 2H<sub>2</sub>O 146 g L<sup>-1</sup>, NH<sub>4</sub>Cl 26 g L<sup>-1</sup> e NaBr 15,4 g L<sup>-1</sup> (pH = 9,0) e T = 70°C. Os autores observaram que a liga de Ni-W contendo 10,5 at% W teve menor velocidade de desgaste frente às demais e, apesar de o revestimento de HCr 12% ser mais duro do que o revestimento Ni-W 10,5, a liga de Ni-W pode ser considerada uma promissora substituinte do revestimento de HCr quanto à resistência ao desgaste.

Obradovic *et al.*<sup>[11]</sup> investigaram a eletrodeposição de ligas de Ni-W a partir de banho de amônia-citrato contendo  $\text{NiSO}_4$  0,075 e 0,110 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,2 mol L<sup>-1</sup>, ácido cítrico 0,3 mol L<sup>-1</sup>, onde o pH foi 8,15 ajustado com adição de  $\text{NH}_3$  ou banho de citrato-borato contendo  $\text{NiSO}_4$  0,93 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{NiCl}_2$  0,088 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,060 mol L<sup>-1</sup>, citrato tri-sódico 0,68 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,50 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{KCl}$  0,27 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,93 mol L<sup>-1</sup>. Análise de EDX mostrou que o conteúdo de W nos filmes variou de 3 mol% a 19 mol%. A partir do estudo de voltametria de dissolução anódica em solução de cloreto observaram que as ligas consistiam de três fases diferentes: uma solução sólida de W na matriz de Ni; um composto intermetálico  $\text{Ni}_4\text{W}$  e outra solução sólida de W em Ni com um teor de W superior a 20 mol%. A análise por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) revelou que as ligas foram cobertas com uma camada superficial de estrutura complexa contendo os metais puros Ni e W,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{WO}_3$  e também um óxido parcialmente reduzido  $\text{WO}_{2.72}$ , além de carbeto de tungstênio (WC) na camada inferior. Os autores sugeriram que algumas das espécies de óxidos na camada atuam como intermediários no processo de deposição catódica. Também verificaram que a corrosão de ligas Ni-W em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ), ocorreu pela dissolução preferencial de Ni a partir da camada superficial e que, quanto mais tempo dura o processo de corrosão, mais a superfície se comporta como W puro. As menores taxas iniciais de corrosão foram registradas com ligas ricas em W.

Sulitanu<sup>[17]</sup> estudou a eletrodeposição de Ni-W, sobre Cu, a partir da solução de deposição contendo  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,185 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0 a 18 mmol L<sup>-1</sup>,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,324 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{NaKC}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,075 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  4 mmol L<sup>-1</sup> e cumarina 7 mmol L<sup>-1</sup> (para evitar crescimento dendrítico), pH = 2,0 e T = 36°C. Análises dos filmes por DRX, MEV e microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelaram que os mesmos são constituídos por nanopartículas colunares de Ni de tipo cúbica de face centrada (CFC) com 140 nm de altura e 6-27 nm de diâmetro. Os eletrodepósitos continham de 0 a 18% em peso de W.

Quiroga Argañaraz *et al.*<sup>[12]</sup> produziram revestimentos de Ni-W nanoestruturados, duros, dúcteis e aderentes por eletrodeposição sobre aço carbono a partir de soluções eletrolíticas contendo  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,06 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,14 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5 mol L<sup>-1</sup> e  $\text{NaBr}$  0,15 mol L<sup>-1</sup> (pH = 9,5, T = 65°C) usando diferentes programas de pulso de corrente. A frequência do

pulso foi o fator dominante para definir a composição química, o tamanho de grão, a espessura e a dureza do depósito. Os autores obtiveram depósitos contendo de 15 a 30 at% W, o tamanho de grão variou de 65 a 140 nm, e a dureza variou de 650 a 850 Hv eles notaram que o carbeto de tungstênio (WC) presente no revestimento contribuiu para a dureza, além disso os depósitos tiveram boa aderência ao substrato de aço. Os autores estudaram a resistência à corrosão do aço revestido com os filmes de Ni-W em uma solução de meio neutro contendo íons sulfato e, observaram que o revestimento de Ni-W protegeu o aço da corrosão localizada induzida pelos ânions sulfato.

Em outro estudo, Quiroga Argañaraz *et al.*<sup>[13]</sup> estudaram a influência da composição e morfologia dos filmes de Ni-W nas características da liga. Os filmes foram obtidos por eletrodeposição sobre aço carbono em diferentes programas de pulso de corrente a partir de banho contendo  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaBr}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 9,5; T = 65°C). Os autores obtiveram filmes com porcentagem de W variando de 22,7 at% a 30 at%. Quanto à morfologia os filmes tiveram estrutura tipo “*cauliflower*” independente da frequência, porém observaram que os filmes obtidos em baixas frequências eram mais frágeis. Eles observaram que os filmes com estrutura “*cauliflower*”, ausência de fragilidade e que possuíam em sua composição superficial alta razão de  $\text{WO}_3/\text{W}$  funcionaram como um eletrodo estável para catalisar RDH, excedendo a atividade catalítica dos eletrodepósitos de Ni. Também, observaram que para melhorar a resistência à corrosão em meios neutros contendo íons sulfato, os depósitos que continham razão  $\text{WO}_3/\text{W}$  menor, de modo que Ni e seus óxidos podem fornecer proteção, foram mais eficientes.

Younes e Gileadi<sup>[6]</sup> estudaram a codeposição induzida de Ni-W sobre Au a partir de um banho contendo  $\text{NiSO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cit}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de amônia (usada para ajustar o pH a 8). Os autores relatam que dependendo das condições de deposição a % de W no depósito é maior do que a sua porcentagem no banho de deposição, isto é, W deposita preferencialmente. Resultados da análise por EDX mostraram que o conteúdo de W na liga chegou a 76%<sub>m</sub> (50%<sub>at</sub>) na ausência de amônia e, que é independente da temperatura (T). No entanto, para banhos contendo amônia concluíram que o aumento de W no depósito com o aumento da T está associado com a perda de  $\text{NH}_3$ . Estes

autores também explicaram a alta relação Ni-W na liga, dependendo das condições de deposição, com base em reações que ocorrem durante a deposição, pois o Ni pode ser depositado a partir de seu complexo com amônia ou citrato e de um complexo com W. Os difratogramas de ligas Ni-W contendo até 20 at% W foram idênticos ao do Ni puro, indicando que W é depositado nos limites de grãos. Para ligas contendo 24 at% W os difratogramas apresentaram halo indicando que estas ligas foram amorfas. Já para ligas contendo ~ 50 at% W os padrões observados concordaram com o encontrado para as ligas Ni-W preparadas por métodos metalúrgicos. Também a obtenção de quantidades iguais de Ni e W na liga foi considerada como evidência para a existência de um complexo misto de Ni-W-citrato. Finalmente, reportaram que embora uma liga heterogênea pudesse ser esperada, a análise de DRX não apoiou esta suspeita.

Bera *et al.*<sup>[14]</sup> obtiveram revestimentos de Ni-W com corrente direta e corrente de pulso utilizando banho contendo sulfato de níquel 0,11 mol L<sup>-1</sup>, tungstato de sódio 0,05 mol L<sup>-1</sup>, gluconato de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup> e ácido bórico 0,65 mol L<sup>-1</sup> a pH 5 ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura de 80°C e investigaram os mesmos por EDX, DRX, MEV-EC (microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo), microscopia de força atômica (MFA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e XPS. EDX mostrou que os conteúdos de W nos eletrodepósitos de Ni-W obtidos por DC e PC foram, respectivamente, 13,3 e 12,6 at%. Análise de MEV-EC dos depósitos obtidos por DC exibiu morfologia nodular grosseira e homogênea. Os estudos de DSC revelaram que os revestimentos de Ni-W são termicamente estáveis até 400°C. Os estudos XPS demonstraram que o revestimento tem uma quantidade significativa de Ni e W na forma elementar juntamente com sub-óxidos de W, tais como, W<sup>2+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>5+</sup> e W<sup>6+</sup>. Observou-se que a quantidade de espécies de W oxidadas é maior em revestimentos obtidos por pulsos comparativamente com os revestimentos obtidos por DC e, deste modo, as ligas Ni-W eletrodepositadas por PC exibiram uma dureza mais elevada. Resultados de DRX dos depósitos de liga Ni-W mostraram uma estrutura de Ni FCC com orientação preferencial (111).

Benaicha *et al.*<sup>[15]</sup> estudaram a eletrodeposição da liga Ni-W sobre cobre a partir de um banho contendo Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,2 mol L<sup>-1</sup>, NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,25 mol L<sup>-1</sup>, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,05 mol L<sup>-1</sup> e Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Os autores verificaram que o conteúdo de W na liga depende do pH e do potencial de deposição ( $E_d$ ), sendo que

para soluções: com pH = 3 foi 18,47 at% e  $E_d = -1,1$  V e 9,27 at% para  $E_d = -1,4$  V; com pH = 6 o conteúdo de W no depósito foi de ~ 32 at% independente  $E_d$ ; com pH = 9 foi 22,37 at% e  $E_d = -1,1$  V e 9,03 at% para  $E_d = -1,4$  V. A morfologia da superfície (MEV) da camada de NiW depositadas em -1,2 V a partir de um eletrólito a pH = 6 mostrou conjuntos de esferóides de tamanho entre 0,5 a 2  $\mu$ m, com fronteiras quase circulares ou circulares, características estas esperadas na formação de ligas amorfas. Os filmes NiW obtidos a -1,3 V possuem uma morfologia globular com poucos defeitos, enquanto que os depósitos a -1,4 V são homogêneos e densos, embora ainda exibissem algumas micro-fissuras, que é a natureza inerente das ligas de W eletrolíticas. Estes resultados indicam que a cristalinidade dos filmes de Ni-W obtidos em  $E_d$  mais negativos aumentou com a diminuição do conteúdo de W no filme.

Os depósitos produzidos a partir de eletrólito ácido (pH = 3) continham trincas, as quais podem atravessar os grãos, indicando que podem ser devidas ao relaxamento do esforço de tração interno nos filmes. Durante o processo de revestimento, é sabido que o hidrogênio está preso nos depósitos. A liberação subsequente de hidrogênio resulta em alto esforço de tração, resultando no desenvolvimento de micro trincas na estrutura da liga Ni-W. Para pH = 9,0, o teor de W diminuiu e uma transição na morfologia da superfície dos depósitos de nodular para angular foi encontrada. Isso mostra o efeito do conteúdo de W na transição da textura destes depósitos. Também verificaram por análise de DRX que todas as ligas de Ni-W sobre Cu foram amorfas independentemente do teor de W. As ligas obtidas a partir de banho ácido (pH = 3) apresentaram estrutura similar às depositadas a partir de pH = 6. Observaram que, com o aumento do teor de W, resultou um alargamento dos picos de difração de Ni (111) e em uma ligeira mudança para ângulos inferiores, em comparação com a do Ni puro, até que sobreposição com a do pico do substrato de Cu ocorreu, indicando a formação de solução sólida de Ni(W) amorfa e expansão de rede devido à substituição de átomos de Ni por átomos de W, o raio atômico para W e Ni sendo 140 pm e 124 pm, respectivamente. Ao mesmo tempo, as intensidades dos sinais (200) e (220) diminuíram acentuadamente, o que indica uma cristalinidade mais reduzida dos depósitos. As ligas Ni-W depositadas a partir de solução alcalina (pH = 9) apresentaram melhor cristalinidade, provavelmente devido ao mais baixo conteúdo de W.

## 4 - A COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO

### 4.1 - A escolha do pH do banho

A escolha do pH é de fundamental importância para o estudo da eletrodeposição uma vez que as espécies presentes no banho, a força iônica do meio e o potencial de descarga do hidrogênio são dependentes do pH. Ressaltando-se que para o estudo de eletrodeposição é de interesse que no pH escolhido a solução se mantenha límpida e estável com o uso.

No diagrama de Pourbaix<sup>[40]</sup> do níquel (Figura 4-1) observa-se que os íons de  $\text{Ni}^{2+}$  permanecem estáveis na faixa de pH desde o início do diagrama até pH ~ 6. A partir desse pH o níquel forma óxido/hidróxido e, portanto, para estudar os processos em pH alcalino se faz necessário complexar os íons  $\text{Ni}^{2+}$  de forma que os mesmos fiquem livres em solução.

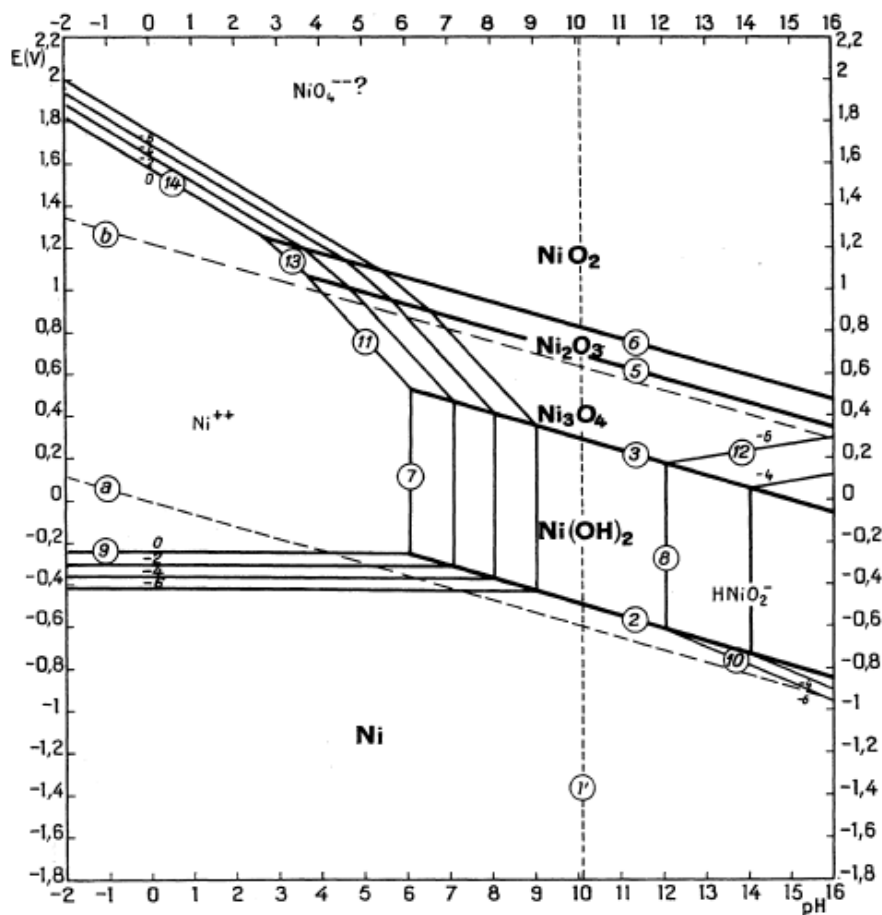


FIGURA 4-1: Diagrama de Pourbaix para o Níquel.

Fonte: Pourbaix. <sup>[40]</sup>



No diagrama de Pourbaix do tungstênio (Figura 4-2) observa-se que os íons tungstato são estáveis em meio alcalino, portanto, não há problema de instabilidade de solução devido a esses íons. Enquanto em meio ácido o tungstato pode apresentar-se na forma de óxidos, dependendo da concentração presente em solução.

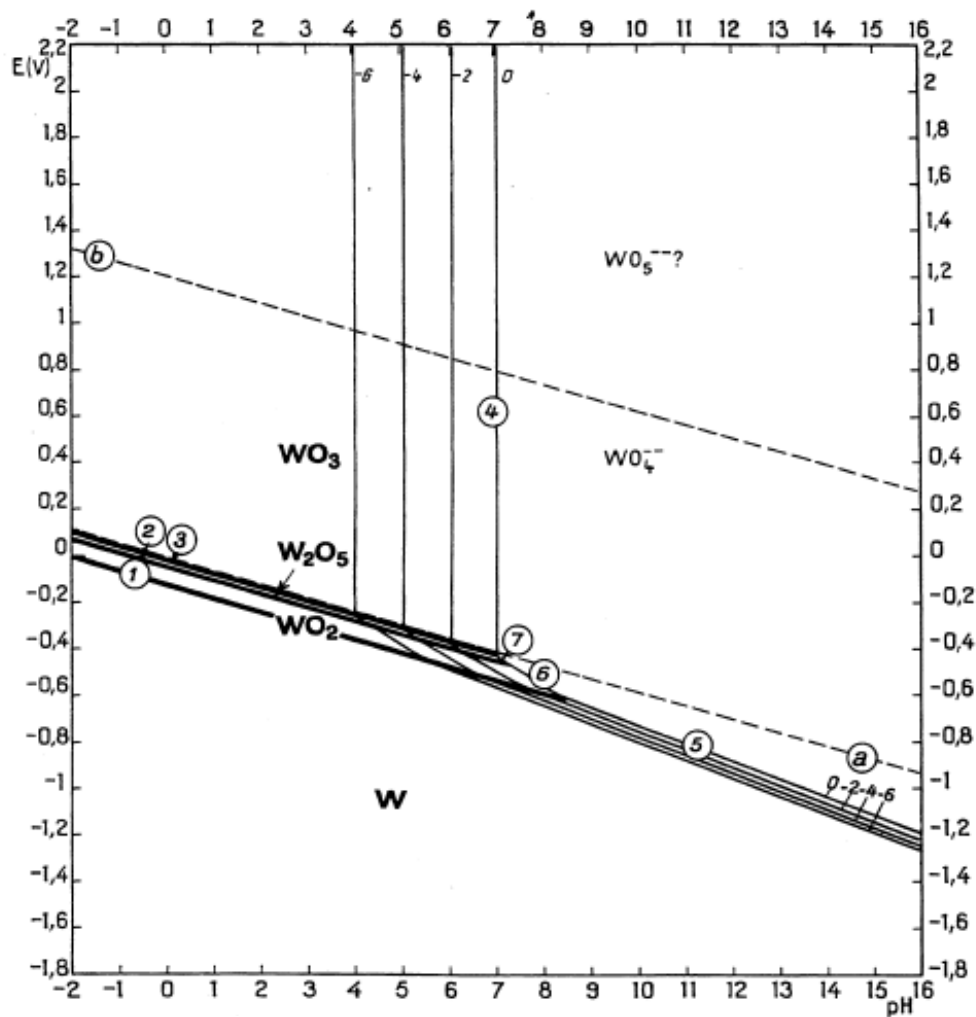


FIGURA 4-2: Diagrama de Pourbaix do Tungstênio.

Fonte: Pourbaix.<sup>[40]</sup>

## 4.2 - A utilização de complexantes<sup>[41]</sup>

Os agentes complexantes quando presentes no banho de deposição, permitem que um intervalo de pH maior seja escolhido para o banho de deposição. Por exemplo, pelo diagrama de Pourbaix o Ni precipitaria na forma de hidróxido acima

de pH ~ 6. Porém, quando um complexante é adicionado esse reduz a concentração do íon níquel livre em solução impedindo a precipitação. Além disso, a complexação do íon metálico desloca o potencial de redução para valores mais negativos uma vez que a atividade do íon complexado é menor frente ao íon hidratado. O fato do deslocamento do potencial para valores mais catódicos faz com que haja uma preferência pela nucleação frente ao crescimento o que resulta em depósitos de grãos mais finos.

#### 4.2.1 - Ácido nitrilotriacético<sup>[42]</sup>

O ácido nitrilotriacético é um ácido aminopolicarboxílico, comercializado na forma de seu sal trisódico (NTA),  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6$ . O NTA é capaz de formar complexo com vários metais de transição tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

O NTA é usado de forma semelhante ao EDTA, porém, a vantagem do NTA é que ele é biodegradável sendo quase totalmente removido no tratamento de águas residuais. O NTA encontra aplicações na área de biotecnologia no isolamento e purificação de proteínas.

O ácido nitrilotriacético tem a fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$  e a seguinte forma estrutural:

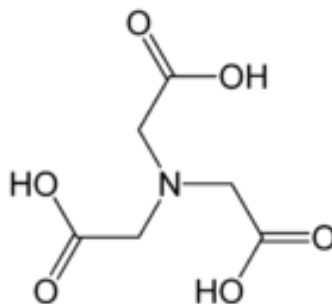


FIGURA 4-3: Forma estrutural do NTA.

Fonte: Wikipédia.<sup>[42]</sup>

#### 4.2.2 - Ácido aspártico (Asp)<sup>[43]</sup>

O ácido aspártico (Asp) é um aminoácido usado na biossíntese de proteínas dos seres vivos, sendo possivelmente um neurotransmissor no cérebro,

também é um metabólito do ciclo da ureia. O aspartato, o íon do ácido aspártico, é constituinte do adoçante aspartame.

O ácido aspártico, de fórmula molecular  $C_4H_7NO_4$  contém um grupo amino e dois grupos carboxílicos como se pode ver na sua forma estrutural:

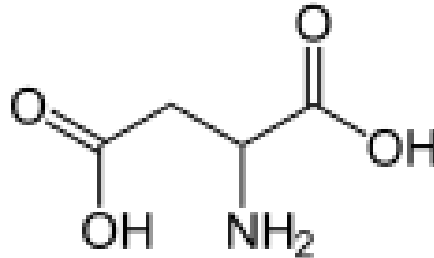


FIGURA 4-4: Forma estrutural do Asp.

Fonte: Wikipédia.<sup>[43]</sup>

### 4.3 - A utilização de aditivos<sup>[44]</sup>

A maioria das soluções para deposição de metais e ligas utilizam aditivos os quais afetam a deposição e a cristalização. O uso de aditivo auxilia na obtenção de filmes uniformes, brilhantes e aderentes e também influenciam nas propriedades dos filmes formados.

Os aditivos são classificados como abrillantadores quando refinam os grãos e nivelam; niveladores quando diminuem a rugosidade impedindo a formação de depósitos dendríticos.

Durante o processo de deposição os aditivos podem ser consumidos no cátodo por incorporação no depósito e/ou por sofrer reação eletroquímica no cátodo ou ânodo.

#### 4.3.1 - Complexo ácido bórico-sorbitol (CBS)<sup>[45]</sup>

O ácido bórico é um ácido monoprotico fraco de  $K_a = 6,4 \times 10^{-10}$ , mas quando compostos orgânicos polihidroxilados como manitol, glicose, sorbitol ou glicerol são adicionados à solução contendo ácido bórico esse passa a agir como um ácido de força moderada e isso se deve ao fato do ácido bórico formar complexo 1:2 com os compostos orgânicos. Como mostra a reação na Figura 4-5.

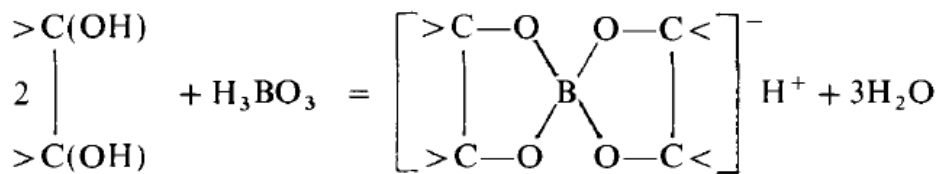


FIGURA 4-5: Reação de formação do complexo CBS.

Fonte: Vogel.<sup>[45]</sup>

Para o manitol o  $K_a$  passa a ser  $1,5 \times 10^{-4}$ .

Oliveira<sup>[41]</sup> estudou a eletrodeposição de níquel na presença de ácido bórico e observou que a solução se decompunha após as medidas voltamétricas, formando um precipitado fino de cor marrom o qual associou a decomposição de  $H_3BO_3$  gerando  $Cl_2$  no anodo e para solucionar esse problema de estabilidade o autor propôs o uso de poliálcoois os quais formam o complexo como mencionado acima.

Assim, o complexo formado entre o ácido bórico e o sorbitol pode ser usado como tampão ou como aditivo no banho de eletrodeposição.

## **5 - TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BANHO**

### **5.1 - Distribuição de espécies**

O cálculo de especiação é utilizado para determinar a fração de espécie em função do pH, uma vez que a fração de ácido ou base livre, espécies protonadas e não protonadas, depende do pH. O grau de dissociação ( $\alpha$ ) é dado em função do pH. Assim, o gráfico de distribuição de espécies é útil na visualização da variação da concentração das espécies presentes no meio em determinado pH.

Portanto, a distribuição de espécies ajuda na interpretação dos resultados da titulação potenciométrica bem como na identificação das espécies presentes no banho de deposição.

### **5.2 - Titulação potenciométrica<sup>[46]</sup>**

As titulações potenciométricas são medidas que envolvem a obtenção do potencial de um eletrodo indicador, geralmente eletrodo de vidro. Elas são úteis quando é necessário a titulação de soluções coloridas ou turvas. A medida se dá pela adição de titulante, com concentração exatamente conhecida, que provoca uma variação rápida no potencial próximo do ponto de equivalência. Uma grande vantagem da técnica é que ela não é dependente da medida de valor absoluto de  $E_{cel}$ .

Para a detecção do ponto final através dos dados obtidos da titulação potenciométrica calcula-se a variação de potencial por volume de titulante adicionado, ou seja,  $\Delta E/\Delta V$ . Assim, um gráfico de primeira derivada em função do volume de titulante apresenta um ponto de máximo correspondente ao ponto de equivalência da titulação. Enquanto o gráfico da segunda derivada,  $\Delta^2 E/\Delta V^2$ , apresenta uma mudança de sinal no ponto de inflexão na curva de titulação quando o ponto de equivalência é atingido.

### **5.3 - Estudos espectrofotométricos na região do UV-Vis<sup>[46]</sup>**

As análises espectroscópicas são baseadas na medida da quantidade de radiação absorvida ou produzida pelas moléculas ou espécies atômicas, presentes na solução de interesse. Quando se aplica na amostra uma fonte de radiação essa radiação incidente pode ser absorvida e, portanto, levam o analito para um estado excitado.

A espectroscopia de absorção consiste em medir a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Dessa análise se pode tirar

informações qualitativas e quantitativas. A lei de absorção, ou Lei de Lambert-Beer nos possibilita tirar informações quantitativas da medida de absorção.

A Lei de Lambert-Beer mostra que a absorbância é proporcional ao caminho ótico, à concentração da espécie absorvente através da seguinte equação:

$$\text{Abs} = a b c \quad (2)$$

Onde Abs é a absorbância, a é uma constante de proporcionalidade denominada absortividade, b é o caminho ótico e c a concentração do analito. Vale ressaltar que a absorbância é uma grandeza sem unidade uma vez que b é dado em cm, a concentração em g L<sup>-1</sup> e a absortividade tem unidade L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Quando a concentração é expressa em mol L<sup>-1</sup> a constante de proporcionalidade é então chamada de absortividade molar e seu símbolo é ε. A absortividade molar tem como unidade L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

O coeficiente de atenuação molar, ou absortividade molar, é uma propriedade intrínseca de uma determinada espécie química. O valor deste coeficiente nos mostra o quão fortemente este complexo atenua a luz em um determinado comprimento de onda.

Dessa forma, um espectro de absorção é um gráfico de absorbância versus comprimento de onda.

## 6 - ESTUDOS ELETROANALÍTICOS

### 6.1 - Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é um estudo de corrente em função do potencial aplicado ao sistema. Ou seja, é aplicada uma faixa de potencial ao eletrodo de trabalho a fim de que as reações de oxidação/redução das espécies eletroativas ocorram e, então, a resposta de corrente do eletrodo é medida.

Através da medida de voltametria cíclica obtém-se um voltamograma de corrente versus potencial ( $J$  vs  $E$ ), sendo a onda catódica referente à redução e a onda anódica referente à oxidação.

Portanto, através da voltametria cíclica pode-se determinar o número de etapas envolvidas nos processos catódicos e anódicos além da extensão da reversibilidade ou não do processo de deposição.

### 6.2 - Voltametria reversa

A voltametria de varredura reversa permite averiguar se há processos de nucleação envolvidos na deposição, ou seja, se desde os instantes iniciais do processo de redução têm-se cristalitos não coalescidos do metal ou da liga eletrodepositados. Também através dessa técnica se pode caracterizar os processos de dissolução do eletrodepósito, já que se pode relacionar os picos anódicos presentes na voltametria aos processos catódicos.

### 6.3 - Estudo cinético

#### 6.3.1 - Voltametria a diferentes velocidades de varredura<sup>[46]</sup>

As medidas voltamétricas a diferentes velocidades de varredura são uteis para estudar a cinética lenta de transferência de elétrons, uma vez que embora a reação de transferência de elétrons pode parecer reversível em medidas efetuadas em baixas velocidades de varredura, o aumento da velocidade pode trazer aumento nos valores de diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico, o que mostra a extensão de reversibilidade da reação.

Informações quantitativas a respeito da reversibilidade das reações são obtidas através da equação de Randles-Sevcik:<sup>[47]</sup>

$$J_{\text{pico}} = 2,69 \times 10^5 \text{ n}^{3/2} \text{ A D}_0^{1/2} \text{ C}_0^b \text{ v}^{1/2} \quad (3)$$

Na qual:

$J_{pico}$ : corrente de pico (A)

$n$ : número de elétrons envolvidos no processo

$A$ : área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

$D$ : coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$C$ : concentração ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

$v$ : velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )

A equação de Randles-Sevcik considera tanto as espécies oxidadas quanto as reduzidas em solução, os processos em que espécies solúveis formam espécies insolúveis<sup>[48,49]</sup> são descritos pela equação:<sup>[49]</sup>

$$J_{pico} = 367 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^b v^{1/2} \quad (4)$$

Portanto, os experimentos realizados a diferentes velocidades de varredura permitem inferir sobre o tipo de controle do processo de redução (transferência de carga e/ou transporte de massa).

Os estudos de voltametrias a diferentes velocidades de varredura também permitem inferir se o processo é reversível, quase-reversível ou irreversível. Alguns testes diagnósticos para tais informações são citados na literatura.<sup>[50]</sup>

### 6.3.2 - Voltametria a diferentes velocidades de rotação

Método hidrodinâmico é aquele que envolve transporte de massa convectivo, a vantagem desse método é que o estado estacionário é alcançado rapidamente e as medidas são feitas com precisão. Além disso, no estado estacionário o carregamento da dupla camada elétrica não contribui para a corrente medida. O eletrodo de disco rotatório (EDR) é largamente utilizado.<sup>[47]</sup>

O modelo mais simples de tratar os sistemas convectivos é através da camada de difusão. Neste modelo, assume-se que a convecção mantém as concentrações de todas as espécies uniformes e iguais aos valores da concentração no interior da solução (*bulk*) que está a uma distância  $\delta$  do eletrodo. Dentro da camada  $0 < x < \delta$ , nenhum movimento de solução ocorre, e a transferência de massa ocorre por difusão. Assim, o problema de convecção é convertido em um problema difusional, no qual o parâmetro ajustável  $\delta$  (espessura da camada de difusão de Nernst) é introduzido.<sup>[47]</sup> Seu valor depende da velocidade angular de rotação ( $\omega$ ), quando se utiliza um eletrodo de disco rotatório.<sup>[51]</sup>



No estado estacionário o perfil de concentração do reagente atingiu um estado muito próximo ao estacionário. Assume-se que em distâncias maiores ou iguais à  $\delta$  a concentração é igual à do *bulk* da solução o que corresponde a dizer que o sistema pode ser tratado através de difusão linear.

Uma vez que a espessura da camada de difusão é constante e se o potencial aplicado ao eletrodo é suficientemente negativo, para que ocorra a redução, todas as espécies eletroativas que alcançam o eletrodo reagem, e então a corrente se torna a corrente limite ( $J_{lim}$ ) e é definida através da seguinte equação de Levich:<sup>[47]</sup>

$$J_{lim} = 0,620 n F A D_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_o^b \quad (5)$$

Na qual:

$J_{lim}$ : corrente limite (A)

$n$ : número de elétrons envolvidos no processo

$F$ : constante de Faraday (C mol<sup>-1</sup>)

$A$ : área do eletrodo (cm<sup>2</sup>)

$D$ : coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$c$ : concentração (mol cm<sup>-3</sup>)

$\nu$ : viscosidade cinemática (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

Essa equação se aplica à condição de transferência de massa limite total no EDR e prevê que  $J_{lim}$  é proporcional a  $c_o^b$  e a  $\omega^{1/2}$ .

Quando se obtém em voltametria os perfis de  $J \times E$  (corrente versus potencial), a corrente medida é a corrente total, que inclui a contribuição cinética, referente à transferência de carga, e também a contribuição do transporte de massa, a corrente limite. Assim, a corrente total é dada pela equação de Koutecký-Levich:<sup>[47]</sup>

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{J_{lim}} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{0,620 n F A D_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_o^b} \quad (6)$$

Aonde  $J_k$  representa a corrente na ausência de qualquer efeito de transporte de massa, isto é, a corrente que fluiria sob a limitação cinética se a transferência de massa fosse eficiente o suficiente para manter a concentração na superfície do eletrodo ( $c^s$ ) igual ao valor do interior da solução ( $c^b$ ), independentemente da reação do eletrodo. Ou seja, o transporte de massa seria a

etapa rápida do processo enquanto a transferência de carga seria a etapa determinante da velocidade.

Quanto às aplicações, o EDR pode ser utilizado para calcular o coeficiente de difusão das espécies em solução fazendo uso da equação de Koutecký-Levich, quando plota-se o gráfico de  $J^{-1}$  versus  $\omega^{-1/2}$ , conhecendo-se a concentração ( $c^b$ ) da espécie, determina-se através do coeficiente angular da reta o valor do coeficiente de difusão. Bem como se determina o valor da corrente cinética, a partir do coeficiente linear do gráfico.

### **6.3.3 - Método galvanostático**

O método galvanostático também chamado cronopotenciométrico consiste em medir o potencial em função do tempo quando se aplica um valor de corrente fixo. A partir desses experimentos obtém-se o perfil de transientes  $E \times t$ . Essa técnica é mais próxima às condições industriais.<sup>[47]</sup>

## **7 - TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS**

### **7.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito versátil para análise das características microestruturais. Por ela ter elevada resolução e apresentar imagem tridimensional devido à grande profundidade de campo e o efeito de contraste da sombra-relevo causado pelos elétrons secundários e retroespalhados<sup>[52]</sup> ela é amplamente utilizada.

Na área de eletrodeposição análises de MEV tem grande aplicação por permitir analisar a morfologia dos revestimentos metálicos e correlacionar as morfologias segundo os parâmetros experimentais aos quais o eletrodepósito foi realizado.

Depósitos dendríticos podem ser evitados quando se adiciona à solução do banho de eletrodeposição algum aditivo, uma vez que este se adsorve sobre os cristalitos impedindo o crescimento dos mesmos. <sup>[52]</sup>

Os aditivos podem agir como niveladores e/ou abrillantadores dos revestimentos metálicos.

### **7.2 - Espectroscopia de dispersão de raios X (EDX)**

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) é utilizada para a análise da composição química dos eletrodepósitos. Ela consiste em incidir um feixe de elétrons de alta intensidade sobre a amostra gerando os fótons de raios X característicos dos elementos os quais constituem a amostra.

É uma técnica de microanálise por permitir realizar as análises em volumes da ordem de um micrômetro cúbico. Seu limite de detecção é de aproximadamente 0,1% em massa. Sendo que quando o conteúdo encontrado do elemento é menor que 1% em massa diz-se que é uma análise em nível traço.<sup>[52]</sup>

### **7.3 - Difração de raios X (DRX)**

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que identifica as fases presentes na amostra através da determinação dos ângulos que satisfazem a lei de Bragg. O espectro obtido a partir dessas análises mostram picos nesses ângulos ( $2\theta$ ) segundo a equação abaixo.<sup>[52]</sup>

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (7)$$

Portanto, as análises de DRX permitem analisar a estrutura de fase obtida nos eletrodepósitos. Para isso, determina-se as distâncias interplanares utilizando a lei de Bragg para interpretar os ângulos de difração obtidos no difratograma. Essas distâncias obtidas experimentalmente são comparadas com as distâncias apresentadas nas fichas cristalográficas encontradas no JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).<sup>[53]</sup>

#### 7.4 - Aderência

As medidas de aderência dos filmes ao substrato dos eletrodepósitos selecionados foram baseadas na Norma Brasileira, ABNT NBR 11003:2009 (Tintas-Determinação da aderência)<sup>[54]</sup>, a qual é utilizada para a avaliação da aderência sobre substratos metálicos de uma ou mais camada de tinta pelos métodos de corte em X (método A) ou corte em grade (método B).

O método do corte em grade determina a utilização de um dispositivo de corte contendo seis gumes de distância 2 mm como mostrado na figura.

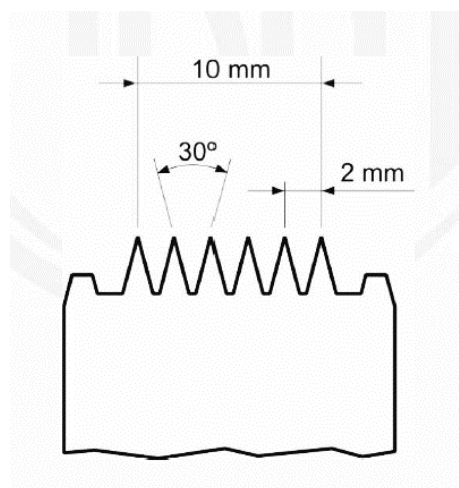


FIGURA 7-0-1: Imagem do dispositivo de corte utilizado para o método de corte em grade.

Fonte: ABNT.<sup>[54]</sup>

A norma diz que se deve efetuar cortes cruzados em ângulo reto (90°), de modo a alcançar o substrato. Então se deve aplicar a fita sobre a área quadriculada, alisar a fita com o dedo sobre a área colocada e em seguida esfregar firmemente para

que a fita tenha uma adesão por igual sobre a área a ser analisada. A remoção da fita deve ser feita puxando-a firme e continuamente. Quanto à avaliação, essa deve ser feita pelo exame da área ensaiada quanto ao destacamento do filme logo após a remoção da fita e a classificação da aderência é feita de acordo com a tabela. Em caso de situações intermediárias, o resultado a ser considerado deve ser o maior valor encontrado.

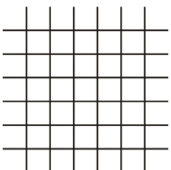
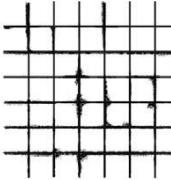
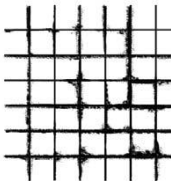
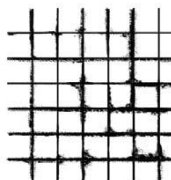
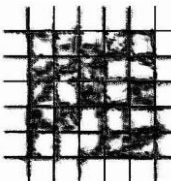
Código	Figura
Gr <sub>0</sub> Nenhuma área da película destacada	
Gr <sub>1</sub> Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada	
Gr <sub>2</sub> Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada	
Gr <sub>3</sub> Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada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

FIGURA 7-2: Imagem do padrão de aderência dos filmes quanto ao método de corte em grade.

Fonte: adaptada de ABNT.<sup>[54]</sup>

## 7.5 - Estudos de corrosão <sup>[55, 56]</sup>

A corrosão é a oxidação indesejada de metais que ocorre devido ao ambiente em que esses estão inseridos. Geralmente a corrosão ocorre por agentes

oxidantes comuns tais como oxigênio atmosférico e/ou a água. A corrosão de peças metálicas, por destruir a estrutura do metal, inviabiliza seu uso industrial.

Estudos de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) de ligas metálicas em meios corrosivos, ou seja, contendo, em geral, íons cloreto que causam corrosão por “*pit*” ou íons sulfato que causam corrosão localizada simulam qual seria a resistência dessas ligas quanto à corrosão.

Enquanto as curvas de polarização são estudos que mostram a influência da aplicação de potencial no sobrepotencial das ligas, ou seja, permite inferir sobre o potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ) dessas ligas.

Um eletrodo sofre polarização quando por algum processo (por exemplo aplicação de potencial externo) seu potencial de equilíbrio é alterado. A medida da diferença entre potencial de equilíbrio e novo potencial é chamada sobrepotencial, podendo ser esse anódico quando a diferença é positiva ou catódica quando a diferença é negativa.

A avaliação da influência da densidade de corrente de troca no sobrepotencial é visualizada através do gráfico de potencial *versus* densidade de corrente. Uma vez que a equação de Tafel é representada por logaritmo se torna mais conveniente apresentar as curvas de polarização através de gráficos de  $E$  *versus*  $\log j$ .

A equação de Tafel é obtida da suposição de que a velocidade com que o processo de oxidação/redução ocorre no eletrodo é determinada pela barreira de energia de ativação que está situada na dupla camada elétrica, por esse motivo o sobrepotencial envolvido na equação de Tafel é o sobrepotencial de ativação.

A equação de Tafel para reação anódica e catódica é mostrada abaixo.<sup>[56]</sup>

$$\log j_{ox} = \log A j_n + \frac{\alpha_{ox} F [E - E_n]}{RT \ln 10} \quad (8)$$

$$\log(-j_{rd}) = \log A j_n + \frac{\alpha_{rd} F [E - E_n]}{RT \ln 10} \quad (9)$$

Na qual:

$j_{ox}$ : corrente de oxidação

$j_{rd}$ : corrente de redução  
 $j_n$ : densidade de corrente de troca  
 $F$ : constante de Faraday  
 $A$ : área da amostra corroída  
 $E_n$ : potencial nulo  
 $\alpha$ : coeficiente de troca

A partir dos gráficos de  $E$  versus  $\log i$  obtém-se o  $E_{cor}$ , ou seja, o potencial em que as curvas anódica e catódica se interceptam. Desse ponto também é obtida a densidade de corrente de corrosão ( $j_{cor}$ ) que representa a corrente de troca aonde não há fluxo de corrente, ou seja, as correntes anódica e catódica são iguais em magnitude, mas opostas em sinal.

## **8 - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **8.1 - Equipamentos**

A aferição de pH de todas as soluções utilizadas nesse trabalho foi feita utilizando um pHmetro Micronal B 474 e/ou pHmetro Bel PHS3BW.

As medidas de espectrofotometria na região do UV-Vis foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Agilent 8453.

As curvas voltamétricas foram obtidas utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N, processado por software GPES.

Para os estudos de voltametrias a diferentes velocidades de rotação utilizou-se um eletrodo de disco rotatório de aço com o sistema de rotação EG&G modelo 636.

Para os estudos de polarização utilizou-se um Potentiostato/Galvanostato GAMRY PCI-4 750 mA.

Para as análises de morfologia dos eletrodepósitos utilizou-se microscópio eletrônico de varredura Inspect S50, Philip XL-30 FEG ou Philip XL-30 TMP.

As análises semi-quantitativas de composição química dos eletrodepósitos por EDX foram obtidas utilizando-se um detector EDAX modelo Apollo, EDX da marca Bruker ou Oxford.

As análises de DRX foram obtidas utilizando-se um equipamento Bruker modelo D8 Advance ECO com radiação  $1,5 \text{ \AA}$  / 8,047 KeV (Cu-K $\alpha$ ) operando na potência 1,0 kW (40 kV x 25 mA) com detector de alta velocidade modelo SSD 160 ou com radiação Cu K $\alpha$  (1,5406  $\text{ \AA}$ ) usando um gerador de raios-X Rigaku Ultima IV tensão 40 kV e 30 mA, tubo selado de Cu, em modo de varredura  $2\theta$  (de  $2\theta = 10.0^\circ$  a  $100.0^\circ$ , em passos de  $0,02^\circ/\text{s}$ ).

### **8.2 - Célula eletroquímica, eletrodos e reagentes**

A célula eletroquímica utilizada para realização dos experimentos foi uma célula eletroquímica (de 50 mL) de vidro tipo Metrohm para três eletrodos. Como mostra a figura abaixo.





FIGURA 8-1: Célula eletroquímica de vidro tipo Metrohm para três eletrodos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os eletrodos utilizados nos experimentos voltamétricos foram: como eletrodo de trabalho um eletrodo de disco de Aço 1010 ( $A = 0,385 \text{ cm}^2$ ) embutido em Teflon® (CSN Co. Brasil), que contém 0,04% P, 0,08% C, 0,30% Mn e 0,05% S); como contra eletrodo uma placa de Pt e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano ( $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl} (1,0 \text{ mol L}^{-1})$ ),  $E = 0,268 \text{ V}$ , com um capilar de Luggin apropriado contendo solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ . Para medidas de caracterização MEV, EDX e DRX eletrodos de disco de Aço 1010 ( $A = 0,785 \text{ cm}^2$ ) embutido em Teflon® foram utilizados e para medidas de potencial de circuito aberto ( $E_{\text{CA}}$ ) e polarização, eletrodos de Aço 1020 embutido em resina ( $A = 0,50 \text{ cm}^2$ ) foram utilizados.

Os eletrodos podem ser visualizados na figura abaixo.

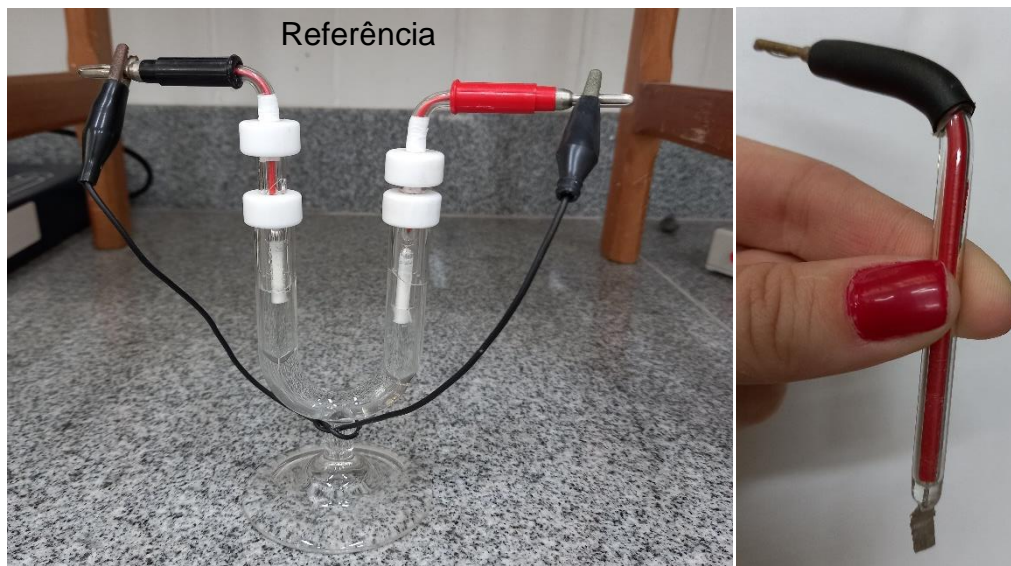
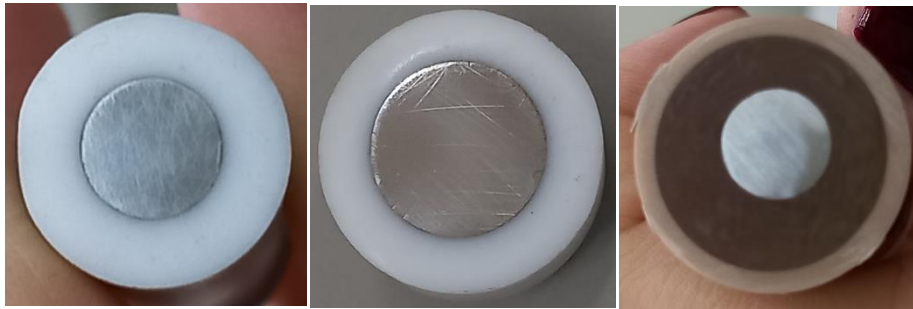


FIGURA 8-2: Eletrodos utilizados nos experimentos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a preparação dos banhos de eletrodeposição, lavagem dos eletrodeposítos e também para a limpeza dos materiais foi utilizada água bidestilada e deionizada.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico:

- Sulfato de níquel hexahidratado –  $\text{NiSO}_4$  – Marca Sigma Aldrich
- Tungstato de sódio dihidratado -  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – Marca Acros organics
- Ácido Aspártico –  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$  – Marca Synth

- Ácido bórico –  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – Marca Merck
- Sorbitol –  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  – Marca J.T.Baker
- Hidróxido de sódio -  $\text{NaOH}$  – Marca Mallinckrodt
- Biftalato de potássio -  $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  – Marca J.T.Baker
- Ácido Sulfúrico –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – Marca PanReac ApplChem ITW Companies
- Cloreto de potássio -  $\text{KCl}$  – Marca Mallinckrodt
- Acetona –  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  – Marca Synth
- Fosfato de potássio monobásico anidro –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – Marca Êxodo Científica
- Tretaborato de sódio decahidratado –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – Marca Neon
- Sulfato de sódio anidro –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – Marca Merck

### 8.3 - Limpeza dos materiais e preparo do eletrodo

Para limpeza das vidrarias e materiais utilizados foi feita a lavagem previa com detergente neutro e água corrente seguida por enxague abundante com água bidestilada e secagem ao ar. Após a realização de cada experimento os materiais foram novamente limpos da mesma forma.

O eletrodo de trabalho foi previamente polido antes de cada medida experimental utilizando-se lixas d'água de granulometria 180, 220, 400, 600, 1200 e 2000 seguido de polimento em politriz utilizando-se feltro como agente abrasivo e alumina em pó ( $1\ \mu\text{m}$ ) e, então, lavado com água bidestilada.

## 8.4 – Procedimentos experimentais

### 8.4.1 - Distribuição de espécies

A distribuição de espécies de complexos formados entre os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  e os complexantes NTA e Asp, bem como dos complexantes livres, em função do pH do meio foram realizados utilizando dados de constantes de equilíbrio obtidos em literatura.

O gráfico de distribuição de espécies é útil na visualização da variação da concentração das diversas espécies que ocorrem em função da acidez do meio. Os mesmos foram obtidos utilizando-se Microsoft Excel. Apenas o gráfico da distribuição de espécies para o tungstato, por tratar de cálculos complexos, foi obtido através do software gratuito Hidramedusa.

## 8.4.2 - Titulação potenciométrica

De forma a investigar o intervalo de pH em que as soluções dos banhos de deposição se mantivessem límpidas, ou seja, sem a formação de precipitado, titulações potenciométricas foram realizadas. Para isso, padronizou-se uma solução de NaOH com padrão primário hidrogenoftalato de potássio ( $\text{KH}(\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_4)$ ), a qual tinha concentração  $1,8940 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa solução foi utilizada para a realização das titulações das soluções  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para a titulação das soluções  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$  padronizou-se uma solução de NaOH com  $\text{KH}(\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_4)$  na concentração de  $0,9625 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 8.4.2.1 - Titulação da solução de Asp

Uma vez que o ácido aspártico em sua forma  $\text{H}_2\text{Asp}$  é insolúvel em água. Para efetuar a titulação das soluções de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  a massa de ácido aspártico necessária para obtenção da concentração foi pesada, dissolvida em pouca água e então adicionou-se  $6,50 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,9834 \text{ mol L}^{-1}$  a fim de levar o ácido aspártico para a sua forma totalmente protonada ( $\text{H}_3\text{Asp}^+$ ) a qual é solúvel. De forma análoga, para as soluções de  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados  $27,00 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,9834 \text{ mol L}^{-1}$ . O volume final das soluções foi aferido em balão volumétrico de  $50 \text{ mL}$ .

### 8.4.2.2 - Titulação da solução de CBS

Para a realização da titulação das soluções de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$  a massa dos sais foi dissolvida em água e posteriormente o volume foi ajustado em balão volumétrico de  $50 \text{ mL}$ .

## 8.4.3 - Espectrofotometria UV-Vis

Os estudos espectroscópicos foram realizados de modo a caracterizar os banhos de deposição no que diz respeito aos complexos no banho.

Para obtenção dos espectros de UV-visível, uma alíquota de  $\sim 5 \text{ mL}$  das soluções foram coletadas com uso de pipeta automática e transferidos para a cubeta de quartzo.

Sendo que para algumas soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  diluição utilizando água foi necessária, essas serão melhor discutidas na seção de resultados.

#### 8.4.4 - Composição dos banhos de eletrodeposição

As concentrações dos sais presentes nas soluções aquosas dos banhos de deposição são mostradas na Tabela 8-1.

TABELA 8-1: Composição das soluções dos banhos utilizadas para a deposição da liga Ni-W.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

	$\text{Ni}^{2+}$ (mol L <sup>-1</sup> )	$\text{WO}_4^{2-}$ (mol L <sup>-1</sup> )	Asp (mol L <sup>-1</sup> )	CBS (mol L <sup>-1</sup> )	NTA (mol L <sup>-1</sup> )	pH
Solução 1	0,06	0,14	0,12	-	-	5
Solução 2	0,24	0,14	0,48	-	-	5
Solução 3	0,06	0,14	-	0,52	-	5
Solução 4	0,24	0,14	-	0,52	-	5
Solução 5	0,06	0,14	0,12	-	-	11
Solução 6	0,24	0,14	0,48	-	-	11
Solução 7	0,06	0,14	-	-	0,26	5
Solução 8	0,06	0,14	-	-	0,12	11

Para os estudos contendo apenas um dos metais e o complexante/aditivo, ou apenas o complexante/aditivo (solução branco) foram preparadas soluções utilizando as mesmas concentrações e o mesmo pH da solução do banho de interesse em cada caso.

#### 8.4.5 - MEV, EDX, DRX

Para a realização das análises de caracterização do filme por MEV, EDX e DRX o eletrodo de trabalho foi um disco de aço 1010 de  $A = 0,785 \text{ cm}^2$ .

Os filmes foram preparados galvanostaticamente utilizando-se uma carga de deposição de  $40,00 \text{ C cm}^{-2}$  nas densidades de corrente de deposição de  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Para análise de MEV utilizou-se feixe de elétrons de 25 kV, obtendo-se imagens com aumentos de 10, 20, 50 e 100  $\mu\text{m}$ .

Para as análises de EDX utilizou-se aumento de 500  $\mu\text{m}$  (magnitude de aproximadamente 50 vezes) a fim de quantificar a maior área possível do eletrodepósito, com tempo de contagem de 1000 segundos.

Para as análises de DRX a medida foi feita em modo de varredura  $2\theta$  (de  $2\theta = 10,0^\circ$  a  $100,0^\circ$ , em passos de  $0,02^\circ/\text{s}$ ).

#### **8.4.6 - Aderência**

Para a realizações das análises de aderência dos filmes ao substrato, o eletrodo de Aço 1010 embutido em Teflon ( $A = 0,50 \text{ cm}^2$ ) foi previamente polido em lixa de granulometria 180, 220, 400, 600, 1200 e 2000 e finalizado com alumina 1  $\mu\text{m}$ .

Os eletrodepósitos foram deixados em dessecador durante o período aproximado de 24 horas antes do procedimento ser realizado.

Os testes de aderência foram feitos utilizando a norma ABNT NBR 11003:2009,<sup>[54]</sup> ou seja, foram feitos cortes em grade nos eletrodepósitos com posterior aplicação e remoção da fita, após esse processo os eletrodepósitos foram classificados quanto ao resíduo na fita, danos nas arestas dos corte em grade após a retirada da fita e quanto ao deslocamento das quadrículas de filme após a remoção da fita.

#### **8.4.7 - Potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ )**

As medias de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) foram realizadas a fim de se investigar o tempo de estabilização dos potenciais dos filmes quando nenhuma faixa de corrente ou potencial estava sendo aplicada sobre o mesmo.

Para a realizações das análises de  $E_{CA}$ , eletrodos de Aço 1010 embutido em resina ( $A = 0,50 \text{ cm}^2$ ) foram previamente polidos em lixa de granulometria 180, 220, 400, 600, 1200 e 2000 e finalizados com alumina 1  $\mu\text{m}$ . Os eletrodepósitos foram deixados em dessecador durante o período aproximado de 24 horas antes da análise.

A solução utilizada para obtenção dessas medidas foi a solução tampão fosfato-borato na presença de sulfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 8$ .<sup>[12,13]</sup>

#### **8.4.8 - Curvas de polarização**

Para a realização desses experimentos, eletrodos de Aço 1010 embutido em resina ( $A = 0,50 \text{ cm}^2$ ) foram previamente polidos em lixa de granulometria 180, 220, 400, 600, 1200 e 2000 e finalizados com alumina  $1 \mu\text{m}$ .

As curvas de polarização foram obtidas após os filmes ficarem por 4 horas em potencial de circuito aberto. O intervalo de potencial aplicado às amostras foi de  $+1,0 \text{ V}$  versus  $E_{\text{CA}}$  e  $-0,150 \text{ mV}$  versus  $E_{\text{CA}}$  com velocidade de varredura de potencial de  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ , conforme a norma ASTM G5-87 “*Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*” (American society for testind materials, 1987).<sup>[57]</sup> O meio em que as medidas foram obtidas foi o tampão fosfato-borato na presença de sulfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 8$ .<sup>[12,13]</sup>

## 9 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente a proposta do projeto foi estudar um banho ácido e um banho alcalino na presença do complexante NTA para eletrodeposição da liga Ni-W. Para isso, efetuou-se a distribuição de espécies do NTA e dos complexos formados entre Ni-NTA e  $WO_4^{2-}$ -NTA, como mostrado a seguir.

### 9.1 - Estudo das soluções de NTA para eletrodeposição da liga Ni-W

O NTA possui três hidrogênios ionizáveis podendo estar dissociado em quatro diferentes espécies, como mostrado na Figura 9-1.

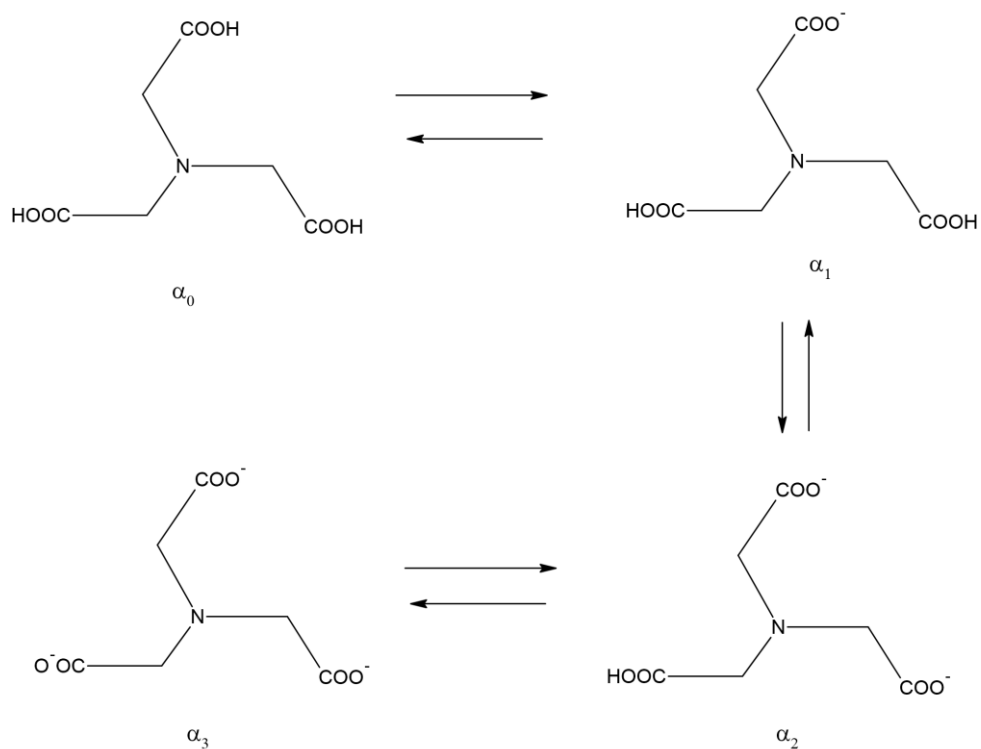
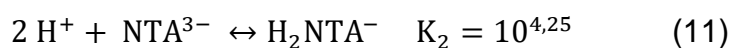
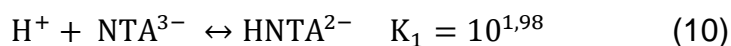


FIGURA 9-1: Dissociação do NTA.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O NTA é classificado como ligante multidentado e as espécies presentes em solução são dependentes do pH do meio. Sendo assim, as equações de formação do NTA e os respectivos valores de constante<sup>[58]</sup> de formação são escritas como:





Com isso, as concentrações das espécies são as que seguem:

$$K_1 = \frac{[\text{HNTA}^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{NTA}^{3-}]}; [\text{HNTA}^{2-}] = K_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NTA}^{3-}] \quad (13)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{NTA}^-]}{[\text{H}^+]^2[\text{NTA}^{3-}]}; [\text{H}_2\text{NTA}^-] = K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{NTA}^{3-}] \quad (14)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{NTA}]}{[\text{H}^+]^3[\text{NTA}^{3-}]}; [\text{H}_3\text{NTA}] = K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{NTA}^{3-}] \quad (15)$$

Portanto, como o NTA possui mais que um hidrogênio ionizável, as frações das espécies em solução podem ser escritas nas seguintes formas:

$$\alpha_0 = \frac{\text{H}_3\text{NTA}}{C_T} \quad (16)$$

$$\alpha_1 = \frac{\text{H}_2\text{NTA}^-}{C_T} \quad (17)$$

$$\alpha_2 = \frac{\text{HNTA}^{2-}}{C_T} \quad (18)$$

$$\alpha_3 = \frac{\text{NTA}^{3-}}{C_T} \quad (19)$$

Onde a concentração total do NTA é dada por:

$$C_T = [\text{H}_3\text{NTA}] + [\text{H}_2\text{NTA}^-] + [\text{HNTA}^{2-}] + [\text{NTA}^{3-}] \quad (20)$$

$$C_T = K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{NTA}^{3-}] + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{NTA}^{3-}] + K_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NTA}^{3-}] + [\text{NTA}^{3-}] \quad (21)$$

$$C_T = [\text{NTA}^{3-}] \cdot (K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1) \quad (22)$$

Portanto:

$$\alpha_0 = \frac{\text{H}_3\text{NTA}}{C_T} = \frac{K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{NTA}^{3-}]}{[\text{NTA}^{3-}] \cdot (K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} = \frac{K_3 \cdot [\text{H}^+]^3}{(K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} \quad (23)$$

$$\alpha_1 = \frac{\text{H}_2\text{NTA}^-}{C_T} = \frac{K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{NTA}^{3-}]}{[\text{NTA}^{3-}] \cdot (K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} = \frac{K_2 \cdot [\text{H}^+]^2}{(K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} \quad (24)$$

$$\alpha_2 = \frac{HNTA^{2-}}{C_T} = \frac{K_1 \cdot [H^+] \cdot [NTA^{3-}]}{[NTA^{3-}] \cdot (K_3 \cdot [H^+]^3 + K_2 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + 1)} = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{(K_3 \cdot [H^+]^3 + K_2 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + 1)} \quad (25)$$

$$\alpha_3 = \frac{NTA^{3-}}{C_T} = \frac{[NTA^{3-}]}{[NTA^{3-}] \cdot (K_3 \cdot [H^+]^3 + K_2 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + 1)} = \frac{1}{(K_3 \cdot [H^+]^3 + K_2 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + 1)} \quad (26)$$

Com tudo, o gráfico para a distribuição de espécies do NTA em função do pH pode ser visto na Figura 9-2.

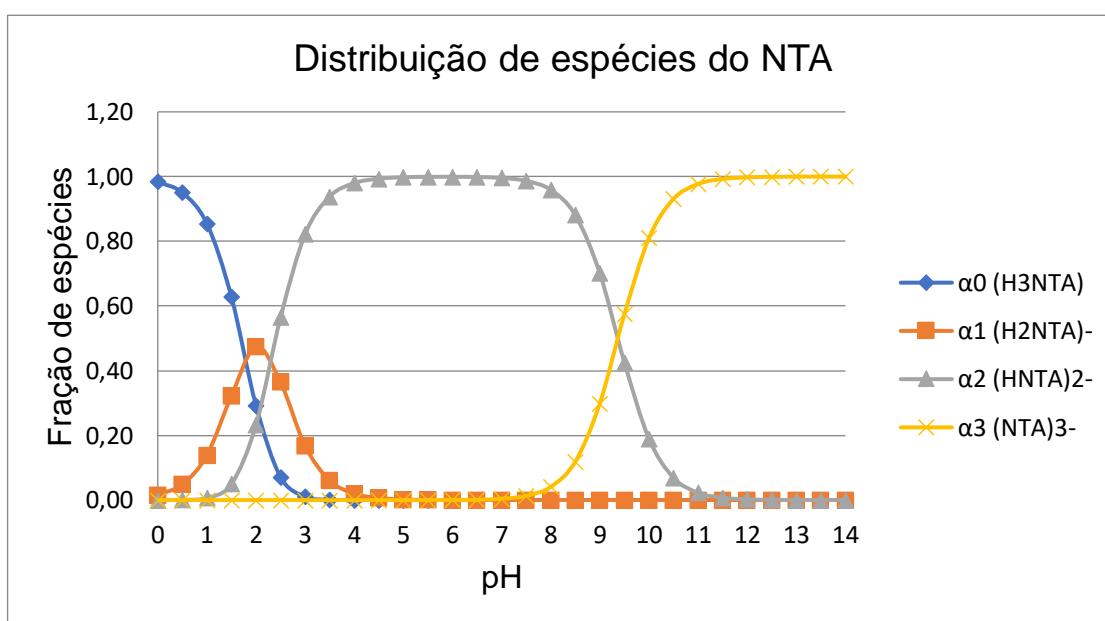
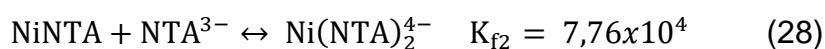


FIGURA 9-2: Gráfico da distribuição de espécies para o NTA.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez que o NTA também é classificado como ligante multidentado em soluções contendo íons  $Ni^{2+}$  formam-se dois complexos:  $[NiNTA]^-$  e  $[Ni(NTA)_2]^{4-}$ .

As reações de formação dos complexos, com os respectivos valores de constante de formação<sup>[58]</sup>, são dadas a seguir:



Portanto, as concentrações das espécies são as que seguem:

$$K_{f1} = \frac{[NiNTA^-]}{[Ni^{2+}].[NTA^{3-}]}; [NiNTA^-] = K_{f1} \cdot [Ni^{2+}] \cdot [NTA^{3-}] = K_{f1} \cdot [Ni^{2+}] \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} \quad (29)$$

$$K_{f2} = \frac{[Ni(NTA)_2^{4-}]}{[NiAsp].[NTA^{3-}]}; [Ni(NTA)_2^{4-}] = K_{f2} \cdot [NiNTA^-] \cdot [NTA^{3-}] = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot [Ni^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_T^{NTA})^2 \quad (30)$$

A fração de Níquel livre é dada da seguinte forma:

$$\alpha_{Ni} = \frac{[Ni^{2+}]_{livre}}{C_T^{Ni}} \quad (31)$$

Onde a concentração total de níquel é a soma de todas as espécies de Ni presentes em solução e é expressa por:

$$C_T = [Ni^{2+}]_{livre} + [NiNTA^-] + [[Ni(NTA)_2]^{4-}] \quad (32)$$

$$C_T = [Ni^{2+}]_{livre} + K_{f1} \cdot [Ni^{2+}] \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} + K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot [Ni^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_T^{NTA})^2 \quad (33)$$

$$C_T = [Ni^{2+}]_{livre} \left( 1 + K_{f1} \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} + K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot [Ni^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_T^{NTA})^2 \right) \quad (34)$$

Com isso:

$$\alpha_{Ni} = \frac{[Ni^{2+}]_{livre}}{C_T^{Ni}} \quad (31)$$

$$\alpha_{Ni} = \frac{[Ni^{2+}]_{livre}}{[Ni^{2+}]_{livre} \left( 1 + K_{f1} \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} + K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot [Ni^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_T^{NTA})^2 \right)} \quad (35)$$

$$\alpha_{Ni} = \frac{1}{1 + K_{f1} \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} + K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot [Ni^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_T^{NTA})^2} \quad (36)$$

$$Ni_{livre}^{2+} = \alpha_{Ni} \cdot C_T^{Ni} = \alpha_{Ni} \cdot 0,06 \quad (37)$$

A partir disso, os gráficos para a distribuição de espécies do níquel complexado com NTA em função do pH para  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,26 \text{ mol L}^{-1}$  podem ser vistos nas Figuras 9-3 e 9-4, respectivamente.

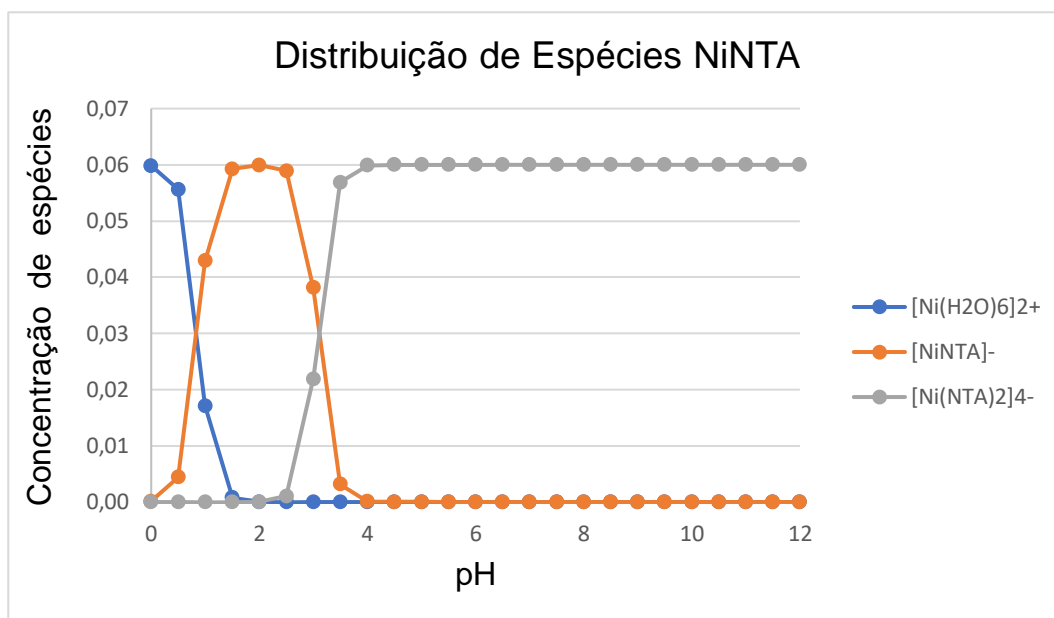


FIGURA 9-3: Gráfico da distribuição de espécies para  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

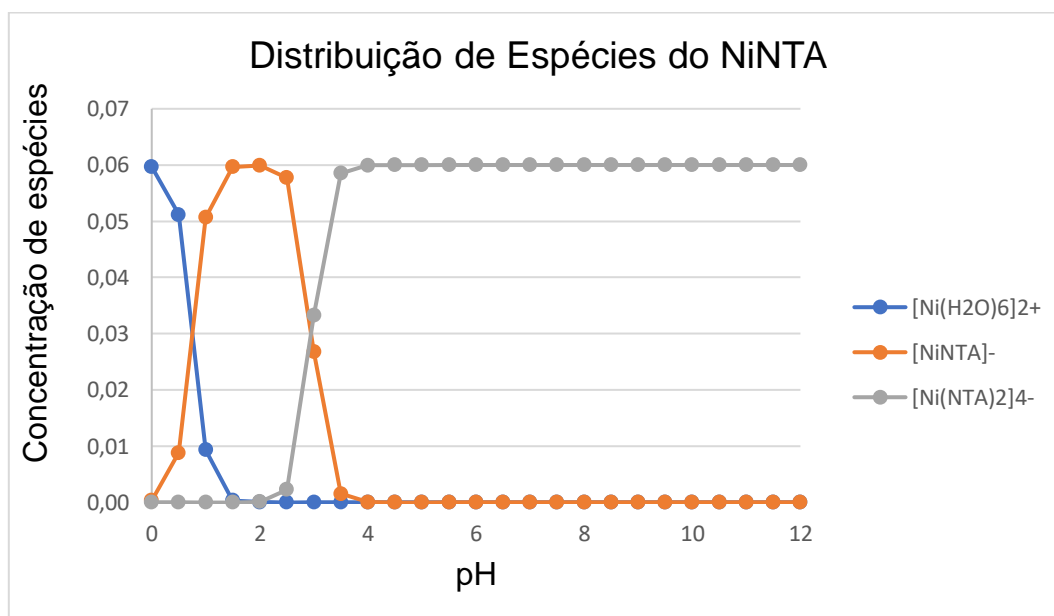
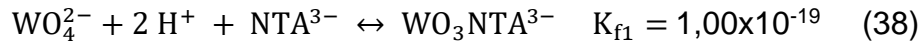


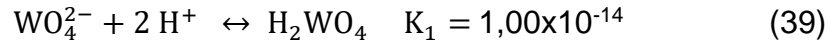
FIGURA 9-4: Gráfico da distribuição de espécies para  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Já quando o NTA é adicionado em solução contendo íons  $WO_4^{2-}$  há evidências de formação de complexo.<sup>[59]</sup>



Considerando também que o tungstato pode estar em sua forma ácida, como mostra a reação<sup>[58]</sup>:



Portanto, as concentrações das espécies de tungstato presentes em solução são as que seguem:

$$K_{f1} = \frac{[WO_3NTA^{3-}]}{[WO_4^{2-}][NTA^{3-}][H^+]^2}; [WO_3NTA^{3-}] = K_{f1} \cdot [WO_4^{2-}] \cdot [NTA^{3-}] \cdot [H^+]^2 = K_{f1} \cdot [WO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2 \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} \quad (40)$$

$$K_1 = \frac{[H_2WO_4]}{[WO_4^{2-}][H^+]^2}; [H_2WO_4] = K_1 \cdot [WO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2 \quad (41)$$

A fração de tungstato livre é dada da seguinte forma:

$$\alpha_{WO_4^{2-}} = \frac{[WO_4^{2-}]_{livre}}{C_T^{WO_4^{2-}}} \quad (42)$$

Onde a concentração total de tungstato é a soma de todas as espécies de tungstato presentes em solução e é expressa por:

$$C_T = [WO_4^{2-}]_{livre} + [WO_3NTA^{3-}] + [H_2WO_4] \quad (43)$$

$$C_T = [WO_4^{2-}]_{livre} + K_{f1} \cdot [WO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2 \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} + K_1 \cdot [WO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2 \quad (44)$$

$$C_T = [WO_4^{2-}]_{livre} (K_{f1} \cdot [H^+]^2 \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} + K_1 \cdot [H^+]^2) \quad (45)$$

Com isso:

$$\alpha_{WO_4^{2-}} = \frac{[WO_4^{2-}]_{livre}}{C_T^{WO_4^{2-}}} \quad (42)$$

$$\alpha_{WO_4^{2-}} = \frac{[WO_4^{2-}]_{livre}}{[WO_4^{2-}]_{livre} (K_{f1} \cdot [H^+]^2 \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{NTA} + K_1 \cdot [H^+]^2)} \quad (46)$$

$$\alpha_{\text{WO}_4^{2-}} = \frac{1}{K_{f1} \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{\text{NTA}} + K_1 \cdot [\text{H}^+]^2} \quad (47)$$

$$\text{WO}_{4\text{livre}}^{2-} = \alpha_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot C_T^{\text{WO}_4^{2-}} = \alpha_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot 0,14 \quad (48)$$

O gráfico da distribuição de espécies para o íon tungstato pode ser visto na Figura 9-5.

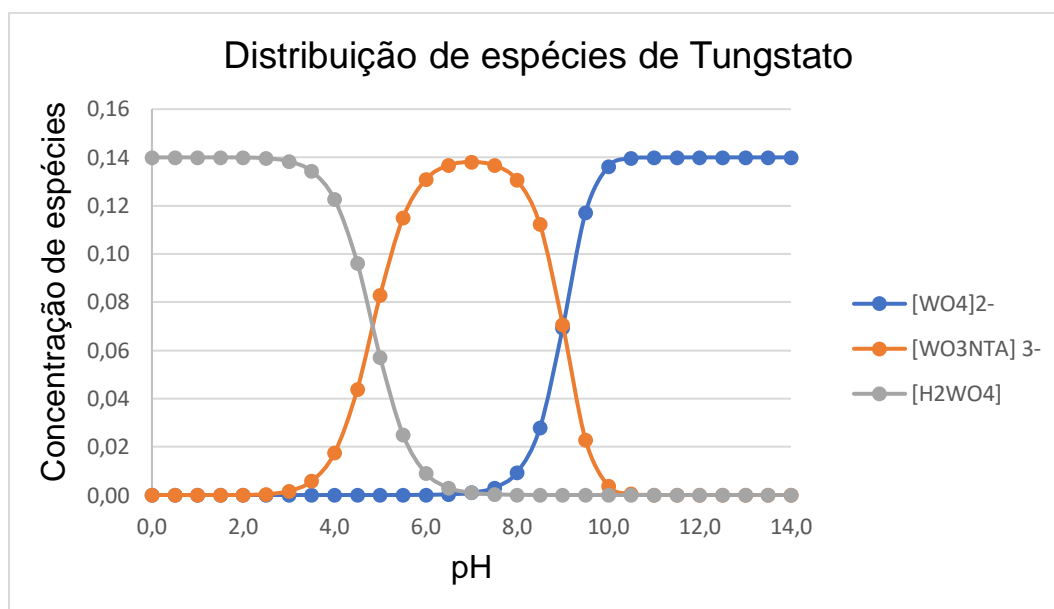


FIGURA 9-5: Gráfico da distribuição de espécies para o íon tungstato.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da distribuição de espécies então, sugeriu-se trabalhar com os seguintes banhos:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,26 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$  e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 11$ .

As soluções foram preparadas para se inferir sobre a estabilidade das mesmas nos valores de  $\text{pH}$  sugeridos e, após constatar que as mesmas eram estáveis, ou seja, não apresentavam precipitado, voltametrias cíclicas dessas soluções sobre substrato de aço foram efetuadas (Apêndice 1, Figuras 1 e 2).

A fim de se obter um estudo preliminar sobre a formação de filmes a partir das soluções propostas e tomando como base as voltametrias cíclicas realizadas, estudos de caracterizações dos filmes quanto à morfologia, composição e estrutura química foram realizados.

### 9.1.1 - Caracterização morfológica, química e estrutural dos eletrodepósitos na presença de NTA

#### 9.1.1.1 - Caracterização por MEV dos eletrodepósitos

A caracterização morfológica dos eletrodepósitos produzidos galvanostaticamente em diferentes densidades de corrente de deposição ( $j_d$ ) com carga de deposição ( $q_d$ )  $40,00 \text{ C cm}^{-2}$  foi feita por análise de MEV.

A Figura 9-6 mostra as micrografias dos eletrodepósitos produzidos na solução  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA} 0,26 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$  nas  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

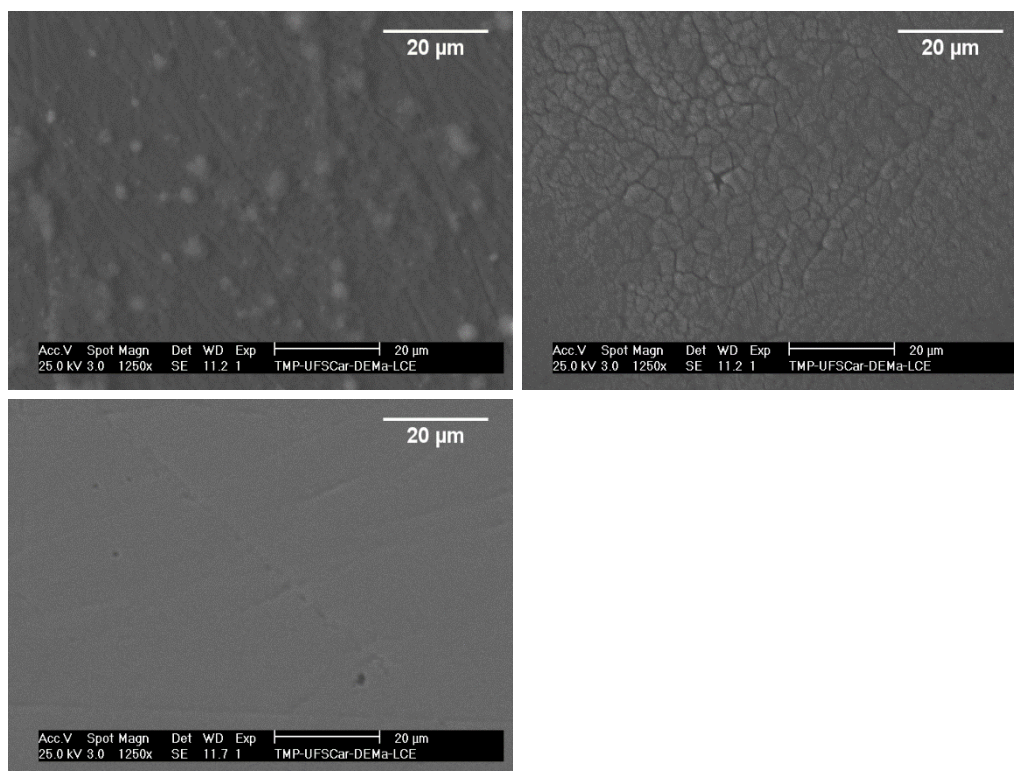


FIGURA 9-6: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (c)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA} 0,26 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como se pode observar na Figura 9-6 em nenhuma condição o filme apresentou trincas. A imagem de MEV do eletrodeposição produzido a  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  mostra que o filme foi formado por cristalitos irregulares dispersos sobre uma primeira camada de depósito, para a  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  o filme apresentou-se irregular enquanto para a  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  o filme foi liso.

A Figura 9-7 mostra as micrografias dos eletrodeposições produzidos na solução  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 11$  nas  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

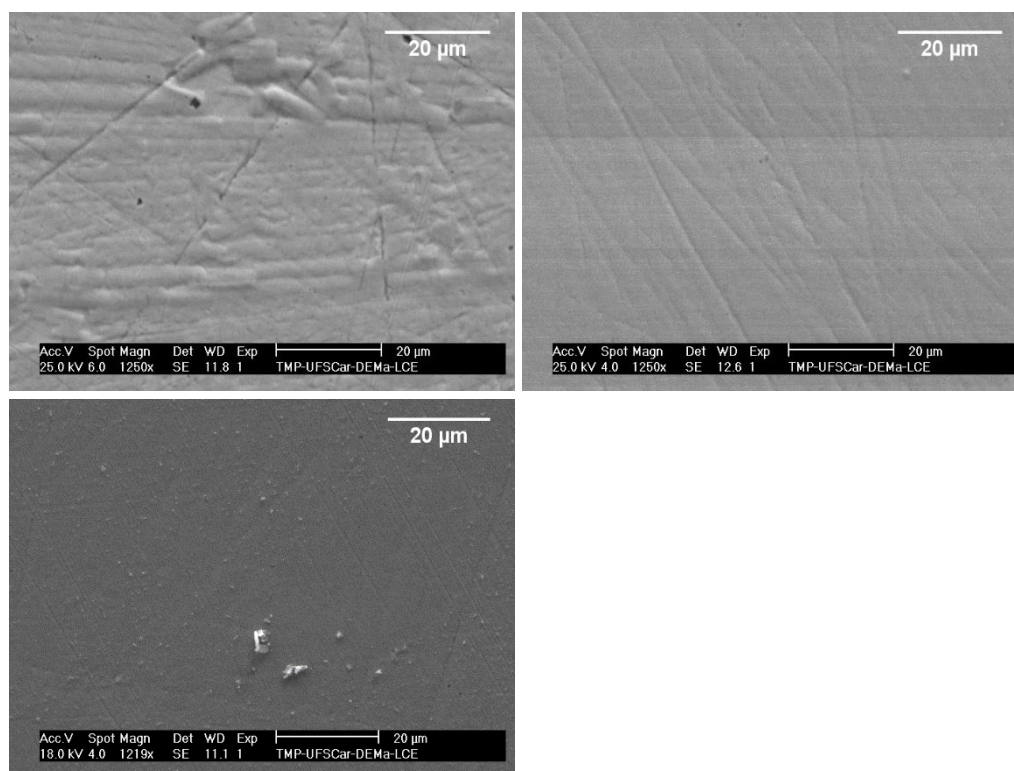


FIGURA 9-7: Micrografias MEV dos eletrodeposições de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (c)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Pode-se observar na Figura 9-7 que o filme obtido na  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  foi composto de pequenos cristalitos globulares irregulares dispersos sobre a superfície, já o filme obtido na  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  não apresentou uma estrutura definida enquanto na  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  o filme foi liso.



### 9.1.1.2 - Caracterização por EDX dos eletrodepósitos

A composição química dos eletrodepósitos produzidos galvanostaticamente em diferentes densidades de corrente de deposição ( $j_d$ ) com carga de deposição ( $q_d$ ) 40,00 C cm<sup>-2</sup> foi obtida por análise de EDX.

A Figura 9-8 mostra os gráficos de dispersão de raios X dos eletrodepósitos produzidos na solução Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + NTA 0,26 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5 nas  $j_d = -5$  mA cm<sup>-2</sup>;  $j_d = -10$  mA cm<sup>-2</sup> e  $j_d = -20$  mA cm<sup>-2</sup>.

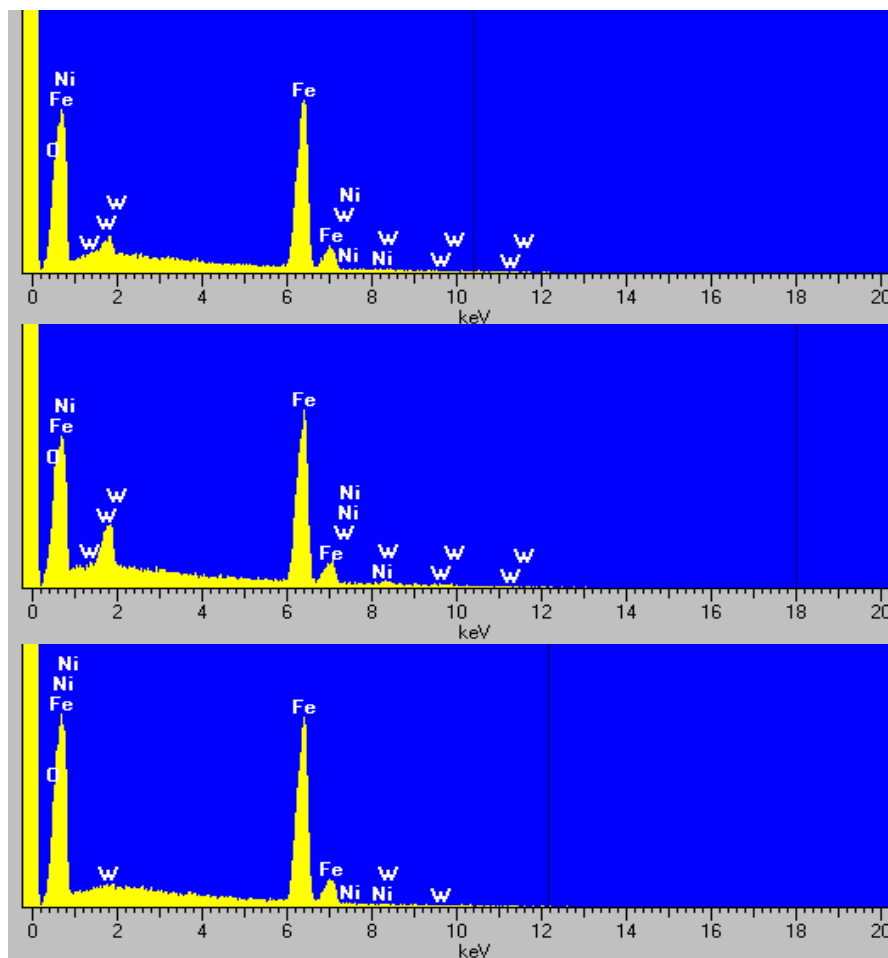


FIGURA 9-8: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a) -5 mA cm<sup>-2</sup>; (b) -10 mA cm<sup>-2</sup> e (c) -20 mA cm<sup>-2</sup> com  $q_d = 40,00$  C cm<sup>-2</sup>. Solução eletrolítica: Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + NTA 0,26 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar dos gráficos apresentados acima que a linha de maior intensidade de dispersão de raios X do níquel (7,48 keV) não está presente em

nenhum dos eletrodepósitos, já a linha de maior intensidade para o tungstênio (1,78 keV) não está presente apenas no eletrodepósito produzidos a  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  aonde se pode observar que esse está dentro do erro. Uma vez que seu pico de dispersão está na linha de base da análise.

Vale mencionar que, embora o EDX não tenha quantificado W e/ou Ni, análise de MEV dos filmes nas  $j_d$  analisadas mostrou recobrimento do substrato. Uma vez que níquel não estava presente em nenhuma das amostras, o filme se deve à formação de óxido de tungstênio.

Portanto, desses resultados já se pôde concluir que o Ni não foi depositado a partir da solução do banho utilizado e o tungstênio aparentemente não se reduziu de forma significativa na corrente mais alta.

A Figura 9-9 mostra os gráficos de dispersão de raios X dos eletrodepósitos produzidos na solução  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 11$  nas  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

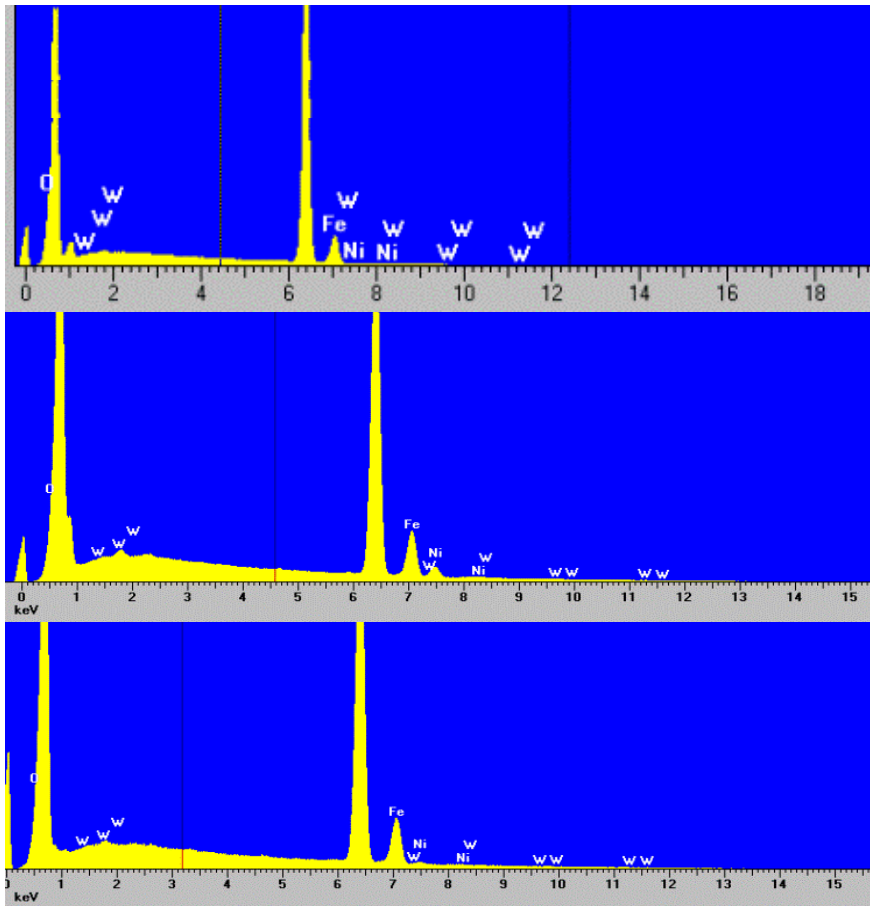


FIGURA 9-9: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (c)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos gráficos dos espectros de EDX apresentados acima, nota-se que tanto a linha de maior intensidade de dispersão de raios X do níquel (7,48 keV) quanto a do tungstênio (1,78 keV) estão discretamente presentes apenas no eletrodepósito produzido a  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ou seja, de forma análoga aos resultados obtidos anteriormente, na solução de Ni-W/NTA em  $\text{pH} = 5$ , se pode concluir que o descarregamento do íon  $\text{Ni}^{2+}$  a partir do complexo com NTA não foi atingido de forma que a deposição da liga não foi possível a partir desses banhos.

### 9.1.1.3 - Caracterização por DRX dos eletrodepósitos

As análises de DRX dos eletrodepósitos produzidos na solução  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA} 0,26 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$  nas  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$  resultaram nos difratogramas mostrados na Figura 9-10.

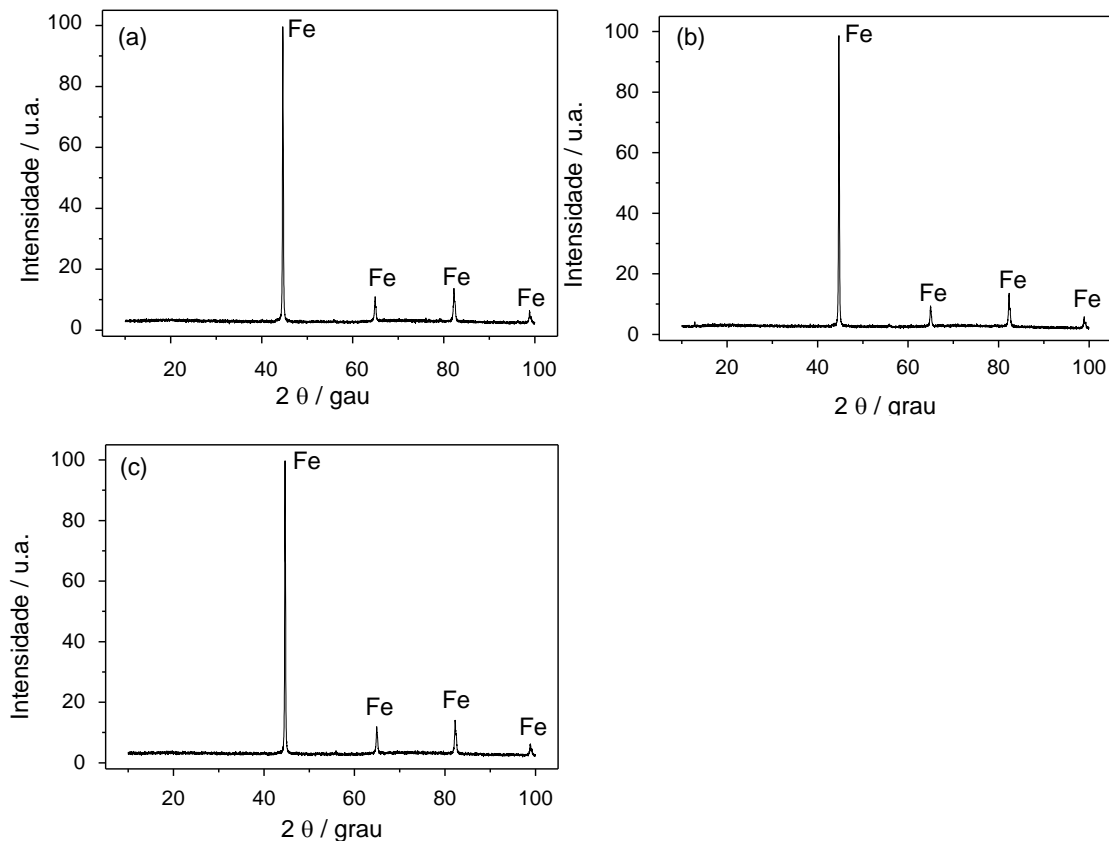


FIGURA 9-10: Difractogramas dos eletrodepósitos produzidos a  $j_d$ : (a)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (c)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

As distâncias cristalográficas,  $d_{hkl}$ , observadas ( $d_{\text{obs}}$ ) foram comparadas com as distâncias cristalográficas tabeladas ( $d_{\text{tab}}$ ) pesquisadas nas fichas do JCPDS e, como pode ser observado nos gráficos, apenas picos de Fe referentes ao substrato de aço foram identificados.

A partir desses resultados de DRX juntamente com os resultados obtidos no EDX, que não mostraram presença de Ni e W em ambos os banhos testados, análises de DRX dos eletrodepósitos produzidos a partir da solução Ni-W/NTA em  $\text{pH} = 11$  não foram realizados.

Assim sendo, com as análises preliminares das soluções propostas que mostraram resultados não satisfatórios, buscou-se por novos complexantes e/ou aditivos que trouxessem resultados mais robustos. Portanto, a proposta foi utilizar banho ácido contendo o complexo ácido bórico/sorbitol (CBS) como aditivo e banhos ácido e alcalino contendo ácido aspártico (Asp) como complexante. Uma vez que

trabalhos anteriores do grupo de pesquisa com esses componentes em filmes de Ni a partir de banho Watts<sup>[41]</sup> e da liga Cu-Sn-Ni<sup>[28]</sup> mostraram resultados satisfatórios.

Portanto, estudos de distribuição de espécies do complexante sugerido, Asp, foram realizados para se obter informações sobre as espécies presentes no meio em função do pH e da concentração proposta para os banhos. Como mostrado na seção seguinte.

## 9.2 - Distribuição de espécies

Os cálculos efetuados nessa seção, como já citado anteriormente, foram baseados em trabalho anterior desenvolvido no grupo de pesquisa.<sup>[28]</sup> Ressaltando-se que serão mostrados aqui os cálculos detalhados, os quais foram feitos para a obtenção da planilha no Excel que gerou os gráficos mostrados nas figuras apresentadas aqui.

### 9.2.1 - Ácido Aspártico

Os ácidos orgânicos, como o ácido aspártico, presentes em solução estarão na forma de seu ácido livre ou sua base conjugada dependendo do pH o qual se encontram. A fração de ácido ou base conjugada pode ser calculada através da constante ácida para cada composto.

O ácido aspártico possui três hidrogênios ionizáveis<sup>[60]</sup> e pode estar dissociado em quatro diferentes espécies dependendo do pH do meio, como mostrado na Figura 9-11.

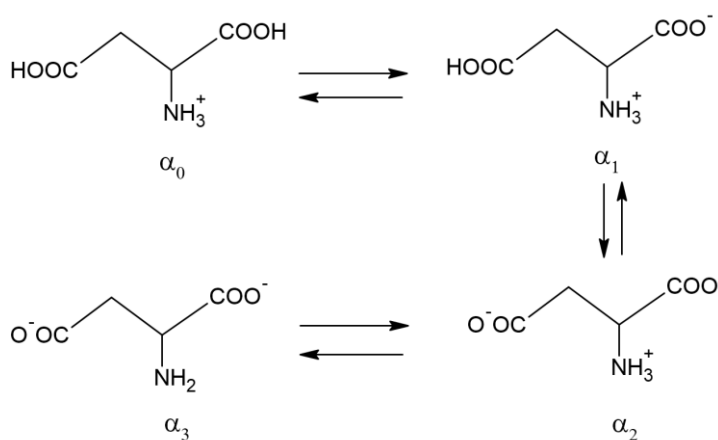
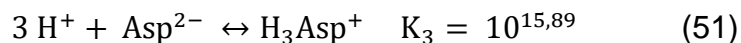


FIGURA 9-11: Dissociação do ácido aspártico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Sendo assim, as equações de formação do ácido aspártico e os respectivos valores de constante<sup>[58]</sup> são escritas como:



Com isso, as concentrações das espécies são as que seguem:

$$K_1 = \frac{[\text{HAsp}^-]}{[\text{H}^+][\text{Asp}^{2-}]}; [\text{HAsp}^-] = K_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Asp}^{2-}] \quad (52)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Asp}]}{[\text{H}^+]^2[\text{Asp}^{2-}]}; [\text{H}_2\text{Asp}] = K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Asp}^{2-}] \quad (53)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{Asp}^+]}{[\text{H}^+]^3[\text{Asp}^{2-}]}; [\text{H}_3\text{Asp}^+] = K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{Asp}^{2-}] \quad (54)$$

Portanto, como o ácido aspártico é um ácido poliprótico, a fração das espécies (grau de dissociação,  $\alpha$ ) em solução são escritas das seguintes formas:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{Asp}^+]}{C_T} \quad (55)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{Asp}]}{C_T} \quad (56)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HAsp}^-]}{C_T} \quad (57)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Asp}^{2-}]}{C_T} \quad (58)$$

Destacando-se que a soma das frações tem que ser igual a unidade.

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1 \quad (59)$$

Sabendo-se que a concentração total do ácido aspártico é dada por:

$$C_T = [\text{H}_3\text{Asp}^+] + [\text{H}_2\text{Asp}] + [\text{HAsp}^-] + [\text{Asp}^{2-}] \quad (60)$$

$$C_T = K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{Asp}^{2-}] + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Asp}^{2-}] + K_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Asp}^{2-}] + [\text{Asp}^{2-}] \quad (61)$$

$$C_T = [\text{Asp}^{2-}] \cdot (K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1) \quad (62)$$

Com isso, substituindo a concentração total nas frações das espécies, se obtém:

$$\alpha_0 = \frac{H_3 \text{Asp}^+}{C_T} = \frac{K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{Asp}^{2-}]}{[\text{Asp}^{2-}] \cdot (K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} = \frac{K_3 \cdot [\text{H}^+]^3}{(K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} \quad (63)$$

$$\alpha_1 = \frac{H_2 \text{Asp}}{C_T} = \frac{K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Asp}^{2-}]}{[\text{Asp}^{2-}] \cdot (K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} = \frac{K_2 \cdot [\text{H}^+]^2}{(K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} \quad (64)$$

$$\alpha_2 = \frac{H \text{Asp}^-}{C_T} = \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Asp}^{2-}]}{[\text{Asp}^{2-}] \cdot (K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} = \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+]}{(K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} \quad (65)$$

$$\alpha_3 = \frac{\text{Asp}^{2-}}{C_T} = \frac{[\text{Asp}^{2-}]}{[\text{Asp}^{2-}] \cdot (K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} = \frac{1}{(K_3 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + 1)} \quad (66)$$

A partir disso, o gráfico para a distribuição de espécies do ácido aspártico em função do pH pode ser visto na Figura 9-12.

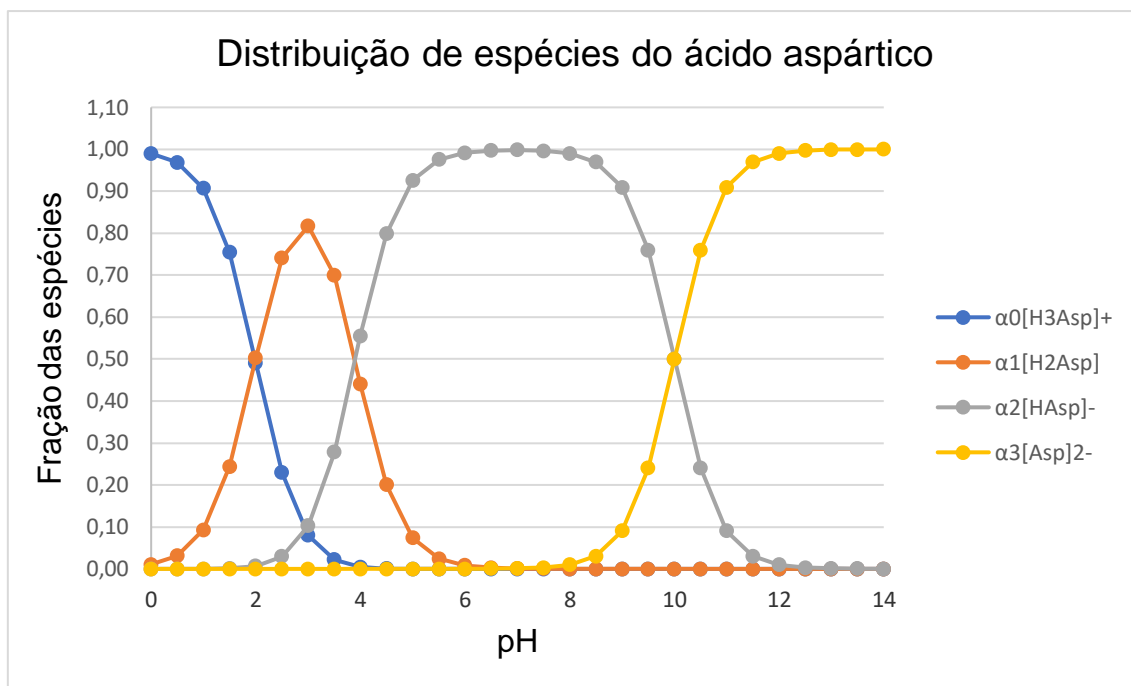


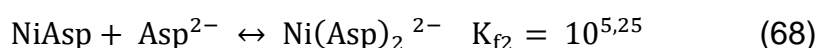
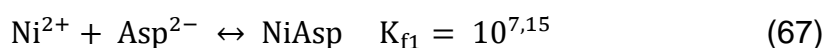
FIGURA 9-12: Gráfico da distribuição de espécies para o ácido aspártico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da Figura 9-12 observa-se que a fração de ácido aspártico na forma insolúvel,  $\text{H}_2\text{Asp}$ , está presente desde pH muito ácido. De forma que quando a solução do banho de deposição foi preparada,  $\text{NaOH}$  foi adicionado a fim de levar o ácido aspártico à forma  $\text{HAsp}^-$  ou  $\text{Asp}^{2-}$ , solúveis. Já para a titulação potenciométrica,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi adicionado para levar o  $\text{H}_2\text{Asp}$  a forma  $\text{H}_3\text{Asp}^+$ , solúvel, para então verificar o intervalo de estabilidade da solução.

Ligantes como o ácido aspártico são classificados como ligante multidentado. Geralmente os ligantes reagem com o íon metálico de maneira gradual, podendo obter-se diversas estruturas queladas.<sup>[59]</sup>

Quando ácido aspártico é adicionado em solução contendo íons  $\text{Ni}^{2+}$ , três complexos são formados. Sendo eles  $[\text{NiAsp}]$ ,  $[\text{NiHAsp}]^+$ <sup>[62]</sup> e  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ . As reações de formação dos complexos, com os respectivos valores de constante de formação,<sup>[58, 62]</sup> são dadas a seguir:







Portanto, as concentrações das espécies são as que seguem:

$$K_{\text{f1}} = \frac{[\text{NiAsp}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Asp}^{2-}]}; [\text{NiAsp}] = K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Asp}^{2-}] = K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot \alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}} \quad (70)$$

$$K_{\text{f2}} = \frac{[\text{Ni}(\text{Asp})_2^{2-}]}{[\text{NiAsp}][\text{Asp}^{2-}]}; [\text{Ni}(\text{Asp})_2^{2-}] = K_{\text{f2}} \cdot [\text{NiAsp}] \cdot [\text{Asp}^{2-}] = K_{\text{f2}} \cdot K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{Asp}^{2-}]^2 = K_{\text{f2}} \cdot K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}})^2 \quad (71)$$

$$K_{\text{fH}} = \frac{[\text{NiHAsp}^+]}{[\text{NiAsp}][\text{H}^+]}; [\text{NiHAsp}^+] = K_{\text{fH}} \cdot [\text{NiAsp}] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{fH}} \cdot K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Asp}^{2-}] = K_{\text{fH}} \cdot K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{H}^+] \cdot \alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}} \quad (72)$$

A fração de níquel livre é dada pela seguinte equação:

$$\alpha_{\text{Ni}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{livre}}}{C_{\text{T}}^{\text{Ni}}} \quad (73)$$

Onde a concentração total de níquel é a soma de todas as espécies de níquel presentes em solução e é expressa por:

$$C_{\text{T}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{livre}} + [\text{NiAsp}] + [\text{NiHAsp}^+] + [[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}] \quad (74)$$

$$C_{\text{T}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{livre}} + K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot \alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}} + K_{\text{fH}} \cdot K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{H}^+] \cdot \alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}} + K_{\text{f2}} \cdot K_{\text{f1}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}})^2 \quad (75)$$

$$C_{\text{T}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{livre}} \left( 1 + K_{\text{f1}} \cdot \alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}} + K_{\text{fH}} \cdot K_{\text{f1}} \cdot [\text{H}^+] \cdot \alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}} + K_{\text{f1}} \cdot K_{\text{f2}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_{\text{T}}^{\text{Asp}})^2 \right) \quad (76)$$

Com isso:

$$\alpha_{\text{Ni}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{livre}}}{C_{\text{T}}^{\text{Ni}}} \quad (73)$$

$$\alpha_{Ni} = \frac{[Ni^{2+}]_{livre}}{[Ni^{2+}]_{livre} \left( 1 + K_{f1} \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{ASP} + K_{fH} \cdot K_{f1} \cdot [H^+] \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{ASP+} + K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot [Ni^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_T^{ASP})^2 \right)} \quad (77)$$

$$\alpha_{Ni} = \frac{1}{1 + K_{f1} \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{ASP} + K_{fH} \cdot K_{f1} \cdot [H^+] \cdot \alpha_3 \cdot C_T^{ASP+} + K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot [Ni^{2+}] \cdot (\alpha_3 \cdot C_T^{ASP})^2} \quad (78)$$

$$Ni_{livre}^{2+} = \alpha_{Ni} \cdot C_T^{Ni} = \alpha_{Ni} \cdot 0,06 \quad (79)$$

A partir disso, o gráfico para a distribuição de espécies do níquel complexado com ácido aspártico em função do pH para  $Ni^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> e  $Ni^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> podem ser vistos nas Figuras 9-13 e 9-14, respectivamente.

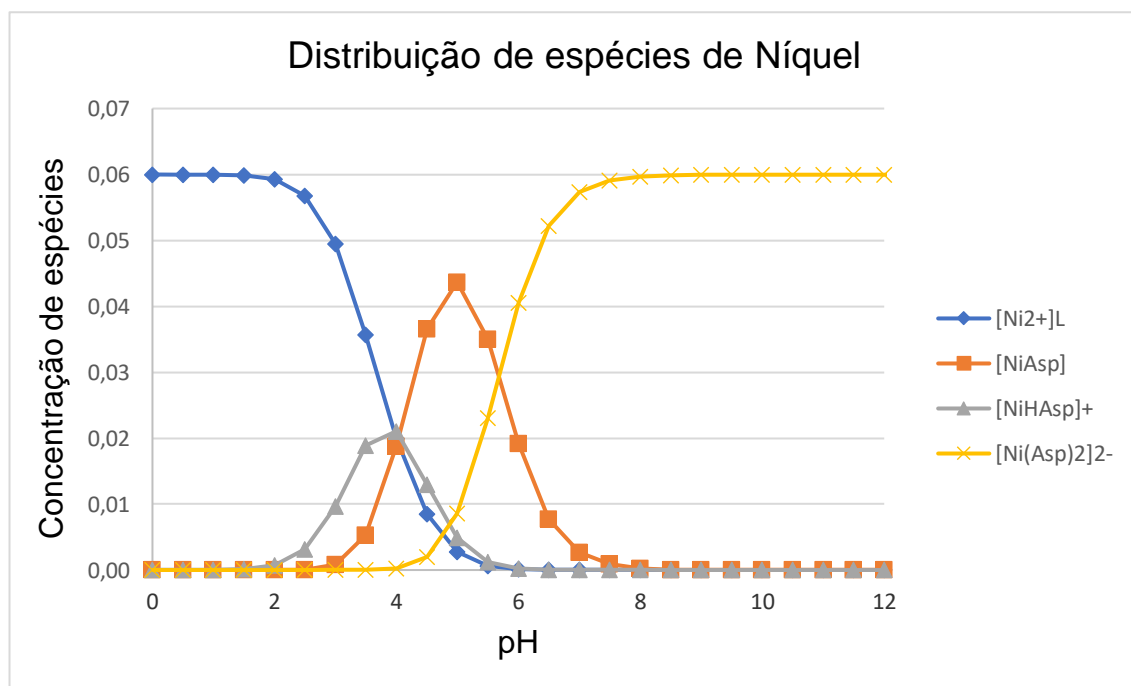


FIGURA 9-13: Gráfico da distribuição de espécies para  $Ni^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>.

Fonte: Elaborada pelo autor.

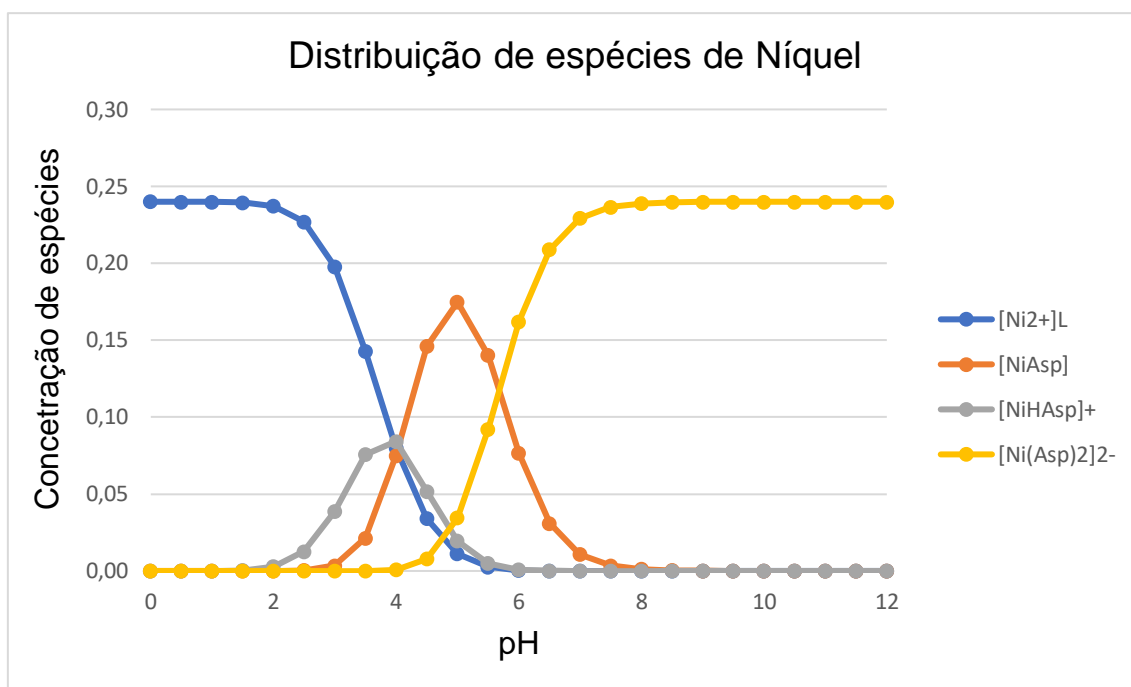


FIGURA 9-14: Gráfico da distribuição de espécies para Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto no gráfico da distribuição de espécies para o ácido aspártico (Figura 9-12), em pH baixo tanto o grupo amino quanto os grupos carboxílicos presentes na molécula do ácido aspártico estão protonados (H<sub>3</sub>Asp<sup>+</sup>). Em um pH de aproximadamente 3, um dos grupos carboxílicos perde um próton (H<sub>2</sub>Asp). Entre pH = 5 a 8 o segundo grupo carboxílico também está desprotonado (HAsp<sup>-</sup>) enquanto em pH maior que 9, o grupo amino perde o próton e o ácido aspártico está totalmente desprotonado (Asp<sup>2-</sup>).

Também, se pode observar dos gráficos da distribuição de espécies de Ni<sup>2+</sup>/Asp (Figuras 9-13 e 9-14) que em pH = 5 há presença dos três complexos na solução bem como uma fração de íons níquel livre. Também, pode-se notar que na solução contendo Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> há praticamente as mesmas concentrações de Ni<sup>2+</sup> livre e dos complexos [NiHAsp]<sup>+</sup> e [Ni(Asp)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Já para a solução contendo Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> a fração de Ni<sup>2+</sup> livre é menor que a dos complexos [NiHAsp]<sup>+</sup> e [Ni(Asp)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> que estão em concentrações praticamente iguais. Ressaltando-se que, para as duas concentrações de níquel, o complexo majoritário é o [NiAsp], ou seja, o de maior concentração nesse pH.

Quando os gráficos das distribuições de espécies são analisados para o pH = 11 o que se observa é que independente da concentração de níquel presente no banho de deposição há a formação de um único complexo,  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ . Ou seja, todo níquel presente no banho está complexado com o ácido aspártico na proporção 1:2.

Já quando ácido aspártico é adicionado em solução contendo íons  $\text{WO}_4^{2-}$  não há evidências de formação de complexos.

Na literatura<sup>[63,64,65]</sup> é conhecida a formação de poliânions de  $\text{WO}_4^{2-}$  tais como paratungstato A ( $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ) e paratungstato B ( $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ ), os quais são mencionados existir na região de pH entre 5 e 8 sendo as primeiras espécies a serem formadas quando  $\text{WO}_4^{2-}$  é acidificado. Cruywagen<sup>[64]</sup> cita a existência dos poliânions  $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ ,  $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  e  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  com constante de formação  $10^{65,19}$ ,  $10^{69,96}$  e  $10^{115,38}$ , respectivamente. Ou seja, as constantes de formação altas indicam o favorecimento desses íons em solução. O autor também ressalta a ocorrência do íon hexamérico ( $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$  chamado de politungstato A o qual foi originalmente proposto por Jander *et al.*<sup>[65]</sup> e aceito por vários autores, porém estudos de Raman e ressonância magnética nuclear (RMN)<sup>[64]</sup> relatam a existência do poliânion  $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  em vez do politungstato A de forma similar à existência do heptamolibdato.

Porém, Maksimovskaya e Burtseva<sup>[66]</sup> relatam que utilizando concentração de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> os íons presentes em solução são  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  e excesso de  $\text{WO}_4^{2-}$ , mas a cinética de formação do heptatungstato é lenta.

Sendo assim, em vista que a solução de trabalho é de baixa concentração, o gráfico da distribuição de espécies para o íon tungstato considerado para as soluções descritas pode ser visto na Figura 9-15. Porém, devido a lenta formação do heptatungstato foi considerado que para os experimentos a espécie presente no banho era o tungstato livre uma vez que as soluções eram preparadas previamente às medidas.

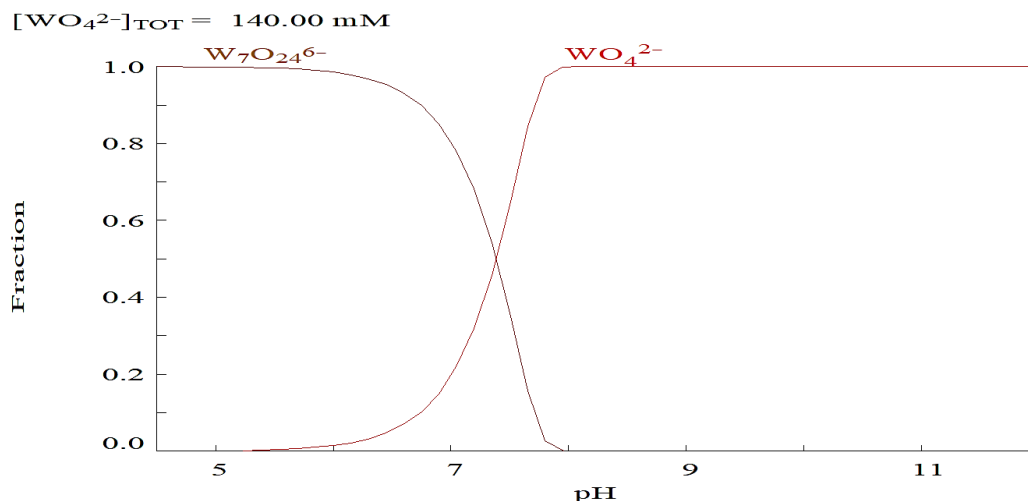


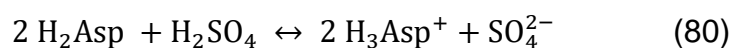
FIGURA 9-15: Gráfico da distribuição de espécies para o íon tungstato.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 9.3 - Titulação potenciométrica

#### 9.3.1 - Titulação da solução de Asp $0,12 \text{ mol L}^{-1}$

Uma vez que o ácido aspártico em sua forma  $\text{H}_2\text{Asp}$  é insolúvel em água, 6,50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,9834 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados a fim de levar o ácido aspártico para a sua forma totalmente protonada ( $\text{H}_3\text{Asp}^+$ ) a qual é solúvel (Equação 80).



No decorrer da titulação a solução permaneceu límpida e incolor em toda faixa de pH. O gráfico da titulação pode ser visto na Figura 9-16.

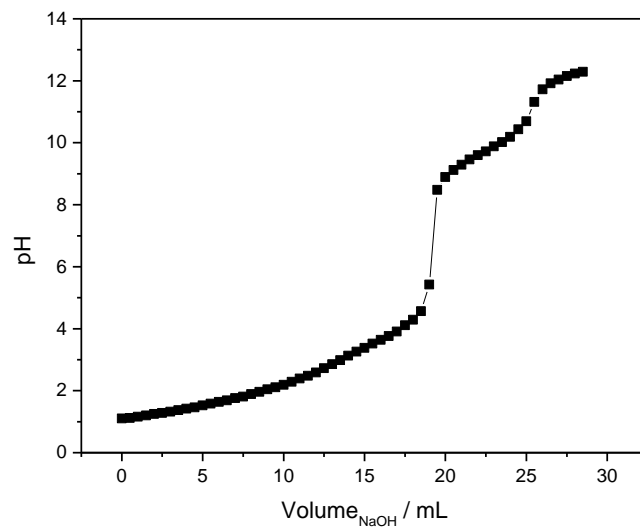


FIGURA 9-16: Curva da titulação potenciométrica da solução de Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> com NaOH 0,9625 mol L<sup>-1</sup>.  
 Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto no gráfico, a solução apresentou dois pontos de equivalência (PE), que podem ser melhor definidos através da segunda derivada visualizada na Figura 9-17.

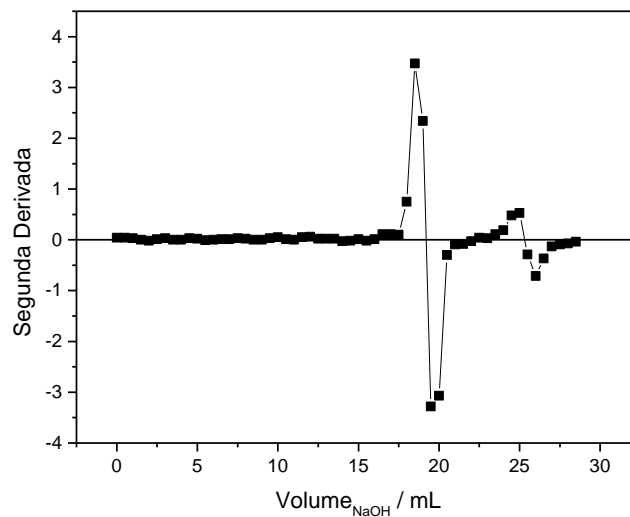
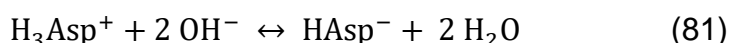


FIGURA 9-17: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>.

Fonte: Elaborada pelo autor.

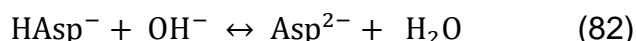
Utilizando o gráfico da segunda derivada, nota-se que o primeiro PE foi atingido quando 19,15 mL de NaOH foram adicionados (pH = 5,40, Figura 9-16) e o segundo PE quando 25,31 mL de NaOH foram adicionados (pH = 11,07, Figura 9-16).

Uma vez que  $6,39 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram adicionados e  $6,00 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{H}_2\text{Asp}$  estavam presentes na solução, o excesso de  $\text{H}^+$  era de  $3,39 \times 10^{-3}$  o qual demandou 7,04 mL de NaOH para neutralização. Portanto, no primeiro PE em 19,15 mL de NaOH ( $1,16 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{OH}^-$ ) resultou uma relação de  $[\text{OH}^-]$  para  $[\text{H}^+]$  de 2:1, Equação 81:



O que está em acordo com o diagrama de distribuição de espécies da Figura 9-12 que mostra que em pH = 5,40 a espécie majoritária é  $\text{HAsp}^-$ .

Enquanto o segundo PE em 25,31 mL de NaOH resulta em  $5,93 \times 10^{-3}$  mol de base resultando uma relação de  $[\text{OH}^-]$  para  $[\text{H}^+]$  de aproximadamente 1:1:



Pela Figura 9-12, o diagrama de distribuição de espécies mostra que em pH = 11,07 (PE) a espécie majoritária é  $\text{Asp}^{2-}$ .

### 9.3.2 - Titulação da solução de $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol $\text{L}^{-1}$ + Asp 0,12 mol $\text{L}^{-1}$

Realizou-se a titulação da solução  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$  acidificada com 6,50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,9834 mol  $\text{L}^{-1}$  utilizando NaOH 0,9625 mol  $\text{L}^{-1}$  a qual mostrou a variação da estabilidade da solução em função do pH e foi acompanhada obtendo-se fotos no decorrer do experimento conforme Figura 9-18.

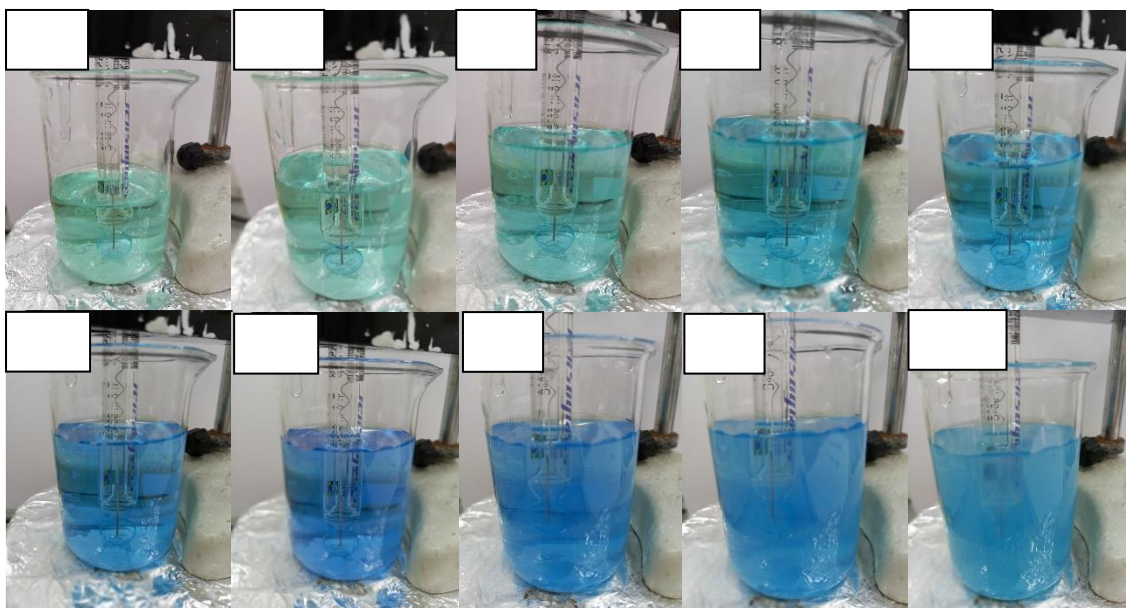


FIGURA 9-18: Fotos da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  ao longo da titulação. (1) Volume  $\text{NaOH} = 0 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 1,24$ ; (2) Volume  $\text{NaOH} = 18,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 3,66$ ; (3) Volume  $\text{NaOH} = 20,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 4,10$ ; (4) Volume  $\text{NaOH} = 23,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5,09$ ; (5) Volume  $\text{NaOH} = 24,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5,62$ ; (6) Volume  $\text{NaOH} = 25,10 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 6,32$ ; (7) Volume  $\text{NaOH} = 27,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 11,30$ ; (8) Volume  $\text{NaOH} = 30,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 11,98$ ; (9) Volume  $\text{NaOH} = 31,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 12,09$  e (10) Volume  $\text{NaOH} = 34,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 12,24$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

No decorrer da curva de titulação observou-se que a solução permaneceu verde límpida até  $\text{pH} = 3,85$ . A partir desse  $\text{pH}$  observou-se a mudança de coloração da solução para azul a qual permaneceu até o  $\text{pH} = 11,96$  e após esse  $\text{pH}$  foi possível observar a formação de um precipitado azul devido, possivelmente, à formação de hidróxido de níquel.

O gráfico da titulação pode ser visto na Figura 9-19.



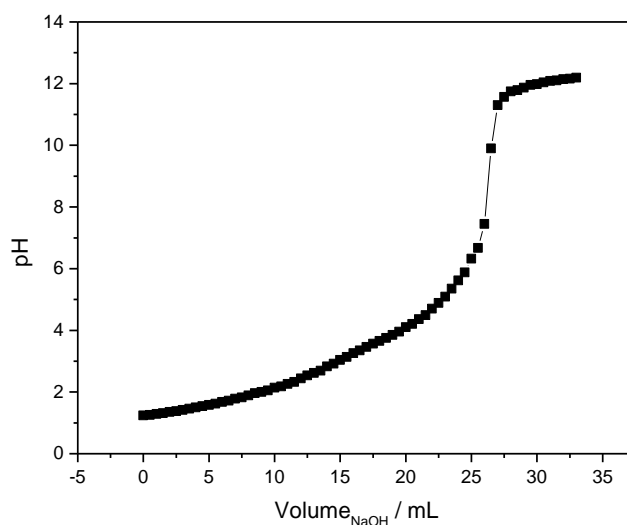


FIGURA 9-19: Curva da titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $0,9625 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico acima mostra a presença de um sutil ponto de inflexão no primeiro ramo da curva e um acentuado ponto de inflexão em volume próximo a 25,00 mL de base que são melhores definidos utilizando-se o método da segunda derivada como mostrado abaixo.

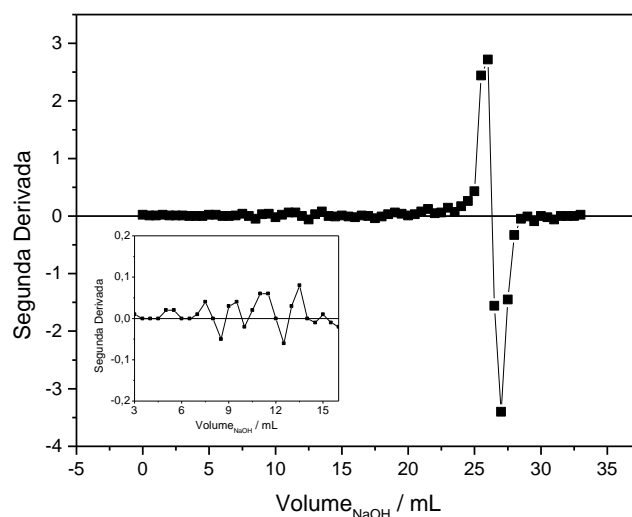


FIGURA 9-20: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, a partir da Figura 9-20 pode-se observar que os pontos de equivalência foram atingidos quando 12,83 mL de NaOH foram adicionados, pH = 2,55 (Figura 9-19) e quando 26,32 mL de NaOH foram adicionados, pH = 9,12 (Figura 9-19).

Analisando o primeiro PE, sabendo-se que 7,04 mL de NaOH foram consumidos para neutralizar o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em excesso (3,39x10<sup>-3</sup> mol), o restante do volume gasto nesse ponto é relacionado à neutralização do H<sub>3</sub>Asp<sup>+</sup> (6,00x10<sup>-3</sup> mol). Ou seja, 5,79 mL de NaOH (5,57x10<sup>-3</sup> mol) resultando numa relação [OH<sup>-</sup>]:[H<sup>+</sup>] de aproximadamente 1:1 levando a seguinte reação:



Enquanto no segundo PE, 1,30x10<sup>-2</sup> mol de OH<sup>-</sup> estavam presentes, resultando uma relação [OH<sup>-</sup>]:[H<sup>+</sup>] de 2:1. Sugerindo que os dois H<sup>+</sup> do ácido aspártico foram consumidos liberando os íons Asp<sup>2-</sup> em solução os quais complexam os íons Ni<sup>2+</sup> presentes na solução, como mostram as reações abaixo.



### 9.3.3 - Comparação entre as titulações das soluções de Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> e Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>

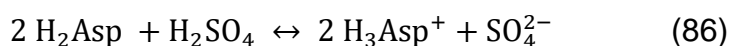
Como pode ser observado a partir dos resultados obtidos nas titulações mencionadas acima, nos dois casos as titulações apresentaram dois PE, porém, quando o íon Ni<sup>2+</sup> estava presente na solução as razões [OH<sup>-</sup>]:[H<sup>+</sup>] foram alteradas. Ou seja, enquanto na solução somente de Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> as razões foram 2:1 e 1:1 no primeiro e segundo PE, respectivamente. Quando a solução continha Ni<sup>2+</sup> as razões foram 1:1 e 2:1 levando a PE em regiões diferentes das curvas de titulações, resultando conseqüentemente em valores de pH diferente.

Na titulação da solução de Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> os pHs dos pontos de equivalência foram 5,40 e 11,07 enquanto para a titulação da solução Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> os pHs obtidos nos PE foram 2,55 e 9,12. Essa variação do pH para valores mais ácidos já era esperada uma vez que os íons níquel(II) tem configuração eletrônica d<sup>8</sup>, ou seja, é uma espécie deficiente em elétrons enquanto a

molécula de Asp tem as carboxilas que são grupos que têm pares de elétrons livres. Assim, quando ocorre a ligação do íon  $\text{Ni}^{2+}$  com ácido aspártico os elétrons tendem a ficar mais próximos ao íon  $\text{Ni}^{2+}$  fazendo com que a acidez do ácido aspártico aumente.

### 9.3.4 - Titulação da solução de Asp $0,48 \text{ mol L}^{-1}$

Como já citado anteriormente, o ácido aspártico em sua forma  $\text{H}_2\text{Asp}$  é insolúvel em água, portanto,  $27,00 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,9834 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados a fim de levá-lo à forma  $\text{H}_3\text{Asp}^+$  solúvel (Equação 86) e então a solução foi titulada utilizando-se  $\text{NaOH}$   $1,8940 \text{ mol L}^{-1}$ .



A estabilidade da solução ao longo da curva de titulação, em função do pH foi acompanhada obtendo-se fotos no decorrer do experimento conforme Figura 9-21.

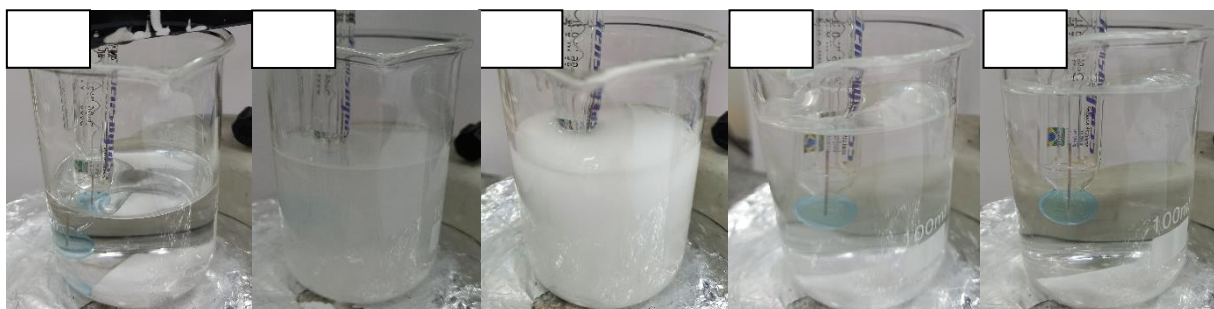


FIGURA 9-21: Fotos da solução de Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  ao longo da titulação. (1) Volume  $\text{NaOH} = 0 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 0,58$ ; (2) Volume  $\text{NaOH} = 21,50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 1,97$ ; (3) Volume  $\text{NaOH} = 24,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 2,04$ ; (4) Volume  $\text{NaOH} = 38,50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 4,45$ ; (5) Volume  $\text{NaOH} = 45,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 9,43$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

No decorrer da titulação observou-se que a solução permaneceu límpida e incolor até o  $\text{pH} = 1,92$ , a partir desse  $\text{pH}$  a solução apresentou um precipitado branco e após o  $\text{pH} = 4,45$  o precipitado foi solubilizado e a solução permaneceu estável até o final da titulação.

O gráfico da titulação pode ser visto na Figura 9-22.

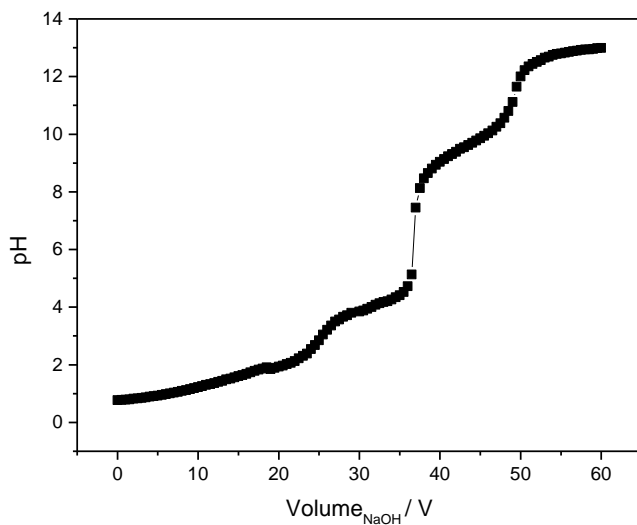


FIGURA 9-22: Curva da titulação potenciométrica da solução de Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $1,8940 \text{ mol L}^{-1}$ .  
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto no gráfico, a solução apresentou três pontos de equivalência, que podem ser melhor definidos através da segunda derivada visualizada na Figura 9-23.

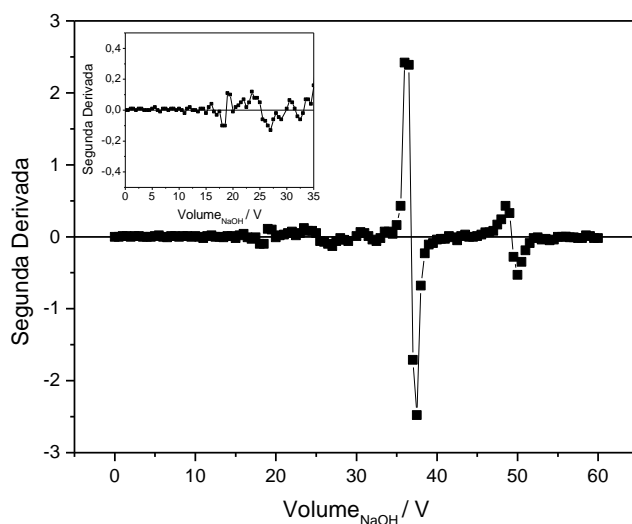
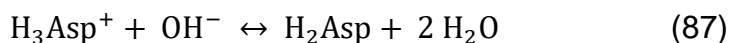


FIGURA 9-23: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ .

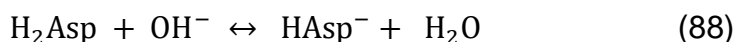
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto no gráfico, a titulação apresentou três pontos de equivalência. O primeiro PE quando 25,09 mL de NaOH foram adicionados (pH = 2,84, Figura 9-22), o segundo PE quando 36,73 mL de NaOH foram adicionados (pH = 6,20, Figura 9-22) e o terceiro PE quando 49,22 mL de NaOH foram adicionados (pH = 11,36, Figura 9-22).

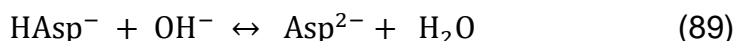
Uma vez que  $2,66 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram adicionados e  $2,40 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{H}_2\text{Asp}$  estavam presentes na solução, o excesso de  $\text{H}^+$  ( $1,46 \times 10^{-2}$  mol) demandou 15,42 mL de NaOH para neutralização. Assim, no primeiro ponto de equivalência em 25,09 mL de NaOH, ou seja,  $1,83 \times 10^{-2}$  mol de base levando a uma relação de  $[\text{OH}^-]$  para  $[\text{H}^+]$  de aproximadamente 1:1:



O segundo ponto de equivalência em 36,73 mL de NaOH resulta em  $2,20 \times 10^{-2}$  mol de base trazendo uma relação de  $[\text{OH}^-]$  para  $[\text{H}^+]$  de aproximadamente 1:1, levando a seguinte reação:



No terceiro ponto de equivalência em 49,22 mL de NaOH, ou seja,  $2,36 \times 10^{-2}$  mol de base resultou em uma relação de  $[\text{OH}^-]$  para  $[\text{H}^+]$  1:1, levando a seguinte reação:



### 9.3.5 - Titulação da solução de $\text{Ni}^{2+}$ $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,48 \text{ mol L}^{-1}$

A titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  acidificada com 27,00 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,9834 \text{ mol L}^{-1}$  foi feita utilizando-se NaOH  $1,8940 \text{ mol L}^{-1}$ , a qual foi acompanhada pelas fotos mostradas na Figura 9-24.

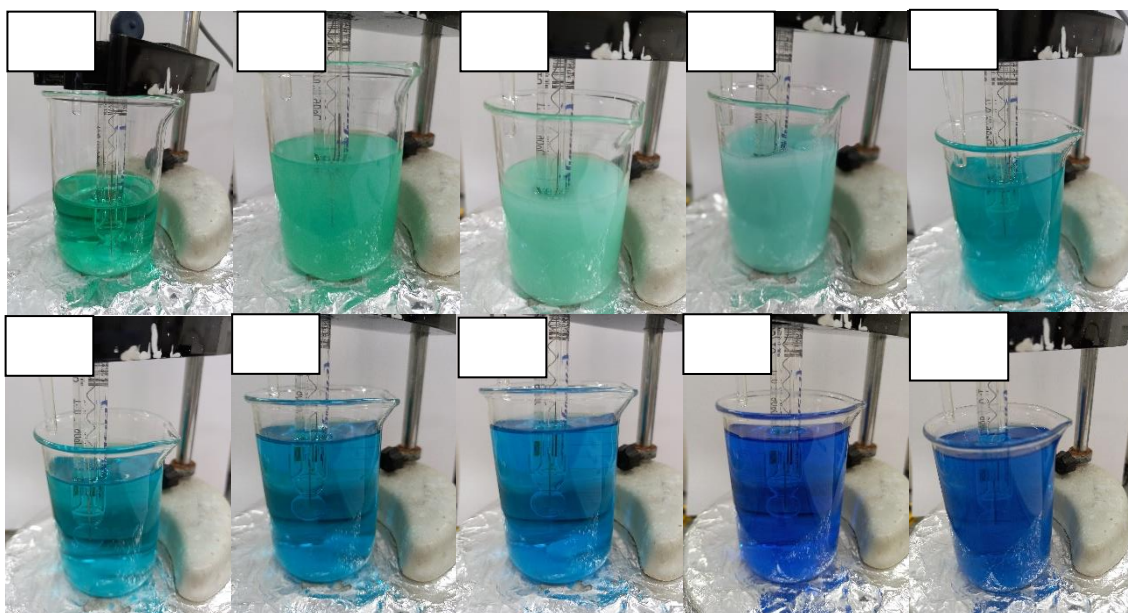


FIGURA 9-24: Fotos da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  ao longo da titulação. (1) Volume  $\text{NaOH} = 0 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 0,73$ ; (2) Volume  $\text{NaOH} = 21,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 2,07$ ; (3) Volume  $\text{NaOH} = 22,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 2,14$ ; (4) Volume  $\text{NaOH} = 34,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 3,80$ ; (5) Volume  $\text{NaOH} = 40,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 4,11$ ; (6) Volume  $\text{NaOH} = 42,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 4,34$ ; (7) Volume  $\text{NaOH} = 44,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 4,69$ ; (8) Volume  $\text{NaOH} = 45,50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5,01$ ; (9) Volume  $\text{NaOH} = 51,50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 11,18$  e (10) Volume  $\text{NaOH} = 55,00 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 12,15$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto através das imagens, no decorrer da curva de titulação observou-se que a solução permaneceu verde límpida até  $\text{pH} = 1,93$ . A partir desse  $\text{pH}$  a solução se tornou verde turva, no  $\text{pH} = 4,09$  a solução solubilizou e ficou verde azulada. Então no  $\text{pH} = 4,62$  observou-se a mudança de coloração da solução para azul a qual permaneceu até o  $\text{pH} = 12,15$ .

O gráfico da titulação pode ser visto na figura abaixo.

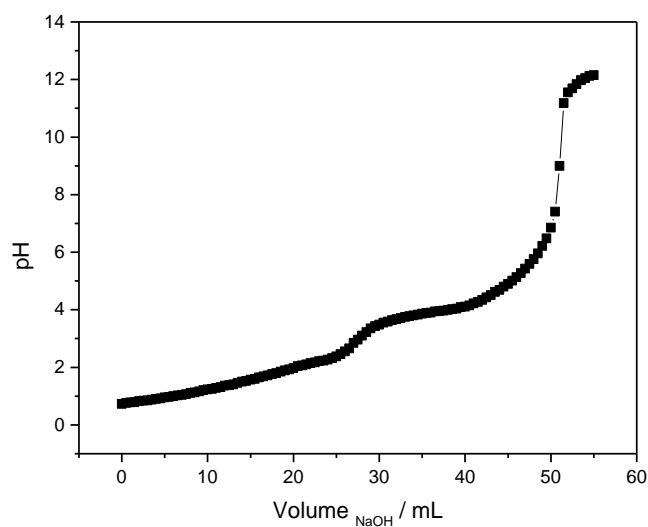


FIGURA 9-25: Curva da titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $1,8940 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar no gráfico obtido a partir da titulação potenciométrica a presença de dois pontos de inflexão que são melhores definidos utilizando-se o método da segunda derivada como mostrado na Figura 9-26.

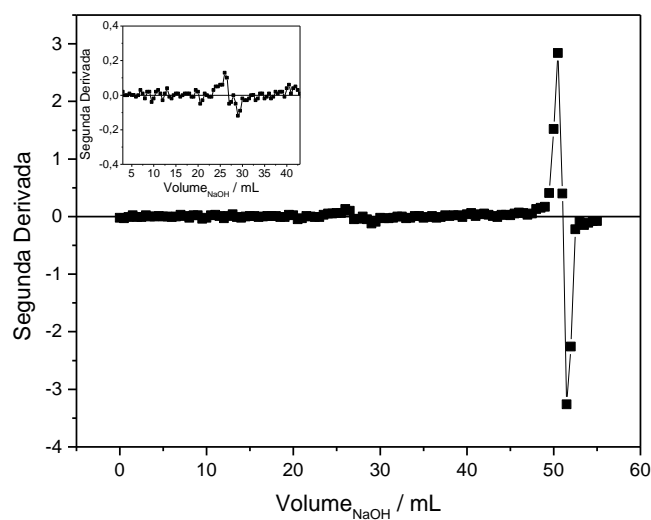
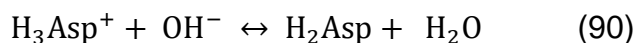


FIGURA 9-26: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, utilizando-se o gráfico da Figura 9-26 determinou-se que os pontos de equivalência foram em 26,84 mL de NaOH e em 51,06 mL de NaOH onde o pH = 2,80 e pH = 8,98, respectivamente (Figura 9-25).

Uma vez que 27,00 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,66x10<sup>-2</sup> mol) foram adicionados a fim de levar o H<sub>2</sub>Asp (2,40x10<sup>-2</sup> mol) à forma H<sub>3</sub>Asp<sup>+</sup> solúvel, como reportado acima, 1,46x10<sup>-2</sup> mol de ácido estava em excesso e, portanto, 15,42 mL de NaOH foram gastos para neutralizar o ácido livre. Assim no primeiro PE, em 28,64 mL, os 13,22 mL de base restante resultou em 2,50x10<sup>-2</sup> mol de OH<sup>-</sup> (razão [OH<sup>-</sup>]:[H<sup>+</sup>] de aproximadamente 1:1) o qual reagiu neutralizando um H<sup>+</sup> do H<sub>3</sub>Asp<sup>+</sup> levando à formação de H<sub>2</sub>Asp, conforme mostra a reação:



Já no segundo PE uma razão [OH<sup>-</sup>]:[H<sup>+</sup>] = 2:1 foi encontrada. Uma vez que 4,59x10<sup>-2</sup> mol de OH<sup>-</sup> estavam presentes. Portanto, os dois H<sup>+</sup> do ácido aspártico foram consumidos, liberando os íons Asp<sup>2-</sup> em solução os quais complexam os íons Ni<sup>2+</sup>, como mostram as reações abaixo.



### 9.3.6 - Comparação entre as titulações das soluções de Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> e Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>

A partir dos dados obtidos nas titulações das soluções de Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> e Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> nota-se que para solução de Ni<sup>2+</sup>-Asp o primeiro PE teve uma razão [OH<sup>-</sup>]:[H<sup>+</sup>] 1:1 e pH = 2,84 enquanto para solução de Asp a razão 1:1 foi atingida em pH = 2,80. Já o segundo PE da solução contendo níquel teve razão 2:1 e pH = 8,98 enquanto na solução de Asp a razão 2:1 mostrou um pH = 11,36. Como citado na Seção 9.3.3, o níquel por ser deficiente em elétrons acaba por trazer os elétrons do ácido aspártico mais perto de si e assim aumentando a acidez do ácido aspártico, o que explica o deslocamento de pH a valores mais ácidos quando níquel estava presente em solução.



### 9.3.7 - Titulação da solução de CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>

Na titulação do complexo ácido bórico/sorbitol observou-se que a solução permaneceu límpida e incolor em toda faixa de pH. O gráfico da titulação pode ser visto na Figura 9-27.

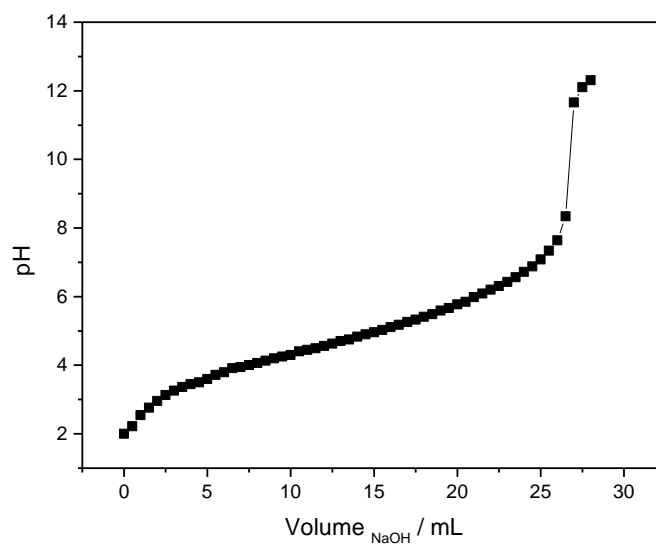


FIGURA 9-27: Curva da titulação da solução CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> com NaOH 0,9625 mol L<sup>-1</sup>.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o gráfico obtido da titulação pode-se observar a presença de um ponto de equivalência o qual pode ser melhor definido através da segunda derivada visualizada na Figura 9-28.

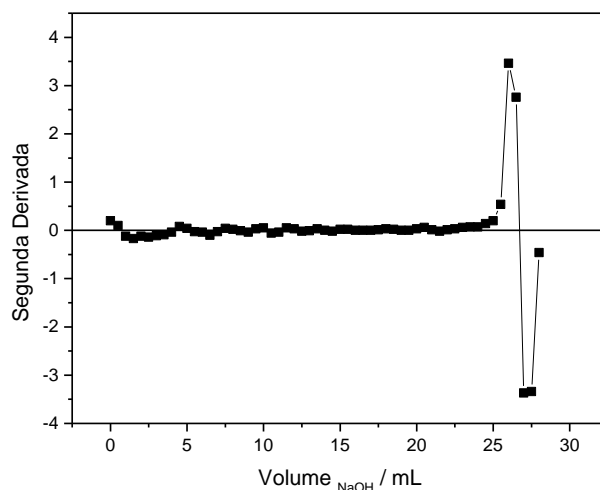
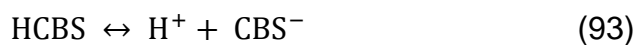


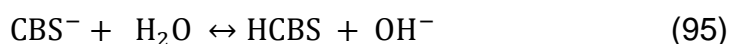
FIGURA 9-28: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto no gráfico da segunda derivada, a titulação apresentou um ponto de equivalência quando 26,72 mL de NaOH foram adicionados (pH = 8,83; Figura 9-27), ou seja,  $2,55 \times 10^{-2}$  mol de OH<sup>-</sup>. Assim, no PE a razão [OH<sup>-</sup>]:[H<sup>+</sup>] foi de aproximadamente 1:1. Uma vez que  $2,60 \times 10^{-2}$  mol de H<sup>+</sup> provenientes da formação do complexo HCBS estavam presentes na solução. Portanto, como mostram as equações abaixo, o H<sup>+</sup> proveniente do complexo foi totalmente neutralizado.



Também, vale ressaltar que no ponto de equivalência o pH da solução é alcalino devido à hidrólise do ânion CBS<sup>-</sup> como pode ser observado nos seguintes cálculos teóricos:



Utilizando o Ka ( $1,5 \times 10^{-4}$ ) do complexo:



$$K_b = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,5 \times 10^{-4}} = 6,67 \times 10^{-11} \quad (97)$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,34}; [\text{OH}^-] = (6,67 \times 10^{-11} \cdot 0,34)^{1/2} \quad (98)$$

$$[\text{OH}^-] = 4,76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad (99)$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 5,32; \text{pH} = 8,68 \quad (100)$$

O que está em acordo com o pH experimentalmente medido no ponto de equivalência, pH = 8,83.

### 9.3.8 - Titulação da solução de Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>

A titulação potenciométrica da solução Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> utilizando NaOH 0,9625 mol L<sup>-1</sup> foi realizada a fim de se estudar a variação da estabilidade da solução em função do pH. A titulação foi acompanhada obtendo-se fotos no decorrer do experimento conforme mostra a Figura 9-29.

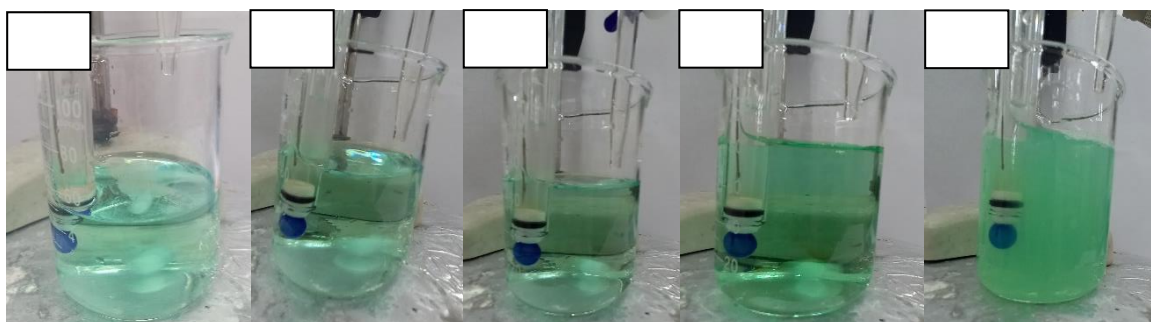


FIGURA 9-29: Fotos da solução de Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> ao longo da titulação. (1) Volume NaOH = 0 mL, pH = 2,03; (2) Volume NaOH = 14,00 mL, pH = 4,70; (3) Volume NaOH = 16,00 mL, pH = 4,99; (4) Volume NaOH = 29,00 mL, pH = 8,64 e (5) Volume NaOH = 31,50 mL, pH = 10,83.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No decorrer da curva de titulação observou-se que a solução permaneceu verde límpida até pH = 9,01. A partir desse pH observou-se a formação de um precipitado verde devido, possivelmente, à formação de hidróxido de níquel.

O gráfico obtido a partir da titulação pode ser visto na Figura 9-30.

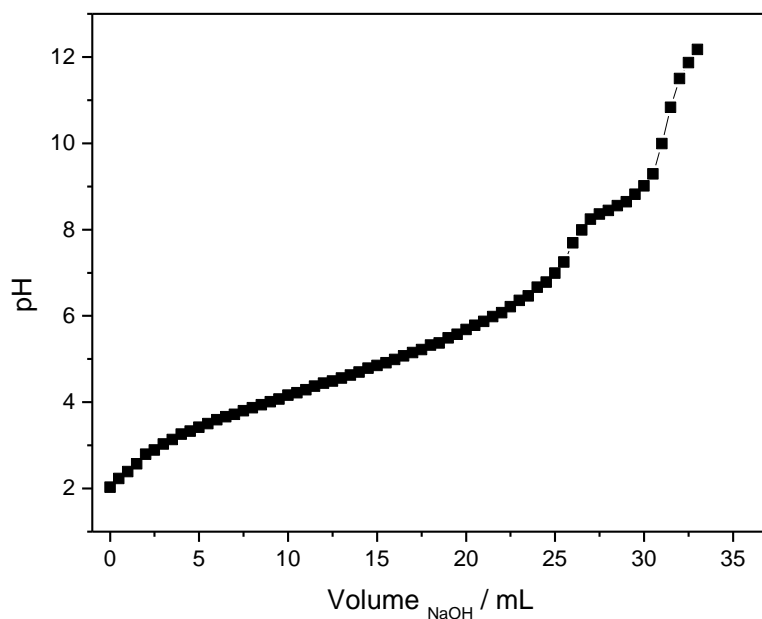


FIGURA 9-30: Curva da titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $0,9625 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para melhor identificar os pontos de equivalência da titulação, o método da segunda derivada foi utilizado, sendo o gráfico correspondente mostrado na Figura 9-31.

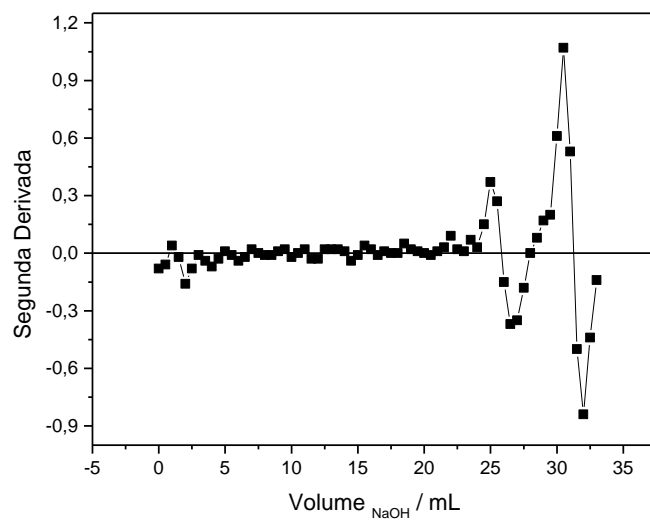


FIGURA 9-31: Segunda derivada da curva da titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da Figura 9-31 pode-se observar que os pontos de equivalência foram atingidos quando 25,82 mL de NaOH foram adicionados, pH = 7,47 (Figura 9-30) e quando 31,21 mL de NaOH foram adicionados, pH = 10,33 (Figura 9-30).

Como já discutido anteriormente na titulação do complexo CBS, quando 25,82 mL de NaOH foram adicionados, ou seja,  $2,49 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{OH}^-$  reagiram com  $2,60 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{H}^+$  provenientes da formação do complexo HCBS que estavam presentes na solução. Resultando uma razão  $[\text{OH}^-]:[\text{H}^+]$  de 1:1 indicando que nesse ponto de equivalência todo  $\text{H}^+$  do complexo foi neutralizado pelo  $\text{OH}^-$  da base adicionada.

A partir da constante de solubilidade do hidróxido de níquel ( $5,48 \times 10^{-16}$ ) é possível prever quando a precipitação começaria a ocorrer, como mostram os cálculos abaixo:



$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (102)$$

$$5,48 \times 10^{-16} = 0,06 \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (103)$$

$$[\text{OH}^-] = 9,29 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \quad (104)$$

$$\text{pOH} = 7,03; \text{pH} = 6,97 \quad (105)$$

Também, sabe-se que o volume de base necessário para que a precipitação completa dos íons níquel ocorra é de 6,23 mL. Uma vez que  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$  estão presentes na solução ( $3,00 \times 10^{-3}$  mol) e, pela estequiometria da reação (Equação 101) se pode ver que a razão  $\text{Ni}^{2+}:\text{OH}^-$  é 1:2. Assim,  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{OH}^-$  ( $6,00 \times 10^{-3}$  mol) seriam necessários para precipitar todo níquel. O que resulta nos 6,23 mL de base.

Com isso, no segundo ponto de equivalência, a base adicionada reagiu com o níquel presente na solução formando hidróxido de níquel. No volume do ponto de equivalência atingido, apenas  $5,19 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{OH}^-$  estavam presentes o que leva a sugerir que a precipitação ocorreu quase que totalmente.

Pelo diagrama de Pourbaix<sup>[40]</sup> pode-se inferir que a precipitação do hidróxido de níquel começaria a ocorrer entre pH = 6 e pH = 7 quando 0,06 mol L<sup>-1</sup> de íons Ni<sup>2+</sup> estivessem presentes na solução. A partir dos dados da titulação potenciométrica realizada obteve-se que a solução permaneceu límpida, sem formação de precipitado, até o pH = 9,01 o que leva a sugerir que o complexo ácido bórico/sorbitol presente na solução retardou a precipitação do hidróxido de níquel.

### 9.3.9 - Titulação da solução de Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>

A titulação potenciométrica da solução Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> utilizando NaOH 0,9625 mol L<sup>-1</sup> foi realizada. Através dela pode-se observar a estabilidade da solução com a variação do pH. A titulação foi acompanhada obtendo-se fotos no decorrer do experimento conforme mostra a Figura 9-32.

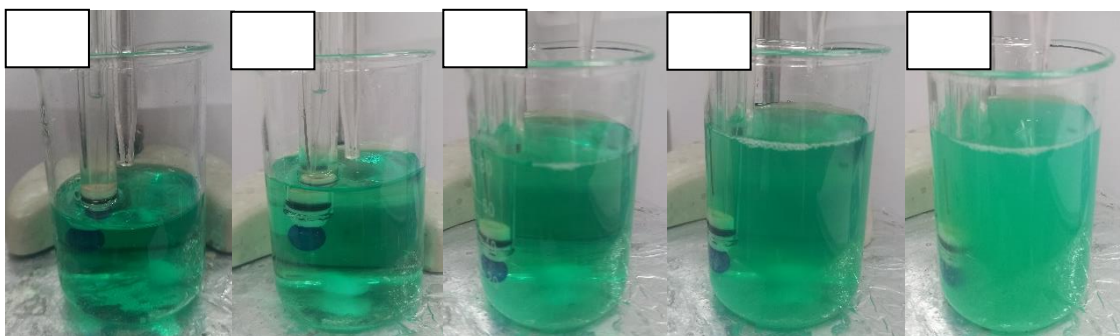


FIGURA 9-32: Fotos da solução de Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> ao longo da titulação. (1) Volume NaOH = 0 mL, pH = 2,02; (2) Volume NaOH = 17,00 mL, pH = 4,96; (3) Volume NaOH = 29,00 mL, pH = 7,61; (4) Volume NaOH = 32,00 mL, pH = 7,82 e (5) Volume NaOH = 38,00 mL, pH = 8,24.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao longo da titulação observou-se que a solução permaneceu verde límpida por uma grande faixa de pH. Sendo que em pH ~7,58 a solução começa se tornar turva e em pH = 7,82 há formação de um precipitado verde que se deve, possivelmente, à formação de hidróxido.

O gráfico obtido a partir da curva de titulação pode ser visto na Figura 9-33.

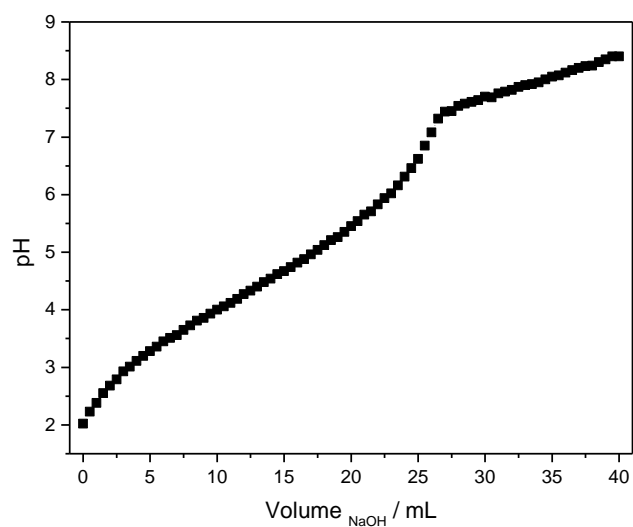


FIGURA 9-33: Curva da titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $0,9625 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para melhor identificar os pontos de equivalência da titulação, o método da segunda derivada foi utilizado, sendo o gráfico correspondente mostrado na Figura 9-34.

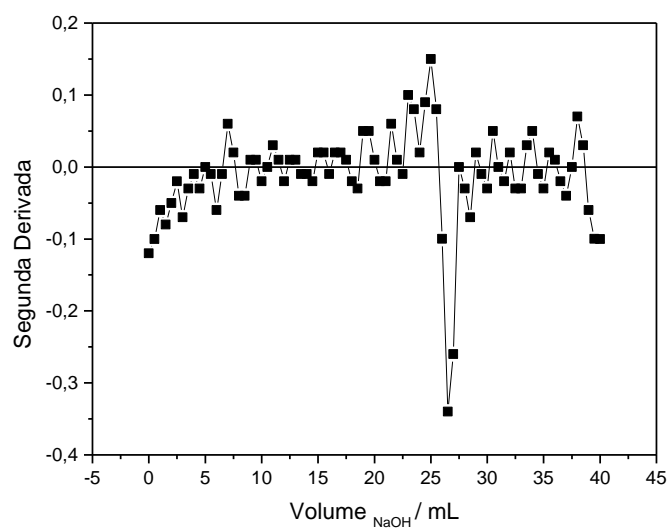


FIGURA 9-34: Segunda derivada da curva de titulação potenciométrica da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  e CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, a partir da Figura 9-34 nota-se que os pontos de equivalência foram atingidos quando 25,82 mL de NaOH foram adicionados, pH = 7,07 (Figura 9-33) e quando 38,64 mL de NaOH foram adicionados, pH = 8,29 (Figura 9-33).

Como mencionado nas titulações anteriores, o primeiro PE resulta uma razão  $[\text{OH}^-]:[\text{H}^+]$  de 1:1 indicando que nesse ponto todo  $\text{H}^+$  do complexo foi neutralizado pelo  $\text{OH}^-$  da base adicionada.

De forma análoga ao descrito nos resultados da titulação da solução de  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + CBS 0,52 mol  $\text{L}^{-1}$  os cálculos, a partir da constante de solubilidade do hidróxido de níquel ( $5,48 \times 10^{-16}$ ), que prevêem quando a precipitação começa a ocorrer são mostrados abaixo:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (107)$$

$$5,48 \times 10^{-16} = 0,24 \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (108)$$

$$[\text{OH}^-] = 4,78 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \quad (109)$$

$$\text{pOH} = 7,32; \text{pH} = 6,68 \quad (110)$$

Também, da mesma forma que anteriormente mencionado, sabe-se que o volume de base necessário para que a precipitação completa dos íons níquel ocorra é de 24,94 mL. Uma vez que 0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$  estão presentes na solução ( $1,20 \times 10^{-2}$  mol) o que indica que 0,48 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{OH}^-$  ( $2,40 \times 10^{-2}$  mol) seriam necessários para precipitar todo níquel. O que resulta nos 24,94 mL de base.

Portanto, no segundo PE houve a formação de hidróxido de níquel. Porém, nesse ponto de equivalência apenas  $1,23 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{OH}^-$  estavam presentes o que leva a sugerir que a precipitação ocorreu, mas ainda restou níquel livre em solução.

Como já mencionado anteriormente, pelo diagrama de Pourbaix<sup>[40]</sup> a precipitação do hidróxido de níquel deveria ocorrer entre pH = 6 e pH = 7, os dados da titulação aqui obtidos mostraram que a solução permaneceu límpida, sem formação de precipitado, até o pH ~ 7,58 o que leva a sugerir que embora o complexo ácido bórico/sorbitol presente na solução retardou a precipitação do hidróxido de



níquel, esse efeito não foi tão significativo frente à solução contendo  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{Ni}^{2+}$ .

## 9.4 - Espectrofotometria na região do visível

### 9.4.1 - Na presença de Asp pH = 5

Os espectros de absorção das soluções de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha sólida) e  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha tracejada), em pH = 5 são mostrados na Figura 9-35.

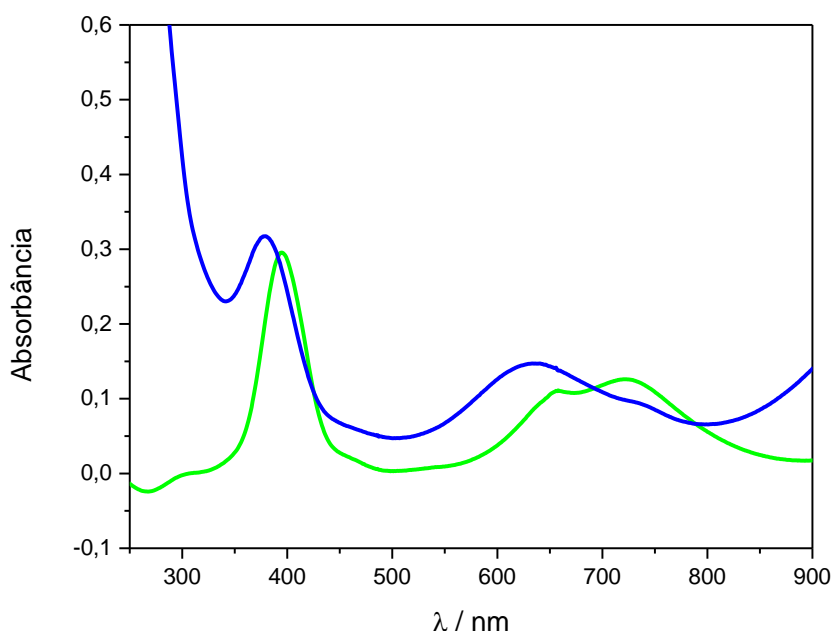


FIGURA 9-35: Espectros de absorção das soluções de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde), em pH = 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os complexos octaédricos de níquel(II) com configuração eletrônica  $d^8$  são muito conhecidos e, portanto, sabe-se que o espectro do complexo  $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{2+}$  apresenta três bandas alargadas de baixa intensidade (baixo coeficiente de extinção,  $\epsilon$ ) típicas de transições d-d que ocorrem nos complexos octaédricos.

Assim, a partir do gráfico mostrado na Figura 9-35 pode-se ver que o espectro de absorção da solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (linha verde) apresentou um pico em  $\sim 394 \text{ nm}$ , uma banda alargada em  $\sim 724 \text{ nm}$  e um ombro em  $\sim 653 \text{ nm}$ . Já o espectro de absorção da solução contendo Ni-Asp (linha azul) apresentou um pico definido de alta intensidade em  $\sim 374 \text{ nm}$ , uma banda alargada em  $\sim 634 \text{ nm}$  seguida de um ombro em

~732 nm. Esse deslocamento dos comprimentos de onda dos picos de absorção para valores de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) menores, na solução contendo ácido aspártico, sugere a formação de complexo entre  $\text{Ni}^{2+}$  e Asp uma vez que houve a troca de ligante  $\text{H}_2\text{O}$  por Asp na esfera de coordenação do metal. A troca do ligante aquo por Asp aumenta a força do campo ligante, aumentando a energia e consequentemente diminuindo o  $\lambda$ .<sup>[62]</sup>

Os espectros de absorção das soluções  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$  (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,48 mol  $\text{L}^{-1}$  (linha azul escuro), em pH = 5 são mostrados na Figura 9-36.

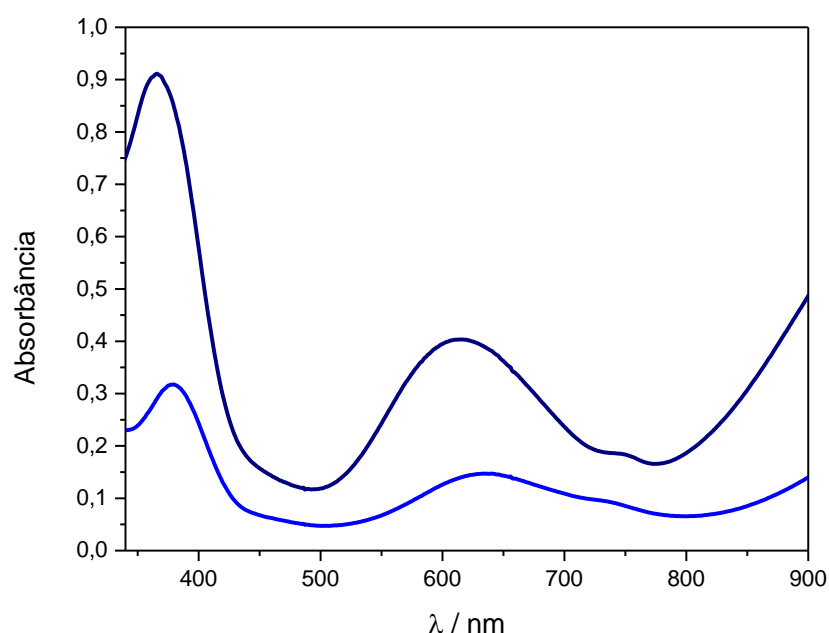


FIGURA 9-36: Espectros de absorção das soluções  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$  (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,48 mol  $\text{L}^{-1}$  (linha azul escuro), em pH = 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da figura acima pode-se observar que as mesmas características (um pico definido de alta intensidade em ~364 nm e uma banda alargada em ~694 nm seguida de um ombro em ~732 nm) já descritas para o espectro da solução  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$  (Figura 9-35) foram obtidos. Ou seja, o espectro de absorção da solução de  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,48 mol  $\text{L}^{-1}$  também evidenciou a formação de complexo entre os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e Asp. A diferença obtida nos espectros das duas soluções é que a intensidade das bandas foi aumentada na solução contendo maior

concentração de  $\text{Ni}^{2+}$ , o que é explicado pela Lei de Lambert-Beer, a qual mostra que a absorvância é diretamente proporcional à concentração.

#### 9.4.2 - Na presença de CBS pH = 5

Os espectros UV-Vis das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde escuro) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde), em pH = 5 são mostrados na Figura 9-37.

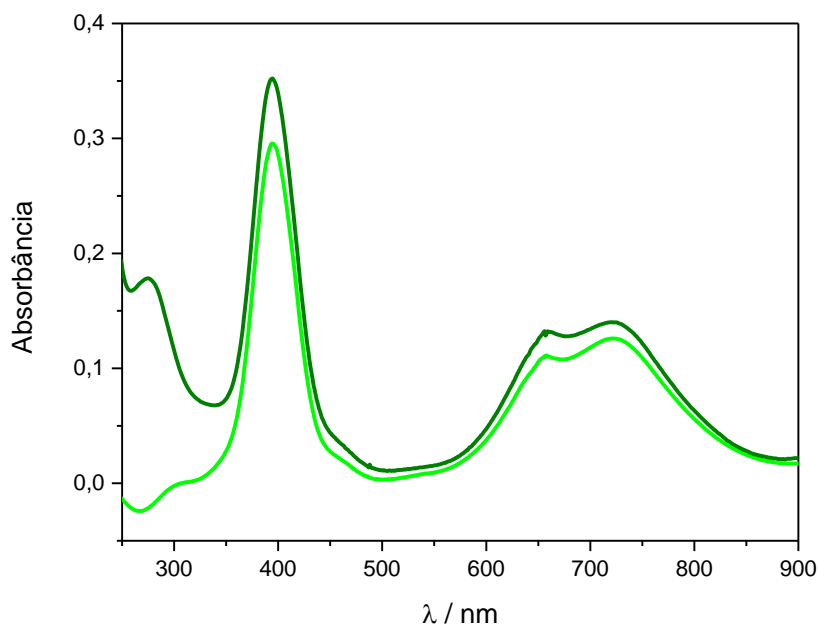


FIGURA 9-37: Espectros de absorção das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde escuro) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde), em pH = 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar no gráfico que o espectro de absorção do Ni (linha verde) apresentou um pico em  $\sim 394 \text{ nm}$ , uma banda alargada em  $\sim 724 \text{ nm}$  e um ombro em  $\sim 653 \text{ nm}$  os quais se referem as transições d-d do metal. O mesmo comportamento foi observado no espectro para a solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja, um pico em  $\sim 394 \text{ nm}$ , uma banda alargada em  $\sim 724 \text{ nm}$  e um ombro em  $\sim 653 \text{ nm}$ . Esse resultado nos leva a inferir que não ocorre complexação dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  com o complexo CBS. Portanto, quando o complexo CBS está em solução os íons  $\text{Ni}^{2+}$  permanecem livres.

Também foi obtido o espectro da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha amarelo escuro) o qual foi comparado com a solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde escuro) como mostrado na Figura 9-38.

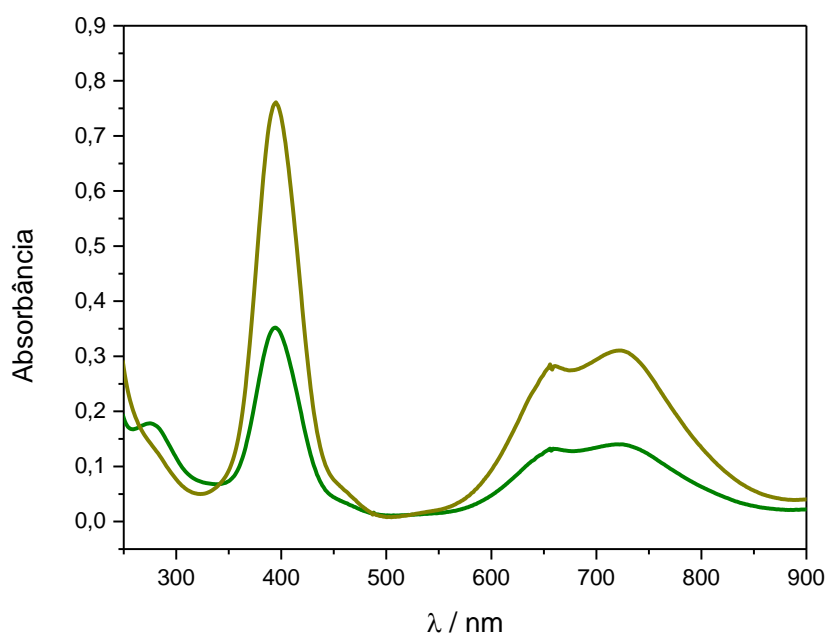


FIGURA 9-38: Espectros de absorção das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde escuro) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha amarelo escuro), em  $\text{pH} = 5$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a obtenção do espectro de absorção da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  foi necessário realizar uma diluição 1:2 com água, uma vez que na concentração inicial da solução a absorbância ultrapassava o valor limite (entre 0,2 e 0,9) para o qual há relação linear entre a absorbância e a concentração.

Como pode-se observar, o aumento da concentração de íons  $\text{Ni}^{2+}$  em solução apenas aumentou a intensidade de absorbância das bandas características do complexo níquel-aquo o que está de acordo com a Lei de Lambert-Beer (seção 5.3) uma vez que essa mostra que a absorbância é diretamente proporcional à concentração.

### 9.4.3 - Na presença de Asp $\text{pH} = 11$

Uma vez que em  $\text{pH} = 11$  os íons  $\text{Ni}^{2+}$  estariam na forma de hidróxido<sup>[40]</sup>, insolúvel, o espectro da solução somente de  $\text{Ni}^{2+}$  não foi possível de obter. Portanto, os espectros UV-Vis das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul escuro), em  $\text{pH} = 11$  são mostrados na Figura 9-39.

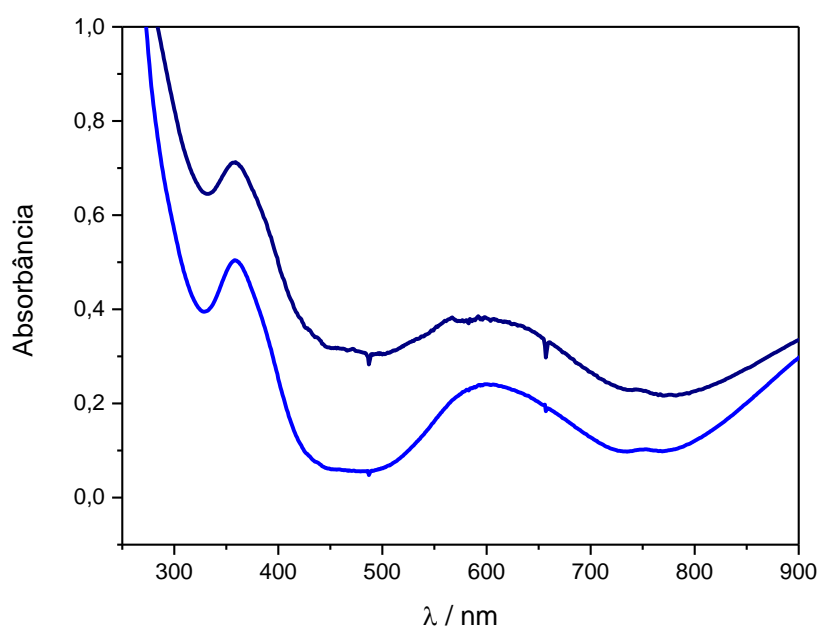


FIGURA 9-39: Espectros de absorção das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul escuro), em  $\text{pH} = 11$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como já mencionado para o complexo CBS, para a obtenção do espectro de absorção da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  também foi necessário realizar uma diluição 1:2 com água, uma vez que na concentração inicial da solução a Lei de Lambert-Beer não se ajustava, ou seja, a absorbância ultrapassava o valor limite para a relação linear entre absorbância e concentração.

A partir do gráfico pode-se observar que as soluções de NiAsp apresentaram um pico definido de alta intensidade em  $\sim 358 \text{ nm}$  e uma banda alargada em  $\sim 600 \text{ nm}$ . Sendo que para a solução contendo  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (Fig 9-39, linha azul) também é possível observar uma pequena banda em  $\sim 751 \text{ nm}$ . Também se pode confirmar desses resultados a formação de complexo entre os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Asp}^{2-}$ , como apresentado no diagrama de espécies (Figuras 9-13 e 9-14) já que além de a solução apresentar-se límpida, sem precipitação de hidróxido, as bandas de absorção características para os íons níquel ( $\sim 400 \text{ nm}$ ,  $\sim 660 \text{ nm}$  e  $\sim 725 \text{ nm}$ )<sup>[67]</sup> possuem valores diferentes dos encontrados ( $\sim 358 \text{ nm}$ ,  $\sim 600 \text{ nm}$  e  $\sim 751 \text{ nm}$ ).

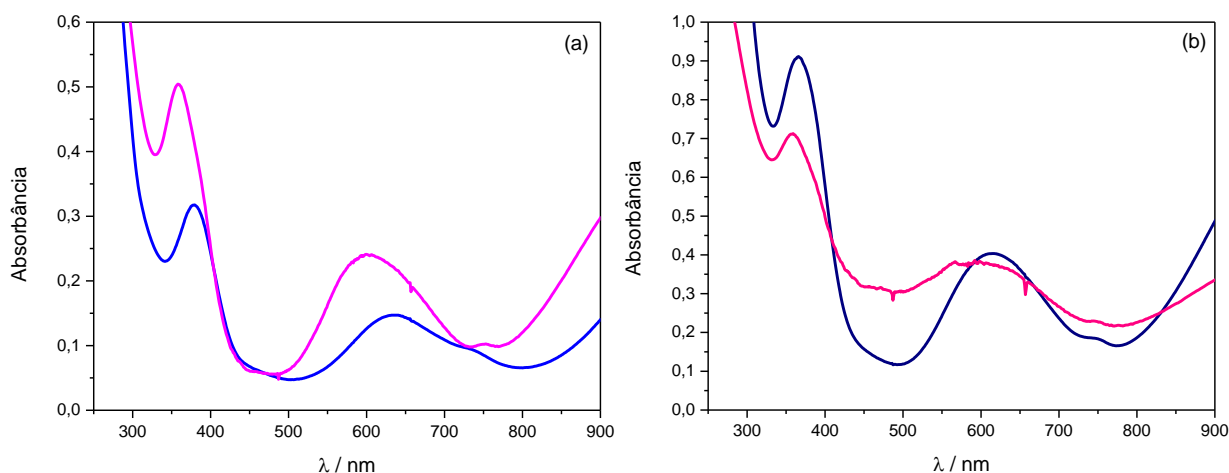


FIGURA 9-40: Espectros de absorção das soluções (a)  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  pH = 5 (linha azul) e pH = 11 (linha rosa) e (b)  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  pH = 5 (linha azul escuro) e pH = 11 (linha rosa escuro).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 9-40, o aumento do pH fez com que os picos de absorção se deslocassem levemente para menores comprimentos de onda, ou seja, maiores valores de energia sugerindo que os complexos presentes no pH = 11 tem maior valor de absorvidade molar ( $\epsilon$ ). O que corrobora os resultados encontrados na distribuição de espécies que mostrou que em pH = 5 estão presentes em solução as espécies  $[\text{Ni}(\text{Asp})]$ ,  $[\text{NiHAsp}]^+$  e  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$  enquanto no pH = 11 a solução tem apenas a espécie  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ . Ou seja, no espectro obtido a pH = 5 o  $\epsilon$  é referente as três espécies complexadas de Ni e Asp enquanto no pH = 11 o  $\epsilon$  é característico apenas do complexo  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ .

## 9.5 - Estudos eletroanalíticos

### 9.5.1 - Voltametria Cíclica na presença de Asp pH = 5

#### 9.5.1.1 - Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,12 \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 9-41(a) mostra os perfis voltamétricos sobre substrato de aço dos banhos contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha sólida);  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha pontilhada) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha tracejada-pontilhada), todos na presença de Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  em pH = 5, ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 9-

41(b) mostra a parte catódica das curvas voltamétricas apresentadas no item (a) dessa figura.

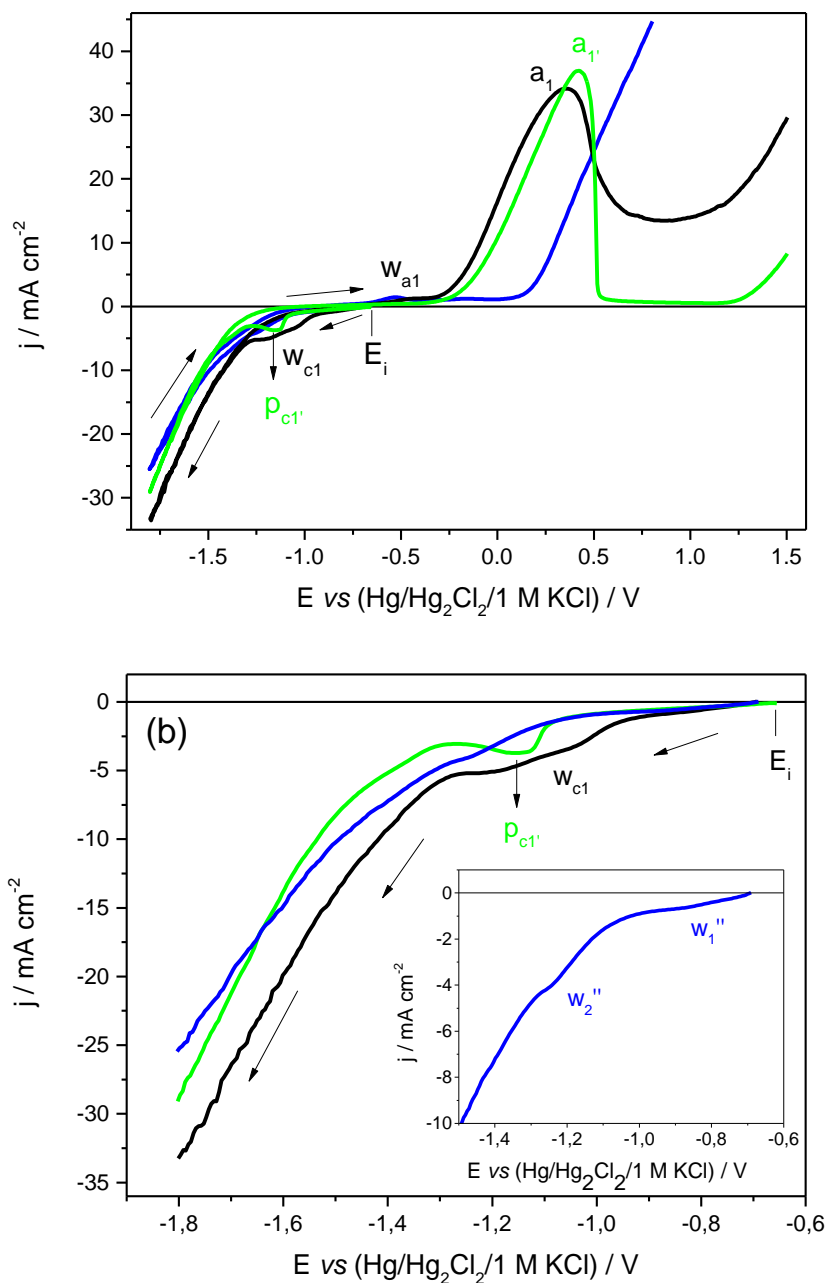


FIGURA 9-41: (a) Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) e  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) todas na presença de Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5 e  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) curvas voltamétricas de (a) somente parte catódica de ida.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A voltametria cíclica (VC) do banho de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9-41, linha preta) foi obtida a partir do potencial inicial ( $E_i$ )  $-0,693 \text{ V}$ . Como pode ser visto na figura, na varredura catódica (linha preta) houve a formação de uma onda catódica ( $w_{c1}$ ) com potencial ( $E$ ) entre  $-0,94 \text{ V}$  e  $-1,26 \text{ V}$  e densidade de corrente de patamar ( $j_{\text{patamar}}$ ) de aproximadamente  $-4,15 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A VC do substrato de aço no banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9-41, linha verde) foi obtida a partir do  $E_i = -0,650 \text{ V}$ . Pode ser visto no ramo catódico a presença de um pico catódico ( $c_1'$ ) em  $E_{pc1'} = -1,15 \text{ V}$  e  $j_{pc1'} = -3,70 \text{ mA cm}^{-2}$ , depois do pico a  $j$  aumenta significativamente devido à RDH. Esse resultado sugere que na região do pico está ocorrendo a redução de  $\text{Ni}^{2+}$ , presente no banho majoritariamente na forma do complexo  $[\text{NiAsp}]$ , a  $\text{Ni}^0$ .

A VC do substrato de aço no banho contendo  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9-41, linha azul) foi obtida a partir do  $E_i = -0,690 \text{ V}$ . Pode-se observar na varredura catódica a formação de duas ondas  $w_1''$  ( $E$  entre  $-0,690 \text{ V}$  e  $-1,04 \text{ V}$ ,  $j_{w1''} = -0,77 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e  $w_2''$  ( $E$  entre  $-1,12 \text{ V}$  e  $-1,31 \text{ V}$ ,  $j_{w2''} = -3,79 \text{ mA cm}^{-2}$ ). A primeira onda catódica,  $w_1''$  devido à adsorção de espécies presentes no banho de deposição enquanto a onda  $w_2''$  devido à RDH em paralelo à redução do óxido de tungstênio. Vale ressaltar que a literatura<sup>[29]</sup> cita que para deposição de Fe-Mo análise de DRX em potencial  $-1,0 \text{ V}$  mostrou a presença de  $\text{MoO}_2$ , ou seja, já nesse potencial houve redução de molibdato a óxido. Uma vez que a química do molibdato e tungstato é muito parecida, esse resultado corrobora ao aqui encontrado.

Também, se pode inferir dos perfis voltamétricos que os processos de redução obtidos nas três soluções estão todos na mesma região de potencial. Sendo assim, esses resultados sugerem que na região da onda catódica  $w_{c1}$  ocorre a redução de  $\text{Ni}^{2+}$ , a partir do complexo  $[\text{NiAsp}]$ , a  $\text{Ni}^0$ , redução de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$ <sup>[40]</sup> e formação de liga de Ni-W e/ou compostos de Ni-tungstato. Além da onda  $w_{c1}$  a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH em paralelo à redução da liga Ni-W e/ou formação de compostos de Ni-tungstato.

Comparando-se as curvas voltamétricas dos banhos de Ni e Ni-W pode-se inferir sobre a influência do tungstato na taxa do processo de redução ( $j$ ). Ou seja, na deposição da liga Ni-W o valor da  $j$  foi aproximadamente  $-4,15 \text{ mA cm}^{-2}$  enquanto



para a deposição de Ni foi de  $j_{pc1'} = -3,13 \text{ mA cm}^{-2}$ . Portanto, a  $j$  para a eletrodeposição de Ni-W foi maior do que a apresentada na eletrodeposição de Ni.

Para melhor analisar o processo de dissolução do aço e dos filmes de Ni, W e Ni-W as partes anódicas das voltametrias cíclicas das soluções contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde),  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta) e Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha) podem ser vistas na Figura 9-42.

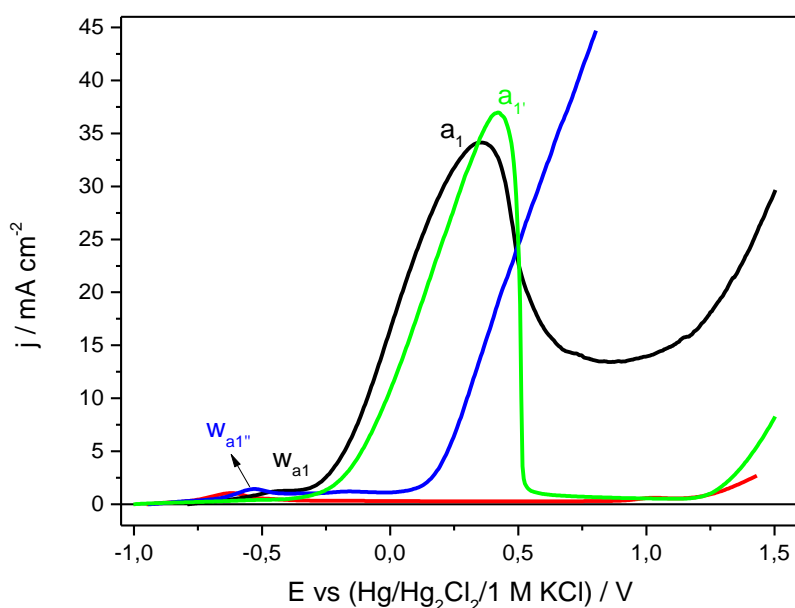


FIGURA 9-42: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde),  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha), pH 5 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto na figura acima o filme de Ni começa a se dissolver a partir de  $E = -1,00 \text{ V}$  ( $j \sim 0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e também se observa um pico  $a_1'$  em  $E_{pa1'} = +0,41 \text{ V}$ ,  $j_{pa1'} = 37,26 \text{ mA cm}^{-2}$  devido à formação de óxido, após o pico dissolução/passivação do substrato de aço é visto.

Já para o filme de Ni-W, esse começa a se dissolver em  $E = -0,79 \text{ V}$  e sofre processo de dissolução/passivação apresentando uma onda anódica  $w_{a1}$  entre

$E = -0,62 \text{ V}$  e  $E = -0,33 \text{ V}$ ,  $j_{wa1} = 1,21 \text{ mA cm}^{-2}$  e um pico anódico em  $E_{pa1} = 0,35 \text{ V}$ ,  $j_{pa} = 34,06 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A parte anódica da curva voltamétrica da solução contendo  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  mostra que a dissolução começa a ocorrer em  $E = -0,94 \text{ V}$  e há a formação de uma onda anódica  $w_{a1}''$  entre  $E = -0,32 \text{ V}$  a  $0,02 \text{ V}$ ,  $j_{wa1}'' = 1,22 \text{ mA cm}^{-2}$ , após esse potencial a  $j$  aumenta significativamente.

A dissolução do aço começa a partir do  $E = -0,95 \text{ V}$ , apresentando um pico anódico em  $E = -0,62 \text{ V}$  e  $j = 1,08 \text{ mA cm}^{-2}$ , após esse processo ocorre a passivação do aço com  $j = \sim 0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Pode-se verificar, portanto, que os filmes de Ni-W protegem o aço da corrosão, pois o processo de dissolução do mesmo está a  $140 \text{ mV}$  antes do substrato de aço.

A fim de caracterizar o processo de eletrodeposição da liga Ni-W a partir do banho  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , a varredura foi revertida a diferentes potenciais finais ( $E_f$ ). A faixa de potencial na qual a varredura foi revertida foi de  $-0,90 \text{ V}$  a  $-1,50 \text{ V}$ , como mostra a Figura 9-43.

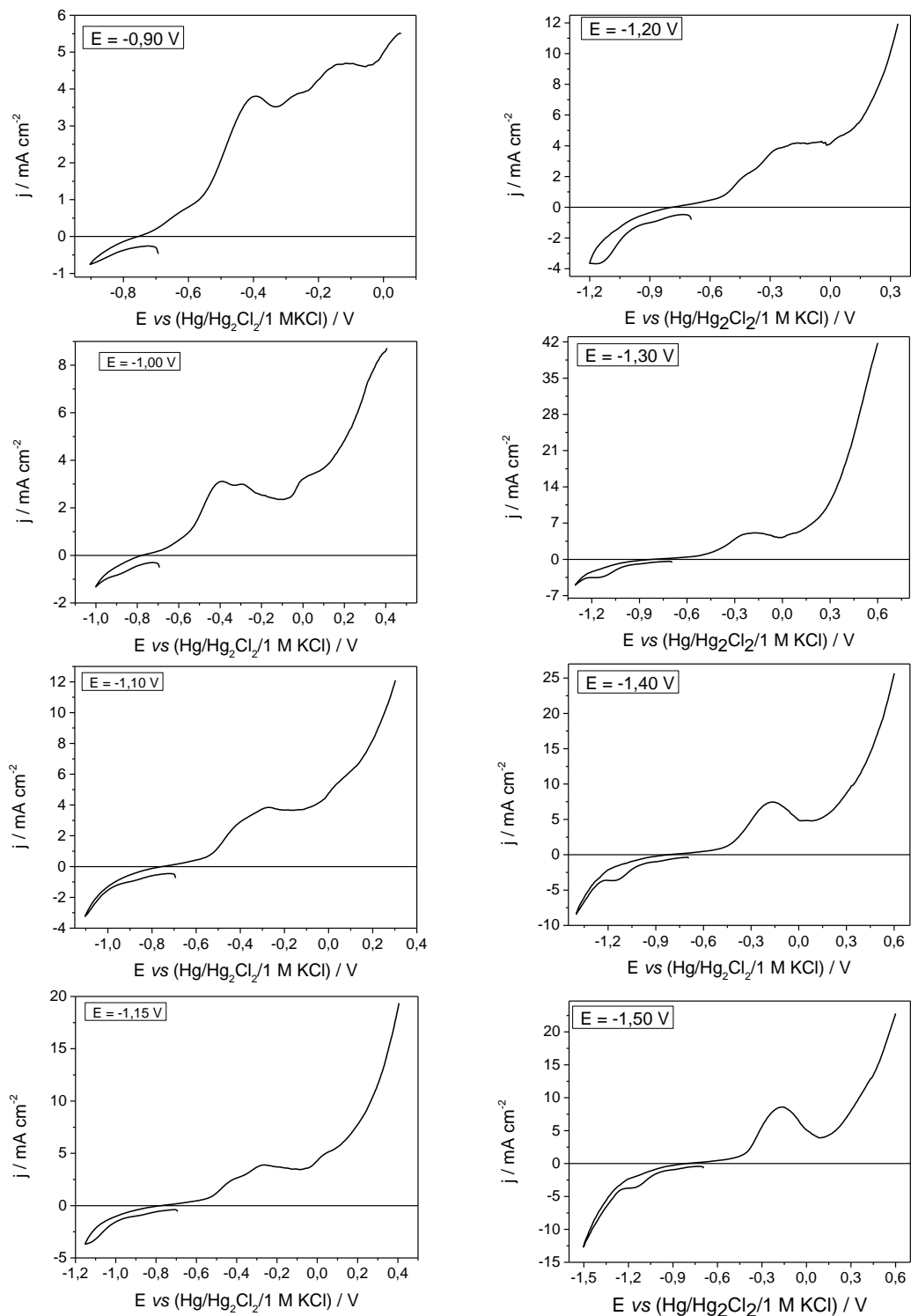


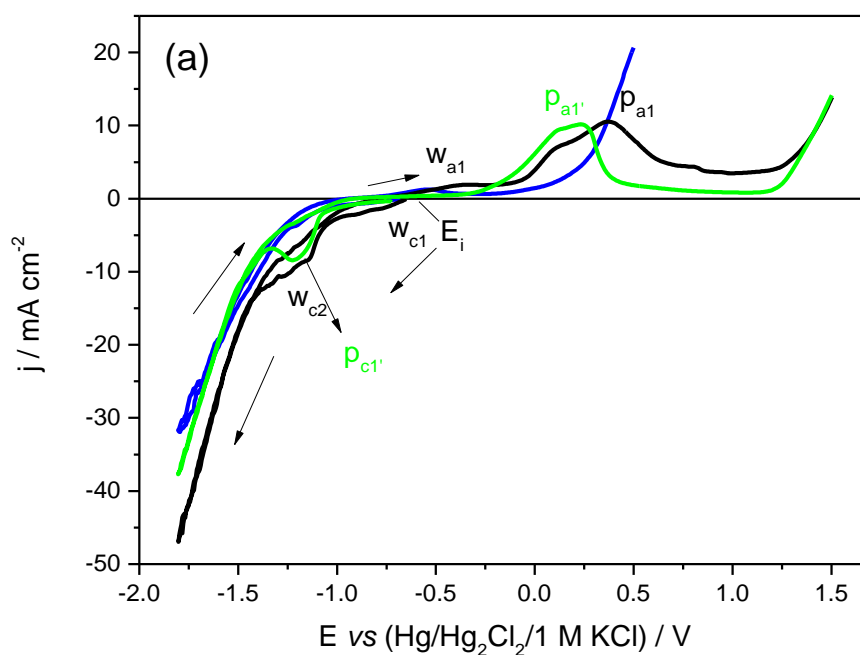
FIGURA 9-43: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

De acordo com Fletcher *et al.*<sup>[68]</sup>, a presença de entrecruzamento é um indicativo de nucleação. Como pode ser visto na Figura 9-43 nenhum entrecruzamento foi observado para esse banho de eletrodeposição da liga Ni-W quando a varredura foi revertida a diferentes potenciais. Porém, há trabalhos desenvolvidos no nosso laboratório que reportam que embora o entrecruzamento não tenha sido visto durante a voltametria cíclica ocorreu nucleação,<sup>[19,25,34,69]</sup> uma vez que o tamanho dos cristalitos pode ser tão pequeno que a área dos eletrodepósitos pode ser praticamente a totalidade da superfície do substrato. Também, o potencial de cruzamento ( $j = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) nos diferentes  $E_f$  ficou entre -0,75 V e -0,82 V indicando que diferentes filmes foram formados.

### 9.5.1.2 - Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 9-44(a) mostra a voltametria cíclica do substrato de aço nos banhos contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta);  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde), todos contendo Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$ , ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 9-44(b) mostra a parte catódica das curvas voltamétricas apresentas no item (a) dessa figura.



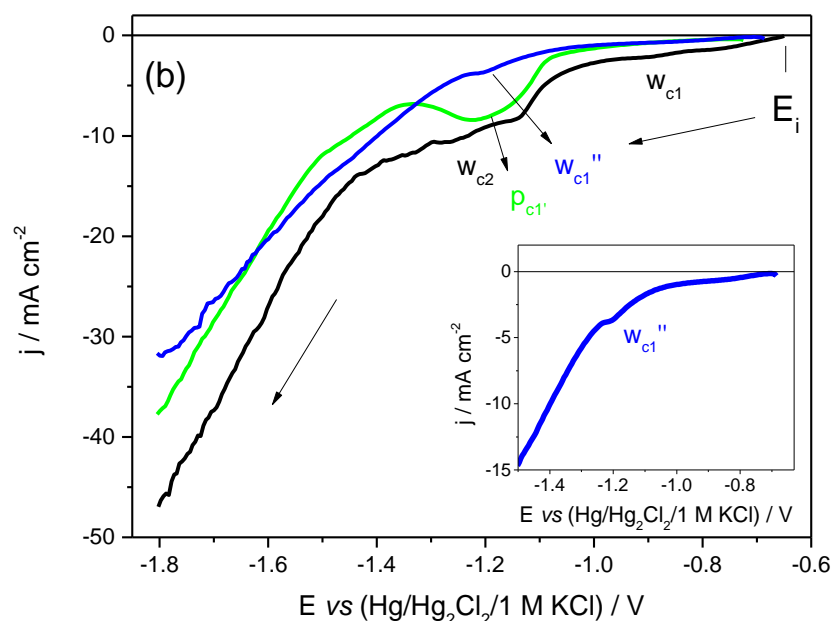


FIGURA 9-44: (a) Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) e  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) todas na presença de Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) curvas voltamétricas de (a) somente parte catódica de ida.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A VC do aço obtida a partir da solução de Ni-W (Figura 9-44(b), linha preta) teve  $E_i = -0,650 \text{ V}$ , sendo possível observar na varredura catódica a formação de duas ondas catódicas  $w_{c1}$  ( $E_{w_{c1}} = -0,65 \text{ V}$  a  $-0,94 \text{ V}$ ,  $j_{w_{c1}} = -1,74 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e  $w_{c2}$  ( $E_{w_{c2}} = -1,08 \text{ V}$  a  $-1,30 \text{ V}$ ,  $j_{w_{c2}} = -9,35 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Após essa última onda a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH que ocorre em paralelo à redução de Ni-W.

Enquanto a VC do aço na solução contendo somente os íons  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 9-44, linha verde) teve  $E_i = -0,720 \text{ V}$  e, pode ser visto a formação de um pico catódico  $c_{1'}$  ( $E_{pc_{1'}} = -1,22 \text{ V}$ ,  $j_{pc_{1'}} = -8,43 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Também pode ser notado que a partir do  $E = -1,47 \text{ V}$  ( $j = -11,02 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH.

A Figura 9-44 mostra também a VC do substrato de aço na solução contendo  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) a qual teve  $E_i = -0,686 \text{ V}$ .

Pode ser notado nessa curva a formação de uma onda catódica ( $w_{c''}$ ) entre os potenciais  $E = -1,14$  V a  $E = -1,26$  V, com densidade de corrente de aproximadamente  $j = -3,58$  mA cm<sup>-2</sup>, devido à redução de tungstato à óxido/hidróxido [29] e/ou tungstênio. Após o potencial de  $E = -1,26$  V, a densidade de corrente aumenta significativamente devido à redução do ânion tungstato a óxidos/hidróxidos em paralelo à RDH.

Analisando os potenciais iniciais das curvas voltamétricas do substrato de aço na solução de Ni<sup>2+</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ni-W, ou seja, -0,720 V, -0,686 V e -0,650 V respectivamente, pode-se observar que a deposição da liga foi despolarizada frente a deposição dos metais puros.

Também, se pode inferir dos perfis voltamétricos que na região da onda catódica  $w_{c1}$  ocorre adsorção das espécies enquanto na região de potencial da segunda onda catódica,  $w_{c2}$ , ocorre redução de Ni<sup>2+</sup>, a partir do complexo [NiAsp], a Ni<sup>0</sup>, redução de H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub>[40] e formação da liga de Ni-W e/ou compostos de Ni-tungstato.

Para melhor visualizar o processo de dissolução do aço e dos filmes de Ni, W e Ni-W a parte anódica da voltametria cíclica das soluções contendo Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (linha verde), WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (linha azul), Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (linha preta) é mostrada na figura abaixo juntamente com a parte anódica da voltametria cíclica da solução contendo Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (linha vermelha).

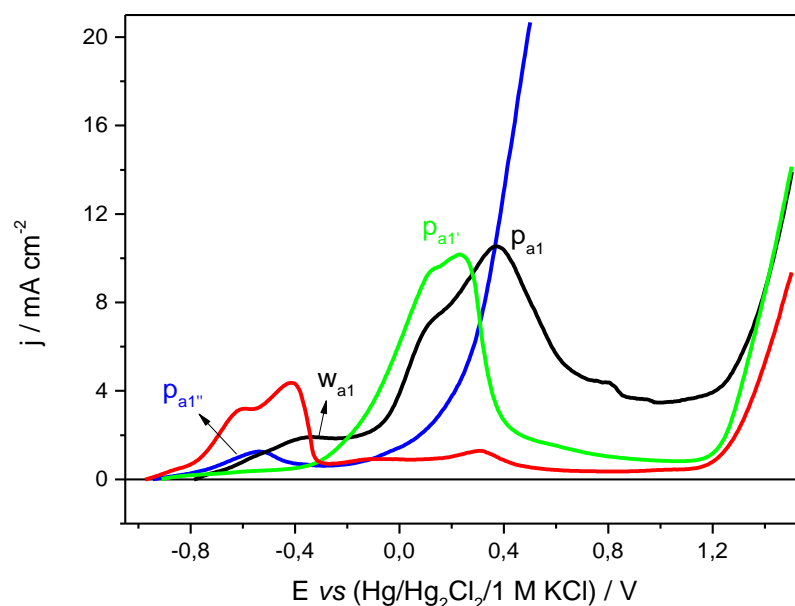


FIGURA 9-45: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde),  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha), pH = 5 e  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

No ramo anódico da curva voltamétrica de Ni-W (Figura 9-45, linha preta) é possível observar que a dissolução começa em  $E = -0,78 \text{ V}$  e a curva apresenta uma primeira onda anódica,  $w_{a1}$ , começando nesse potencial até  $E = -0,17 \text{ V}$  após essa região observa-se a formação de um ombro anódico entre  $0,03 \text{ V}$  e  $0,20 \text{ V}$  seguido de um pico anódico em  $E_{pa1} = 0,38 \text{ V}$ . Após o  $E = 1,19 \text{ V}$  há um aumento significativo na densidade de corrente.

O ramo anódico da voltametria do Ni (Figura 9-45, linha verde) mostra que a dissolução começa em  $E = -0,91 \text{ V}$  e a curva apresenta um pico anódico  $E_{pa1'} = 0,22 \text{ V}$  ( $j = 10,15 \text{ mA cm}^{-2}$ ), após o pico há uma região de passivação e então a partir do  $E = 1,15 \text{ V}$  há um aumento significativo na densidade de corrente.

O ramo anódico da curva voltamétrica da solução contendo  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9-45, linha azul) mostrou um pico anódico,  $E_{pa1''} = -0,54 \text{ V}$  ( $j_{pa1''} = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ ), o qual corresponde à dissolução do óxido de tungstênio a  $\text{WO}_4^{2-}$  e a partir do  $E = -0,15 \text{ V}$  a corrente sobe significativamente.

Enquanto a partir do ramo anódico para a solução de Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9-45, linha vermelha) pode-se ver que a dissolução começa em  $E = -0,97 \text{ V}$  apresentando um ombro anódico entre os  $E = -0,69 \text{ V}$  e  $E = -0,52 \text{ V}$  e dois picos anódicos sendo eles em  $E = -0,41 \text{ V}$  e  $E = 0,29 \text{ V}$ . Após o  $E = 1,15 \text{ V}$  a densidade de corrente aumenta significativamente.

De forma análoga ao que foi realizado para o banho contendo a menor concentração de  $\text{Ni}^{2+}$ , a varredura foi revertida a diferentes  $E_f$  para melhor caracterizar o processo de eletrodeposição da liga Ni-W a partir do banho contendo maior concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ). A faixa de potencial na qual a varredura foi revertida foi de  $-0,90\text{V}$  a  $-1,50\text{V}$ , como mostra a Figura 9-46.

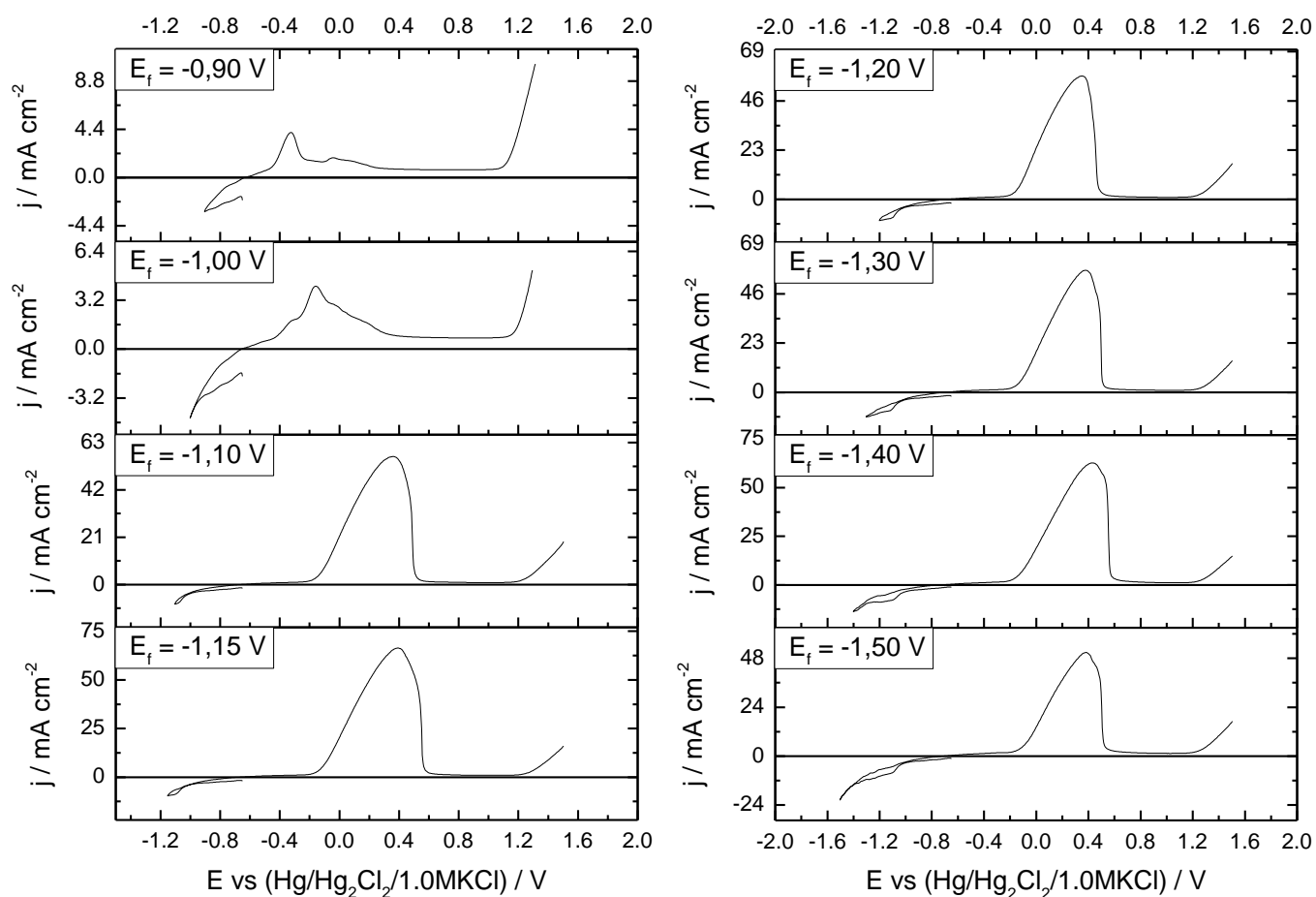


FIGURA 9-46: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.



Através do gráfico da Figura 9-46, pode-se observar a presença de entrecruzamento quando a varredura foi revertida a  $E_f = -1,50$  V. De acordo com Fletcher *et al.* [68], a presença de entrecruzamento é um indicativo de nucleação. Também,  $E_{cruz}$  ( $j = 0$ ) deslocou-se para valores mais negativos (de -0,64 V a -0,72 V) quando  $E_f$  foi de -0,90 V para -1,50 V, indicando que filmes com diferentes composições foram eletrodepositados dependendo do  $E_f$ .

Uma breve comparação dos estudos da redução da liga Ni-W nas soluções contendo Asp em pH = 5 a partir das VC obtidas nas soluções contendo as duas diferentes concentrações de  $Ni^{2+}$  (0,06 mol L<sup>-1</sup> (linha verde) ou 0,24 mol L<sup>-1</sup> (linha azul verde escuro)) é mostrada na Figura 9-47.

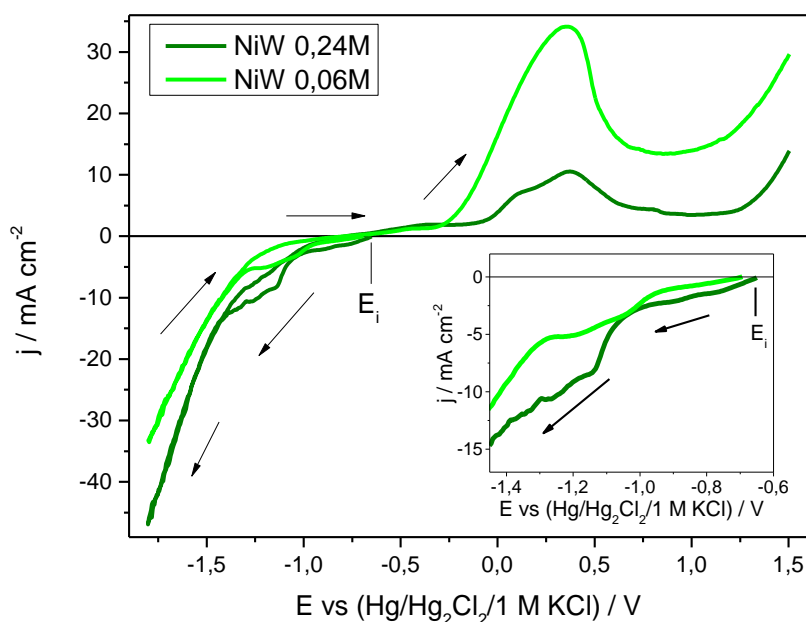


FIGURA 9-47: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $Ni^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $WO_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> (linha verde) e  $Ni^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> +  $WO_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (linha verde escuro), pH = 5 e  $v = 10$  mV s<sup>-1</sup>.

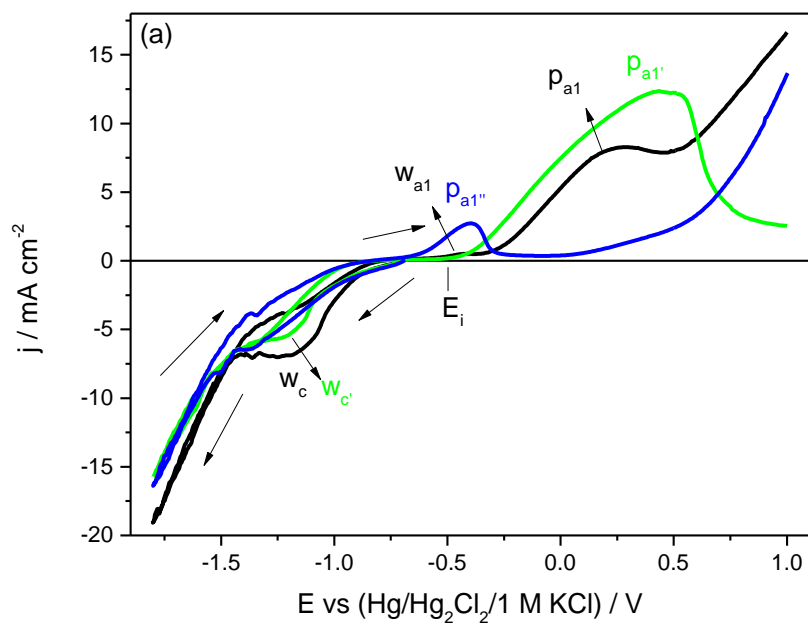
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se notar, pelo inserto da Figura 9-47 que a curva voltamétrica obtida com a maior concentração de  $Ni^{2+}$  (0,24 mol L<sup>-1</sup>), foi despolarizada de 43 mV frente à curva obtida no banho com a menor concentração de  $Ni^{2+}$  (0,06 mol L<sup>-1</sup>). Além do mais, a  $j$  para o banho contendo maior concentração de  $Ni^{2+}$  foi mais significativa frente à do banho com menor concentração. O que está de acordo com o esperado.

## 9.5.2 - Voltametria Cíclica na presença de CBS pH = 5

### 9.5.2.1 - Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L<sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>

Os perfis voltamétricos sobre substrato de aço dos banhos contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> (linha preta);  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (linha verde), na presença de CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5, ajustados com NaOH ~ 2 mol L<sup>-1</sup> são mostrados na Figura 9-48(a) e a Figura 9-48(b) mostra a parte catódica das curvas voltamétricas apresentadas no item (a).



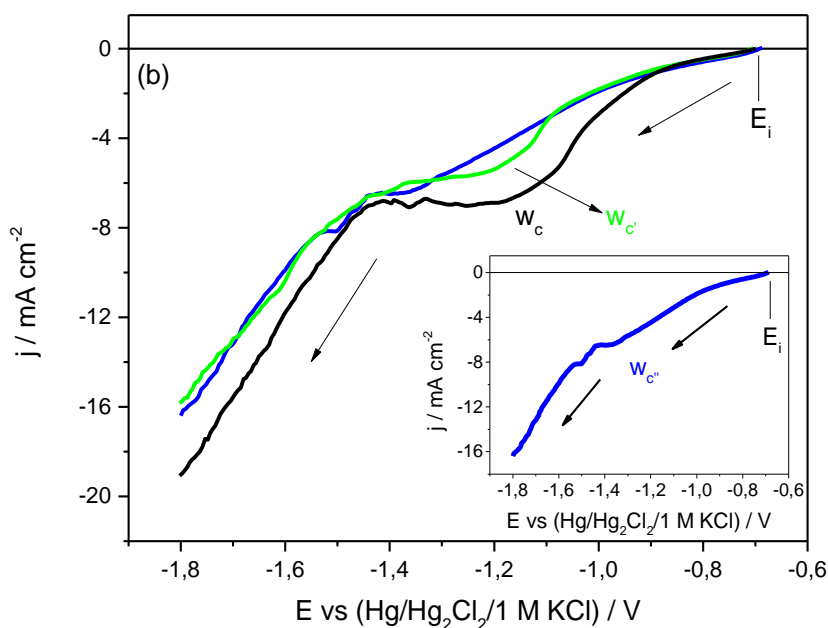


FIGURA 9-48: (a) Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) e  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) todas na presença de CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) curvas voltamétricas de (a) somente parte catódica de ida.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A VC do substrato de aço obtida a partir da solução contendo íons  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 9-48, linha verde) foi obtida a partir do  $E_i = -0,703 \text{ V}$  e é possível observar a formação de uma onda entre os  $E_{w_c'} = -0,89 \text{ V}$  e  $-1,35 \text{ V}$  com  $j_{\text{patamar}} = -5,72 \text{ mA cm}^{-2}$  e a partir do  $E = -1,37 \text{ V}$  a  $j$  aumenta significativamente devido à RDH. Esse resultado sugere que na região da onda está ocorrendo a redução de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ .

A VC do substrato de aço no banho contendo  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9-48, linha azul) foi obtida desde o  $E_i = -0,687 \text{ V}$  a partir do qual a densidade de corrente aumenta. É possível notar a formação de uma onda catódica ( $w_{c'}$ ) entre os  $E_{w_c''} = -1,30 \text{ V}$  e  $-1,46 \text{ V}$ , com  $j_{\text{patamar}} = -6,45 \text{ mA cm}^{-2}$  que está associado à redução de  $\text{WO}_4^{2-}$  à óxidos/hidróxidos de tungstênio<sup>[29]</sup> e/ou tungstênio.

A voltametria cíclica do aço no banho contendo os sais de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  foi obtida a partir do  $E_i = -0,698 \text{ V}$ . Como pode ser visto na Figura 9-48 (linha preta), na varredura catódica da curva houve a formação de uma onda catódica com potencial

entre  $E_{wc} = -0,90$  V a  $-1,44$  V e  $j_{patamar} \sim -6,97$  mA cm<sup>-2</sup>. Além disso, após o  $E = -1,45$  V a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH. Uma vez que a onda catódica se encontra na mesma região de potencial da redução dos íons Ni<sup>2+</sup> e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sugere que no potencial da onda catódica está ocorrendo redução de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a óxidos/hidróxidos de tungstênio.

Comparando-se as curvas voltamétricas obtidas a partir dos banhos contendo Ni e Ni-W, pode-se observar a influência do tungstato na taxa de redução ( $j$ ) da liga Ni-W, uma vez que na deposição de Ni-W o valor obtido da  $j_{patamar}$  foi aproximadamente  $-6,97$  mA cm<sup>-2</sup> enquanto para a deposição de Ni foi de  $j_{patamar} = -5,72$  mA cm<sup>-2</sup>. Ou seja, na presença do tungstato a  $j$  foi maior.

Também, pode ser notado na Figura 9-48 que a eletrodeposição de Ni-W está despolarizada com respeito à redução de Ni<sup>2+</sup> e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por aproximadamente 140 mV. Além disso, a velocidade de redução ( $j$ ) da liga Ni-W foi maior que a do Ni<sup>2+</sup> e do WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Vale mencionar que, como será visto em seções subsequentes, análise de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos galvanostaticamente em  $j_d = -3$  mA cm<sup>-2</sup> mostrou que já nessa densidade de corrente há presença de Ni e W.

A Figura 9-49 mostra o ramo anódico das VCs apresentadas na Figura 9-48 e também a voltametria anódica do aço na solução contendo CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> (linha vermelha) na qual se pode verificar o processo de dissolução/passivação do aço e dos filmes de níquel, tungstênio e Ni-W.

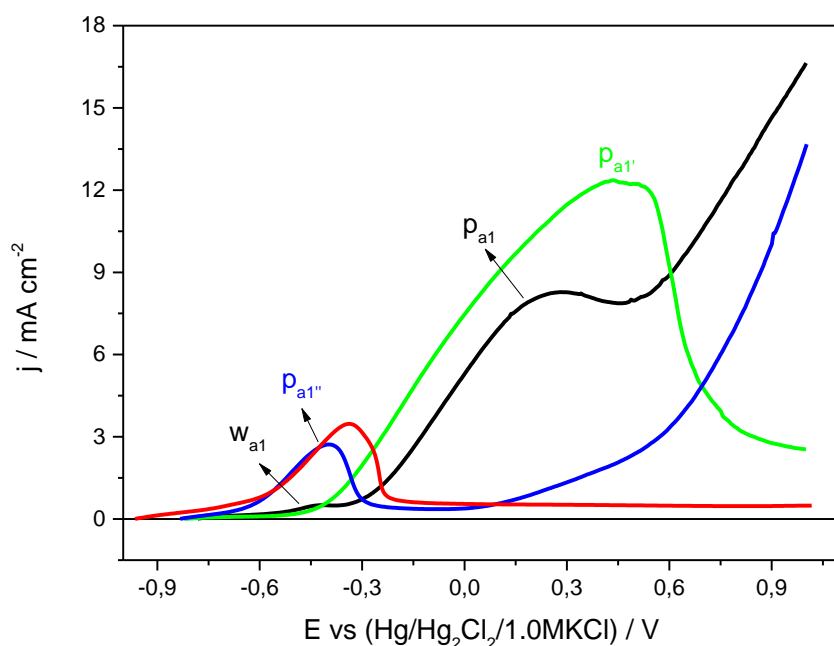


FIGURA 9-49: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde),  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha), pH = 5 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 9-49 é possível observar que o Ni (linha verde) começa a dissolver em  $E = -0,821 \text{ V}$  e há a formação de um pico anódico ( $p_{a1'}$ ) em  $E_{pa1'} = 0,45 \text{ V}$ ,  $j_{pa1'} = 12,38 \text{ mA cm}^{-2}$ , que é devido à dissolução/passivação do Ni. Enquanto o  $\text{WO}_4^{2-}$  (Figura 9-49, linha azul), começa a dissolução em  $E = -0,83 \text{ V}$  e há a formação de um pico anódico ( $p_{a1''}$ ) em  $E = -0,39 \text{ V}$ ,  $j_{pa1''} = 2,80 \text{ mA cm}^{-2}$ , também pode ser visto uma região de passivação entre os potenciais  $-0,25 \text{ V}$  a  $0,11 \text{ V}$  ( $j = \sim 0,35 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sendo que a partir do  $E = 0,11 \text{ V}$  a  $j$  aumenta significativamente sugerindo que a partir desse potencial ocorre a dissolução do óxido de tungstênio a tungstato.

No ramo anódico da VC obtida a partir da solução contendo íons Ni-W (Figura 9-49, linha preta) nota-se que a dissolução começa em  $E = -0,781 \text{ V}$  e apresenta uma onda anódica  $w_{a1'}$  entre os  $E = -0,57 \text{ V}$  e  $-0,34 \text{ V}$  com  $j_{patamar} = 0,494 \text{ mA cm}^{-2}$  quando então a corrente sobe e um pico anódico ( $p_{a1}$ ) é observado em  $E_{pa1} = 0,28 \text{ V}$ , com  $j_{pa1} = 8,29 \text{ mA cm}^{-2}$ , indicando a dissolução/passivação do filme. A partir

do  $E = 0,52 \text{ V}$  a densidade de corrente aumenta significativamente possivelmente devido à dissolução do óxido de tungstênio a tungstato.

Também pode-se observar na Figura 9-49, (linha vermelha) o ramo anódico obtido a partir da solução de CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ . A qual começa a se dissolver em  $E = -0,97 \text{ V}$  e pode-se ver um pico no  $E = -0,34 \text{ V}$  ( $j = 3,47 \text{ mA cm}^{-2}$ ) devido à dissolução/passivação do Fe.

Pode-se verificar, portanto, que os filmes de Ni, Ni-W e do óxido/hidróxido de tungstênio protegeram o aço da corrosão uma vez que o início da dissolução dos filmes se dá em potencial mais positivo que o do aço.

Para melhor caracterizar o processo de eletrodeposição da liga Ni-W, a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 5$ ), a varredura foi revertida a diferentes potenciais finais ( $E_f$ ).

A faixa de potencial na qual a varredura foi revertida foi de  $-0,90\text{V}$  a  $-1,50\text{V}$ , como mostra a Figura 9-50.

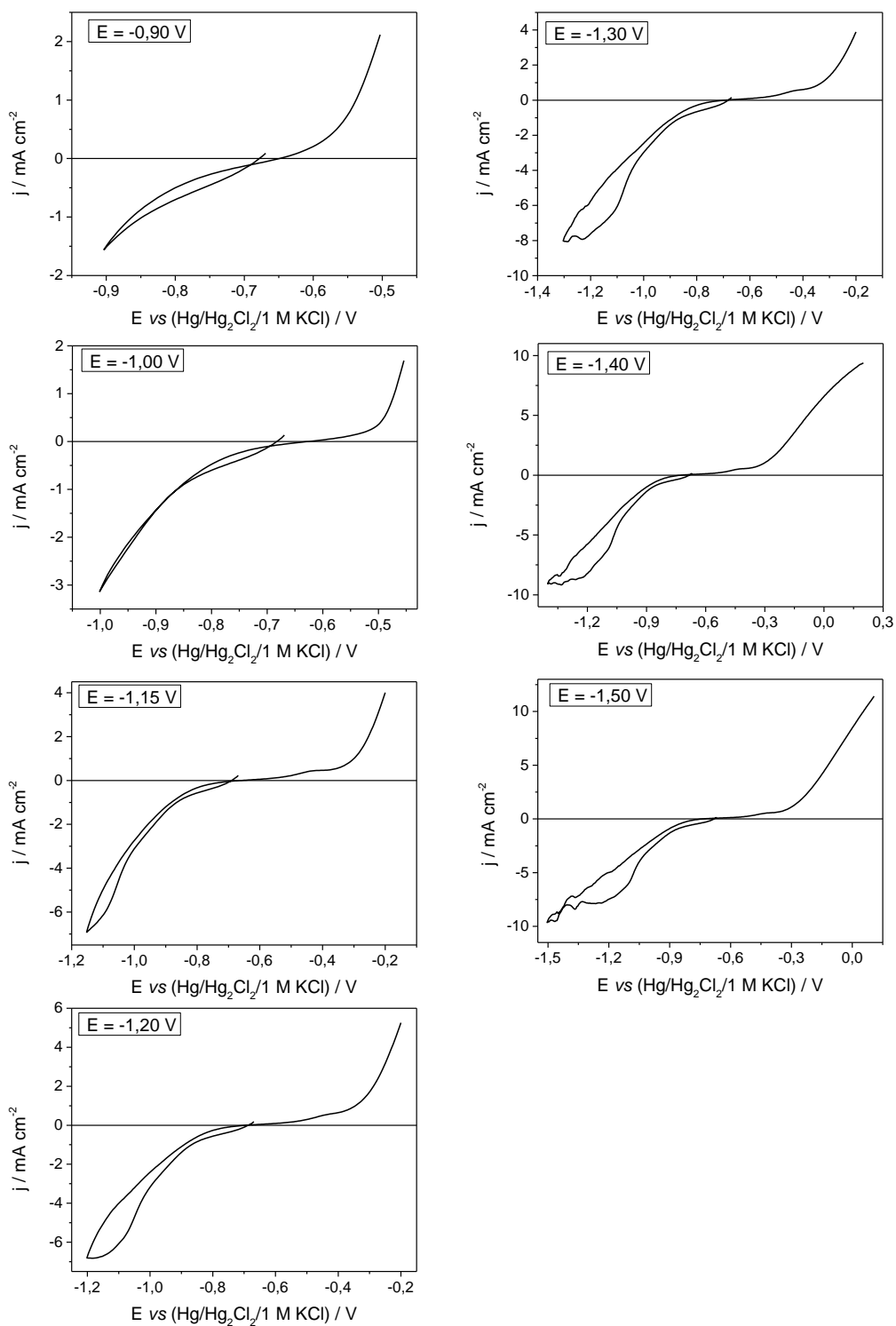


FIGURA 9-50: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado na figura, nos potenciais -0,90 V e -1,00 V há pontos de entrecruzamento de corrente, o que é indicativo de nucleação.<sup>[68]</sup> Os valores dos potenciais de nucleação ( $E_{\text{nucleação}}$ ) podem ser vistos na Tabela 9-1 juntamente com os potenciais de cruzamento ( $E_{\text{cruz}}$ ), quando  $j = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ .

TABELA 9-1: Potenciais de nucleação e de cruzamento obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 nos diferentes potenciais finais.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$E_f / \text{V}$	$E_{\text{cruz}} / \text{V}$	$E_{\text{nucleação}} / \text{V}$		
<b>-0,90</b>	-0,64	-0,69		
<b>-1,00</b>	-0,64	-0,89	-0,87	-0,69
<b>-1,15</b>	-0,66			
<b>-1,20</b>	-0,69			
<b>-1,30</b>	-0,69			
<b>-1,40</b>	-0,72			
<b>-1,50</b>	-0,73			

A tabela acima mostra que o mesmo comportamento do  $E_{\text{cruz}} (j = 0)$  como reportado (Figura 9-46, Pag. 91) foi aqui observado, i.e., deslocamento  $E_{\text{cru}}$  para valores mais negativos quando  $E_f$  tornou-se mais negativo (Tabela 9-1), indicando também que diferentes filmes foram eletrodepositados. Também, o potencial da primeira nucleação ( $E_f = -0,90 \text{ V}$ ) e da primeira, segunda e terceira nucleação ( $E_f = -1,00 \text{ V}$ ) deslocaram-se para valores mais negativos quando  $E_f$  tornou-se mais negativo, indicando que diferentes espécies químicas presentes na interface afetaram o processo de nucleação.<sup>[70]</sup> Também, o processo de nucleação pode ter contribuição do transporte de massa.<sup>[68]</sup>

#### 9.5.2.2 - Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 9-51(a) mostra os perfis voltamétricos sobre substrato de aço dos banhos contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta);  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde), todos contendo CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$



em pH = 5, ajustado com NaOH ~2 mol L<sup>-1</sup>. A Figura 9-51(b) mostra a parte catódica das curvas voltamétricas apresentadas no item (a).

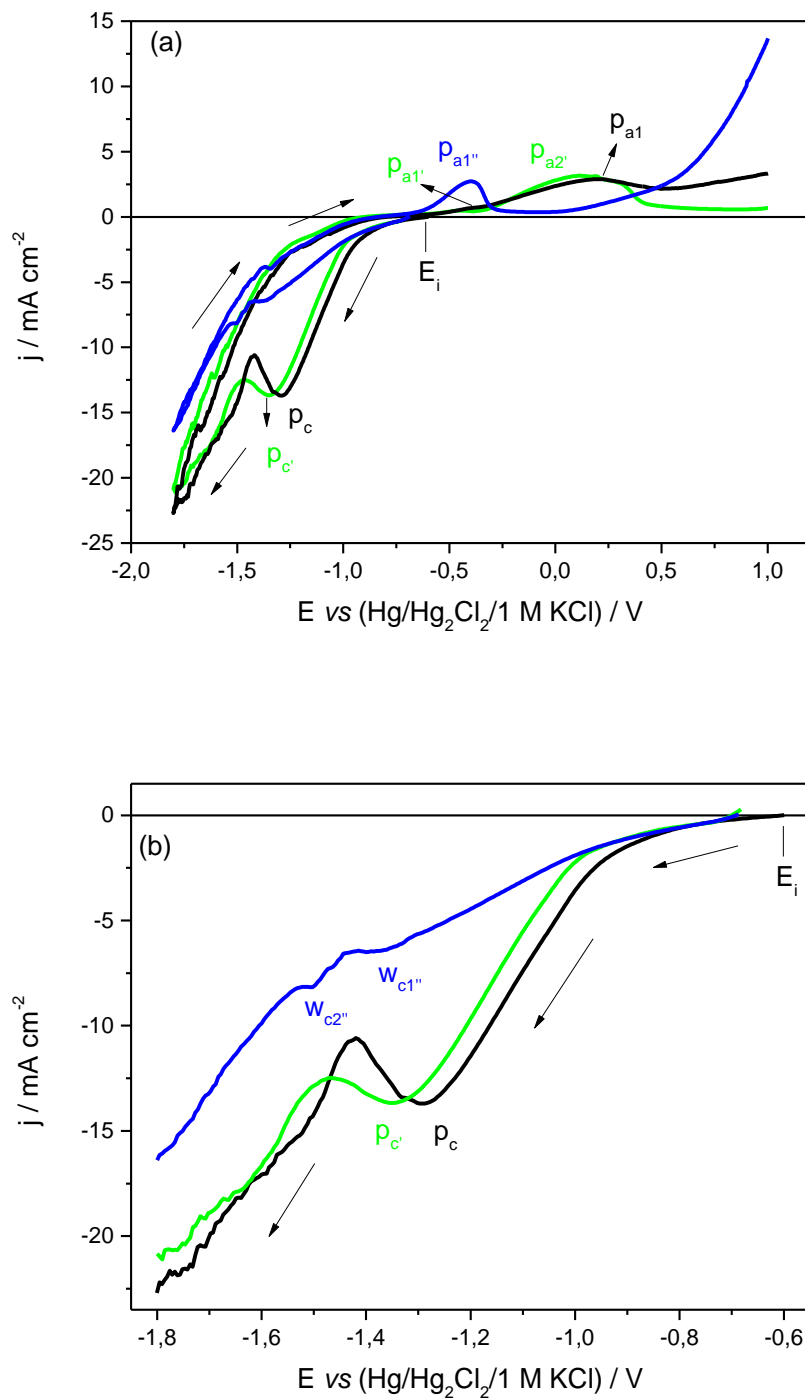


FIGURA 9-51: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> (linha preta), Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> (linha verde) e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> (linha azul) na presença de CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5 e  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

A VC do aço a partir da solução de Ni-W (linha preta) foi obtida a partir do  $E_i = -0,599$  V. Como pode ser observado na varredura catódica houve a formação de um pico catódico em  $E_{pc} = -1,29$  V com  $j_{pc} = -13,68$  mA cm<sup>-2</sup> devido à redução de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a óxido/hidróxido de tungstênio. Também se observa que após o potencial -1,43 V a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH que ocorre em paralelo à redução de níquel e tungstênio.

Na VC do aço obtida a partir da solução contendo Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> (Figura 9-51, linha verde) o  $E_i$  foi -0,682 V e é possível observar a formação de um pico catódico em  $E_{pc'} = -1,35$  V ( $j_{pc1'} = -13,67$  mA cm<sup>-2</sup>) sugerindo que nesse potencial ocorre a redução de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup>. Além disso, a partir do potencial -1,48 V a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH.

Também pode-se observar na Figura 9-51, a VC do aço obtida a partir da solução WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> (linha azul) a qual teve  $E_i = -0,687$  V, e pode ser vistos dois processos catódicos. Sendo uma onda ( $w_{c1''}$ ) entre os potenciais -1,32 V e -1,43 V ( $j_{patamar} \sim -6,41$  mA cm<sup>-2</sup>) e uma segunda onda catódica ( $w_{c2''}$ ) entre os potenciais -1,44 V e -1,53 V ( $j_{patamar} \sim 8,14$  mA cm<sup>-2</sup>) devido à redução de tungstato à óxidos/hidróxidos de tungstênio e/ou tungstênio. A partir do potencial -1,53 V a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH em paralelo ao processo de redução do tungstato.

Comparando-se as VC obtidas a partir dos banhos contendo Ni<sup>2+</sup> e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com a do banho contendo Ni-W pode-se notar que a eletrodeposição da liga está despolarizada com respeito à eletrodeposição dos metais.

O processo de dissolução/passivação do aço e dos filmes de níquel, tungstênio e Ni-W podem ser melhor visualizados na Figura 9-52 a qual mostra o ramo anódico das VC das soluções de Ni<sup>2+</sup>, Ni-W e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> juntamente com a parte anódica da VC da solução contendo CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>.

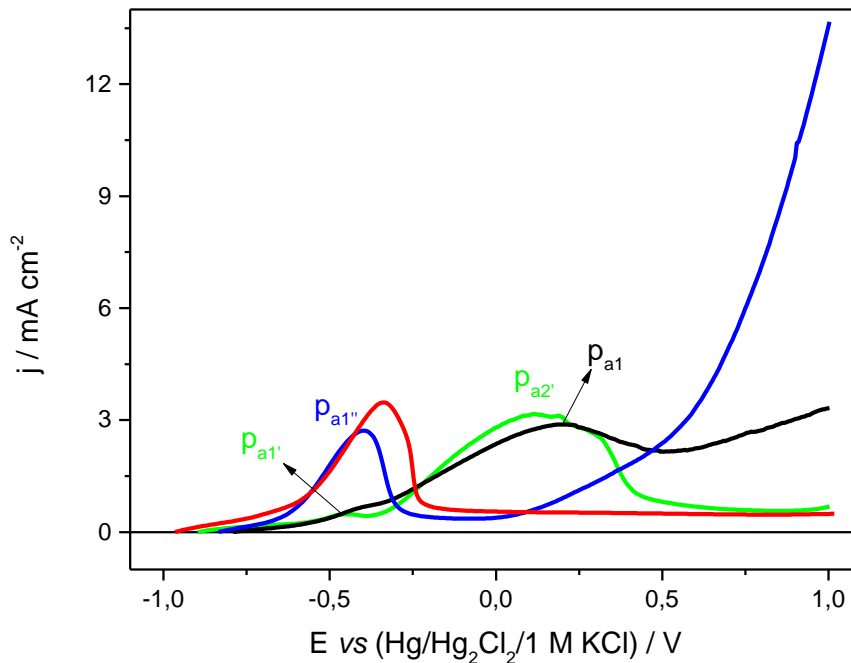


FIGURA 9-52: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha sólida),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha tracejada-pontilhada),  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha pontilhada) e CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha), pH 5 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto na Figura 9-52, o ramo anódico da VC obtida a partir da solução contendo CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha) mostra que a dissolução começa em  $E = -0,96 \text{ V}$  e há a formação de um pico anódico em  $E_{pa} = -0,34 \text{ V}$  ( $j_{pa} = 3,49 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e após o  $E = -0,12 \text{ V}$  observa-se a passivação do aço ( $j = \sim 0,56 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

No ramo anódico da VC obtida a partir da solução de Ni-W (Figura 9-52, linha preta) é possível observar que a dissolução começa em  $E = -0,79$  e se estende até  $0,51 \text{ V}$ , sendo possível observar a formação de um pico ( $p_{a1}$ ) em  $E = 0,20 \text{ V}$  onde ocorre a dissolução de Ni segundo Pourbaix<sup>[40]</sup>. Após esse potencial observa-se que a corrente sobe significativamente devido à dissolução de tungstênio à óxidos.

O ramo anódico da voltametria do  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 9-52, linha verde) mostrou que a dissolução começa em  $E = -0,90 \text{ V}$  e a curva apresenta dois picos anódicos

$E_{pa1'} = -0,47 \text{ V}$  ( $j_{pa1'} = 0,461 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e  $E_{pa2'} = 0,10 \text{ V}$  ( $j_{pa2'} = 3,18 \text{ mA cm}^{-2}$ ) referentes à dissolução do filme de Ni e, a partir do  $E = 0,50 \text{ V}$  observa-se que a corrente passiva devido ao óxido de Fe.

O ramo anódico da curva voltamétrica da solução contendo  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9-52, linha azul) mostra que a dissolução desse filme começa em  $-0,83 \text{ V}$  e apresenta um pico anódico em  $-0,40 \text{ V}$  ( $j_{pa''} = 2,78 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e a partir do  $E = 0,05 \text{ V}$  a corrente sobe significativamente devido à dissolução dos óxidos à tungstato.

A partir desses resultados observa-se que os filmes de Ni, óxido/hidróxido de tungstênio e da liga Ni-W protegeram o aço da corrosão, uma vez que a dissolução dos filmes ocorreu em potencial mais positivo que do substrato de aço.

Para melhor caracterizar o processo de deposição da liga Ni-W a partir da solução  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , a varredura foi revertida a diferentes  $E_f$  na faixa de potencial entre  $-0,90\text{V}$  a  $-1,50\text{V}$ , como mostra a Figura 9-53.

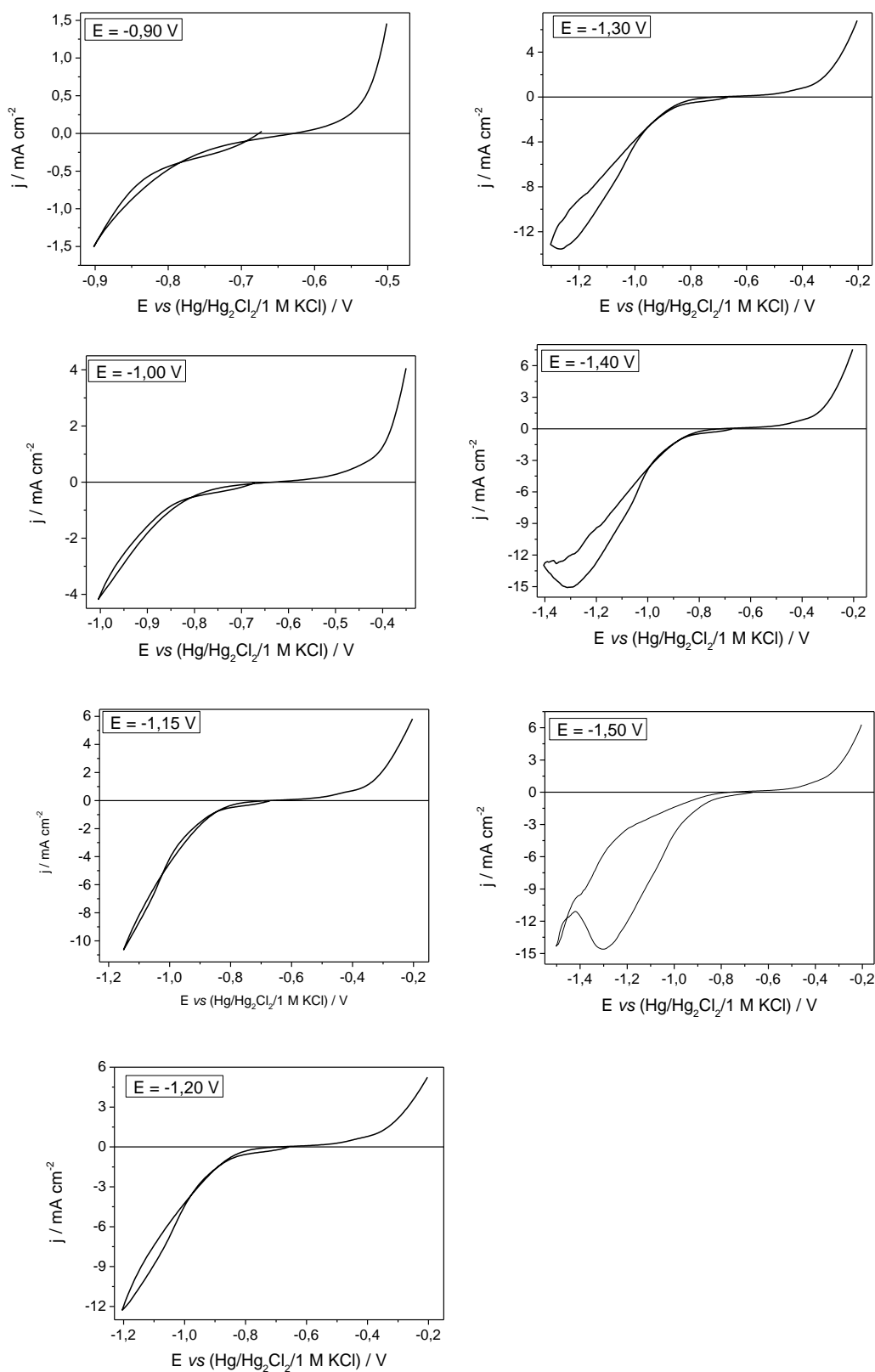


FIGURA 9-53: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço a diferentes potenciais finais a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado há presença de entrecruzamento quando a varredura foi revertida nos potenciais de -0,90 V; -1,00 V; -1,15 V; -1,20 V e -1,50 V. De acordo com Fletcher *et al.*<sup>[68]</sup> a presença de entrecruzamento é um indicativo de nucleação. Os  $E_{\text{nucleação}}$  podem ser vistos na Tabela 9-2.

TABELA 9-2: Potenciais de nucleação e de cruzamento obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5 nos diferentes potenciais finais.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$E_f / \text{V}$	$E_{\text{cruz}} / \text{V}$	$E_{\text{nucleação}} / \text{V}$	
<b>-0,90</b>	-0,63	-0,71	-0,78
<b>-1,00</b>	-0,62	-0,69	-0,80
<b>-1,15</b>	-0,65	-0,89	-1,02
<b>-1,20</b>	-0,68	-0,89	-1,02
<b>-1,30</b>	-0,69		
<b>-1,40</b>	-0,72		
<b>-1,50</b>	-0,77	-1,46	-1,47

A Tabela 9-2 também mostra os valores de  $E_{\text{cruz}}$  e, novamente, pode-se observar que esses valores se tornaram mais negativos à medida que o potencial final da varredura foi deslocado para valores mais negativos o que indica que diferentes filmes foram formados. Também, o potencial da primeira e segunda nucleação (para  $E_f$  na faixa de -0,90 V a -1,20 V e  $E_f = -1,50$  V) deslocaram para valores mais negativos quando  $E_f$  tornaram-se mais negativos, indicando que o potencial de nucleação está relacionado a espécie química presente na interface.<sup>[70]</sup> Também, o processo de nucleação pode ter contribuição do transporte de massa.<sup>[68]</sup>

Com tudo, uma breve comparação das voltametrias cíclicas do processo de redução da liga de Ni-W sobre substrato de aço a partir das soluções contendo CBS em pH = 5 nas duas diferentes concentrações de  $\text{Ni}^{2+}$  (0,06 mol L<sup>-1</sup> (linha verde) ou 0,24 mol L<sup>-1</sup> (linha verde escuro)) presentes nos banhos, é mostrada na Figura 9-54.

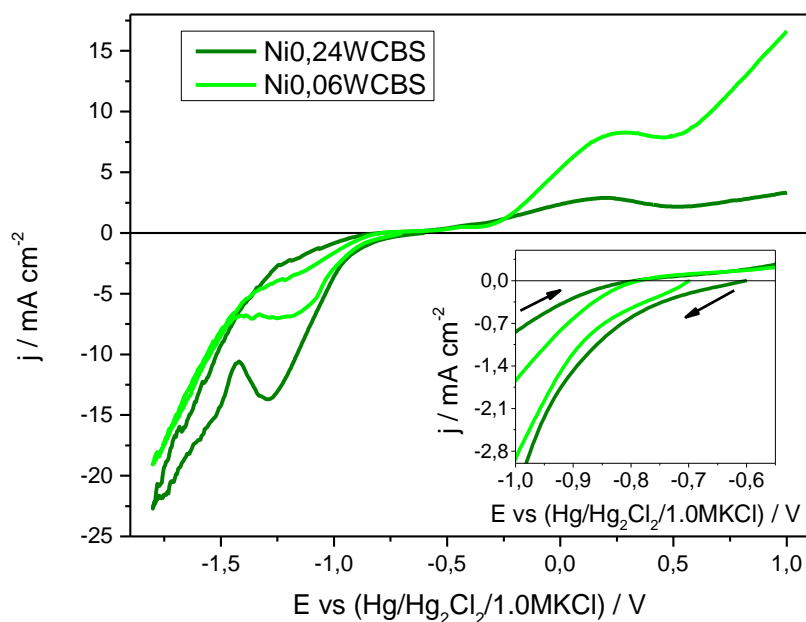


FIGURA 9-54: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde escuro),  $\text{pH} = 5$  e  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, pode-se observar no inserto da Figura 9-54 que houve a despolarização da curva voltamétrica obtida a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  frente a obtida a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ . Além disso, a densidade de corrente para o banho contendo maior concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  foi mais significativa frente à do banho com menor concentração, esses resultados são condizentes com as concentrações presentes nos banhos.

### 9.5.3 - Voltametria Cíclica na presença de Asp $\text{pH} = 11$

#### 9.5.3.1 - Solução eletrolítica: $\text{Ni}^{2+}$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{WO}_4^{2-}$ $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ + Asp $0,12 \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 9-55(a) mostra os perfis voltamétricos sobre substrato de aço para os banhos contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta);  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) e  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul), em  $\text{pH} = 11$  ajustado com  $\text{NaOH} \sim 2 \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 9-

55(b) mostra a parte catódica das curvas voltamétricas apresentadas no item (a) dessa figura.

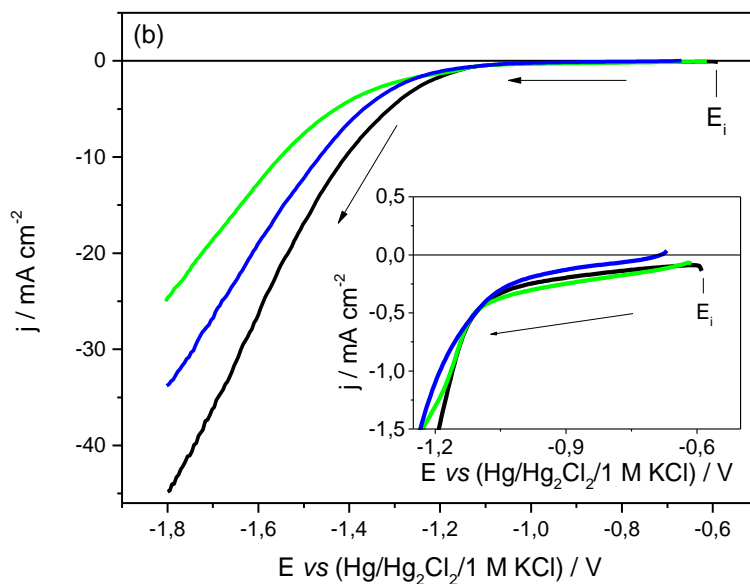
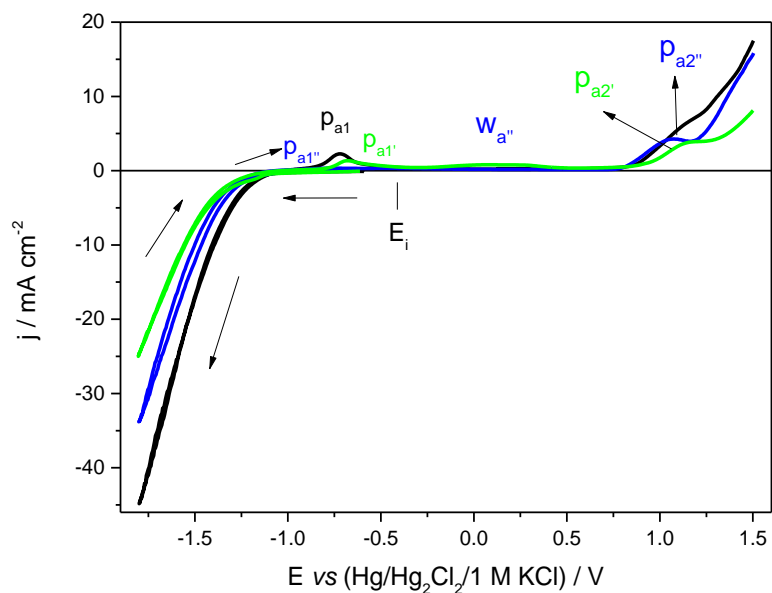


FIGURA 9-55: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) e  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) na presença de Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.



A VC do banho de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 9-55, linha preta) teve  $E_i = -0,589 \text{ V}$  a partir do qual é possível observar um patamar de corrente ( $\sim 0,20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) até o potencial de  $-1,10 \text{ V}$ . Após essa região catódica a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH que ocorre em paralelo à redução de níquel e tungstênio.

Na VC do banho de  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 9-55, linha verde) nota-se que a varredura teve  $E_i = -0,608 \text{ V}$  e entre os potenciais de  $-1,10 \text{ V}$  e  $-1,25 \text{ V}$  observa-se a formação de uma região catódica com  $j \sim -1,19 \text{ mA cm}^{-2}$  devido à redução de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ . Após o potencial de  $-1,25 \text{ V}$  a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH.

Na VC para a solução contendo  $\text{WO}_4^{2-}$ /Asp (Figura 9-55, linha azul) é possível notar que o  $E_i$  foi  $-0,669 \text{ V}$  e a partir de então a densidade de corrente aumenta, sugerindo que a redução de tungstato à óxidos/hidróxidos de tungstênio e/ou tungstênio estava ocorrendo nessa região de corrente. Após o potencial  $-1,26 \text{ V}$  a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH paralela à redução do tungstato.

A Figura 9-56 mostra os ramos anódicos das curvas voltamétrica das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$ /Asp,  $\text{WO}_4^{2-}$ /Asp, Ni-W/Asp comparados com a solução de Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$  a partir da qual pode-se analisar os processos de dissolução/passivação.

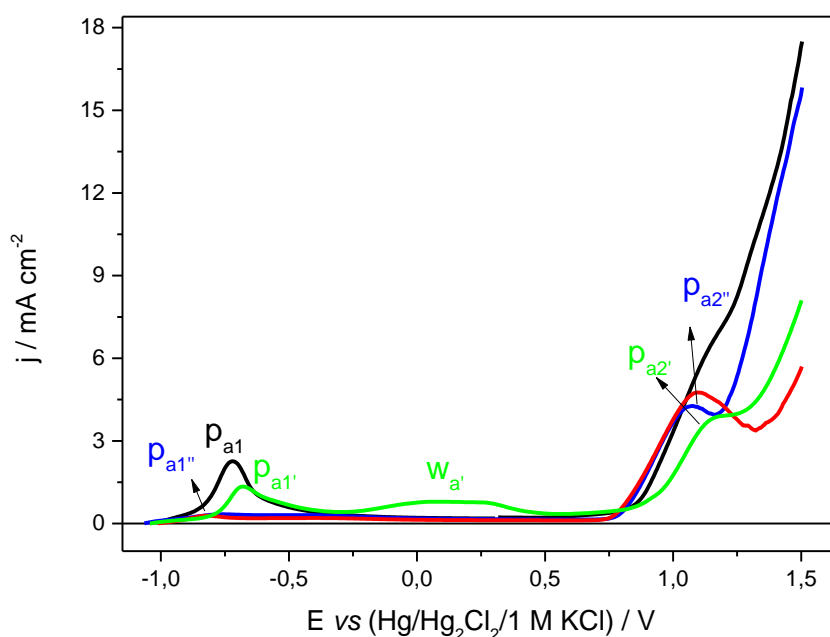


FIGURA 9-56: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde),  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha), pH 11 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

No ramo anódico da curva de Ni-W (Figura 9-56, linha preta) nota-se que o filme começa a dissolver em  $E = -1,02 \text{ V}$  ( $j \sim 0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e há a formação de um pico anódico em  $E_{pa} = -0,73 \text{ V}$  ( $j_{pa} = 2,28 \text{ mA cm}^{-2}$ ), após a região do pico há uma região de dissolução/passivação devido ao óxido de Fe ( $j = \sim 0,249 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e a partir do  $E = 0,83 \text{ V}$  a corrente aumenta significativamente.

Enquanto no ramo anódico para o  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 9-56, linha verde) o filme começa a se dissolver em  $E = \sim -1,05 \text{ V}$  e apresenta um pico anódico em  $E_{pa1'} = -0,68 \text{ V}$  ( $j_{pa1'} = 1,34 \text{ mA cm}^{-2}$ ) após esse processo há a formação de uma onda anódica ( $w_a'$ ) entre os potenciais  $-0,22 \text{ V}$  a  $0,43 \text{ V}$  ( $j = \sim 0,810 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e então, novamente a formação de um pico anódico em  $E_{pa2'} = 1,12 \text{ V}$  ( $j_{pa2'} = 3,69 \text{ mA cm}^{-2}$ ), observa-se também que após o potencial  $1,30 \text{ V}$  a corrente sobe significativamente.

Para a solução contendo  $\text{WO}_4^{2-}$ /Asp, no ramo anódico (Figura 9-56, linha azul) pode-se observar que a dissolução do filme começa em  $E = -1,07 \text{ V}$  e há a formação de um pico anódico  $E_{pa''} = -0,76 \text{ V}$  e  $j_{pa''} = 0,344 \text{ mA cm}^{-2}$  devido à dissolução

do óxido/hidróxido de tungstênio, após esse potencial há uma região de passivação ( $j = \sim 0,163 \text{ mA cm}^{-2}$ ) devido ao Fe, no  $E = 1,03 \text{ V}$  há a formação de um novo pico anódico ( $j = 4,19 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e a partir do  $E = 1,18 \text{ V}$  a  $j$  aumenta significativamente.

A dissolução do aço começa a partir do  $E = -1,01 \text{ V}$ , apresentando uma pequena onda anódica desde o começo da dissolução até o  $E = -0,71 \text{ V}$  ( $j = \sim 0,296 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a partir desse potencial observa-se uma região de passivação de corrente ( $j = \sim 0,132 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e no potencial de  $1,08 \text{ V}$  há uma nova formação de pico anódico,  $j_{pa} = 4,71 \text{ mA cm}^{-2}$ . Após o  $E = 1,31 \text{ V}$  a corrente aumenta.

Para melhor caracterizar o processo de redução da liga Ni-W a partir do banho contendo Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 voltametrias a diferentes potenciais finais, na faixa de  $-0,90 \text{ V}$  a  $-1,50 \text{ V}$ , foram feitas como mostra a Figura 9-57.

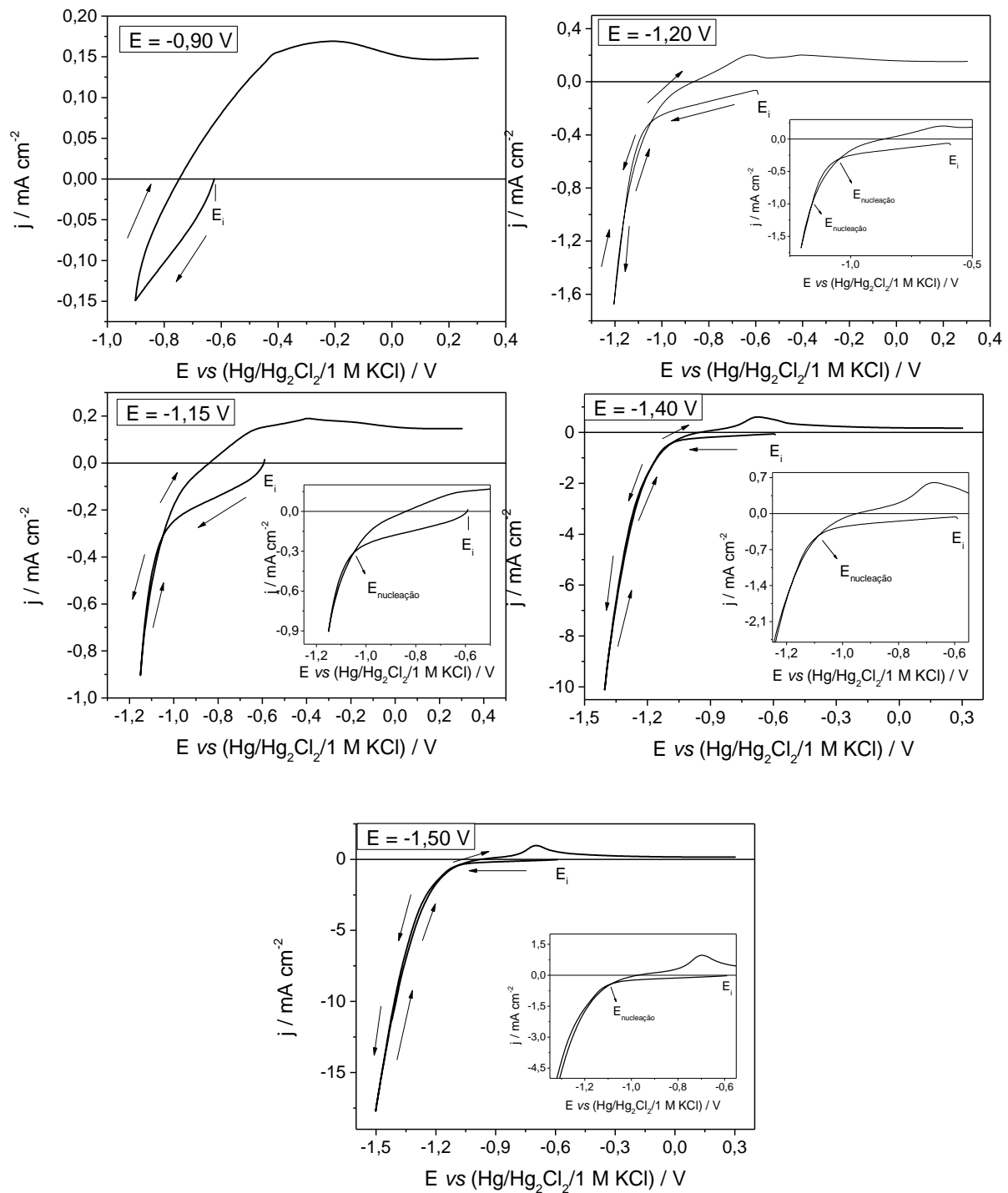


FIGURA 9-57: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

TABELA 9-3: Potenciais de nucleação e de cruzamento obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 nos diferentes potenciais finais.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

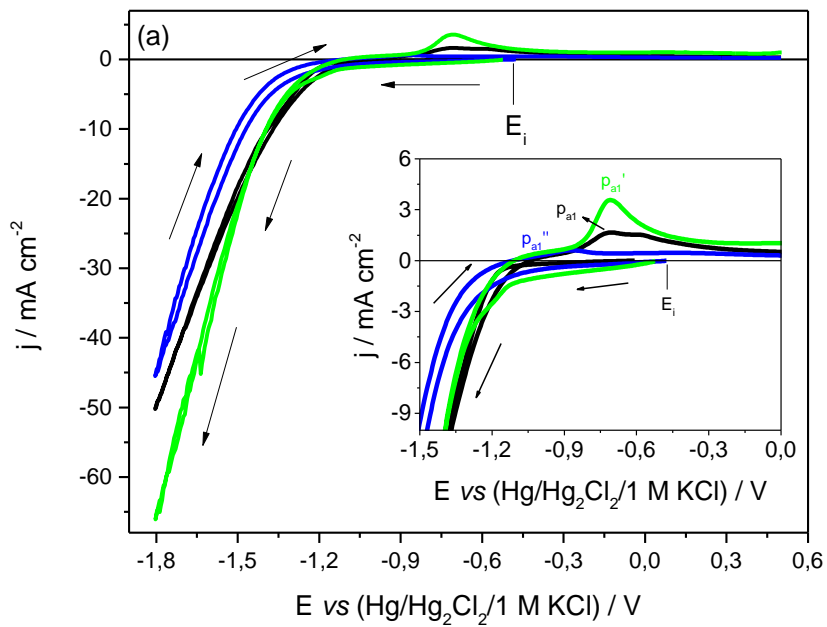
$E_f / \text{V}$	$E_{\text{cruz}} / \text{V}$	$E_{\text{nucleação}} / \text{V}$	
<b>-0,90</b>	-0,74		
<b>-1,00</b>	-0,76		
<b>-1,10</b>	-0,82		
<b>-1,15</b>	-0,84	-1,05	
<b>-1,20</b>	-0,86	-1,05	-1,16
<b>-1,30</b>	-0,92		
<b>-1,40</b>	-0,95	-1,08	
<b>-1,50</b>	-0,97	-1,08	

A partir da Figura 9-57 pode-se observar que entrecruzamentos foram vistos nos potenciais -1,15 V; -1,20 V; -1,40 V e -1,50 V. Segundo Fletcher *et al.*<sup>[68]</sup> quando entrecruzamento é visto na voltametria é um indicativo de que está havendo nucleação nesses potenciais. Com respeito aos valores de  $E_{\text{nucleação}}$  pode-se observar que seu valor foi -1,05 V para  $E_f = -1,15 \text{ V}$  e -1,20 V indicando que as mesmas espécies químicas afetaram o processo de nucleação enquanto para os  $E_f = -1,40 \text{ V}$  e -1,50 V o  $E_{\text{nucleação}}$  foi -1,08 V indicando que nesses potenciais as mesmas espécies químicas afetaram o processo de nucleação, porém, não necessariamente as mesmas dos potenciais acima citados. Vale ressaltar que para o  $E_f = -1,20 \text{ V}$  uma segunda nucleação foi vista em  $E_f = -1,16 \text{ V}$ .

Também se pode observar, na Tabela 9-3, que os  $E_{\text{cruz}}$  ( $j = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) foram deslocados para potenciais mais negativos à medida que os potenciais de reversão foram mais negativos indicando formação de diferentes filmes.

### 9.5.3.2 - Solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L<sup>-1</sup> + $\text{WO}_4^{2-}$ 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>

A Figura 9-58(a) mostra os perfis voltamétricos sobre substrato de aço para os banhos contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (linha preta);  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (linha verde) e  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (linha azul), em pH = 11 ajustado com NaOH ~2 mol L<sup>-1</sup>. A Figura 9-58(b) mostra a parte catódica das curvas voltamétricas apresentadas no item (a) dessa figura.



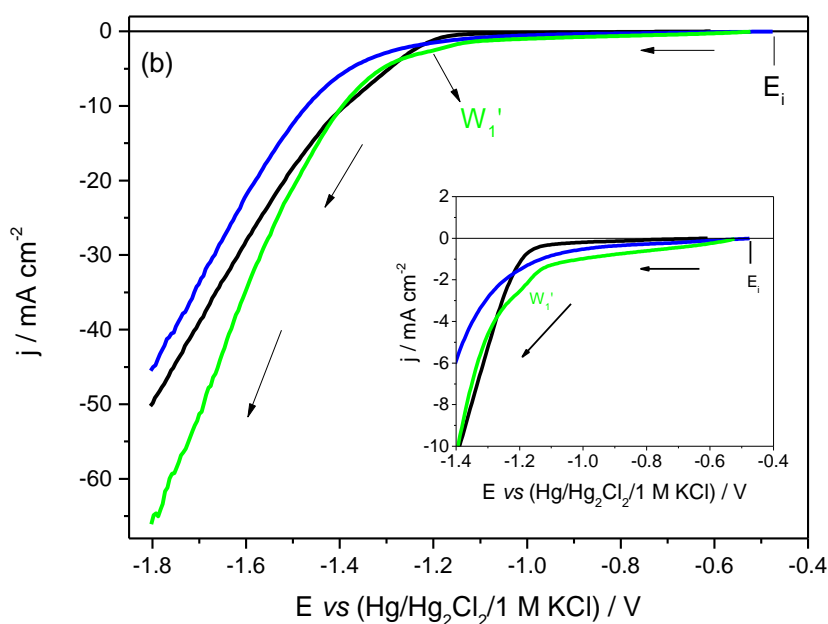


FIGURA 9-58: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) e  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) todas na presença de Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 e  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto na Figura 9-58, a CV a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$ /Asp (Figura 9-58, linha verde) é possível notar um região catódica de  $-0,523 \text{ V}$  até  $-1,10 \text{ V}$  e uma onda catódica entre os potenciais  $-1,15 \text{ V}$  a  $-1,25 \text{ V}$  ( $j_{w1'} = -2,58 \text{ mA cm}^{-2}$ ), sugerindo que nesse potencial já ocorre redução de  $\text{Ni}^{2+}$  a partir do complexo  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$  a  $\text{Ni}^0$ , após esse potencial a  $j$  aumenta significativamente devido à RDH que ocorre em paralelo ao processo de redução do níquel.

Na curva catódica para a solução de  $\text{WO}_4^{2-}$ /Asp (Figura 9-58, linha azul) pode-se notar que o  $E_i = -0,476 \text{ V}$  e há a presença de uma região catódica de  $-0,475 \text{ V}$  a  $-1,20 \text{ V}$  ( $j = \sim 0,414 \text{ mA cm}^{-2}$ ) que se deve à redução dos íons tungstato livres em solução a óxido/hidróxido de tungstênio e/ou tungstênio. A partir do potencial  $-1,20 \text{ V}$  a corrente aumenta significativamente devido à RDH em paralelo ao processo de redução de tungstato.

Também pode ser visto na Figura 9-58 que a voltametria cíclica obtida a partir da solução contendo Ni-W (linha preta) apresentou uma região catódica de  $-0,608 \text{ V}$  a  $-1,13 \text{ V}$  ( $j = -0,154 \text{ mA cm}^{-2}$ ), sendo possível observar no  $E = -1,16 \text{ V}$  uma

quebra de corrente devido possivelmente à nucleação. A partir desse potencial a densidade de corrente aumenta significativamente devido à RDH em paralelo à redução dos íons níquel e tungstato.

Uma vez que os potenciais do processo catódico obtido na CV da solução de Ni-W estão na mesma região que os apresentados na CV para o  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 9-58, linha verde) e para o  $\text{WO}_4^{2-}$  (Figura 9-58, linha azul) pode-se inferir que nessa região de potencial está ocorrendo a redução de  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$  a  $\text{Ni}^0$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  a óxidos/hidróxidos e/ou tungstênio.

Para melhor visualizar o processo de dissolução/passivação dos filmes formados, a Figura 9-59 mostra os ramos anódicos obtidos a partir das soluções contendo Ni-W,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  na presença de Asp e também a solução de Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 sobre o substrato de aço.

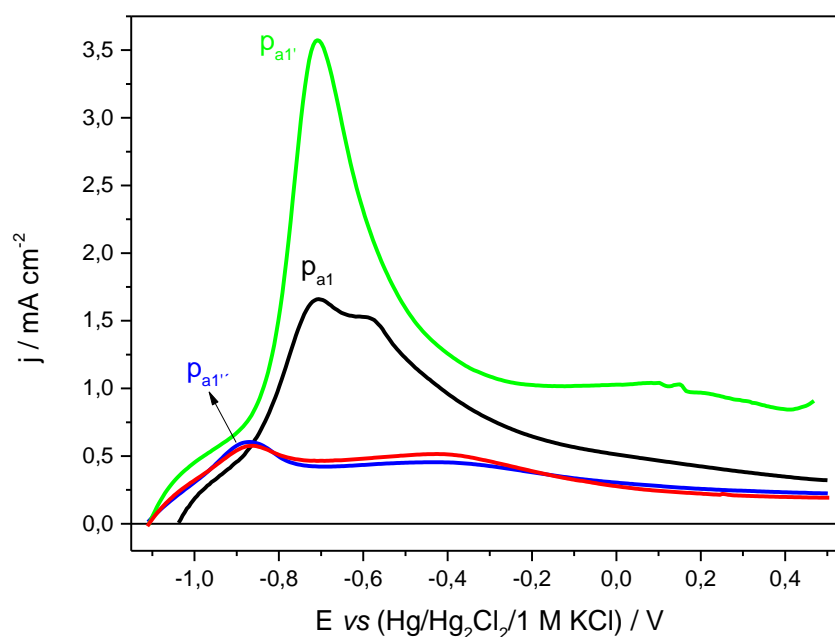


FIGURA 9-59: Curvas voltamétricas do ramo anódico sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta),  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde),  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha), pH = 11 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.



No ramo anódico da curva voltamétrica obtido a partir da solução de Ni-W (Figura 9-59, linha preta) é possível observar que a dissolução começa em  $E = -1,04$  V e a curva apresenta um pico anódico em  $E_{pa} = -0,71$  V ( $j_{pa} = 1,67$  mA cm<sup>-2</sup>) seguido de um ombro anódico entre os potenciais -0,64 V a -0,51 V com  $j = \sim 1,50$  mA cm<sup>-2</sup> devido à dissolução do filme de Ni-W e a partir desse potencial é possível observar um processo de passivação do filme.

Na varredura positiva para a solução contendo Ni<sup>2+</sup>/Asp (Figura 9-59, linha verde) é possível notar que a dissolução começa a ocorrer em potencial -1,11 V apresentando um pico anódico em  $E_{pa} = -0,70$  V ( $j_{pa} = 3,57$  mA cm<sup>-2</sup>) e uma onda anódica entre os potenciais de 0,01 V e 0,21 V ( $j = \sim 1,04$  mA cm<sup>-2</sup>) devidos à dissolução do filme de Ni e após esse potencial há uma região de passivação.

O ramo anódico da curva voltamétrica da solução WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Asp (Figura 9-59, linha azul) mostra que a dissolução começa em  $E = -1,11$  V e então observa-se um pico anódico ( $j_{pa}$ ) em -0,87 V ( $j_{pa} = 0,59$  mA cm<sup>-2</sup>) seguido de uma região anódica entre os potenciais de -0,71 V a -0,26 V ( $j = \sim 0,440$  mA cm<sup>-2</sup>) que se deve à dissolução do filme de tungstênio e/ou óxido de tungstênio formado na região catódica. Além do potencial -0,26 V há uma região de passivação.

O comportamento do ramo anódico da curva obtido a partir da solução de Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> (Figura 9-59, linha vermelha) foi similar ao da solução de WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Asp. A dissolução começa em -1,11 V e então, nota-se a presença de um pico anódico em -0,87V ( $j_{pa} = 0,570$  mA cm<sup>-2</sup>) seguido de uma região anódica entre os potenciais -0,73 V a -0,34 V ( $j = \sim 0,483$  mA cm<sup>-2</sup>) e então posterior a esses processos observa-se uma região de passivação.

Com esses resultados, pode-se notar que o filme de Ni-W protegeu o aço da corrosão pois o processo de dissolução do mesmo começa em potencial mais positivo que o aço.

Para melhor caracterizar o processo de redução de Ni-W utilizando-se o banho Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11, curvas voltamétricas a diferentes potenciais finais, na faixa de -0,90 V a -1,50 V, foram realizadas como mostra a Figura 9-60.

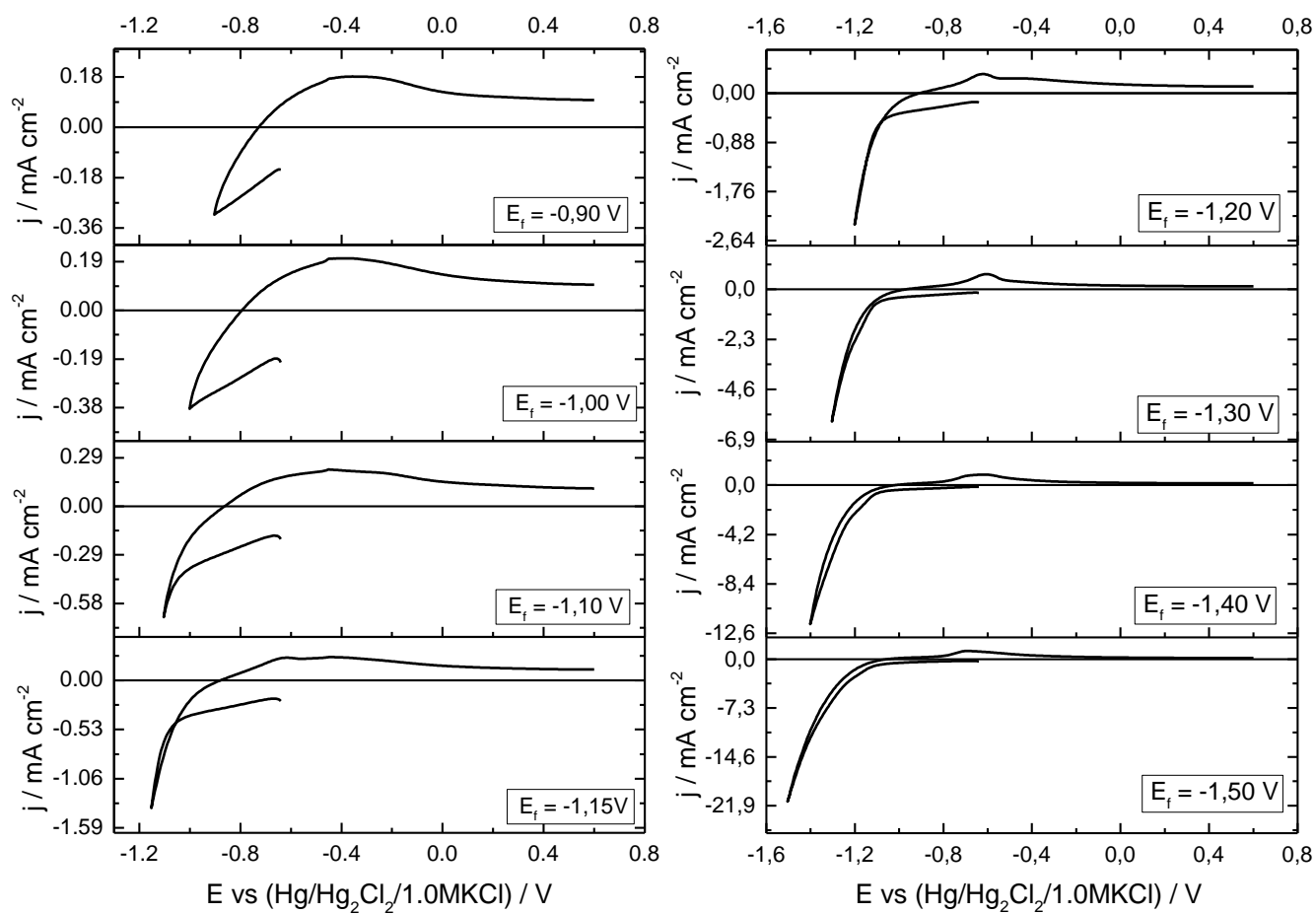


FIGURA 9-60: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes potenciais finais a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

TABELA 9-4: Potenciais de nucleação e de cruzamento obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 nos diferentes potenciais finais.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$E_f / \text{V}$	$E_{\text{cruz}} / \text{V}$	$E_{\text{nucleação}} / \text{V}$	
<b>-0,90</b>	-0,72		
<b>-1,00</b>	-0,79		
<b>-1,10</b>	-0,86		
<b>-1,15</b>	-0,88	-1,06	
<b>-1,20</b>	-0,91	-1,08	-1,15
<b>-1,30</b>	-0,97		
<b>-1,40</b>	-1,02		
<b>-1,50</b>	-1,05		

A partir da Figura 9-60 e da Tabela 9-4 pode-se observar que potencial de nucleação foi visto quando a varredura foi revertida nos potenciais -1,15 V e -1,20 V. Segundo Fletcher *et al.*<sup>[68]</sup> entrecruzamento é um indicativo de que está havendo nucleação nesses potenciais.

Além disso, a Tabela 9-4 mostra que os  $E_{\text{cruz}}$  ( $j = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) se tornaram mais negativos quando os potenciais de reversão foram mais negativos indicando formação de diferentes filmes.<sup>[68]</sup>

Para os valores de  $E_{\text{nucleação}}$  a mesma análise citada para o banho contendo menor concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  (Tabela 9-3, página 111) é válida.

A partir dos estudos da redução da liga Ni-W nas soluções contendo Asp em pH = 11 pode-se fazer uma breve análise comparativa das voltametrias obtidas a partir das diferentes concentrações de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde escuro)) presentes nos banhos, como é mostrado na Figura 9-61.

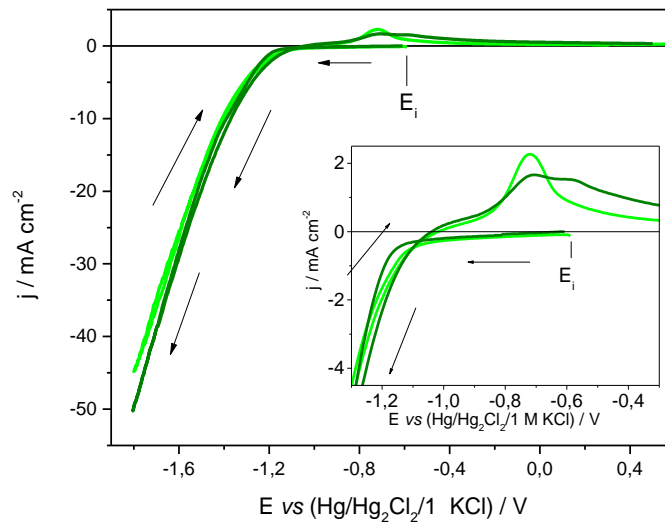


FIGURA 9-61: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde escuro), pH = 11 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se notar, pelo inserto da figura, que a curva voltamétrica obtida com a maior concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi polarizada de 43 mV frente à curva obtida no banho com a menor concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ). Além do mais, a  $j$  para o banho contendo maior concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  foi mais significativa frente à do banho com menor concentração, como já era esperado.

#### 9.5.4 - Comparação das voltametrias nos diferentes banhos

As Figuras 9-62 e 9-63 mostram a comparação entre os perfis voltamétricos obtidos a partir das soluções de Asp e CBS contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

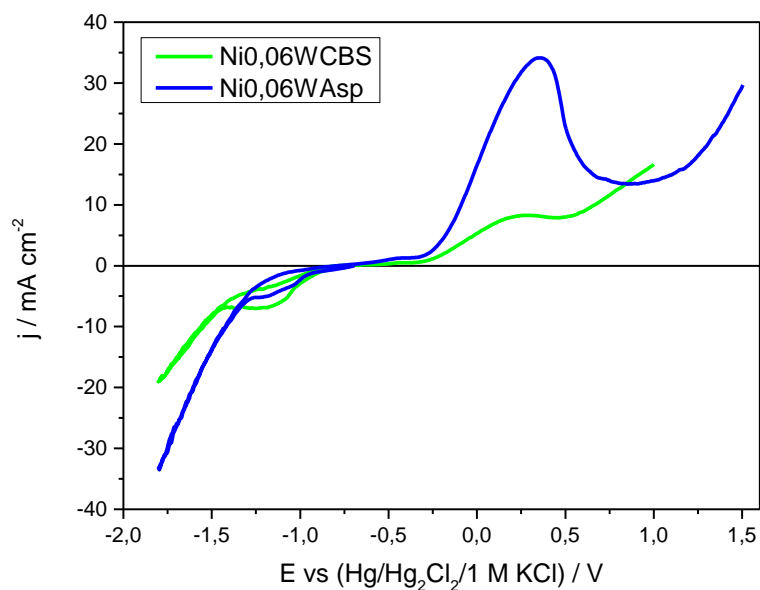


FIGURA 9-62: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde), pH = 5 e  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

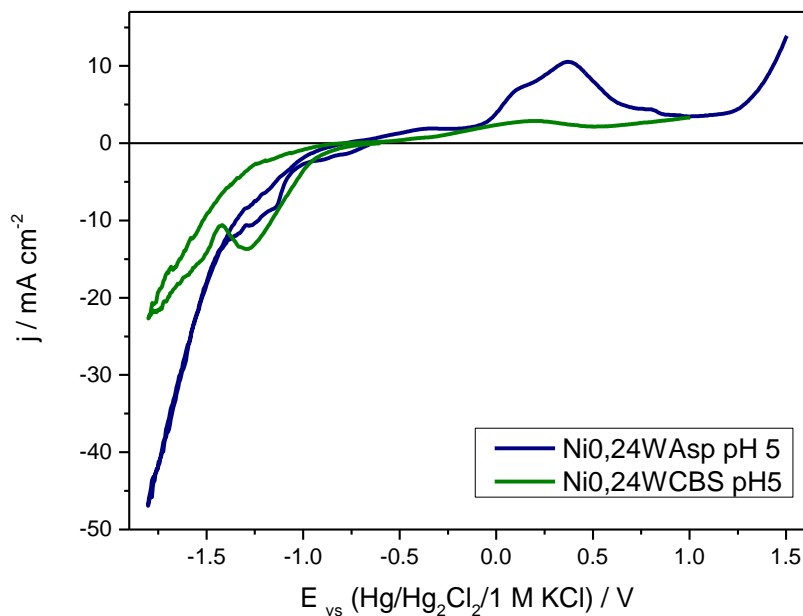


FIGURA 9-63: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (linha azul escuro) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  (linha verde escuro), pH = 5 e  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto através das figuras acima, a velocidade de deposição ( $j$ ) do níquel a partir dos banhos contendo CBS são maiores frente aos banhos contendo Asp, pois os íons  $\text{Ni}^{2+}$  estão livres nas soluções de CBS enquanto nas soluções de Asp eles estão complexados. Já a RDH em paralelo a deposição de Ni-W a partir dos banhos contendo Asp está despolarizada por 160 mV e ocorre com mais alta velocidade ( $j$ ). Por exemplo para o  $E = -1,50 \text{ V}$  a  $j = \sim -13,4 \text{ mA cm}^{-2}$  na presença de Asp enquanto para o banho na presença de CBS a  $j = \sim -8,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , para os banhos contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$ . Para esse mesmo potencial nos banhos contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  as  $j$  foram  $-18,32 \text{ mA cm}^{-2}$  (Asp) e  $-14,22 \text{ mA cm}^{-2}$  (CBS). Estes resultados levam a sugerir que a área dos filmes obtidos na presença de Asp foi maior.

A Figuras 9-64 mostra a comparação entre os perfis voltamétricos obtidos a partir das soluções de Asp contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$  e  $\text{pH} = 11$ .

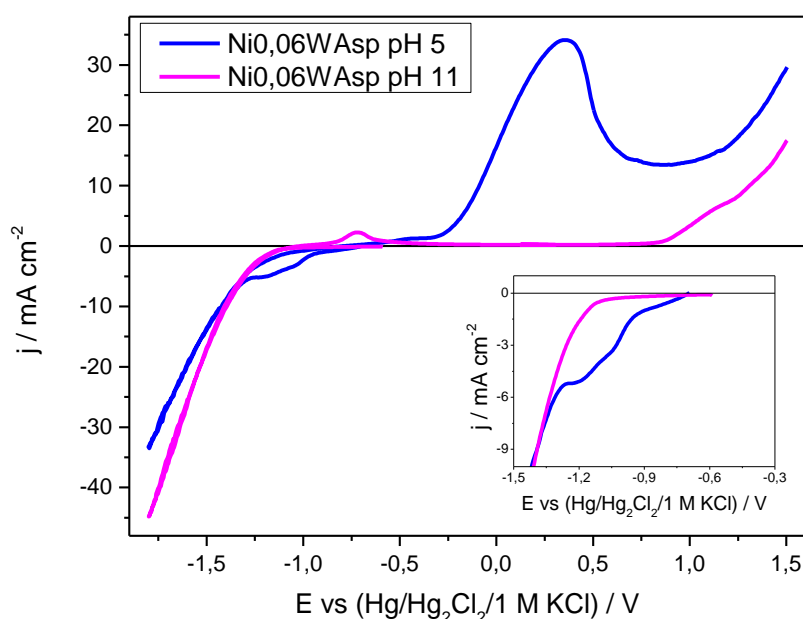


FIGURA 9-64: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$  (linha azul) e  $\text{pH} = 11$  (linha rosa),  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto na Figura 9-64, a velocidade de deposição ( $j$ ) de Ni-W a partir do banho de Asp em pH = 11 foi menor que para o banho em pH = 5 no intervalo de  $E$  entre -1,0 V até ~-1,40 V. Isto se deve aos diferentes complexos presentes nos banhos de deposição. Para o banho de Asp em pH = 5, além de diferentes complexos presentes na solução há também níquel livre. Já para potenciais mais negativos que -1,40 V a RDH torna-se mais significativa para ambos os banhos. Sendo que para o banho em pH = 11 foi ligeiramente maior que para o banho em pH = 5. Este resultado leva a sugerir que a área dos depósitos obtidos a partir do banho em pH = 11 foi maior.

A Figuras 9-65 mostra a comparação entre os perfis voltamétricos obtidos a partir das soluções de Asp contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5 e pH = 11.

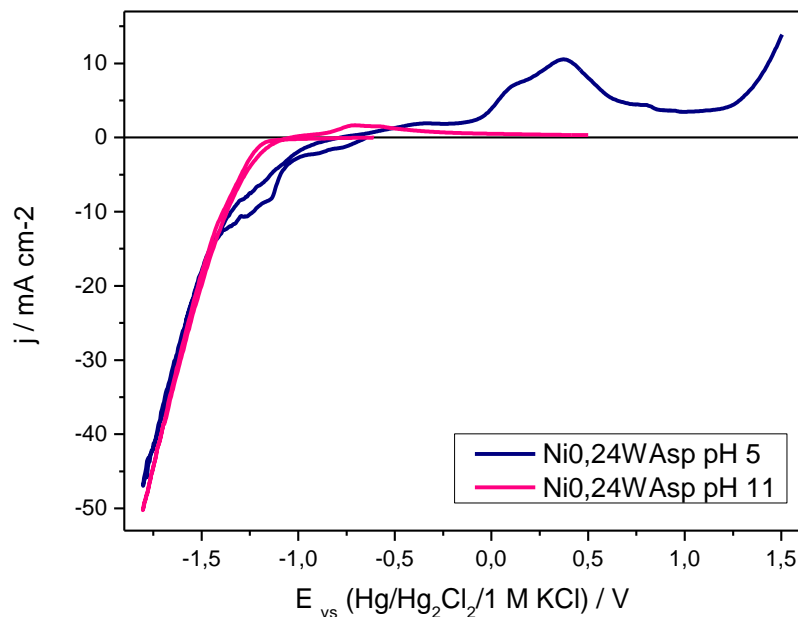


FIGURA 9-65: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5 (linha azul escuro) e pH = 11 (linha rosa escuro),  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da Figura 9-65 observa-se que também com concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup>, a velocidade de deposição ( $j$ ) de Ni-W a partir do banho de Asp em pH = 11 foi menor que para o banho em pH = 5. Porém, essa diferença é vista no

intervalo de  $E$  entre  $-0,60$  V até  $\sim -1,39$  V, também, a deposição de Ni a partir do banho em  $\text{pH} = 11$  está despolarizada por  $50$  mV com o respeito ao banho em  $\text{pH} = 5$ . No potencial de  $-1,50$  V a  $j = \sim -18,31$  mA  $\text{cm}^{-2}$  ( $\text{pH} = 5$ ) e  $\sim -19,92$  mA  $\text{cm}^{-2}$  ( $\text{pH} = 11$ ) e isto é também observado para potenciais mais negativos que  $-1,50$  V. Então, nesse caso, a área ativa dos filmes de Ni-W obtidos a partir dos dois diferentes pHs não deve diferir muito.

## 9.5.5 - Investigação do controle do processo de deposição de $\text{Ni}^{2+}$

### 9.5.5.1 - Voltametrias a diferentes velocidades de varredura

A fim de estudar o tipo de controle do processo de eletrodeposição das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$  foram obtidas voltametrias do substrato de aço a diferentes velocidades de varredura ( $v$ ) nas soluções cuja voltametria cíclica mostrou a presença de um pico catódico. A Figura 9-66 mostra os gráficos obtidos.

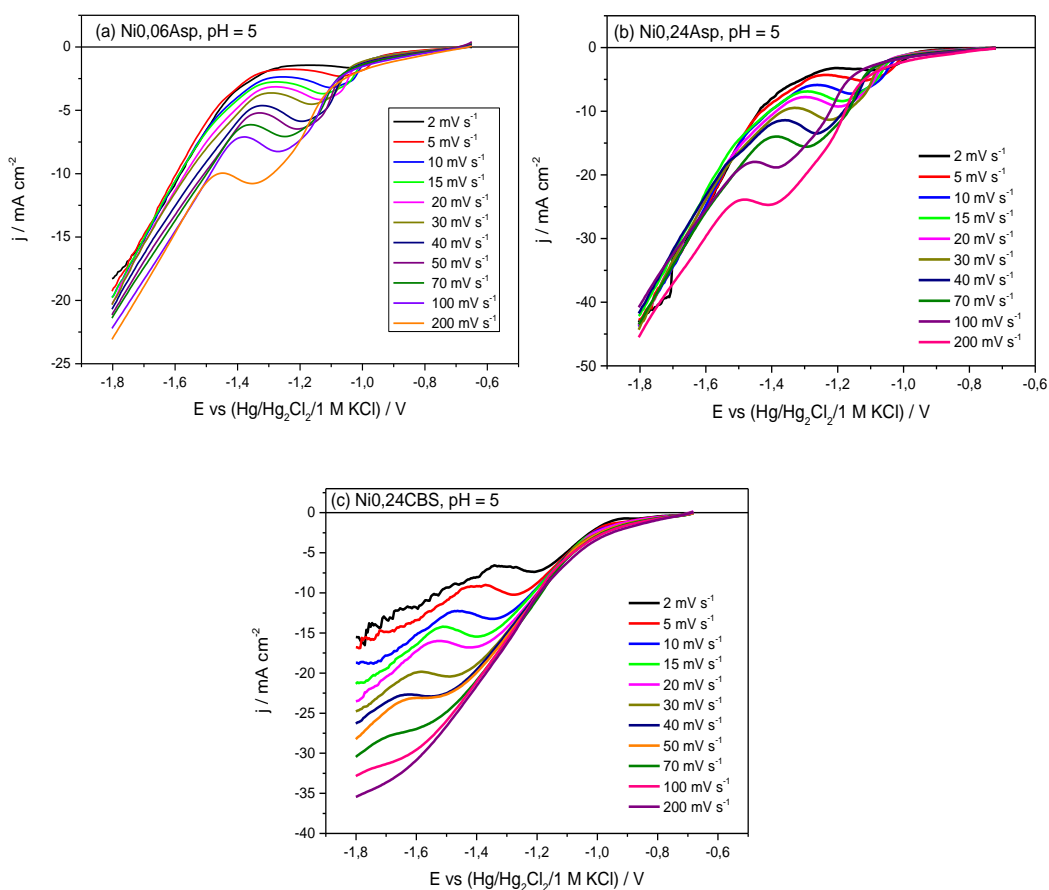


FIGURA 9-66: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes velocidades de varredura. (a) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06$  mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp  $0,12$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ ; (b) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24$  mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp  $0,48$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ ; (c) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24$  mol  $\text{L}^{-1}$  + CBS  $0,52$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.



Através dos gráficos mostrados na figura é possível observar que para os três banhos de  $\text{Ni}^{2+}$  a densidade de corrente aumentou com o aumento da velocidade de varredura o que sugere que há contribuição do transporte de massa ao processo de deposição do níquel.

### 9.5.5.2 - Estudo do processo de redução

A equação de Mamantov *et al.*<sup>[48]</sup> que relaciona a densidade de corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura quando o processo envolve a formação de uma espécie insolúvel pode ser aplicada para os estudos de diferentes velocidades de varredura obtidos a partir das soluções contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{pH} = 5$  e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$  as quais mostraram um pico catódico devido à redução de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ . Assim, o perfil do gráfico de  $j_{\text{pico}}$  versus  $v^{1/2}$  é mostrado na Figura 9-67.

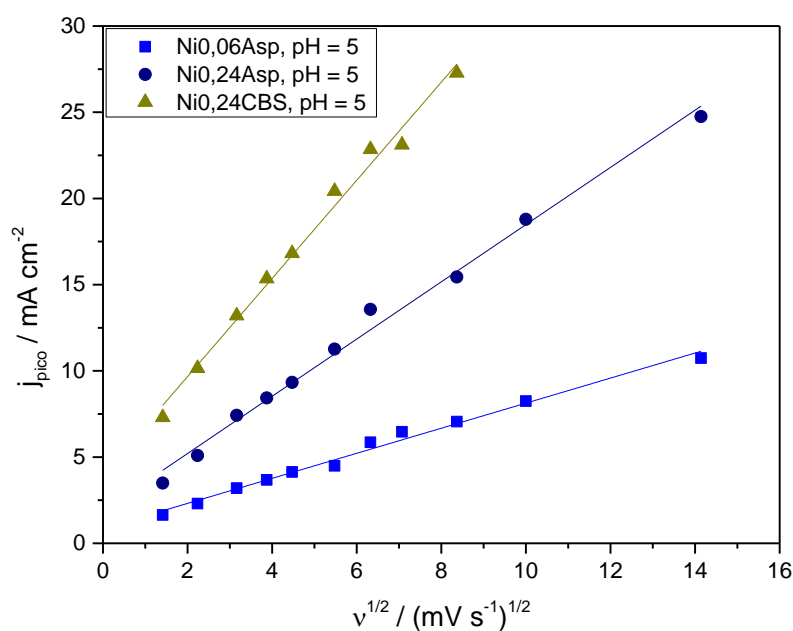


FIGURA 9-67:  $j_{\text{pico}}$  versus  $v^{1/2}$  a partir das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  (linha azul),  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  (linha azul escuro) e  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  (linha amarelo escuro).

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como mostra claramente a Figura 9-67,  $j_{\text{pico}}$  aumenta com  $v^{1/2}$ , mas não apresenta linearidade. Além do mais, nota-se que o gráfico não passa pela origem,

como seria esperado para um processo controlado por transporte de massa puro. Ou seja, esse resultado já indica que o processo não é controlado apenas por transporte de massa.

Resultados anteriores obtidos pelo grupo nos estudos de prata<sup>[71]</sup> e estanho<sup>[72]</sup> mostraram que os gráficos de  $j_{\text{pico}}$  com  $v^{1/2}$  não passaram pela origem e isso foi atribuído à variação de área devido à nucleação e crescimento como descrito na literatura.<sup>[73,74]</sup>

Também foi efetuado o gráfico de  $E_{\text{pico}}$  versus  $v$  para esses sistemas, como mostrado na Figura 9-68.

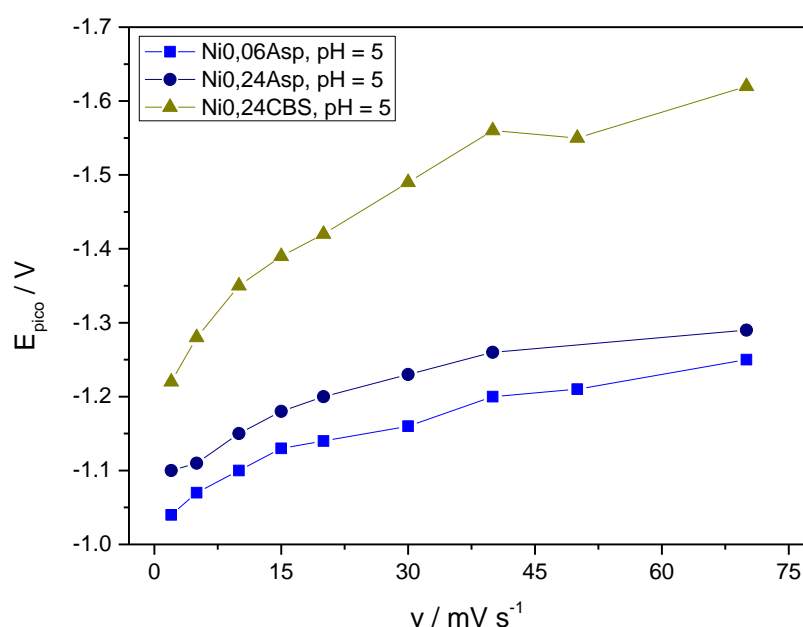


FIGURA 9-68:  $E_{\text{pico}}$  versus  $v$  a partir das soluções  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5 (linha azul),  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5 (linha azul escuro) e  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5 (linha amarelo escuro).  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 9-68 mostra que, para as três soluções estudadas,  $E_{\text{pico}}$  desloca para valores mais negativos com aumento da velocidade de varredura indicando que o processo de deposição é quase reversível.<sup>[50]</sup>

### 9.5.5.3 - Voltametrias a diferentes velocidades de rotação

Para contribuir com a investigação do controle do processo de deposição do níquel a partir das soluções em pH =5 contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,48 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + CBS 0,52 mol  $\text{L}^{-1}$ , voltametrias do substrato de aço utilizando o eletrodo de disco rotatório foram feitas a diferentes velocidades de rotação ( $\omega$ ) como mostra a Figura 9-69.

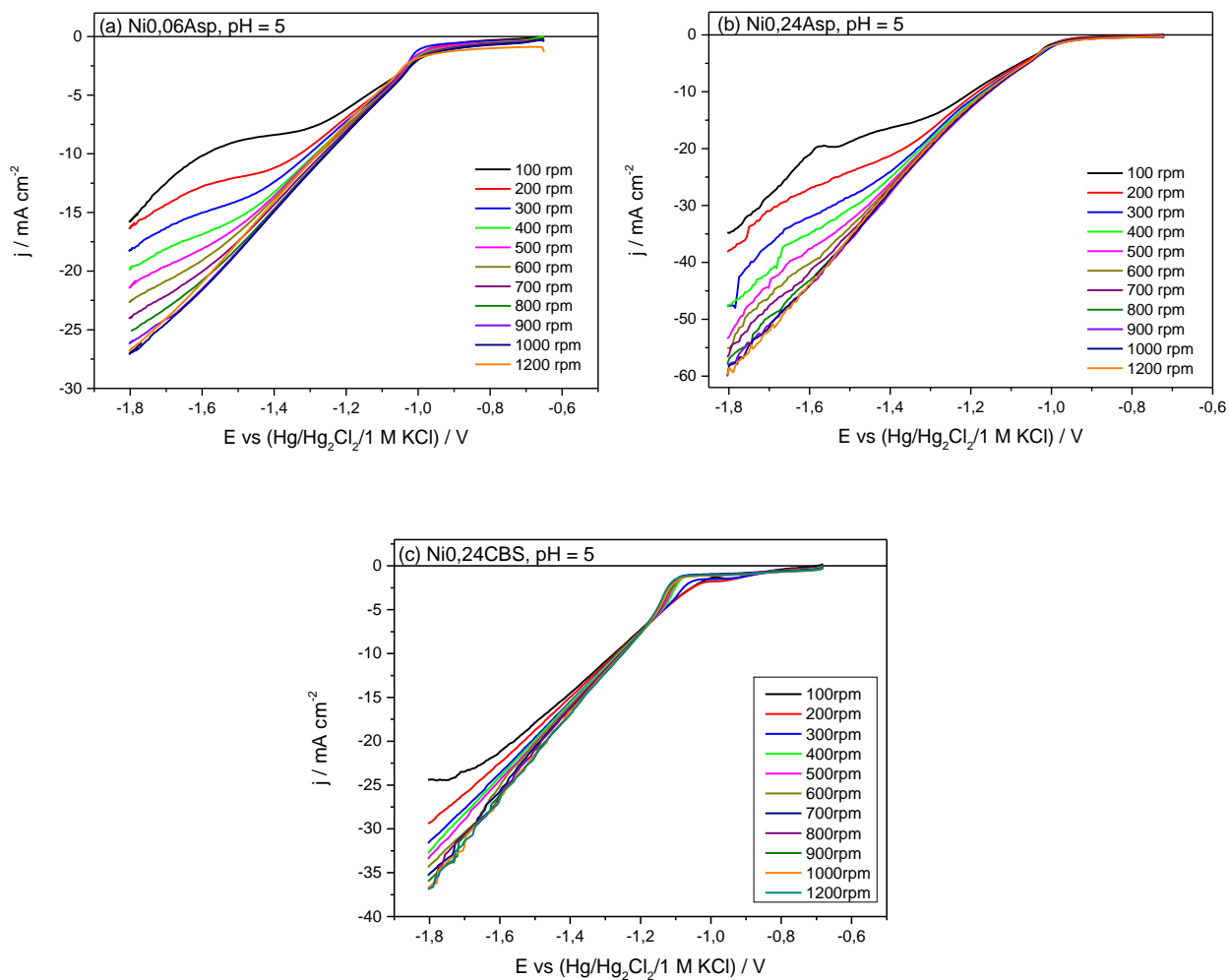


FIGURA 9-69: Curvas voltamétricas para eletrodo de disco rotatório (EDR) sobre substrato de aço, a diferentes  $\omega$ ,  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 5; (b) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,48 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 5; (c) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + CBS 0,52 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 5.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Pode-se observar no gráfico que para esses três banhos de deposição do níquel a densidade de corrente aumentou com o aumento da rotação do eletrodo indicando contribuição do transporte de massa. Também, se nota que no início do processo a densidade de corrente não varia tão significativamente com a velocidade de rotação, levando a sugerir que a contribuição por transporte de massa é menos relevante frente à transferência de carga. Enquanto nos potenciais mais negativos o inverso é observado, ou seja, o transporte de massa é mais lento frente à transferência de carga. Portanto, desses resultados infere-se que o processo de deposição do níquel tem um controle misto.

### **9.5.6 - Investigação do controle do processo de deposição da liga Ni-W**

#### **9.5.6.1 - Voltametrias a diferentes velocidades de varredura**

A fim de estudar o tipo de controle do processo de eletrodeposição da liga Ni-W foram obtidas voltametrias do substrato de aço a partir de cada uma das soluções eletrolíticas estudadas a diferentes velocidades de varredura ( $v$ ) como pode ser visto na Figura 9-70.

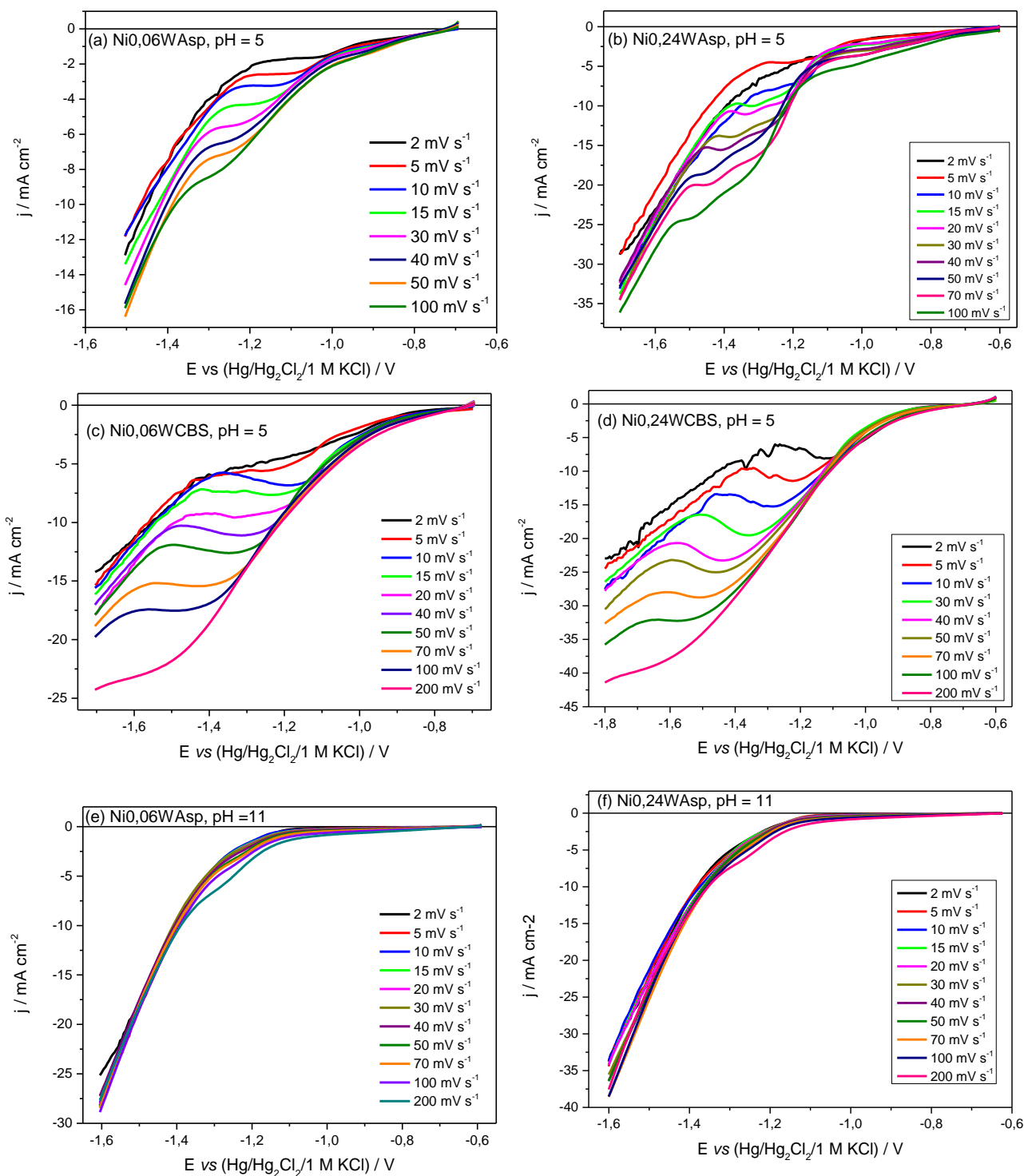


FIGURA 9-70: Curvas voltamétricas sobre substrato de aço, a diferentes velocidades de varredura. (a) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 5; (b) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,48 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 5; (c) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + CBS 0,52 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 5; (d) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + CBS 0,52 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 5; (e) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 11; (f) solução:  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$  + Asp 0,48 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 11. Todas na presença de  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como pode ser visto na figura acima, independente do pH e do componente presente no banho, isto é, Asp ou CBS, houve aumento na densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura sugerindo que há uma contribuição do transporte de massa ao processo de deposição da liga Ni-W.

#### **9.5.6.2 - Voltametrias a diferentes velocidades de rotação**

Para melhor investigar o controle do processo de eletrodeposição da liga Ni-W, voltametrias do substrato de aço a partir de cada uma das soluções eletrolíticas estudadas utilizando o eletrodo de disco rotatório foram feitas a diferentes velocidades de rotação ( $\omega$ ) como mostra a Figura 9-71.

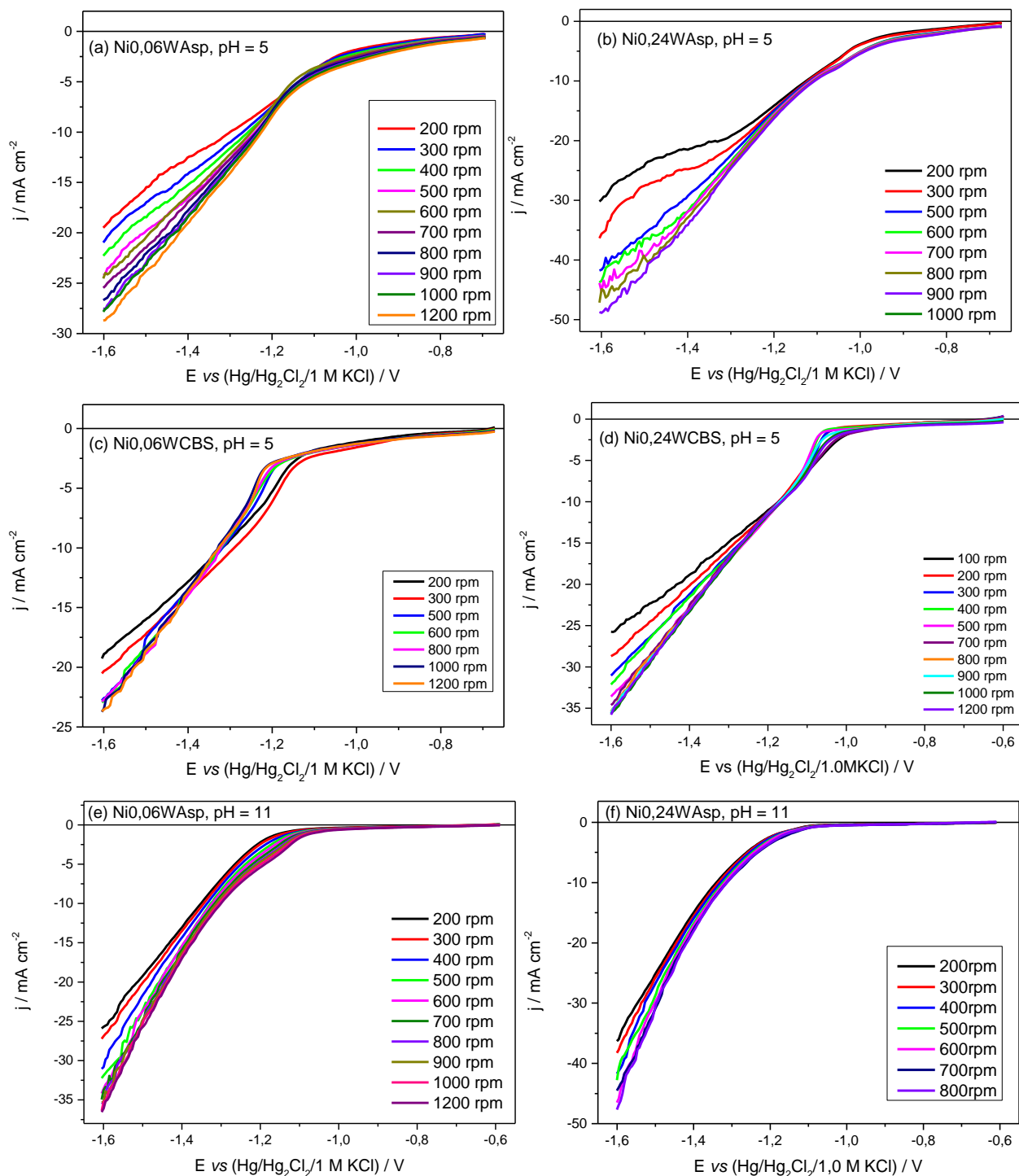


FIGURA 9-71: Curvas voltamétricas para eletrodo de disco rotatório (EDR) sobre substrato de aço a diferentes  $\omega$ ,  $v = 2 \text{ mv s}^{-1}$ . (a) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (b) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (c) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (d) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (e) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11; (f) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11. Todas na presença de  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como pode ser visto no gráfico, para todas as soluções utilizadas para estudar o processo de redução da liga Ni-W a densidade de corrente aumentou com o aumento da rotação do eletrodo indicando contribuição do transporte de massa.

Também pode-se observar para os dois banhos contendo Asp em pH = 5 e para os dois banhos contendo CBS, no início do processo a densidade de corrente não varia tão significativamente com a velocidade de rotação, levando a sugerir que a contribuição por transporte de massa é menos relevante frente à transferência de carga. Porém, a partir do  $E \sim -1,20$  V a densidade de corrente aumenta mais significativamente, em relação aos potenciais iniciais, com o aumento da velocidade de rotação. Já para os banhos contendo Asp em pH = 11 a partir do  $E \sim -1,10$  V a densidade de corrente aumenta mais significativamente com o aumento da velocidade de rotação, em relação aos potenciais iniciais. Sugerindo que o transporte de massa é mais lento frente à transferência de carga, ou seja, o processo de deposição da liga Ni-W em paralelo com a redução de hidrogênio a partir desses banhos de deposição tem um controle misto.

## **9.6 - Caracterização morfológica, química e estrutural dos eletrodepósitos**

### **9.6.1 - Transientes galvanostáticos**

As deposições foram realizadas nas densidades de corrente de  $-3$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ,  $-5$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ,  $-10$  mA  $\text{cm}^{-2}$  e  $-20$  mA  $\text{cm}^{-2}$  as quais foram selecionadas de diferentes regiões das curvas voltamétricas para investigação da morfologia, composição e estrutura de fase bem como para os testes de aderência e ensaios de corrosão dos filmes obtidos nessas condições de corrente e diferentes banhos.

#### **9.6.1.1 - Na presença de Asp em pH = 5**

Os transientes, e as fotos, dos eletrodepósitos obtidos a partir das soluções contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06$  mol  $\text{L}^{-1}$  (ou  $0,24$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) + Asp  $0,12$  mol  $\text{L}^{-1}$  (ou  $0,48$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) ambas contendo  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14$  mol  $\text{L}^{-1}$  em pH = 5 são mostrados nas figuras abaixo.



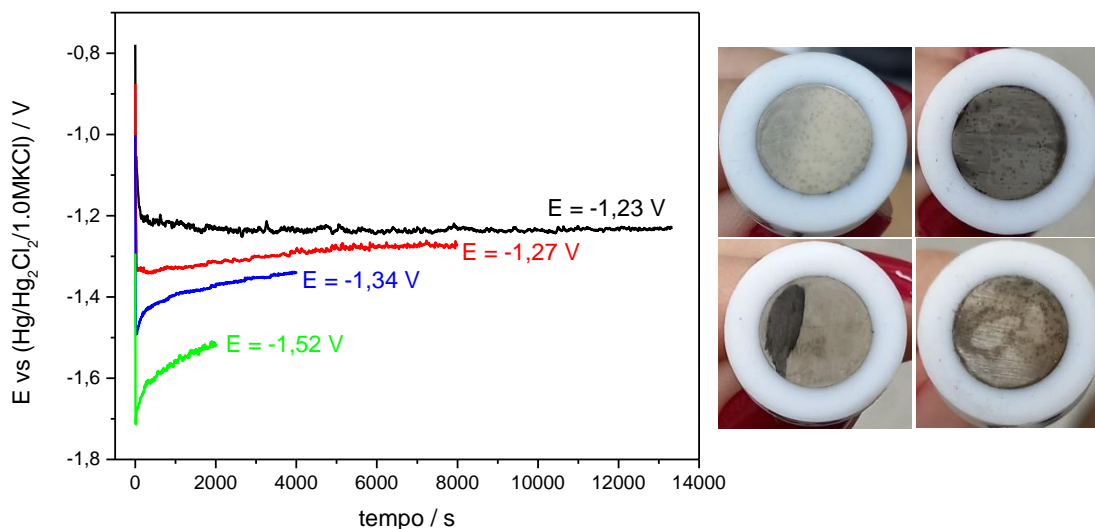


FIGURA 9-72: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde).

Fonte: Elaborado pelo autor.

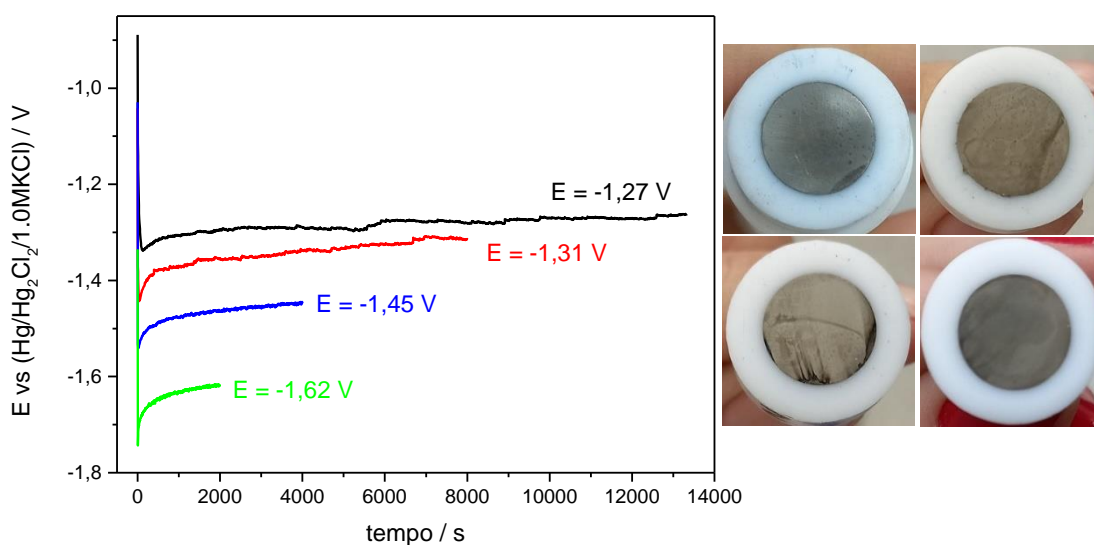


FIGURA 9-73: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 9-5 mostra a comparação entre os valores de potenciais obtidos a partir dos transientes de deposição e a partir da curva voltamétrica referente às soluções dos banhos em pH = 5 contendo ácido aspártico como agente complexante dos íons  $\text{Ni}^{2+}$ .

TABELA 9-5: Potenciais de estabilização dos eletrodepósitos e potencial corresponde à curva voltamétrica para as respectivas  $j_d$  a partir dos banhos  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L<sup>-1</sup>), pH =5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	$\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup>		$\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup>	
	$E_{\text{estabilização}}$	$E_{\text{voltamétrico}}$	$E_{\text{estabilização}}$	$E_{\text{voltamétrico}}$
<b>-3</b>	-1,27 V	-1,03 V	-1,23 V	-1,02 V
<b>-5</b>	-1,31 V	-1,19 V	-1,27 V	-1,09 V
<b>-10</b>	-1,45 V	-1,42 V	-1,34 V	-1,23 V
<b>-20</b>	-1,62 V	-1,60 V	-1,52 V	-1,52 V

Como pode ser visto na Tabela 9-5, os potenciais de estabilização dos transientes  $E$  versus tempo de forma geral correspondem aos potenciais voltamétricos para as densidades de correntes selecionadas. Pode-se observar que para as densidades de corrente de deposição menores, ou seja, -3 e -5 mA cm<sup>-2</sup>, os potenciais voltamétrico e de estabilização sofreram maiores variações frente às maiores densidades de corrente de deposição. Vale ressaltar que para esses casos de maior discrepância entre valores de potencial, o potencial obtido na CV está incluído no transiente  $E$  versus tempo obtido na deposição galvanostática.

#### 9.6.1.2 - Na presença de CBS em pH = 5

Os transientes, e as fotos, dos eletrodepósitos obtidos a partir das soluções contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5 são mostrados nas figuras abaixo.

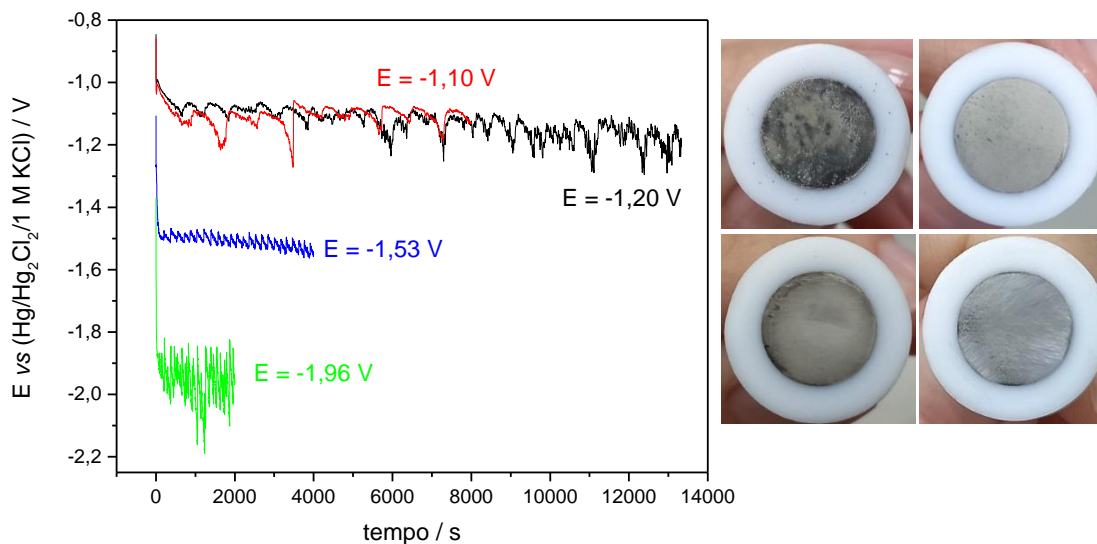


FIGURA 9-74: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde).

Fonte: Elaborado pelo autor.

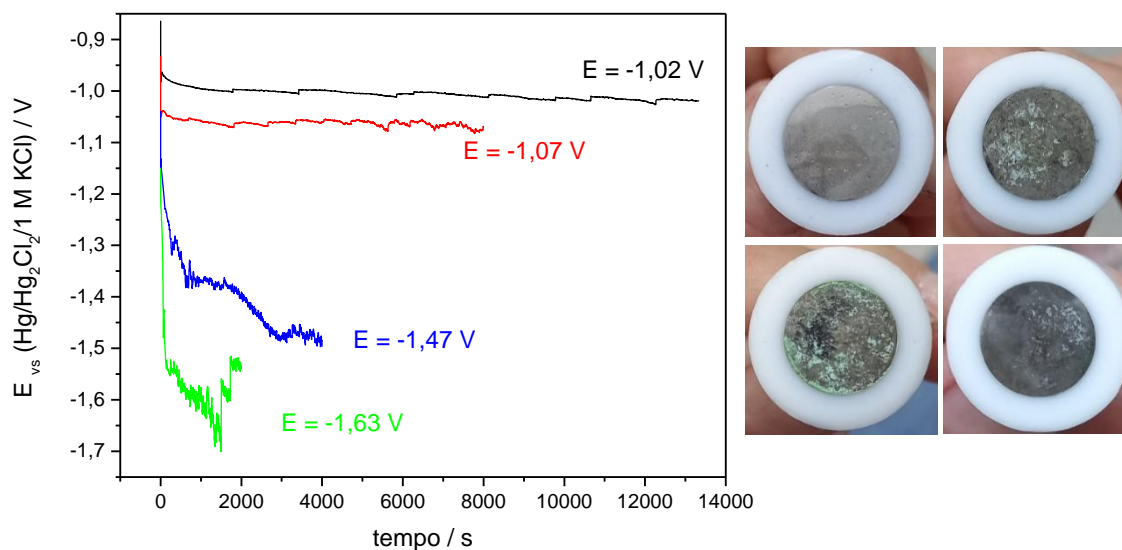


FIGURA 9-75: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 9-6 pode-se ver a comparação entre os valores de potenciais obtidos a partir dos transientes de deposição e a partir da curva voltamétrica referente às soluções dos banhos contendo o complexo ácido bórico/sorbitol.

TABELA 9-6: Potenciais de estabilização dos eletrodepósitos nas diferentes  $j_d$  e potencial corresponde à curva voltamétrica para as respectivas  $j_d$  a partir dos banhos  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH =5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	$\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup>		$\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup>	
	$E_{\text{estabilização}}$	$E_{\text{voltamétrico}}$	$E_{\text{estabilização}}$	$E_{\text{voltamétrico}}$
<b>-3</b>	-1,20 V	-1,00 V	-1,02 V	-0,98 V
<b>-5</b>	-1,10 V	-1,07 V	-1,07 V	-1,04 V
<b>-10</b>	-1,53 V	-1,54 V	-1,47 V	-1,16 V
<b>-20</b>	-1,96 V	-1,75 V	-1,63 V	-1,70 V

Como pode ser visto na Tabela 9-6, os potenciais de estabilização dos transientes  $E$  versus tempo correspondem aos potenciais voltamétricos para as densidades de correntes selecionadas ou então, no intervalo dos transientes, o potencial voltamétrico encontra-se incluído ou muito próximo. Sendo que este último caso corresponde a  $j_d$  maior ou igual a 10 mA cm<sup>-2</sup>.

### 9.6.1.3 - Na presença de Asp em pH = 11

Os transientes, e as fotos, dos eletrodepósitos obtidos a partir das soluções contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L<sup>-1</sup>) ambas contendo  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> em pH = 11 são mostrados nas figuras abaixo.

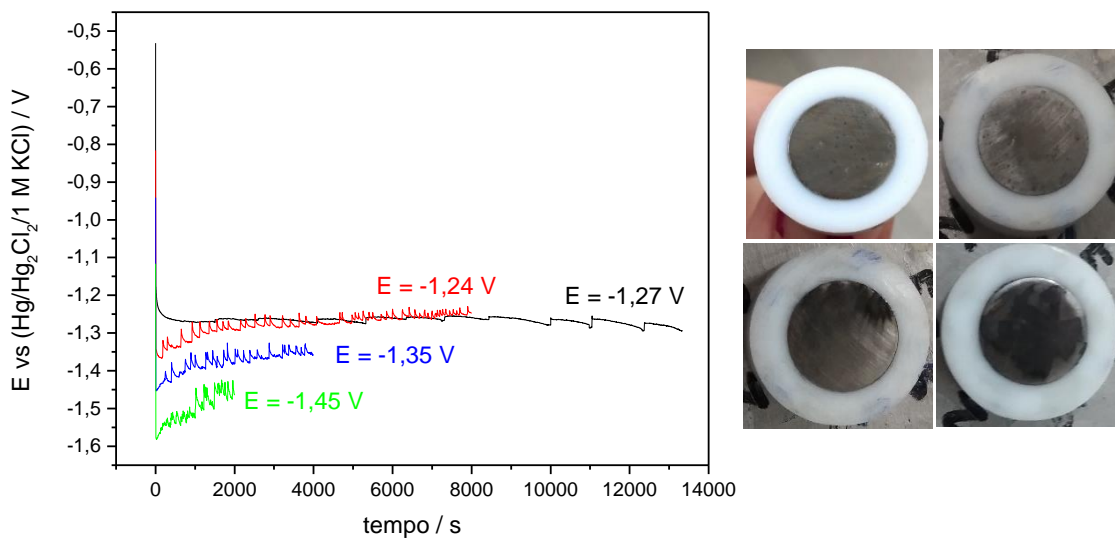


FIGURA 9-76: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 11, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde).

Fonte: Elaborado pelo autor.

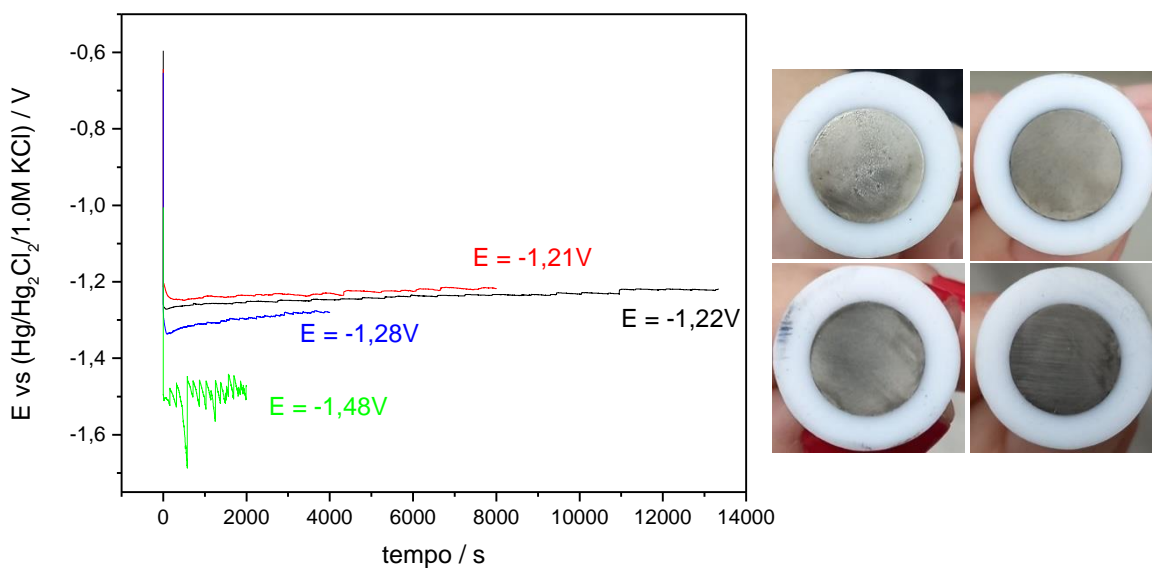


FIGURA 9-77: Transientes e fotos dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 11, (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha preta), (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha vermelha), (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha azul), (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (linha verde).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A comparação entre os valores de potenciais obtidos a partir dos transientes de deposição e da curva voltamétrica referente à cada solução do banho pode ser vista na Tabela 9-7.

TABELA 9-7: Potenciais de estabilização dos eletrodepósitos nas diferentes  $j_d$  e potencial corresponde à curva voltamétrica para as respectivas  $j_d$  a partir dos banhos  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L<sup>-1</sup>), pH = 11.

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	$\text{Ni}^{2+}$ 0,06 mol L <sup>-1</sup>		$\text{Ni}^{2+}$ 0,24 mol L <sup>-1</sup>	
	$E_{\text{estabilização}}$	$E_{\text{voltamétrico}}$	$E_{\text{estabilização}}$	$E_{\text{voltamétrico}}$
<b>-3</b>	-1,27 V	-1,28 V	-1,22 V	-1,22 V
<b>-5</b>	-1,24 V	-1,34 V	-1,21 V	-1,27 V
<b>-10</b>	-1,35 V	-1,43 V	-1,28 V	-1,37 V
<b>-20</b>	-1,45 V	-1,55 V	-1,48 V	-1,50 V

Como pode ser visto na Tabela 9-7, de forma geral, os potenciais de estabilização dos transientes  $E$  versus tempo correspondem aos potenciais voltamétricos para as densidades de correntes selecionadas. Em alguns casos pode-se notar que houve variação entre o potencial de estabilização do perfil galvanostático e o potencial obtido na voltametria.

A partir dos resultados obtidos para os diferentes banhos de deposição da liga Ni-W pode ser visto nas Figuras 9-76 a 9-81 o efeito da densidade de corrente de deposição no aspecto macroscópico dos eletrodepósitos. Pode-se verificar que para todos os banhos de deposição e em todas as condições de densidade de corrente em que os filmes foram obtidos não houve filme queimado, ou seja, não houve formação de depósito pulverulento.

### 9.6.2 - Caracterização por MEV dos eletrodepósitos

Análise de MEV foi utilizada para verificar as características morfológicas dos filmes produzidos galvanostaticamente em diferentes  $j_d$  a partir dos banhos de eletrodeposição estudados. As densidades de corrente investigadas foram  $j_d = -3$  mA cm<sup>-2</sup>;  $j_d = -5$  mA cm<sup>-2</sup>;  $j_d = -10$  mA cm<sup>-2</sup> e  $j_d = -20$  mA cm<sup>-2</sup> e  $q_d = 40,00$  C cm<sup>-2</sup>.

### 9.6.2.1 - Na presença de Asp em pH = 5

As Figuras 9-78 e 9-79 mostram imagens de MEV, com diferentes barras de escalas, dos eletrodepósitos produzidos a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ), ambas contendo  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  em pH = 5.



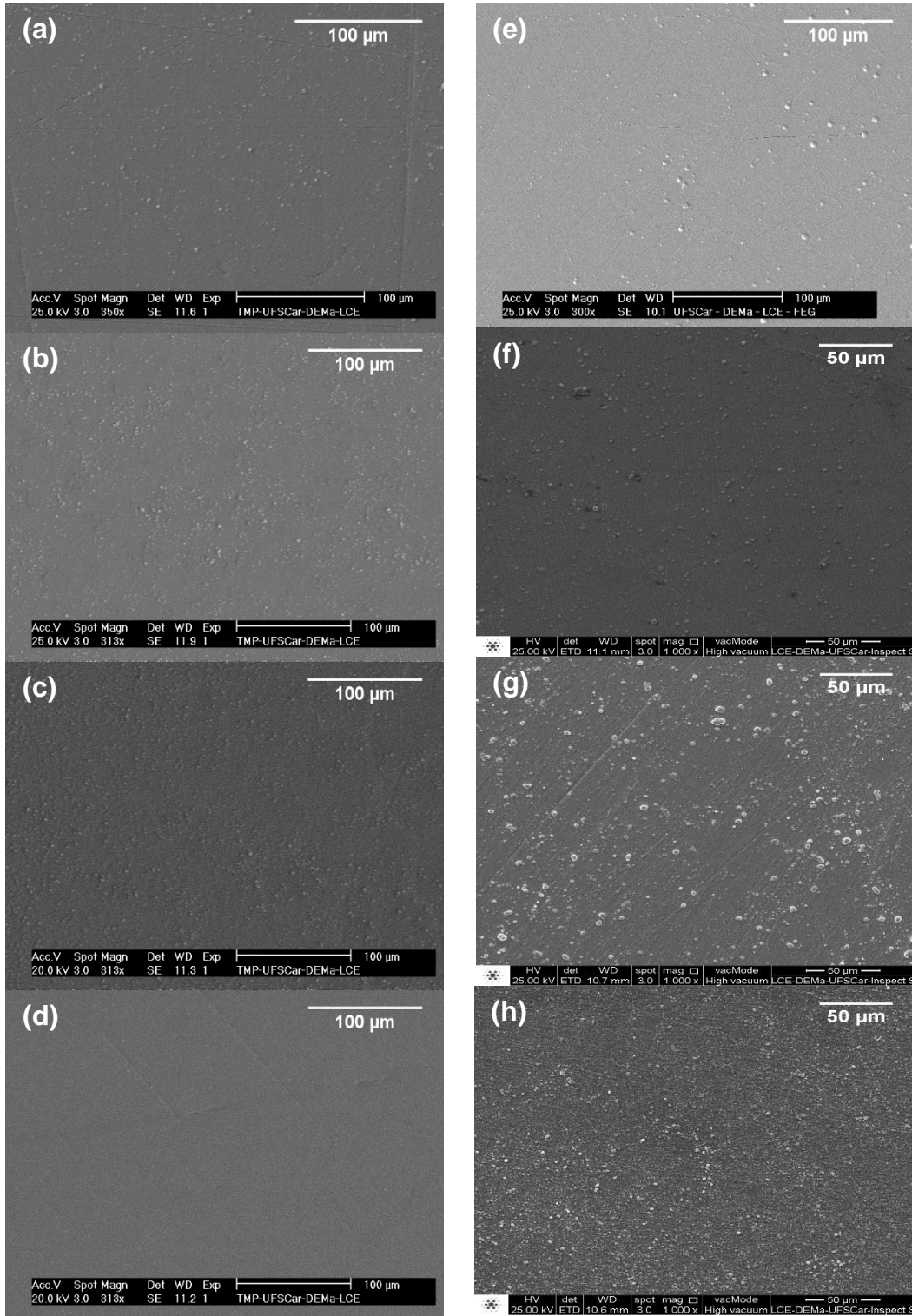


FIGURA 9-78: Micrografias MEV, com escala ampliada, dos eletrodepósitos de Ni-W (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (f)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (g)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 5$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.



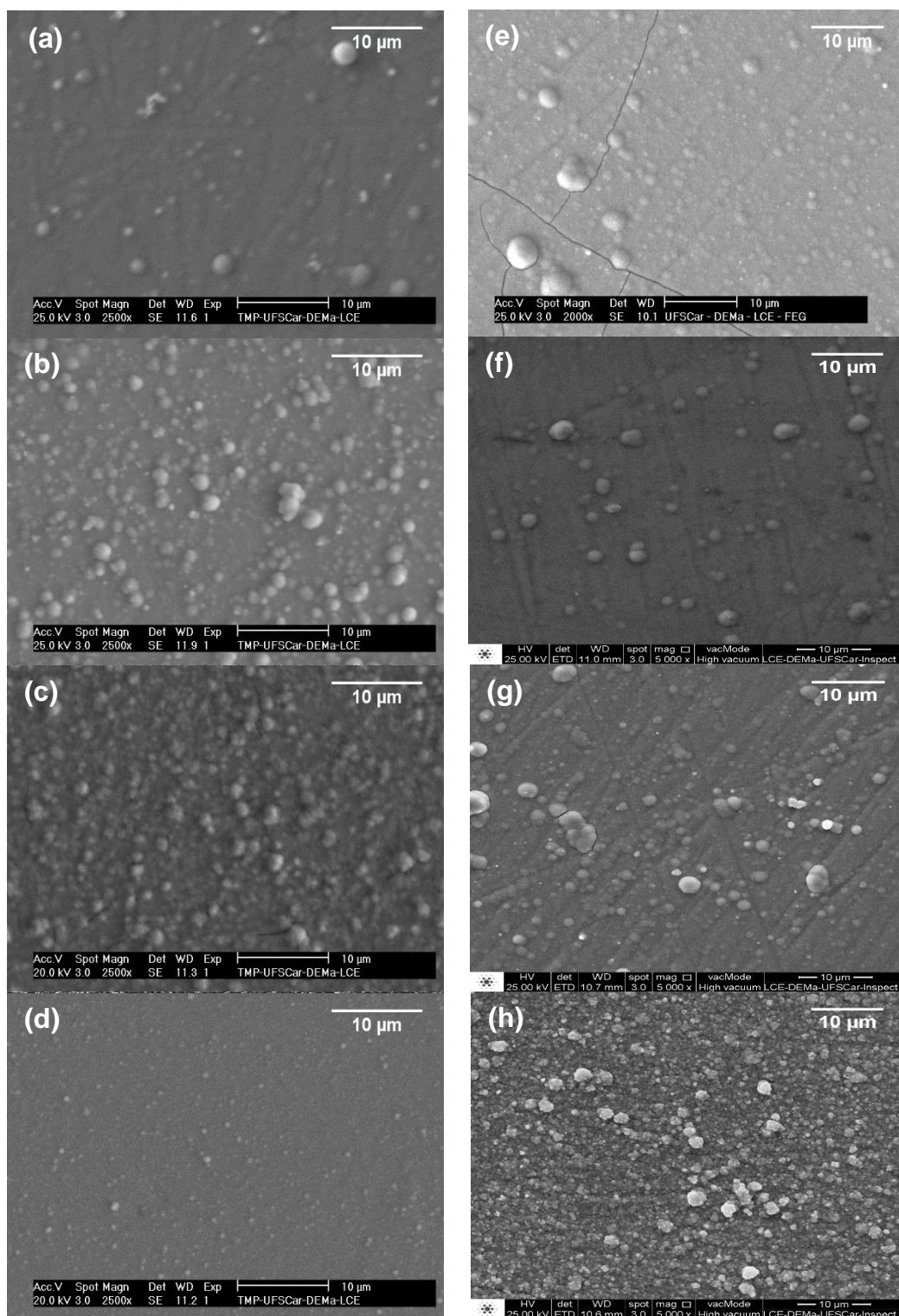


FIGURA 9-79: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Ni-W (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (f)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (g)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5.

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se observar que em todas as condições de deposição o substrato foi totalmente recoberto pelo eletrodepósito produzido.

Para os filmes obtidos na  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 9-79(a) e (e)) e em  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 9-79(b) e (f)) pode-se observar a presença de cristalitos globulares de diferentes tamanhos dispersos sobre uma primeira camada de depósito sendo que no filme obtido a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  e  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 9-79(e)) é possível observar trincas no depósito. Para os filmes obtidos em  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 9-79(c) e (g)) o número de cristalitos globulares de diferentes tamanhos dispersos sobre a primeira camada de depósito aumentaram, também alguns *clusters* de cristalitos globulares podem ser vistos. Já os filmes obtidos em  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 9-79(d) e (h)) foram bastante diferentes. O obtido a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 9-79(d)) apresentou cristalitos globulares menores. Isso se deve, possivelmente a RDH que ocorre em paralelo ao processo de eletrodeposição e se torna mais significativa nesse valor de corrente, o que leva a nivelamento do depósito.<sup>[75]</sup> Enquanto no obtido a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 9-79(h)) o depósito é constituído de um grande número de cristalitos irregulares coalescidos e sobre essa camada *clusters* de cristalitos irregulares dispersos foram vistos.

#### 9.6.2.2 - Na presença de CBS em pH = 5

As Figuras 9-80 e 9-81 mostram as micrografias dos filmes produzidos galvanostaticamente a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5.

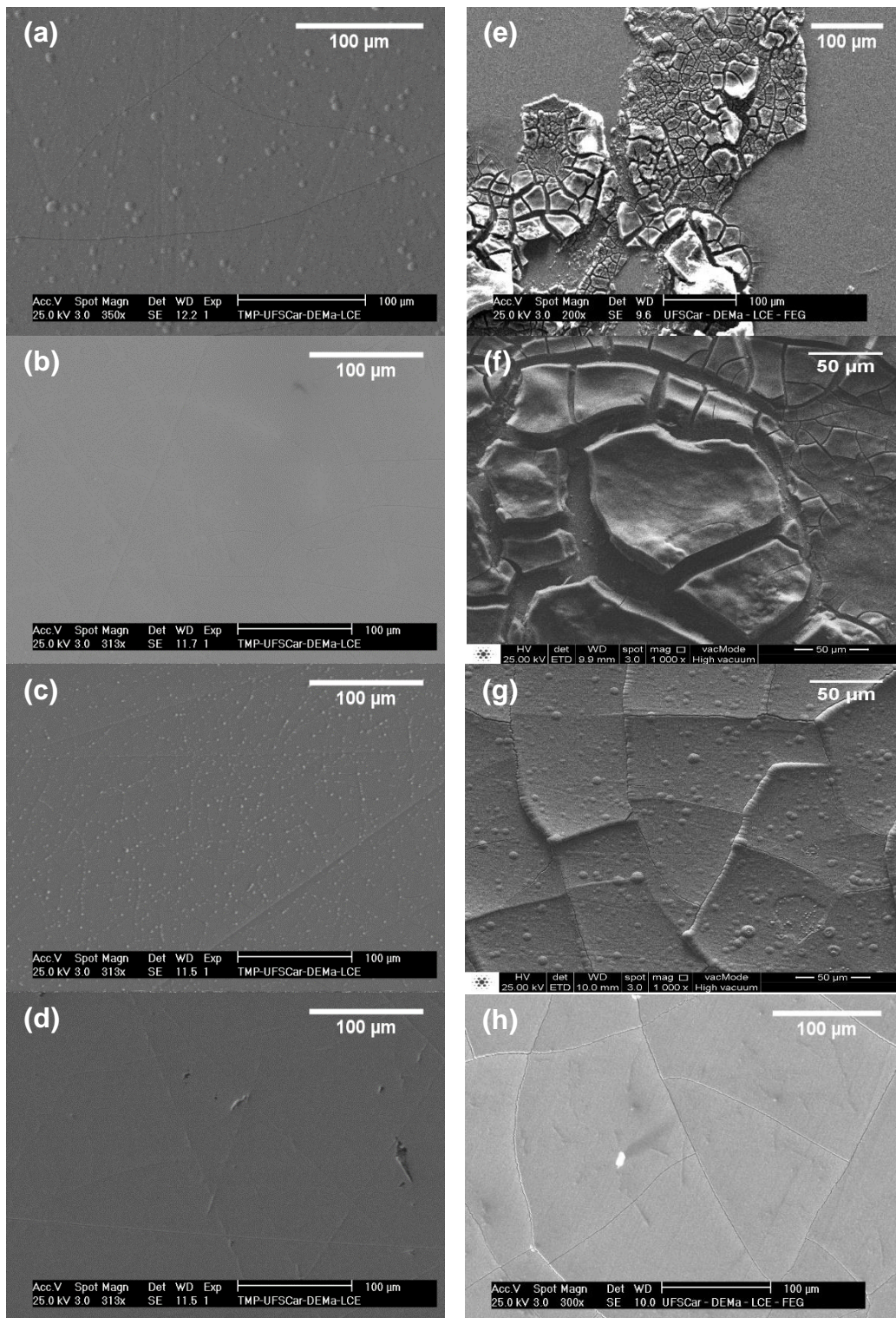


FIGURA 9-80: Micrografias MEV, com escala ampliada, dos eletrodepósitos de Ni-W (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (f)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (g)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ; ambas soluções na presença de  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 5$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.



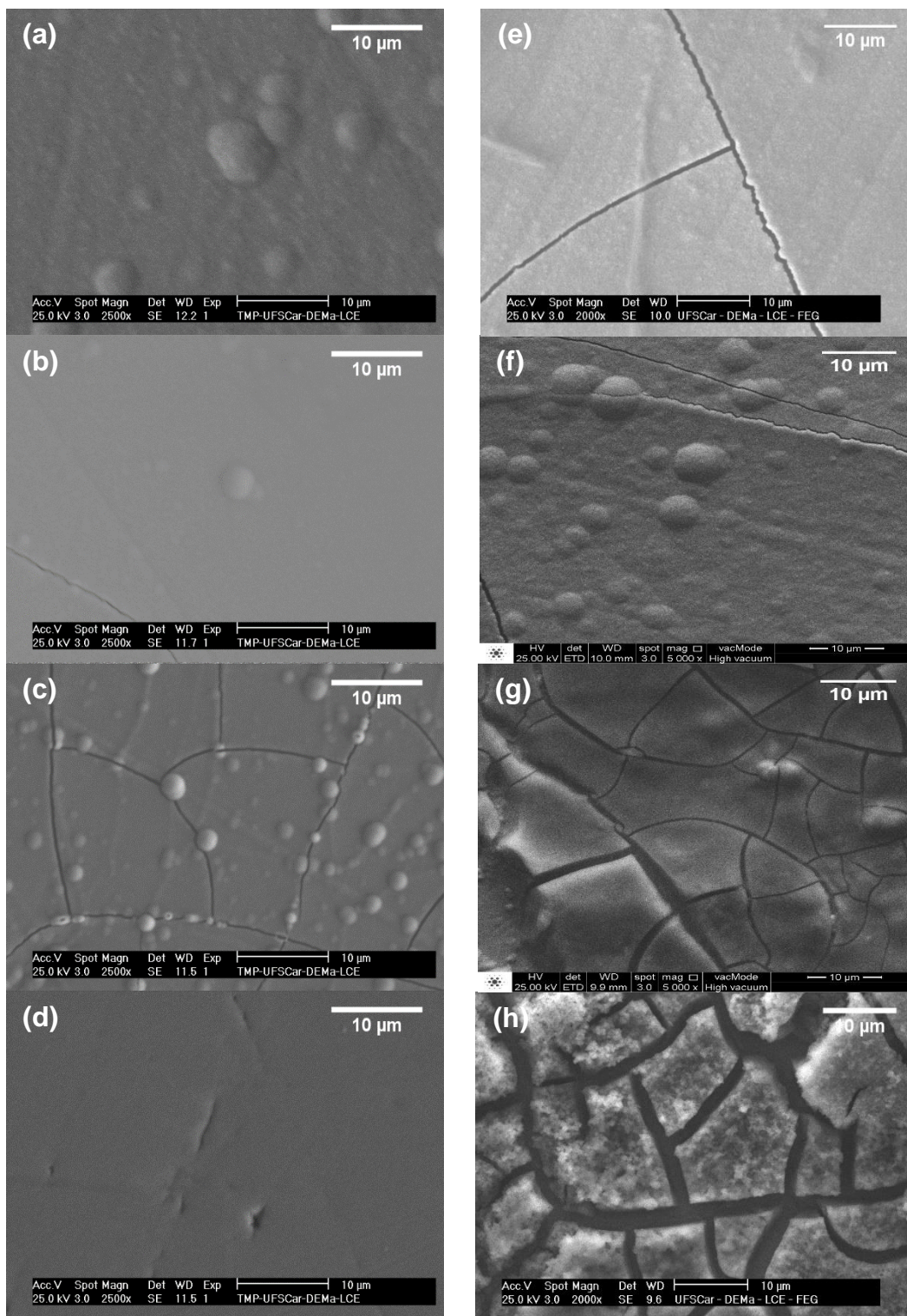


FIGURA 9-81: Micrografias MEV dos eletrodépósitos de Ni-W (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (f)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (g)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ; ambas soluções na presença de  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias dos eletrodepósitos produzidos em ambos os banhos mostram que o substrato de aço sobre o qual o filme foi eletrodepositado foi totalmente recoberto.

Pode-se observar que, para todas as condições de  $j_d$  estudadas, os filmes obtidos a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  apresentaram trincas (Figura 9-81(e)-(h)), assim como os filmes obtidos a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  nas  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(a)),  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(b)) e  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(c)). Enquanto o filme obtido a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  na  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(d)) não apresentou trincas, tendo um aspecto mais liso. Também, se observa a presença de um orifício possivelmente devido a bolha de  $\text{H}_2$ .

Também, os filmes obtidos a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(a)),  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(b)) e  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(c)) assim como os obtidos a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  e  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(f)) e  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-81(g)) apresentaram alguns cristalitos globulares dispersos sobre uma primeira camada de depósito.

### 9.6.2.3 - Na presença de Asp em pH = 11

As Figuras 9-82 e 9-83 mostram imagens de MEV, com diferentes barras de escalas, dos eletrodepósitos produzidos a partir das soluções de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ), ambas contendo  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  em pH = 11.

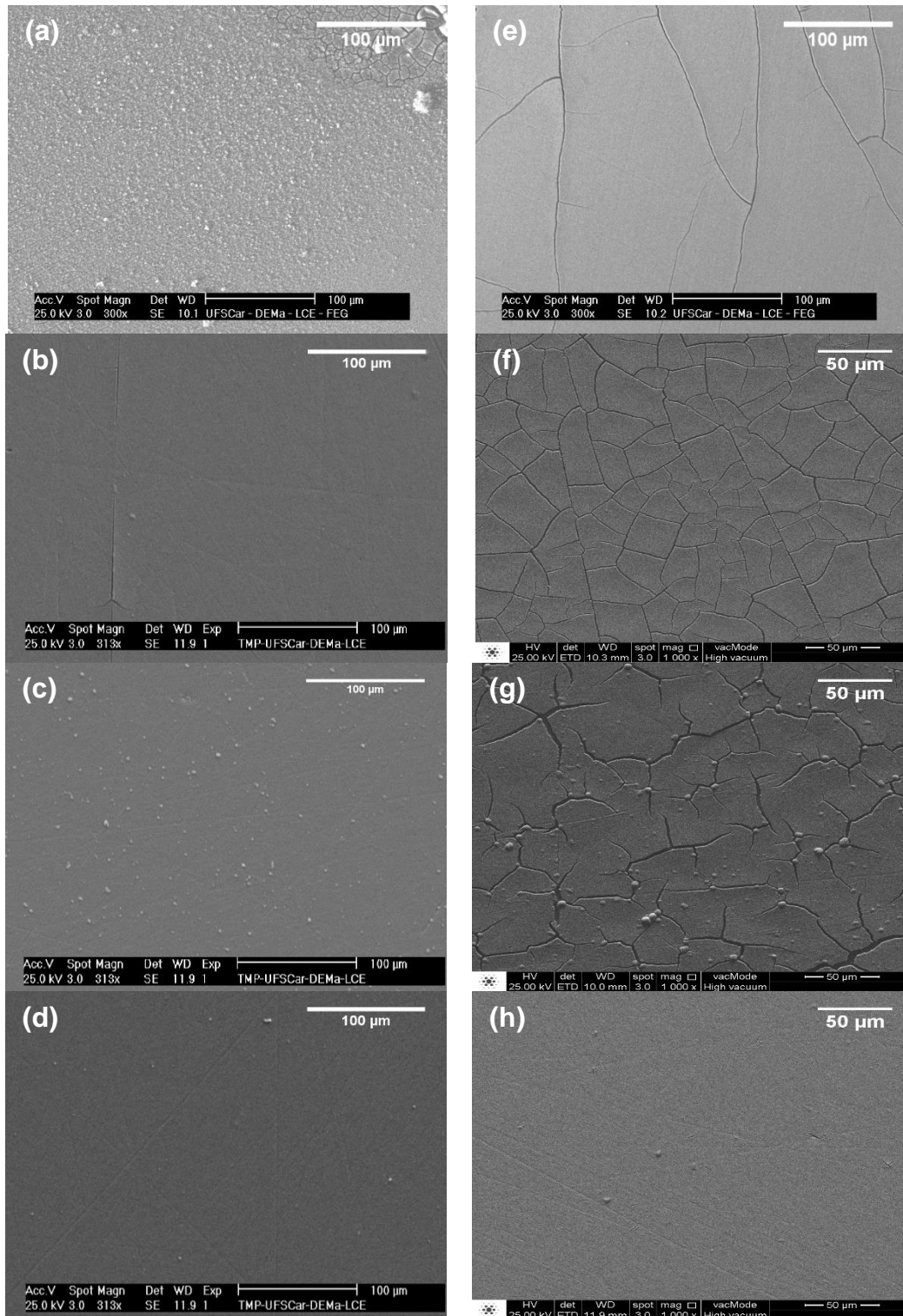


FIGURA 9-82: Micrografias MEV, com escala expandida, dos eletrodepósitos de Ni-W (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (f)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (g)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 11.

Fonte: Elaborado pelo autor.



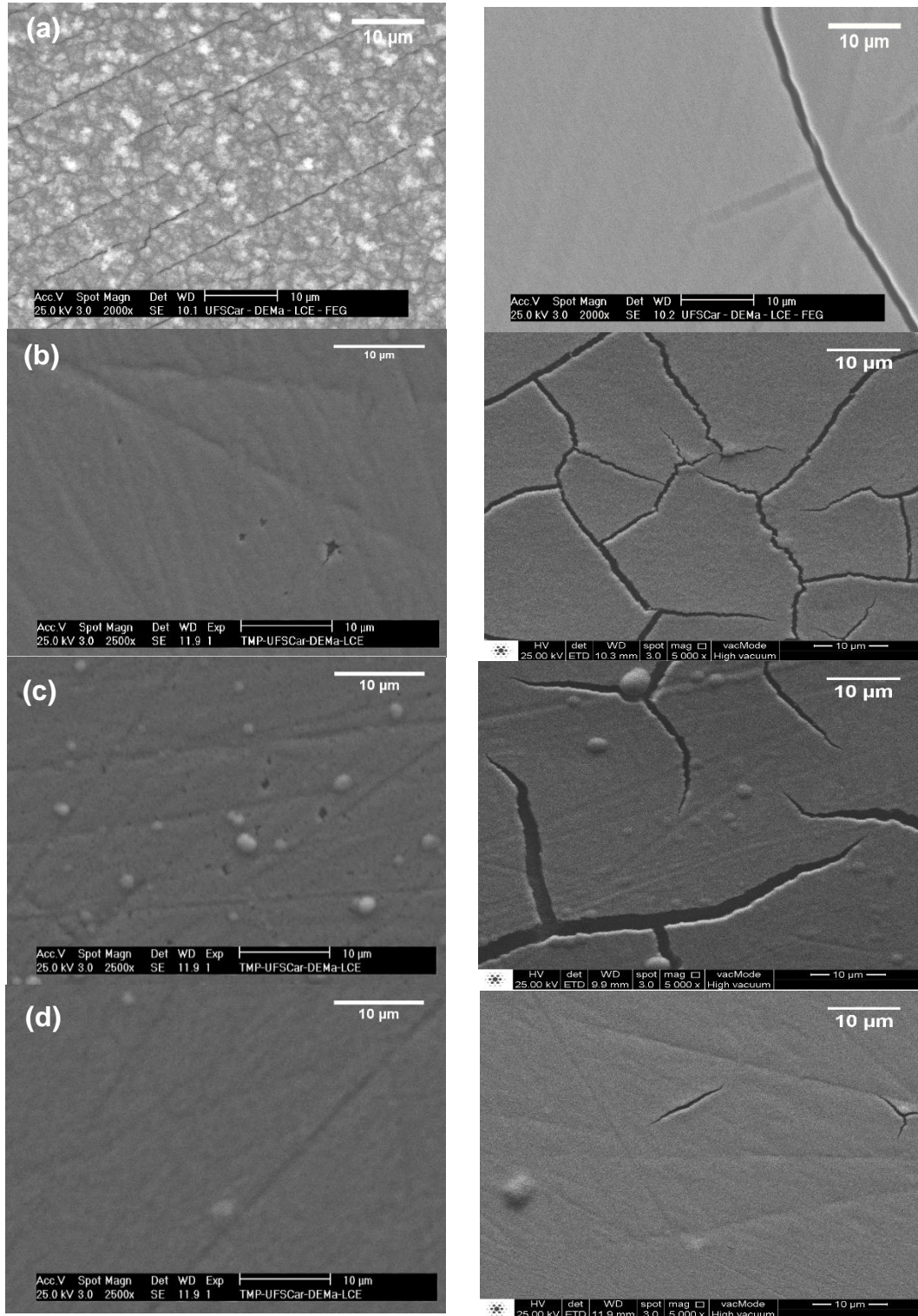


FIGURA 9-83: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Ni-W (a)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ; (e)  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (f)  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (g)  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 11$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das micrografias MEV, pode-se ver que em todas as condições de deposição o substrato foi totalmente recoberto pelo filme.

Também, observa-se que os filmes obtidos a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  em todas as  $j_d$  (Figura 9-83(e-h)) apresentaram trincas assim como o filme obtido a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  nas  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-83(a)) e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-82(b)). Ressaltando-se que nesses dois filmes, como pode ser visto nas Figura 9-82(a) e 9-82(b), as trincas estavam localizadas em uma região do depósito e não sobre todo filme.

Já os filmes obtidos a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  nas  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 9-83(c)) e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 9-83(d)) foram lisos e sem trincas.

Vale ressaltar que o filme obtido a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  na  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 9-83(h)) a trinca do depósito vista mais aparentemente quando a escala foi menor.

### 9.6.3 - Caracterização por EDX dos eletrodepósitos

Análise de EDX foi utilizada para verificar a composição química dos filmes produzidos galvanostaticamente em diferentes  $j_d$  a partir dos banhos de eletrodeposição estudados. As densidades de corrente investigadas foram  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

#### 9.6.3.1 - Na presença de Asp em pH = 5

Análise de EDX a partir dos banhos de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ), ambos contendo  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  em pH = 5 foi realizada e os gráficos encontram-se nas Figuras 1 e 2, Apêndice 2.

Os gráficos de EDX para os filmes de Ni-W obtidos a partir dos banhos mencionados acima, de modo geral, apresentam a linha de maior intensidade de dispersão de raios X do níquel (7,48 keV) assim como a linha de maior intensidade de dispersão de raios X para o tungstênio (1,78 keV). No entanto, para o eletrodepósito obtido a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  na  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  o gráfico de EDX (Apêndice 2, Figura 1(a)) não apresentou a linha de maior intensidade para o W (1,78 keV). Para esta  $j_d$  a quantificação do W ( $3,06^* \text{ wt}\%$  ( $1,00^* \text{ at}\%$ )), mostrada na Tabela 9-8, embora tenha ficado dentro do limite de detecção (L.D.) da técnica  $0,1 \text{ wt}\%$ <sup>[76]</sup>, está dentro do erro do elemento apresentado na análise, ou seja,  $2 \text{ sigma} = 2,89$ , o que está em acordo com a ausência da linha de dispersão de raios x do W no gráfico.



O conteúdo dos elementos nos eletrodepósitos de Ni-W produzidos a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  a diferentes  $j_d$  e  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$  pode ser visto na Tabela 9-8.

TABELA 9-8: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5,  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
<b>-3</b>	99,00	1,00*	96,94	3,06*
<b>-5</b>	98,11	1,89	94,32	5,68
<b>-10</b>	89,19	10,81	72,48	27,52
<b>-20</b>	92,97	7,03	80,85	19,15

\* = <2 sigma; 2 sigma = 2,89: (1,00 +/- 2,89 at%); 3,06 +/- 2,89 wt%

A Tabela 9-8 nos mostra a influência da densidade de corrente na deposição da liga Ni-W, o que se pode observar é que, como já mencionado anteriormente, na  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  o EDX não detectou a presença de W, porém, nas demais densidades de corrente de deposição estudadas houve incorporação de W no filme de Ni. Também, se observa na Tabela 9-8 que houve um aumento da %at de W incorporada nos filmes quando a  $j_d$  aumentou de -5 a -10  $\text{mA cm}^{-2}$ , porém o mesmo não é visto quando a  $j_d$  aumentou de -10 a -20  $\text{mA cm}^{-2}$ . Ou seja, o maior conteúdo de W obtido foi de 10,81 at% na  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

O conteúdo dos elementos nos eletrodepósitos de Ni-W produzidos a partir do banho  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  a diferentes  $j_d$  e  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$  pode ser visto na Tabela 9-9.

TABELA 9-9: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
-3	98,83	1,17	96,41	3,59
-5	99,45	0,55	98,29	1,71
-10	99,04	0,96	97,05	2,95
-20	97,36	2,64	92,17	7,83

Na Tabela 9-9 pode-se observar que, ao contrário do visto nos eletrodepósitos obtidos a partir da solução menos concentrada em níquel, aqui em todas as condições de densidade de corrente houve incorporação de W ao filme. Sendo que o aumento da  $j_d$  não está diretamente relacionado ao aumento do conteúdo de tungstênio nos eletrodepósitos, como já tinha sido observado para os filmes obtidos a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ .

O maior conteúdo de W obtido a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  foi 2,64 at% (7,83 wt%) na  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  enquanto o menor conteúdo foi obtido na  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  (0,55 at% ou 1,71 wt%).

## Sumário

A Tabela 9-10 compara os resultados de EDX para os dois banhos na presença de Asp em  $\text{pH} = 5$ .

TABELA 9-10: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ), pH = 5, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	$[\text{Ni}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
<b>-3</b>	0,06	99,00	1,00*	96,94	3,06*
	0,24	98,83	1,17	96,41	3,59
<b>-5</b>	0,06	98,11	1,89	94,32	5,68
	0,24	99,45	0,55	98,29	1,71
<b>-10</b>	0,06	89,19	10,81	72,48	27,52
	0,24	99,04	0,96	97,05	2,95
<b>-20</b>	0,06	92,97	7,03	80,85	19,15
	0,24	97,36	2,64	92,17	7,83

Na Tabela 9-10 pode-se verificar que o aumento da concentração de Ni no banho de eletrodeposição conduziu a depósitos com maior conteúdo de Ni, mas o aumento de níquel no banho não fez aumentar o conteúdo de W nos filmes. Como pode-se ver na Tabela para a  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  o conteúdo de W foi de 10,81 at% ( $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 0,96 at% ( $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Estes resultados levam a pensar que o maior conteúdo de Ni no depósito inibiu a redução de  $\text{WO}_4^{2-}$  a  $\text{WO}_2$  e de  $\text{WO}_2$  a W. Além do mais, a concentração de níquel no banho ( $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) é maior que a de tungstato ( $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ). Sendo assim, o tungstato parece estar controlado por transporte de massa.

De forma análoga, a redução da concentração de níquel no banho para  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ , tornou a mesma aproximadamente a metade da concentração de tungstato ( $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ), portanto, nesse caso o Ni estava sob controle por transporte de massa.

### 9.6.3.2 - Na presença de CBS em pH = 5

Os gráficos obtidos nas análises de EDX a partir dos banhos  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5 podem ser vistos nas Figuras 2 e 3, no Apêndice 2.

Pode-se observar nos gráficos de EDX obtidos para os filmes de Ni-W produzidos a partir desses banhos que tanto a linha de maior intensidade de dispersão de raios X do níquel (7,48 keV) quanto a linha de maior intensidade de dispersão de raios X para o tungstênio (1,78 keV) estão presentes em todos os eletrodepósitos. Portanto, independente da  $j_d$  os eletrodepósitos apresentaram Ni e W.

O conteúdo dos elementos nos eletrodepósitos de Ni-W produzidos a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> pode ser visto na Tabela 9-11.

TABELA 9-11: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5, com  $q_d = 40,00$  C cm<sup>-2</sup>.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d$ / mA cm <sup>-2</sup>	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
-3	68,70	31,30	41,21	58,79
-5	87,19	12,81	68,49	31,51
-10	89,10	10,90	72,31	27,69
-20	85,86	14,14	65,97	34,03

Como pode ser visto na Tabela 9-11, para esse banho, o maior conteúdo de W foi obtido no filme a -3 mA cm<sup>-2</sup> (31,30 at%) porém não houve uma relação direta entre aumento de conteúdo de tungstênio e aumento da densidade de corrente. Sendo que para a  $j_d = -5$  mA cm<sup>-2</sup> o conteúdo de W foi de 12,81 at%, para a  $j_d = -10$  mA cm<sup>-2</sup> foi de 10,90 at% e para a  $j_d = -20$  mA cm<sup>-2</sup> foi de 14,14 at%.

O conteúdo dos elementos nos eletrodepósitos de Ni-W produzidos a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> pode ser visto na Tabela 9-12.

TABELA 9-12: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
-3	93,08	6,92	81,11	18,89
-5	92,20	7,80	79,05	20,95
-10	87,81	12,19	69,71	30,29
-20	89,28	10,72	72,66	27,34

A Tabela 9-12, mostra que para esse banho de deposição o maior conteúdo de tungstênio foi obtido para a  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  (12,19 at%). Também se observa que o conteúdo de tungstênio nos filmes aumentou à medida que a densidade de corrente de deposição aumentou para a faixa de  $j_d = -3$  a  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  ficando a porcentagem do W na faixa de 6,92 at% a 12,19 at%. Porém quando a  $j_d$  aumentou para  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  o conteúdo de W obtido foi menor (10,72 at%) do que o obtido na densidade de corrente  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

## Sumário

A Tabela 9-13 mostra a comparação do conteúdo dos elementos presentes nos filmes obtidos a partir dos banhos de deposição contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de CBS.

TABELA 9-13: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5, com  $j_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	$[\text{Ni}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
-3	0,06	68,70	31,30	41,21	58,79
	0,24	93,08	6,92	81,11	18,89
-5	0,06	87,19	12,81	68,49	31,51
	0,24	92,20	7,80	79,05	20,95
-10	0,06	89,10	10,90	72,31	27,69
	0,24	87,81	12,19	69,71	30,29
-20	0,06	85,86	14,14	65,97	34,03
	0,24	89,28	10,72	72,66	27,34

Como pode ser visto na Tabela 9-13, o aumento da concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  no banho de eletrodeposição, em geral, levou a um aumento do conteúdo de Ni nos filmes. Porém, o aumento do conteúdo de Ni nos filmes não levou a aumento do conteúdo de tungstênio. Sendo que a única condição de densidade de corrente em que o aumento da concentração de níquel no banho fez aumentar o conteúdo de tungstênio no filme foi na  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Portanto, estes resultados levam a pensar que o maior conteúdo de Ni no depósito inibiu a redução de  $\text{WO}_4^{2-}$  a  $\text{WO}_2$  e de  $\text{WO}_2$  a W.

### 9.6.3.3 - Na presença de Asp em pH = 11

Análise de EDX a partir dos banhos de  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L<sup>-1</sup>), ambos contendo  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> em pH = 11 foi realizada e os gráficos encontram-se nas Figuras 5 e 6, Apêndice 2.

Pode-se observar dos gráficos de EDX, Figura 5, Apêndice 2, referentes aos filmes de Ni-W obtidos a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> que apenas a linha de maior intensidade de dispersão de raios X do níquel (7,48 keV) está presente

em todos os eletrodepósitos independente da  $j_d$ . Enquanto a linha de maior intensidade de dispersão de raios X do tungstênio (1,78 keV) está presente apenas na menor  $j_d$ , ou seja,  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ .

O conteúdo dos elementos nos eletrodepósitos de Ni-W produzidos a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 11$  podem ser vistos na Tabela 9-14.

TABELA 9-14: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%	Sigma %
-3	99,92	0,08	99,74	0,26	
-5	99,48	0,52*	98,39	1,61*	1,65
-10	99,24	0,76*	97,67	2,33*	2,02
-20	98,97	1,03*	96,85	3,15*	3,31

\* = <2 Sigma

A Tabela 9-14, corrobora com os resultados apresentados nos gráficos de EDX, ou seja, com a ausência do tungstênio nos filmes, uma vez que a quantificação do elemento ficou dentro do erro da medida nas  $j_d$  em que os filmes de Ni-W foram obtidos, exceto para a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  a qual apresentou 0,08 at% de W.

Já para o banho de  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 11$  os gráficos de EDX, apresentados na Figura 6, Apêndice 2, mostram que tanto a linha de maior intensidade de dispersão de raios X do níquel (7,48 keV) quanto a linha de maior intensidade de dispersão de raios X para o tungstênio (1,78 keV) estão presentes em todos os eletrodepósitos independente da  $j_d$ .

O conteúdo dos elementos presente nos filmes obtidos a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  podem ser vistos na Tabela 9-15.

TABELA 9-15: Composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
-3	99,94	0,06	99,82	0,18
-5	99,80	0,20	99,37	0,63
-10	99,42	0,58	98,22	1,78
-20	99,20	0,80	97,53	2,47

A Tabela 9-15 mostra que o maior conteúdo de tungstênio foi obtido para a  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , ou seja, 0,80 at% (2,47 wt%). Pode-se notar também que à medida em que a  $j_d$  aumentou o conteúdo de W nos filmes aumentou, ou seja, quando a  $j_d$  passou de  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  o conteúdo de W passou de 0,06 at% para 0,58 at% (0,18 wt% a 2,47 wt%).

## Sumário

A Tabela 9-16 nos permite observar e comparar os conteúdos dos elementos obtidos pela análise de EDX para os dois banhos na presença de Asp em pH = 11.



TABELA 9-16: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L<sup>-1</sup>), pH = 11, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	[Ni <sup>2+</sup> ] / mol L <sup>-1</sup>	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
<b>-3</b>	0,06	99,92	0,08	99,74	0,26
	0,24	99,94	0,06	99,82	0,18
<b>-5</b>	0,06	99,48	0,52*	98,39	1,61*
	0,24	99,80	0,20	99,37	0,63
<b>-10</b>	0,06	99,24	0,76*	97,67	2,33*
	0,24	99,42	0,58	98,22	1,78
<b>-20</b>	0,06	98,97	1,03*	96,85	3,15*
	0,24	99,20	0,80	97,53	2,47

A Tabela 9-16 mostra a comparação dos conteúdos dos metais nos filmes obtidos a partir das duas concentrações de Ni utilizadas no banho nas diferentes  $j_d$  estudadas. Pode-se verificar que o aumento da concentração de Ni<sup>2+</sup> no banho favoreceu a deposição do tungstênio uma vez que para o banho contendo Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> apenas na  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  o W foi detectado enquanto para a concentração de Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> em todas as  $j_d$  houve incorporação de W nos filmes.

Assim, para o pH = 11 e concentração de Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> a análise de EDX não conseguiu detectar a presença de tungstênio na liga, embora o tungstato estivesse em sua forma livre no banho.

#### 9.6.3.4 - Comparação da composição dos filmes quanto ao conteúdo de W para os diferentes banhos e com a Literatura

A comparação dos resultados obtidos a partir dos banhos de Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, em pH = 5 e pH = 11 pode ser vista na Tabela 9-17.

TABELA 9-17: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e pH = 11, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	pH	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
<b>-3</b>	5	99,00	1,00*	96,94	3,06*
	11	99,92	0,08	99,74	0,26
<b>-5</b>	5	98,11	1,89	94,32	5,68
	11	99,48	0,52*	98,39	1,61*
<b>-10</b>	5	89,19	10,81	72,48	27,52
	11	99,24	0,76*	97,67	2,33*
<b>-20</b>	5	92,97	7,03	80,85	19,15
	11	98,97	1,03*	96,85	3,15*

Como pode-se observar no pH = 11 a redução do tungstênio foi dificultada frente ao pH = 5, já que o único filme, obtido a partir do banho alcalino, que apresentou conteúdo de tungstênio foi o realizado na  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ . Isso pode ser devido a que na solução a pH = 5, como mostrado no diagrama de distribuição de espécies Seção 9.2.1 havia em solução os complexos  $[\text{NiAsp}]$ ,  $[\text{NiHAsp}]^+$  e  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ , sendo que o complexo  $[\text{NiAsp}]$  era majoritário, enquanto na solução a pH = 11 o níquel estava apenas na forma  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$  o que permite inferir que o acabou por dificultar a redução do íon tungstato.

A comparação dos resultados obtidos a partir dos banhos de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH = 5 e pH = 11 pode ser vista na Tabela 9-18.

TABELA 9-18: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e 11, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	pH	Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
<b>-3</b>	5	98,83	1,17	96,41	3,59
	11	99,94	0,06	99,82	0,18
<b>-5</b>	5	99,45	0,55	98,29	1,71
	11	99,80	0,20	99,37	0,63
<b>-10</b>	5	99,04	0,96	97,05	2,95
	11	99,42	0,58	98,22	1,78
<b>-20</b>	5	97,36	2,64	92,17	7,83
	11	99,20	0,80	97,53	2,47

A Tabela 9-18 mostra que para todas as densidades de corrente de deposição os filmes obtidos a partir do banho ácido apresentaram conteúdo de tungstênio maior que os obtidos a partir do banho alcalino. Esse mesmo comportamento foi observado para os banhos com concentração de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  o que corrobora com a hipótese de que o descarregamento do íon tungstato foi dificultado quando  $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$  estava presente na solução.

A comparação dos resultados obtidos a partir dos banhos de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  em pH = 5 na presença de Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  ou CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  pode ser vista na Tabela 9-19.

TABELA 9-19: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5 na presença de Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> ou CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$		Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
-3	Asp	99,00	1,00*	96,94	3,06*
	CBS	68,70	31,30	41,21	58,79
-5	Asp	98,11	1,89	94,32	5,68
	CBS	87,19	12,81	68,49	31,51
-10	Asp	89,19	10,81	72,48	27,52
	CBS	89,10	10,90	72,31	27,69
-20	Asp	92,97	7,03	80,85	19,15
	CBS	85,86	14,14	65,97	34,03

Como pode ser visto na Tabela 9-19 na presença do complexo CBS o conteúdo de tungstênio incorporado ao depósito foi maior frente aos filmes obtidos a partir do complexante Asp. Uma vez que o níquel não complexa com o CBS enquanto no banho a base de Asp em pH = 5 os íons níquel estão majoritariamente na forma do complexo [NiAsp], como mencionado acima, isso pode ser um motivo pelo qual a redução do íon níquel tenha sido dificultada no banho à base de Asp frente ao banho à base de CBS o que ocasionou um menor conteúdo de tungstênio incorporado aos filmes.

A comparação dos resultados obtidos a partir dos banhos de Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5 na presença de Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup> ou CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> pode ser vista na Tabela 9-20.

TABELA 9-20: Comparação da composição química dos filmes de Ni-W eletrodepositados galvanostaticamente a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  na presença de Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  ou CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$		Ni at%	W at%	Ni wt%	W wt%
-3	Asp	98,83	1,17	96,41	3,59
	CBS	93,08	6,92	81,11	18,89
-5	Asp	99,45	0,55	98,29	1,71
	CBS	92,20	7,80	79,05	20,95
-10	Asp	99,04	0,96	97,05	2,95
	CBS	87,81	12,19	69,71	30,29
-20	Asp	97,36	2,64	92,17	7,83
	CBS	89,28	10,72	72,66	27,34

Na Tabela 9-20 observa-se que quando o conteúdo de níquel nos banhos de deposição aumentou, os filmes obtidos a partir do complexo CBS mostraram conteúdo de tungstênio maior frente aos filmes obtidos a partir do complexante Asp, assim como os filmes obtidos a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja, novamente esses resultados corroboram com a hipótese de que a descarga dos íons níquel a partir do complexo com Asp foi dificultada, frente a quando os íons  $\text{Ni}^{2+}$  estavam livres no banho de CBS, levando à menor deposição de tungstênio nos filmes.

Literatura<sup>[77]</sup> reporta que o aumento da corrente de deposição de 1 para  $4 \text{ A cm}^{-2}$  aumentou o conteúdo de W de 0,95 para 12,49 wt% nos filmes. Em eletrodépósitos produzidos a partir de banho contendo  $\text{NiSO}_4$   $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , citrato de sódio  $0,35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,32 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,67 \text{ mol L}^{-1}$  e glicerol  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8,5$   $T = 25^\circ \text{ C}$ , com deposição galvanostática por 10 min.

Zemanova *et al.*<sup>[5]</sup> investigaram a eletrodeposição da liga Ni-W sobre aço a partir de banho ácido ( $\text{pH} = 6,0$ ) contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,071 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido cítrico  $0,238 \text{ mol L}^{-1}$ , variando a concentração de  $\text{WO}_4^{2-}$  de  $0,242 \text{ mol L}^{-1}$  para  $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ . Os

filmes foram obtidos galvanostaticamente em  $2 \text{ A dm}^{-2}$  por 30 minutos. A composição do depósito de Ni-W variou de 83 at% Ni e 5 at% W para 72 at% Ni e 22 at% W, para  $T = 20^\circ \text{ C}$  e de 87 para 72 at% Ni e 11 para 26 at% W quando a  $T$  foi  $60^\circ \text{ C}$ .

Eliaz *et al.*<sup>[78]</sup> estudaram banhos contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e citrato de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$ , temperatura ambiente e reportam que para as concentrações maiores de Ni no banho filmes obtidos nas  $j = -5, -10$  e  $-15 \text{ mA cm}^{-2}$  contendo de 30 a 35 at% W foram obtidos enquanto para os banhos contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  conteúdo de W de 60 a 75 at% foram obtidos.

Também, Bera *et al.*<sup>[14]</sup> estudou a eletrodeposição de Ni-W a partir de solução contendo  $\text{NiSO}_4$   $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , gluconato de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,2$ ,  $T = 80^\circ \text{ C}$  e obtiveram eletrodepósito produzido galvanostaticamente em  $4,7 \text{ A dm}^{-2}$  por 1 hora o qual continha 13,3 at% W.

Portanto, pode-se inferir dos resultados obtidos no presente trabalho que nos filmes obtidos a partir do banho  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS}$   $0,52 \text{ mol L}^{-1}$  o conteúdo de W (10,90 a 31,30 at%) se aproxima mais do citado na literatura.

#### **9.6.4 - CARACTERIZAÇÃO POR DRX DOS ELETRODEPÓSITOS**

A Figura 9-84 mostra o diagrama de fases da liga Ni-W. Através desse diagrama observa-se que a única fase intermediária possível de se formar é a  $\text{Ni}_4\text{W}$  à temperatura de  $970^\circ \text{ C}$  e 43,93 wt% de W.<sup>[79]</sup>

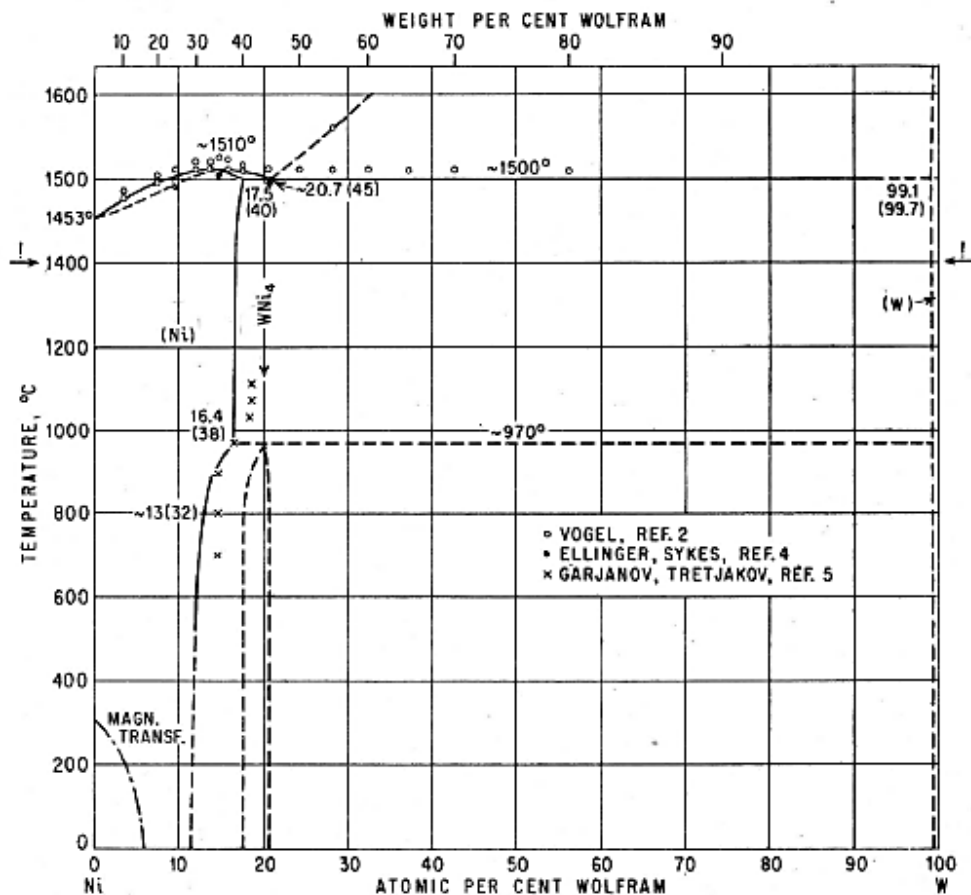


FIGURA 9-84: Diagrama de fases da liga Ni-W.

Fonte: Hansen [79].

Com isso, análise de DRX dos filmes obtidos nas  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$  foi utilizada para caracterizar a estrutura de fases presente nos filmes produzidos a partir dos banhos de eletrodeposição estudados.

#### 9.6.4.1 - Na presença de Asp em pH = 5

As análises de DRX para os filmes obtidos a partir dos banhos contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ), ambos contendo  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  em pH = 5 resultaram nos difratogramas mostrados na Figura 9-85.

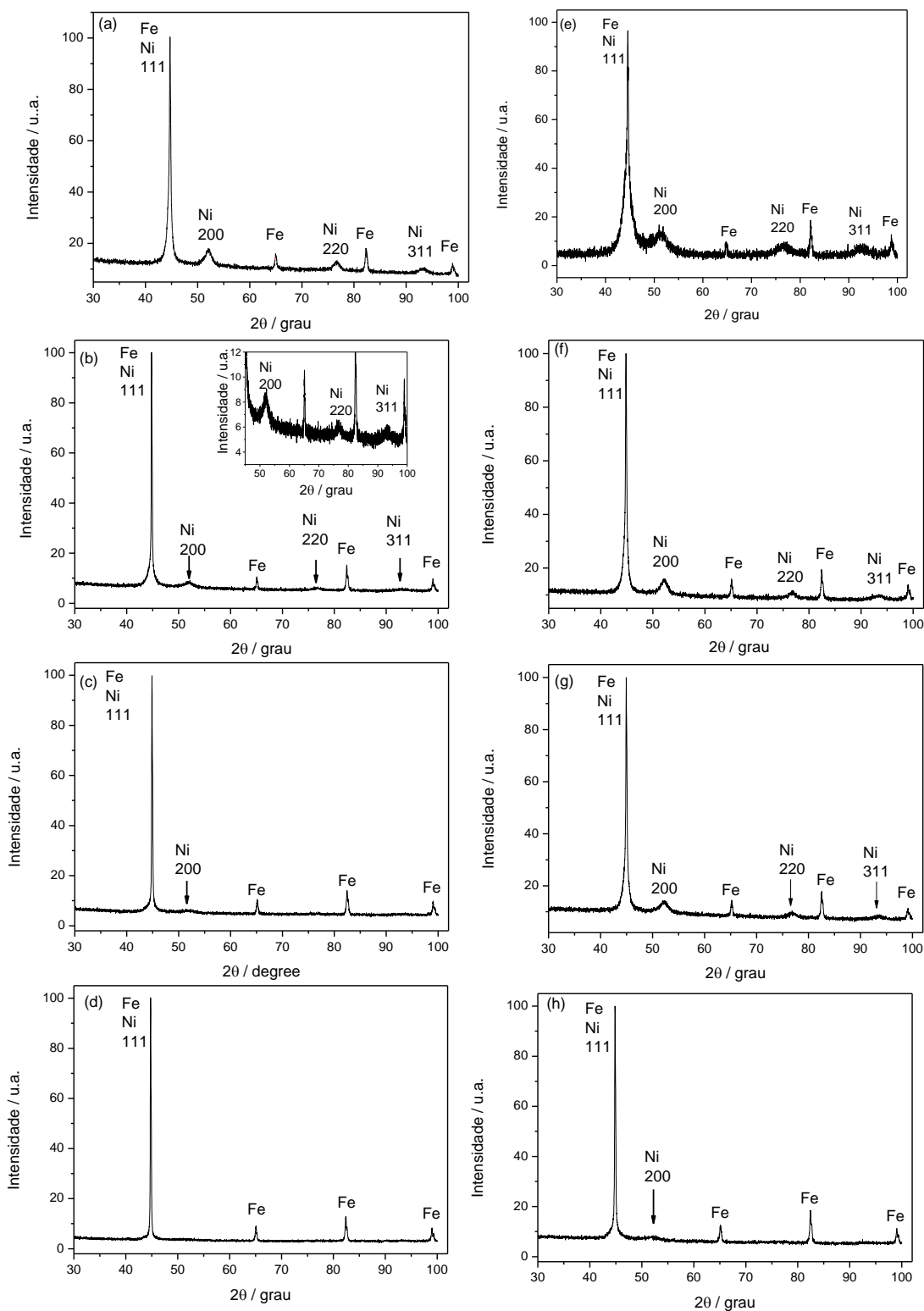


FIGURA 9-85: Difratogramas dos eletrodepósitos produzidos a  $j_d$ : (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$  e (e)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (f)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (g)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$  e  $\text{pH} = 5$ . Ni (JCPDS - 04-0850).

Fonte: Elaborado pelo autor.



As distâncias cristalográficas ( $d_{hkl}$ ) correspondentes aos picos de difração de raios X dos eletrodepósitos, ou seja,  $d$  observados ( $d_{obs}$ ) foram comparadas com os valores de  $d$  tabelados ( $d_{tab}$ ) pesquisados nas fichas do JCPDS.<sup>[51]</sup> Os resultados obtidos podem ser vistos no Apêndice 3 (Tabelas 1 e 2).

Pode-se notar na Figura 9-85 e nas Tabelas 1 e 2 no Apêndice 3 que em todos os difratogramas dos filmes de Ni-W picos de difração do Fe (substrato de aço) foram observados. Também, picos em  $2\Theta = \sim 44,5^\circ$  ( $d = 2,03$ ),  $\sim 52,0^\circ$  ( $d = 1,75$ ),  $\sim 76,0^\circ$  ( $d = 1,24$ ) e  $\sim 93,0^\circ$  ( $d = 1,06$ ) foram observados nos filmes obtidos a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  para o banho de Ni-W contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  enquanto para o banho de Ni-W contendo  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  somente quando os filmes foram obtidos a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  esses picos foram vistos. Além do mais, para o filme obtido a partir deste último banho na  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  foi observado apenas o pico em  $2\Theta = \sim 52,0^\circ$ .

Como será analisado mais abaixo, os picos acima reportados sugerem a formação de uma solução sólida de W em Ni (JCPDS 04-0850) cúbica de face centrada (CFC). De modo geral, pode se observar que à medida que a  $j_d$  aumentou houve uma diminuição na cristalinidade dos filmes, pois os picos de difração correspondentes à fase CFC da solução sólida de W em Ni ficaram cada vez menos perceptíveis (menos intensos) até que para os filmes produzidos a  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  somente picos de difração do Fe referente ao substrato foram vistos para o banho de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  enquanto para o banho de  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  o pico em  $2\Theta = \sim 52,0^\circ$  é o único pico notado referente à solução sólida de W em Ni, mas ele é de baixa intensidade.

Vale ressaltar que para a  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ , em ambas as concentrações de  $\text{Ni}^{2+}$  na solução, as análises de MEV (Seção 9.6.2, Fig. 9-79(d) e 9-79(h)) mostraram filmes formados por cristalitos globulares recobrando totalmente o substrato de aço. Esse resultado corrobora com a proposição de que os filmes obtidos nessa  $j_d$  são de baixa cristalinidade.

Diversos autores investigaram as características estruturais de ligas de Ni-W eletrodepositadas por difração de raios X <sup>[14,80-82]</sup> e reportam picos de difração  $2\Theta = 44,4^\circ, 51,8^\circ, 76,4^\circ$  <sup>[14]</sup> ou  $2\Theta = \sim 44^\circ, \sim 52^\circ, \sim 76^\circ$  <sup>[80]</sup> os quais atribuíram a presença de uma solução sólida de W em Ni que se forma durante a eletrodeposição. Por outro

lado, Juskenas *et al.*<sup>[82]</sup> encontraram os seguintes picos de difração:  $2\Theta = \sim 41,4^\circ$ ,  $\sim 44^\circ$  e  $\sim 51,2^\circ$ ; e em outro trabalho<sup>[80]</sup>  $2\Theta = \sim 44^\circ$  para banho de Ni-W na faixa de pH = 4 a 7,5 e  $\sim 41,4^\circ$  para os banhos de Ni-W em pH = 4 e 4,5. Os autores associaram o pico de difração em  $2\Theta = \sim 41,4^\circ$  ao  $\text{NiWO}_4$  e os outros à solução sólida CFC de W em Ni.

Diagrama de fase de Ni-W mostra que o tungstênio pode se dissolver em Ni até 12,5 at%<sup>[14]</sup>. Como citado por Bera *et al.*<sup>[14]</sup>, o autor Schuh *et al.*<sup>[83]</sup> relata que para % de W acima de 12,5 at% solução sólida de W em Ni metaestáveis podem ser formadas.

Portanto, como visto nos resultados obtidos por EDX (Seção 9.6.3), a porcentagem de W nos filmes obtidos para  $j_d$  na faixa de -5 a -20 mA cm<sup>-2</sup> para o banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> variou de 1,89 at% a 10,81 at% enquanto para o banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> a variação foi de 0,55 at% a 2,64 at% na faixa de  $j_d = -3$  mA cm<sup>-2</sup> a -20 mA cm<sup>-2</sup>.

Então, considerando a porcentagem de tungstênio que entra na matriz do níquel<sup>[14]</sup> os resultados obtidos sugerem que o W está dissolvido na matriz do Ni. Em adição, os resultados aqui obtidos por DRX corroboram os resultados da literatura os quais indicam a formação de uma solução sólida de W em Ni. <sup>[14,80-82]</sup>

Tendo como base o pico de difração em  $2\Theta = \sim 52^\circ$  referente à reflexão do Ni (200) estimou-se o tamanho de grão ( $t$ ) dos eletrodepósitos obtidos em diferentes  $j_d$  e nas diferentes condições dos banhos. As tabelas podem ser vistas no Apêndice 3, (Tabela 3, Tabela 6 e Tabela 9).

A expressão para o cálculo de  $t$  foi:

$$t = \frac{0,94 \lambda}{B \cos \theta} \quad (111)$$

Autores<sup>[84-86]</sup> relatam que quanto maior o conteúdo de W obtido no eletrodepósito menor o tamanho do grão. Chianpairot *et al.*<sup>[84]</sup> obtiveram depósitos contendo de 5 a 22 at% de W e  $t$  de 63 a 5 nm, respectivamente, enquanto Panagopoulos *et al.*<sup>[85]</sup> relatam que o conteúdo de W variou de  $\sim 12$  at% ( $t = 50$  nm) a  $\sim 25$  at% ( $t = 10$  nm).

No presente trabalho, para o banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup>, o conteúdo de W foi de 1,89 at% ( $j_d = -5$  mA cm<sup>-2</sup>), 10,81 at% ( $j_d = -10$  mA cm<sup>-2</sup>) e 7,03 at% ( $j_d = -20$  mA cm<sup>-2</sup>) e  $t$  calculado foi de  $\sim 5,5$  nm ( $j_d = -5$  mA cm<sup>-2</sup>) e  $\sim 4,8$  nm ( $j_d = -$

10 mA cm<sup>-2</sup>). Para o depósito obtido a  $j_d = -20$  mA cm<sup>-2</sup> não foi possível calcular o tamanho de grão devido à alta evolução de H<sub>2</sub> em paralelo ao processo, que fez com que possivelmente o filme fosse mais fino e assim não houve quantidade suficiente para análise de DRX (detectou-se apenas picos de difração de Fe referentes ao substrato de aço). Desses resultados portanto, pode-se observar que o tamanho de grão variou com o conteúdo de W presente nos eletrodepósitos. Sendo que quanto maior o conteúdo de W menor o tamanho de grão, assim como relatado por Panagopolous *et al.*<sup>[85]</sup> e Chianpairot *et al.*<sup>[84]</sup>

Já para o banho contendo Ni<sup>2+</sup> 0,24 mol L<sup>-1</sup>, o conteúdo de W foi de 1,17 at% ( $j_d = -3$  mA cm<sup>-2</sup>), 0,55 at% ( $j_d = -5$  mA cm<sup>-2</sup>), 0,55 at% ( $j_d = -10$  mA cm<sup>-2</sup>) e 2,64 at% ( $j_d = -20$  mA cm<sup>-2</sup>) e os tamanhos de grão calculados foram 7,1; 10,0; 7,7 e 4,6, respectivamente. Esses resultados mostram que os tamanhos de grãos obtidos nesses filmes não seguiram a tendência citada na literatura, ou seja, o tamanho de grão não aumentou com a diminuição do conteúdo de tungstênio nos depósitos.

Vale mencionar que a composição dos banhos de deposição (citrato, pH alcalino) e as condições de deposição (T = ~70<sup>o</sup>, deposição galvanostática ou por pulso reverso) dos autores foram diferentes frente ao presente trabalho o que levou a composições e estruturas dos eletrodepósitos distintas.

#### 9.6.4.2 - Na presença de CBS em pH = 5

As análises de DRX dos filmes obtidos nas soluções contendo Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5 resultaram nos difratogramas mostrados na Figura 9-86.

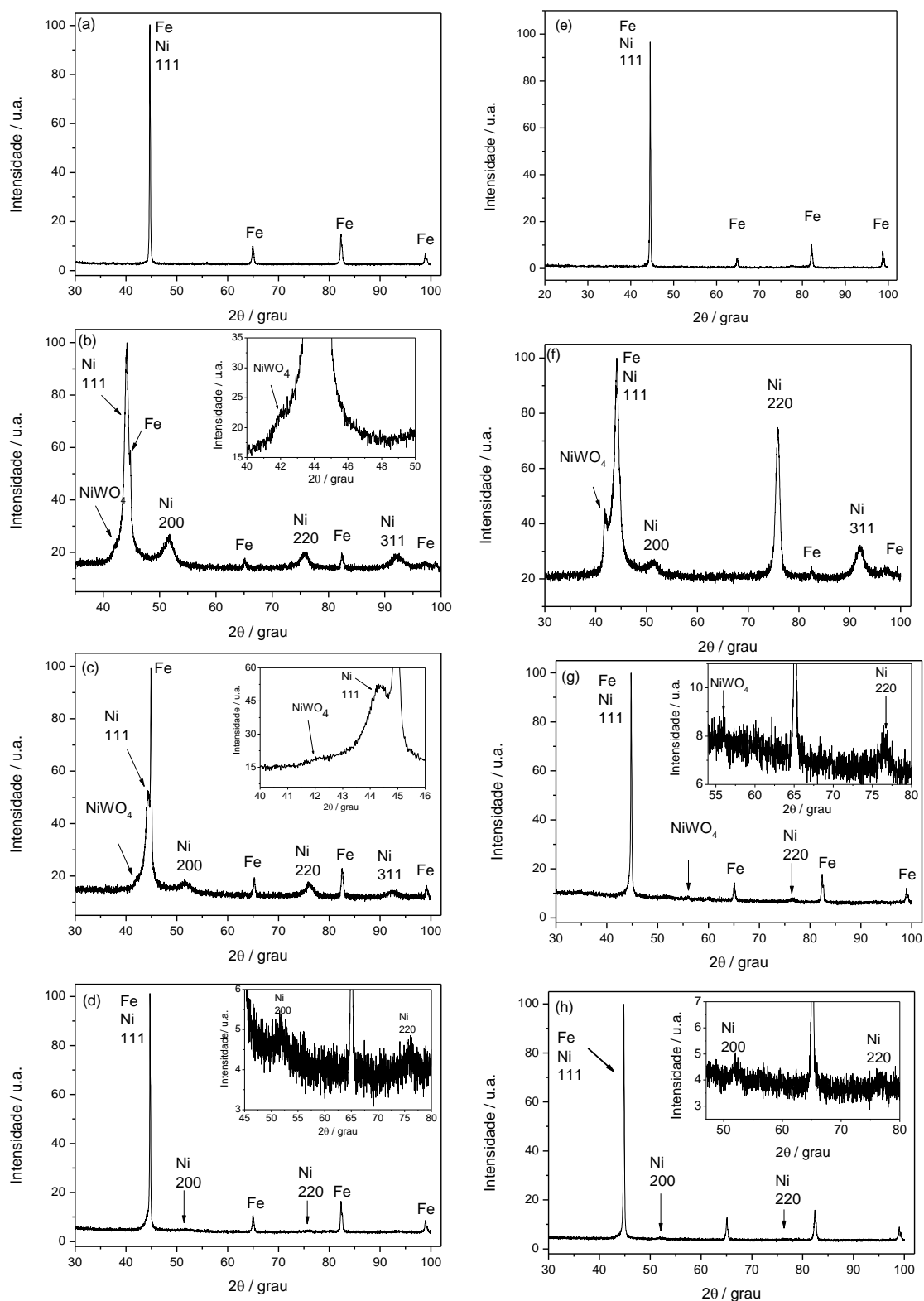


FIGURA 9-86: Difractogramas dos eletrodépósitos produzidos a  $j_d$ : (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e (e)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (f)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (g)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$ . Ambas soluções contendo  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Ni (JCPDS - 04-0850) e  $\text{NiWO}_4$  (JCPDS - 15-0755).

Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma análoga ao exposto anteriormente, as distâncias cristalográficas ( $d_{hkl}$ ) observadas ( $d_{obs}$ ) obtidas a partir dos banhos contendo CBS também foram comparadas com  $d_{tab}$  pesquisados nas fichas do JCPDS<sup>[53]</sup> e as tabelas obtidas podem ser vistas no Apêndice 3 (Tabelas 4 e 5).

Como se pode observar nos difratogramas, em todos os filmes, picos de difração de Fe referentes ao substrato de aço foram observados. Para os filmes produzidos a partir dos banhos de Ni-W contendo  $Ni^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> e  $j_d = -10$  mA cm<sup>-2</sup> (Figura 9-86(c)) e para ambas concentrações de  $Ni^{2+}$  e  $j_d = -5$  mA cm<sup>-2</sup> (Figura 9-86(b)) e 9-86(e)) é possível ver picos de difração em  $2\Theta = \sim 52^\circ$  ( $d = 1,75$ , reflexão 200),  $\sim 76^\circ$  ( $d = 1,24$ , reflexão 220) e  $\sim 93^\circ$  ( $d = 1,06$ , reflexão 311) que sugerem a formação da fase cúbica de face centrada de uma solução sólida de W em Ni (JCPDS 04-0850) além de um pico específico de  $NiWO_4$  (JCPDS 15-0755) em  $2\Theta = \sim 42^\circ$  ( $d = 2,13$ ). Juskenas *et al.*<sup>[82]</sup> também observaram a presença do composto  $NiWO_4$  ( $2\Theta = \sim 42^\circ$ ) em eletrodepósitos de Ni-W obtidos a partir de banhos à base de citrato.

Para o filme obtido a partir da solução contendo  $Ni^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> e  $j_d = -10$  mA cm<sup>-2</sup> (Fig 9-86(g)) picos em  $2\Theta = \sim 76^\circ$  ( $d = 1,24$ , reflexão 220) sugestivo da formação da solução sólida de W em Ni e  $2\Theta = \sim 56^\circ$  ( $d = 1,64$ ) referente ao  $NiWO_4$  (JCPDS 15-0755) foram observados.

Independente da concentração de  $Ni^{2+}$  presente nos banhos contendo CBS pode-se observar que os filmes produzidos a  $j_d = -20$  mA cm<sup>-2</sup> (Fig. 9-86(d) e Fig. 9-86(h)) apresentaram picos com base alargada em  $2\Theta = \sim 52^\circ$  (reflexão 200) e  $2\Theta = \sim 76^\circ$  (reflexão 220). Enquanto os filmes obtidos a  $j_d = -3$  mA cm<sup>-2</sup> (Fig. 9-86(a) e 9-86(e)) apenas picos de difração de Fe, referentes ao substrato de aço, foram vistos. Na análise de MEV (Seção 9.6.2), nessa condição de corrente para os dois banhos estudados (Figuras. 9-86(a) e 9-86(e)), filmes de Ni-W recobrimo totalmente o substrato foram vistos. Portanto, estes resultados de DRX levam a inferir que os filmes obtidos na  $j_d = -3$  mA cm<sup>-2</sup> são de muito baixa cristalinidade.

A partir dos resultados obtidos no EDX (Seção 9.6.3, Tabela 9-13) se pode notar que para o banho contendo  $Ni^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> o conteúdo de tungstênio nos filmes variou de 10,90 at% a 31,30 at% enquanto para o banho contendo  $Ni^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> a variação ficou na faixa de 6,92 at% a 12,19 at% na faixa de  $j_d$  de -3 mA cm<sup>-2</sup> a -20 mA cm<sup>-2</sup>.

O tamanho de grão para esses eletrodepósitos, calculados baseando-se na reflexão (200) do Ni, podem ser vistos na Tabela 6 no Apêndice 3.

Para os depósitos obtidos a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , a partir das duas soluções dos banhos contendo CBS, não foi possível calcular o tamanho de grão devido à baixa cristalinidade dos filmes, como já mencionado acima.

Os valores obtidos para o tamanho de grão para o banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  foram de  $6,8 \text{ nm}$  ( $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $6,6 \text{ nm}$  ( $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e  $8,7 \text{ nm}$  ( $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) enquanto o conteúdo de W foi de  $12,81 \text{ at\%}$  ( $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $10,90 \text{ at\%}$  ( $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e  $14,14 \text{ at\%}$  ( $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ ), conforme descrito na Seção 9.6.3, Tabela 9-11. Desses resultados portanto, pode-se observar que o tamanho de grão variou com o conteúdo de W presente nos eletrodepósitos. Sendo que quanto maior o conteúdo de W maior o tamanho de grão, o inverso do que foi relatado por Panagopolous *et al.*<sup>[85]</sup> e Chianpairot *et al.*<sup>[84]</sup>

Para o banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$  o conteúdo de W nos eletrodepósitos (Seção 9.6.3, Tabela 9-12) foi de  $7,80 \text{ at\%}$  ( $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e  $10,72 \text{ at\%}$  ( $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e os tamanhos de grão calculados foram  $7,0 \text{ nm}$  ( $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e  $9,0 \text{ nm}$  ( $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ ). O tamanho de grão não foi calculado para a  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  uma vez que o pico de Ni (200) não foi observado no DRX.

Vale ressaltar que para os difratogramas obtidos a partir das duas soluções dos banhos contendo CBS que apresentaram a fase do composto  $\text{NiWO}_4$  o pico do Ni (111) foi deslocado frente ao pico do Fe, de modo geral.

#### 9.6.4.3 – Na presença de Asp em pH = 11

As análises de DRX dos filmes obtidos nas soluções contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ) em pH = 11 resultaram nos difratogramas apresentados na Figura 9-87.

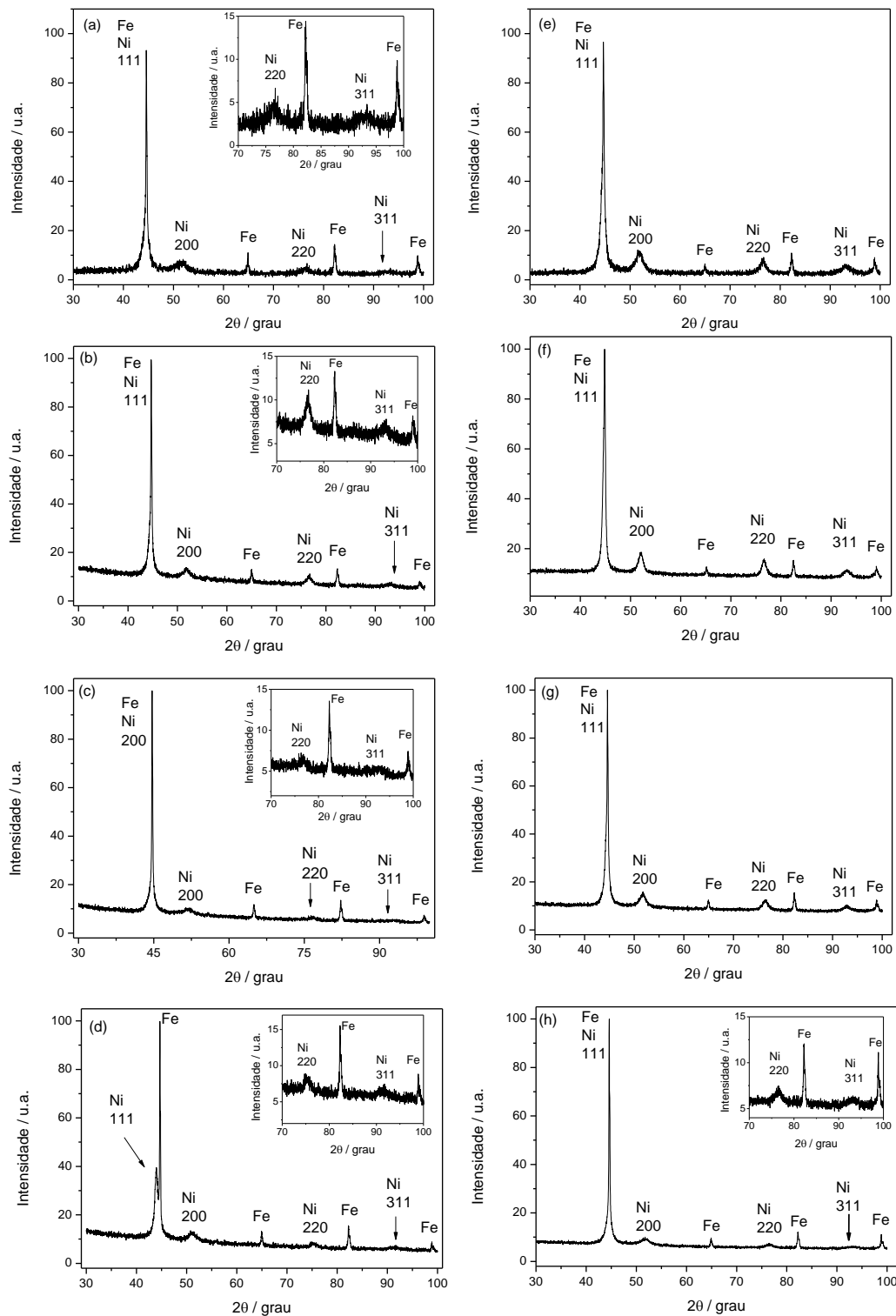


FIGURA 9-87: Difratogramas dos eletrodépósitos produzidos a  $j_d$ : (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  e (e)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ , (f)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (g)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (h)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ . Ambas soluções contendo  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 e  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ . Ni (JCPDS - 04-0850).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando-se os  $d_{\text{obs}}$  correspondentes aos picos de difração de raios X dos eletrodepósitos com os valores de  $d_{\text{tab}}$  apresentados nas fichas do JCPDS<sup>[53]</sup> pode-se observar que para ambas as concentrações de níquel e, em todas as  $j_d$ , picos de difração de raios X do Fe referentes ao substrato de aço foram observados. As tabelas obtidas podem ser vistas no Apêndice 3 (Tabelas 7 e 8).

Como já mencionado no EDX, Seção 9.6.3 Tabela 9-16, apenas os filmes obtidos a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  na  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  e para os filmes obtidos em todas as  $j_d$  a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  o pico de dispersão de raios X do W foi obtido. Assim, os picos de difração em  $2\Theta = \sim 44,5^\circ$  ( $d = 2,03$ ),  $\sim 52,0^\circ$  ( $d = 1,75$ ),  $\sim 76,0^\circ$  ( $d = 1,24$ ) e  $\sim 93,0^\circ$  ( $d = 1,06$ ) observados nos difratogramas referentes a esses filmes (Figura 9-87(a), Figura 9-87(e), Figura 9-87(f), Figura 9-87(g) e Figura 9-87(h)) sugerem a formação da solução sólida cúbica de face centrada de W em Ni.

Enquanto para os filmes em que apenas o pico de dispersão de raios X do Ni foi obtido, ou seja, os filmes obtidos nas  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  os picos de difração de raios X obtidos nos difratogramas mostrados acima em  $2\Theta = \sim 52,0^\circ$  ( $d = 1,75$ ),  $\sim 76,0^\circ$  ( $d = 1,24$ ) e  $\sim 93,0^\circ$  ( $d = 1,06$ ) são devidos à fase de Ni (JCPDS 04-0850) referentes às reflexões (200), (220) e (311), respectivamente.

De modo geral, pode se observar que à medida que a densidade de corrente de eletrodeposição aumentou houve uma diminuição na cristalinidade dos filmes uma vez que a intensidade dos picos ficou cada vez menor.

Assim, para os filmes que apresentaram W em sua composição, como mostrou o EDX, a atribuição dos picos obtidos nos difratogramas à possível formação de uma solução sólida de W em Ni está em acordo com o citado pela literatura<sup>[14,80-82]</sup> que reportam a presença de picos de difração em  $2\Theta = 44,4^\circ$ ,  $51,8^\circ$ ,  $76,4^\circ$  e atribuem à presença de uma solução sólida de W em Ni formada durante a eletrodeposição, como já mencionado anteriormente.

O cálculo do tamanho de grão para os filmes produzidos a partir desses banhos contendo Asp em  $\text{pH} = 11$  foram obtidos a partir do pico de difração referente à reflexão 200 do Ni análogo ao efetuado nos demais banhos. A tabela com os dados pode ser vista no Apêndice 3 (Tabela 9).

Os valores de  $t$  obtidos dos filmes produzidos a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  foram de  $4,5 \text{ nm}$  ( $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $8,8 \text{ nm}$  ( $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $6,5 \text{ nm}$



( $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e 9,3 nm ( $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e o conteúdo de W foi de 0,08 at% para  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , condição de  $j_d$  em que W foi detectado conforme descrito na Seção 9.6.2, Tabela 9-14. Assim, se pode notar que o filme em que o tungstênio foi detectado teve o menor tamanho de grão. O que está em acordo com a literatura<sup>[84,85]</sup> que cita que quanto maior conteúdo de W no filme menor o tamanho do grão obtido.

Para o banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  o conteúdo de W nos eletrodepósitos (Seção 9.6.2, Tabela 9-15) foi de 0,06 at% ( $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ), 0,20 at% ( $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), 0,58 at% ( $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e 0,80 at% ( $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e os tamanhos de grão calculados foram: 7,4 nm ( $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ), 11,7 nm ( $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), 9,4 nm ( $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e 6,9 nm ( $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Porém, como se pode ver o aumento no conteúdo de W nos filmes fez com que o tamanho de grão diminuísse para a faixa de  $j_d$  de  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ , mas para a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  o tamanho de grão não seguiu esse padrão.

## 9.7 - Aderência dos eletrodepósitos

Para a análise de aderência dos filmes ao substrato foram escolhidos os eletrodepósitos que apresentaram a linha de maior intensidade de dispersão de raios X referente ao W (1,78 eV) no EDX (Apêndice 2), ou seja, os filmes que potencialmente poderiam formar ligas Ni-W.

Sendo assim, os filmes obtidos a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; e da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 e  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  a análise de aderência não foi realizada.

A classificação dos eletrodepósitos foi feita utilizando-se como base a Tabela 9-21:<sup>[28]</sup>

TABELA 9-21: Critérios de classificação dos eletrodepósitos quanto ao teste de aderência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

<b>Critério de avaliação</b>	<b>Avaliação</b>	<b>Classificação</b>
Resíduo na fita	Nenhum	Ótimo
	Pouco	Bom
	Muito	Regular
	Todo o filme	Ruim
Danos nas arestas dos cortes em grade após retirada da fita	Nenhum	Ótimo
	Pouco	Regular
	Muito	Ruim
Deslocamento das quadrículas após a retirada da fita	Nenhum	Gr0
	5%	Gr1
	15%	Gr2
	35%	Gr3
	65%	Gr4

A Figura 9-88 mostra as fotos dos filmes de Ni-W obtidos a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5; o corte em grade efetuado nos filmes para análise de aderência; a fita após a remoção da mesma dos filmes e os filmes após o destacamento da fita.

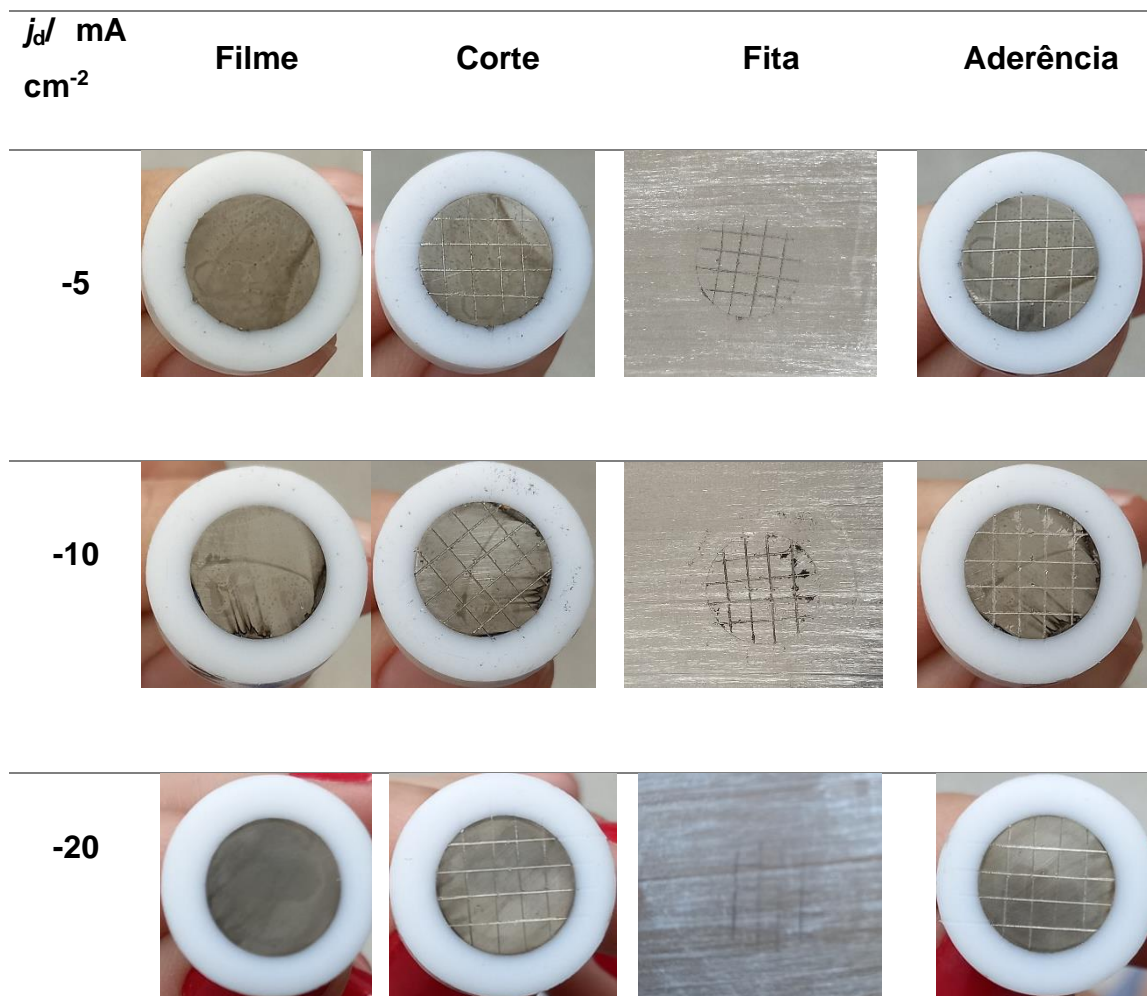


FIGURA 9-88: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes  $j_d$  a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as imagens da Figura 9-88 pode-se ver que todos os eletrodepósitos avaliados deixaram resíduo na fita, mas não de forma igual. Também se observa que, exceto para a  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ , os eletrodepósitos não sofreram alteração nas arestas após o destacamento da fita e que os eletrodepósitos permaneceram praticamente iguais após a fita ser destacada. Deve-se ressaltar que para a  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  foi possível observar que parte do eletrodepósito próximo às arestas ficou aderido na fita. Além do mais, uma parte do eletrodepósito foi removida com a fita, mas como após a remoção da fita é possível ver que o eletrodepósito praticamente não sofreu alteração de aspecto, pode-se inferir que esse resíduo na fita deve ser uma camada superficial de óxido. A classificação desses eletrodepósitos pode ser vista nas Tabelas 9-22, 9-23 e 9-24.

A Figura 9-89 apresenta as fotos dos filmes obtidos a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; dos cortes em grade efetuados para análise de aderência; das fitas após a remoção das mesmas dos filmes e dos filmes após o destacamento da fita.

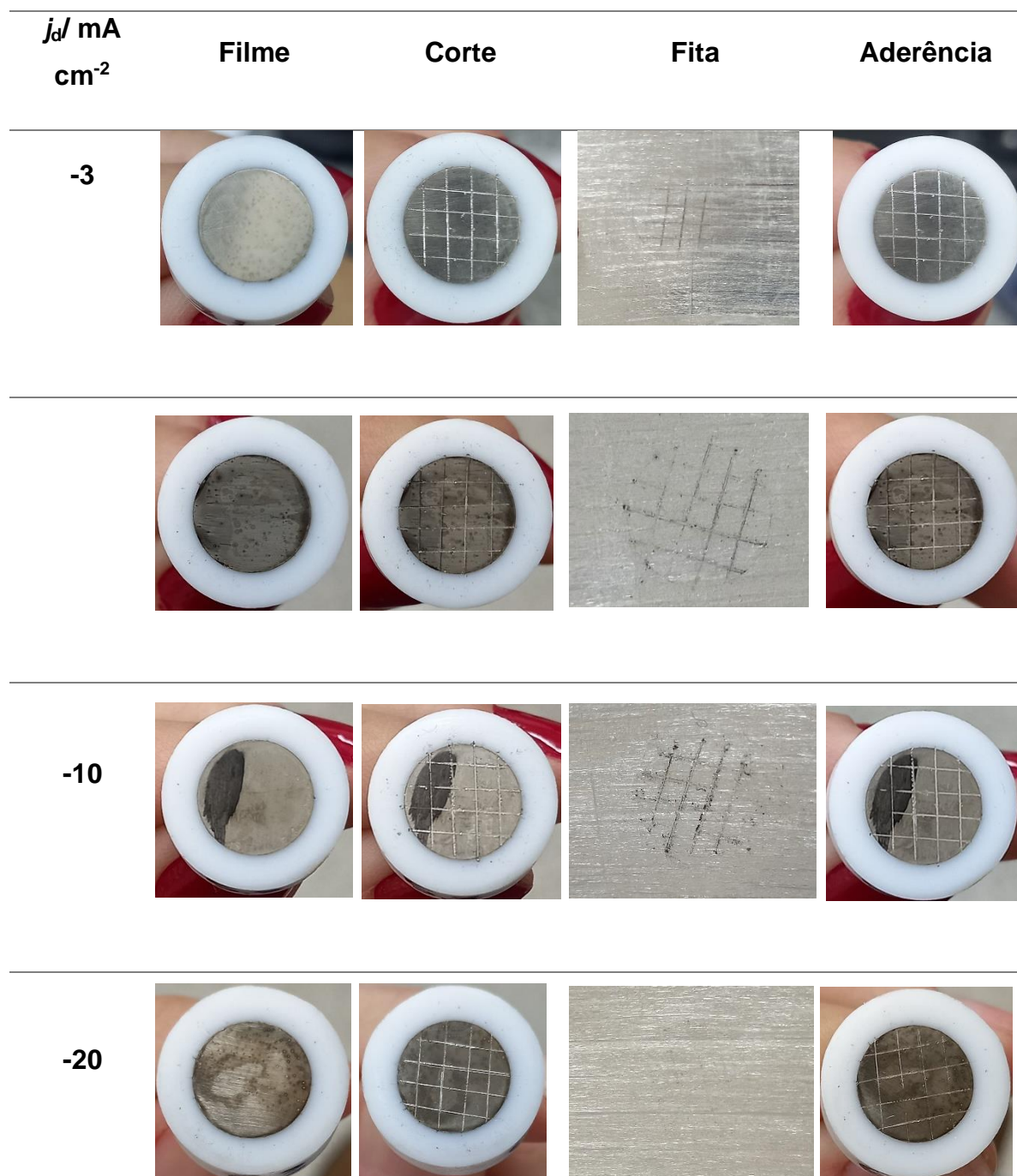


FIGURA 9-89: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes  $j_d$  a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, analisando as fitas nas imagens da Figura 9-89 pode-se ver que os eletrodepósitos avaliados deixaram resíduo em diferentes quantidades, exceto para a  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  a qual praticamente não apresentou resíduo na fita. Também se observa que nenhum dos eletrodepósitos sofreu alteração nas arestas e nem no aspecto visual, após a fita ser destacada. A classificação desses eletrodepósitos pode ser vista nas Tabelas 9-22, 9-23 e 9-24.

Na Figura 9-90 são apresentadas as fotos dos filmes obtidos a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ ; dos cortes em grade efetuados para análise de aderência; das fitas após a remoção das mesmas dos filmes e os filmes após o destacamento da fita.

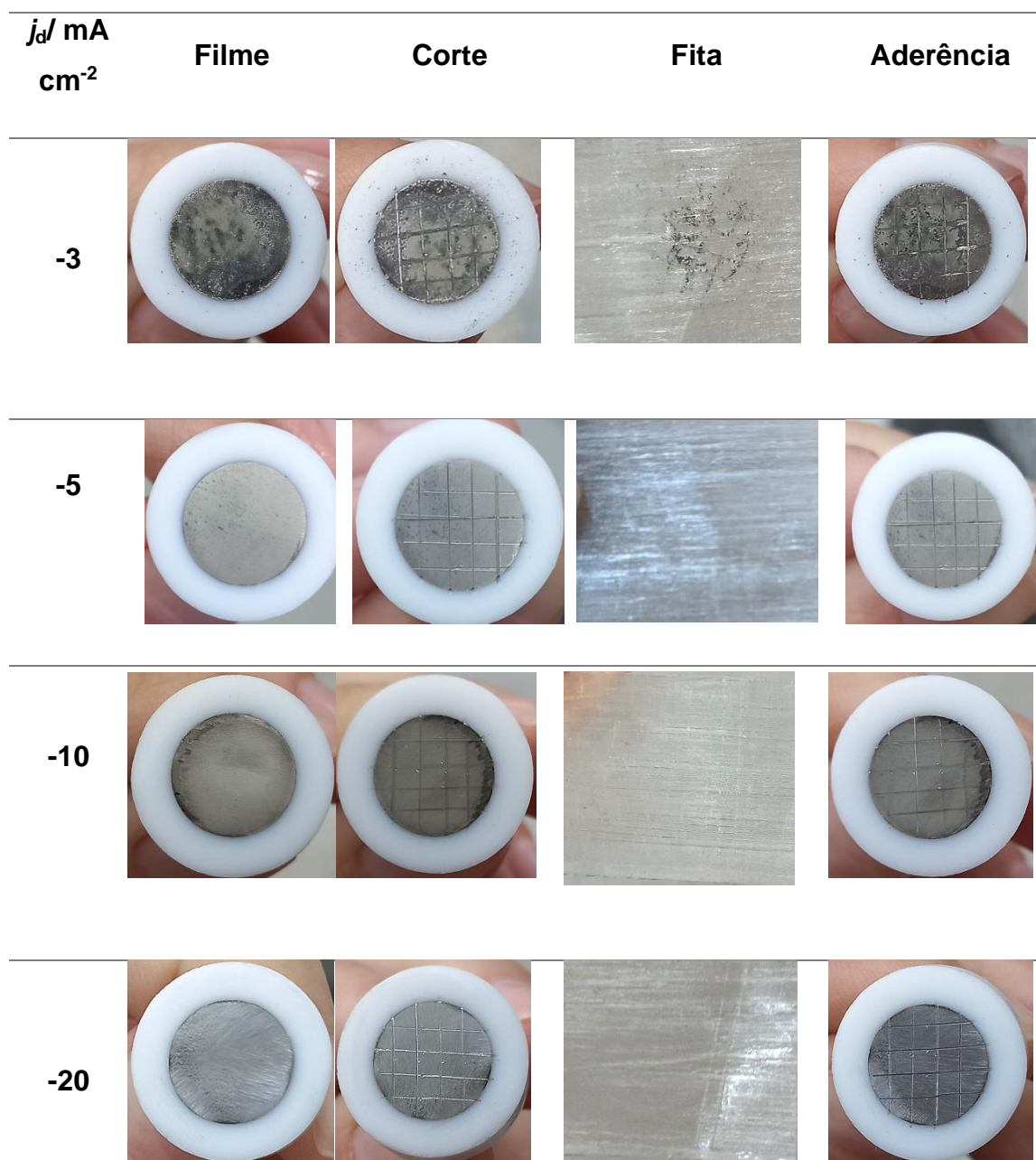


FIGURA 9-90: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes  $j_d$  a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode se observar na Figura 9-90, apenas no eletrodeposição obtido com  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  houve resíduo aderido na fita após a remoção da mesma. Também se observa que em nenhum eletrodeposição houve alteração nas arestas efetuadas para o teste de aderência. Portanto, o único eletrodeposição que apresentou alteração no aspecto após destacamento da fita foi obtido a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , uma vez que ao final do teste é possível notar que parte de duas quadrículas do eletrodeposição foram

removidas. Vale ressaltar que este eletrodepósito apresentou característica diferente dos demais. Como pode ser visualizado na foto na Figura 9-93, esse apresentou uma camada superficial com aspecto de pó que ao ser realizado o corte em grade sofreu remoção, sendo possível observar que parte desse pó ficou sobre o Teflon no qual o substrato de aço estava embutido. Estes resultados levam a inferir que o resíduo sobre o filme que ficou aderido na fita após a remoção da mesma era uma camada superficial sobre o eletrodepósito, sendo que ao final da remoção da fita ainda foi possível observar filme de liga Ni-W sobre o substrato de aço.

Assim, a classificação desses eletrodepósitos de liga Ni-W quanto à aderência dos mesmos ao substrato pode ser vista nas Tabelas 9-22, 9-23 e 9-24.

A Figura 9-91 mostra as fotos dos filmes obtidos a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; dos cortes em grade efetuados para análise de aderência; das fitas após a remoção das mesmas dos filmes e dos eletrodepósitos após o destacamento da fita.



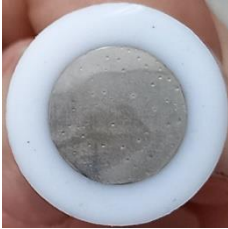
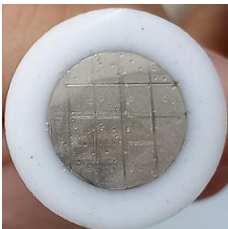

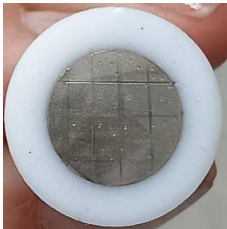

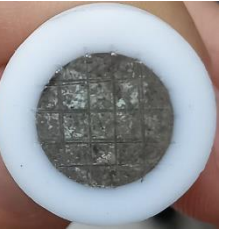



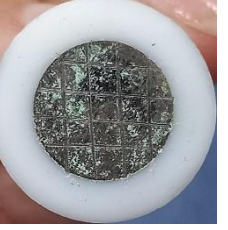

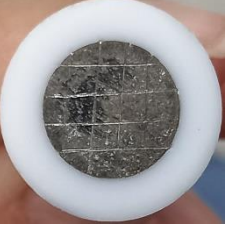

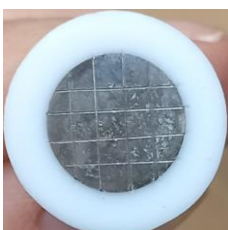


$j_d$ mA cm <sup>-2</sup>	Filme	Corte	Fita	Aderência
-3				
-5				
-10				
-20				

FIGURA 9-91: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes  $j_d$  a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + CBS 0,52 mol L<sup>-1</sup>, pH = 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as imagens da Figura 9-91 pode-se ver que, exceto para a  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ , os eletrodepósitos avaliados deixaram resíduo na fita, mas não de forma igual. Pode ser visto também que nenhum dos eletrodepósitos sofreu alteração nas arestas após o destacamento da fita e nem sofreram alteração de aspecto após realização do teste. Ressaltando-se que para as  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$



embora a fita não mostre muito resíduo, o que se pode notar é que houve a formação de uma camada superficial a qual é sugestiva ser óxido/hidróxido de níquel pela cor verde que pode ter sido formada ao ar e, portanto, essa camada superficial é que ficou aderida na fita, de forma que ao final do teste de aderência o eletrodepósito de Ni-W sobre aço não mais apresenta essa coloração verde. A classificação desses eletrodepósitos pode ser vista nas Tabelas 9-22, 9-23 e 9-24.

A Figura 9-92 mostra a foto do filme obtido a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11; do corte em grade efetuado para análise de aderência; da fita após a remoção da mesma do eletrodepósito e do filme após o destacamento da fita.

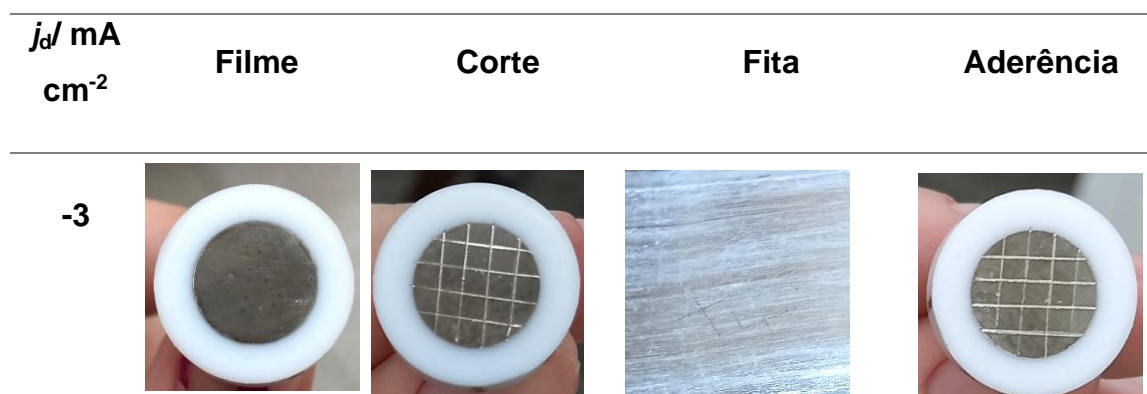


FIGURA 9-92: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes  $j_d$  a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O que se pode observar na Figura 9-92 é que o filme obtido nessa condição não sofre aderência na fita, bem como não teve variações nas arestas após efetuado o corte em grade e também não há mudança no aspecto do eletrodepósito de liga após a remoção da fita. Assim, a classificação desse eletrodepósito pode ser visualizada nas Tabelas 9-22, 9-23 e 9-24.

A Figura 9-93 mostra as fotos dos filmes obtidos a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+}$  0,24 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,48 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11; dos cortes em grade efetuados para análise de aderência; das fitas após a remoção das mesmas dos eletrodepósitos e os filmes após o destacamento da fita.

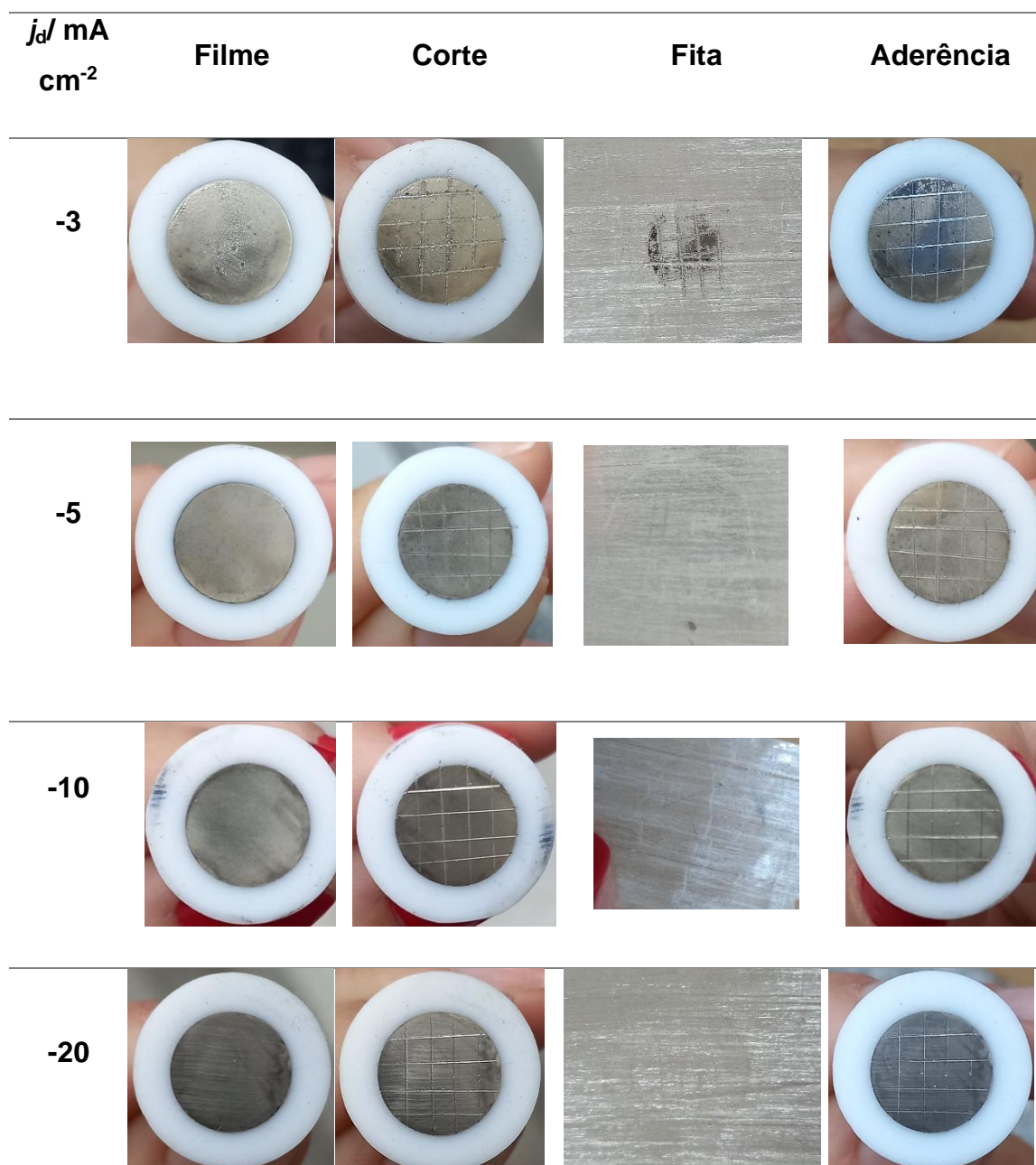


FIGURA 9-93: Análise de aderência para os filmes obtidos nas diferentes  $j_d$  a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto na Figura 9-93 para os eletrodepósitos produzidos a  $j_d = -5, -10$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  não houve resíduo do depósito aderido na fita, não houve variação do filme nas arestas do corte em grade efetuado e também os filmes não sofreram alteração de aspecto após a remoção da fita.

Porém, para o eletrodepósito produzido na  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  essas características não foram observadas, ou seja, para esse filme foi possível observar um resíduo aderido na fita, bem como o eletrodepósito sofreu alteração nas arestas e também teve seu aspecto modificado após o destacamento da fita. Como pode ser visto nas fotos na Figura 9-93, o filme obtido nessa condição de  $j_d$  apresentou sobre a superfície uma camada pulverulenta que ao ser realizado o corte em grade sofreu remoção e também, parte das quadrículas resultante do corte em grade realizado no eletrodepósito foram removidas após o destacamento da fita. Assim, inferiu-se que o resíduo que ficou aderido na fita era uma camada superficial sobre o eletrodepósito, uma vez que ao final da remoção da fita ainda foi possível observar filme sobre o substrato de aço.

A classificação desses depósitos pode ser vista nas Tabelas 9-22, 9-23 e 9-24.

TABELA 9-22: Classificação dos eletrodepósitos quanto ao resíduo na fita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Solução do banho de eletrodeposição	$j_a / \text{mA cm}^{-2}$	Avaliação	Classificação
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-5	Pouco	Bom
	-10	Pouco	Bom
	-20	Pouco	Bom
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	Pouco	Bom
	-5	Pouco	Bom
	-10	Pouco	Bom
	-20	Nenhum	Ótimo
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS} 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	Pouco	Bom
	-5	Nenhum	Ótimo
	-10	Nenhum	Ótimo
	-20	Nenhum	Ótimo
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS} 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	Pouco	Bom
	-5	Nenhum	Ótimo
	-10	Pouco	Bom
	-20	Pouco	Bom
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11	-3	Pouco	Bom
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11	-3	Pouco	Bom
	-5	Nenhum	Ótimo
	-10	Nenhum	Ótimo
	-20	Nenhum	Ótimo

TABELA 9-23: Classificação dos eletrodepósitos quanto aos danos nas arestas dos cortes em grade após a retirada da fita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Solução do banho de eletrodeposição	$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	Avaliação	Classificação
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-5	Nenhum	Ótimo
	-10	Pouco	Regular
	-20	Nenhum	Ótimo
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	Nenhum	Ótimo
	-5	Nenhum	Ótimo
	-10	Nenhum	Ótimo
	-20	Nenhum	Ótimo
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS} 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	Nenhum	Ótimo
	-5	Nenhum	Ótimo
	-10	Nenhum	Ótimo
	-20	Nenhum	Ótimo
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS} 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	Nenhum	Ótimo
	-5	Nenhum	Ótimo
	-10	Nenhum	Ótimo
	-20	Nenhum	Ótimo
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11	-3	Nenhum	Ótimo
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11	-3	Pouco	Regular
	-5	Nenhum	Ótimo
	-10	Nenhum	Ótimo
	-20	Nenhum	Ótimo

TABELA 9-24: Classificação dos eletrodepósitos quanto ao deslocamento das quadrículas após a retirada da fita segundo a norma ABNT NBR 11003:2009 (Tintas-Determinação da aderência).<sup>[54]</sup>

Fonte: Elaborada pelo autor.

Solução do banho de eletrodeposição	$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	Avaliação	Classificação
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-5	Nenhum	Gr0
	-10	Nenhum	Gr0
	-20	Nenhum	Gr0
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	Nenhum	Gr0
	-5	Nenhum	Gr0
	-10	Nenhum	Gr0
	-20	Nenhum	Gr0
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS} 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	5%	Gr1
	-5	Nenhum	Gr0
	-10	Nenhum	Gr0
	-20	Nenhum	Gr0
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS} 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5	-3	Nenhum	Gr0
	-5	Nenhum	Gr0
	-10	Nenhum	Gr0
	-20	Nenhum	Gr0
$\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11	-3	Nenhum	Gr0
$\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11	-3	15%	Gr2
	-5	Nenhum	Gr0
	-10	Nenhum	Gr0
	-20	Nenhum	Gr0

## 9.8 – Estudos de potencial de circuito aberto

O estudo de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) dos filmes foi feito apenas para os eletrodepósitos que apresentaram a linha de maior intensidade de dispersão de raios X referente ao W (1,78 eV) no EDX (Apêndice 2), ou seja, os filmes que potencialmente poderiam formar ligas Ni-W.

Portanto, exceto para os filmes produzidos a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  e das  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$  para todos os demais o estudo de  $E_{ca}$  foi realizado.

Também, investigou-se qual o  $E_{ca}$  para o eletrodo de aço em função do tempo de imersão na solução tampão fosfato-borato na presença de sulfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 8$ .<sup>[12,13]</sup> Como mostra a Figura 9-94, a estabilização do  $E_{ca}$  para o eletrodo de aço foi alcançada com 90 minutos de experimento, atingindo um potencial de  $-0,781 \text{ V}$ .

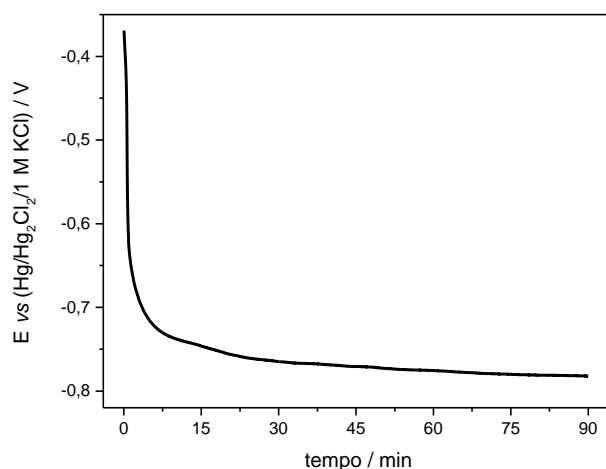


FIGURA 9-94: Curva do potencial de estabilização do eletrodo de aço após 90 min de imersão na solução tampão  $\text{KH}_2\text{PO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$ .<sup>[12,13]</sup>

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 9-95 mostra o estudo de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) dos filmes de Ni-W obtido em função do tempo de imersão dos eletrodepósitos na solução tampão fosfato-borato na presença de sulfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 8$ .<sup>[12,13]</sup>

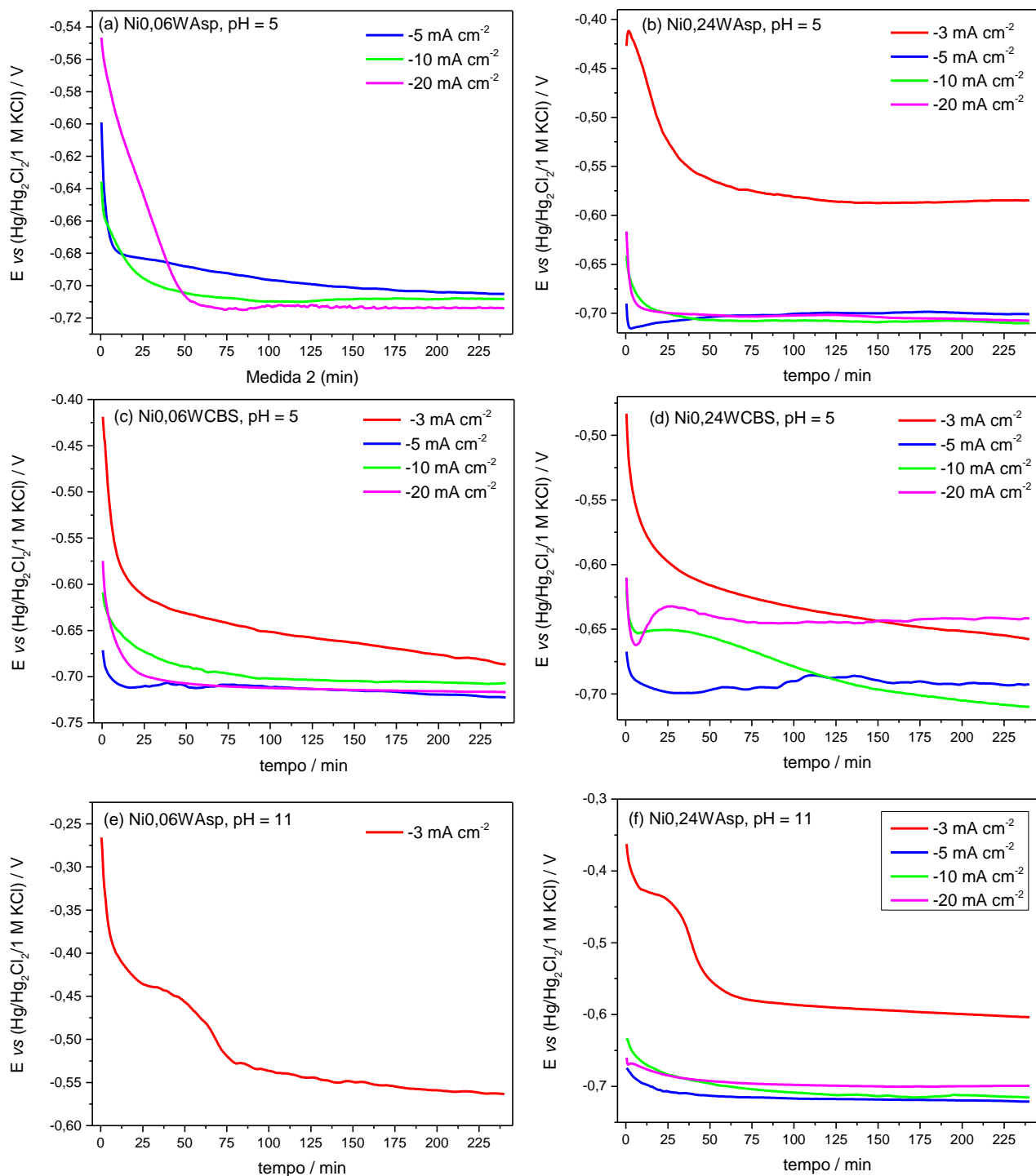


FIGURA 9-95: Curvas de estabilização dos potenciais dos filmes de Ni-W após 240 min de imersão na solução tampão  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 8. (a) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (b) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (c) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (d) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (e) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11; (f) solução:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11. Todas na presença de  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.



A Tabelas 9-25 mostra os valores dos  $E_{ca}$  obtidos para cada banho de deposição de Ni-W e  $j_d$ , aqui investigados.

TABELA 9-25: Estabilização do  $E_{ca}$  para os filmes obtidos a partir de cada uma das soluções investigadas nas diferentes  $j_d$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

	Ni0,06WAsp pH = 5	Ni0,24WAsp pH = 5	Ni0,06WCBS pH = 5	Ni0,24WCBS pH = 5	Ni0,06WAsp pH = 11	Ni0,24WAsp pH = 11
$j /$ mA cm <sup>-2</sup>	$E_{ca} / V$	$E_{ca} / V$	$E_{ca} / V$	$E_{ca} / V$	$E_{ca} / V$	$E_{ca} / V$
-3	-	-0,584	-0,686	-0,656	-0,561	-0,602
-5	-0,705	-0,700	-0,722	-0,693	-	-0,721
-10	-0,708	-0,707	-0,707	-0,709	-	-0,715
-20	-0,714	-0,710	-0,716	-0,641	-	-0,699

Como pode ser visto na Tabela 9-25, os valores de  $E_{ca}$  para os filmes de Ni-W em todas as condições de densidade de corrente estudadas, independente da solução do banho, foram mais positivos que o  $E_{ca}$  do aço (-0,781 V). Sendo assim, pode-se inferir destes resultados que estes eletrodepósitos conferem ao aço resistência à corrosão.

Considerando que os filmes obtidos a partir dos banhos contendo Asp em pH = 11 foram trincados (seção 9.6.2 MEV, Figura 9-83 (a, e-h)) e os valores do  $E_{ca}$  mencionados acima (Tabela 9-25) que mostram que esses filmes tem potencial para proteger o aço da corrosão, isso leva a sugerir que as trincas não atingiram o substrato de aço.

A mesma análise é válida para os filmes obtidos a partir da solução Ni0,24WAsp, pH = 5 e  $j_d = -3$  mA cm<sup>-2</sup> (Seção 9.6.2 MEV, Figura 9-79 (e)); Ni0,06WCBS, pH = 5 e  $j_d = -5$  e  $-10$  mA cm<sup>-2</sup> (Seção 9.6.2 MEV, (Figura 9-81 (a) e (b)) e Ni0,24WCBS, pH = 5 em todas as  $j_d$  (Seção 9.6.2 MEV, Figura 9-81 (e)-(g)) os quais apresentaram trincas porém apresentaram  $E_{ca}$  mais positivos que o  $E_{ca}$  do aço indicando que esses filmes protegeram o aço da corrosão.

Também a partir da Tabela 9-25 pode-se notar que, de forma geral, os filmes obtidos a partir do banho contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 apresentaram valores de  $E_{ca}$  mais positivos que os demais e, a partir dos resultados obtidos de EDX (Seção 9.6.3) observa-se que esses filmes foram os que apresentaram maior porcentagem atômica de tungstênio. Com isso, sugere-se que os filmes de Ni-W obtidos na presença do complexo CBS e com concentração de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  possuem maior resistência à corrosão frente aos demais possivelmente devido ao maior conteúdo de W.

Além do mais, para os eletrodepósitos obtidos em  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$ , independente do banho de eletrodeposição da liga, os  $E_{ca}$  foram muito mais positivos (na faixa de  $-0,561 \text{ V}$  a  $-0,602 \text{ V}$ ) que o  $E_{ca}$  do aço ( $-0,781 \text{ V}$ ).

## 9.9 – Estudos de resistência à corrosão

Para avaliar a proteção à corrosão do aço pelo filme de Ni-W por meio da determinação de  $E_{cor}$ , dos filmes, medidas de polarização foram feitas apenas para os eletrodepósitos que apresentaram a linha de maior intensidade de dispersão de raios X referente ao W ( $1,78 \text{ eV}$ ) no EDX (Apêndice 2), ou seja, os filmes que potencialmente poderiam formar ligas Ni-W.

Portanto, exceto para os filmes produzidos a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 e das  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 para todos os demais o estudo de polarização foi realizado.

As curvas de polarização foram obtidas imediatamente após os filmes ficarem por 240 min na solução tampão fosfato-borato na presença de sulfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), pH = 8<sup>[12,13]</sup> em potencial de circuito aberto para estabilização.

A Figura 9-96 mostra os gráficos das polarizações dos filmes de Ni-W obtidos a partir de cada uma das soluções estudadas juntamente com a polarização do Aço para comparação.

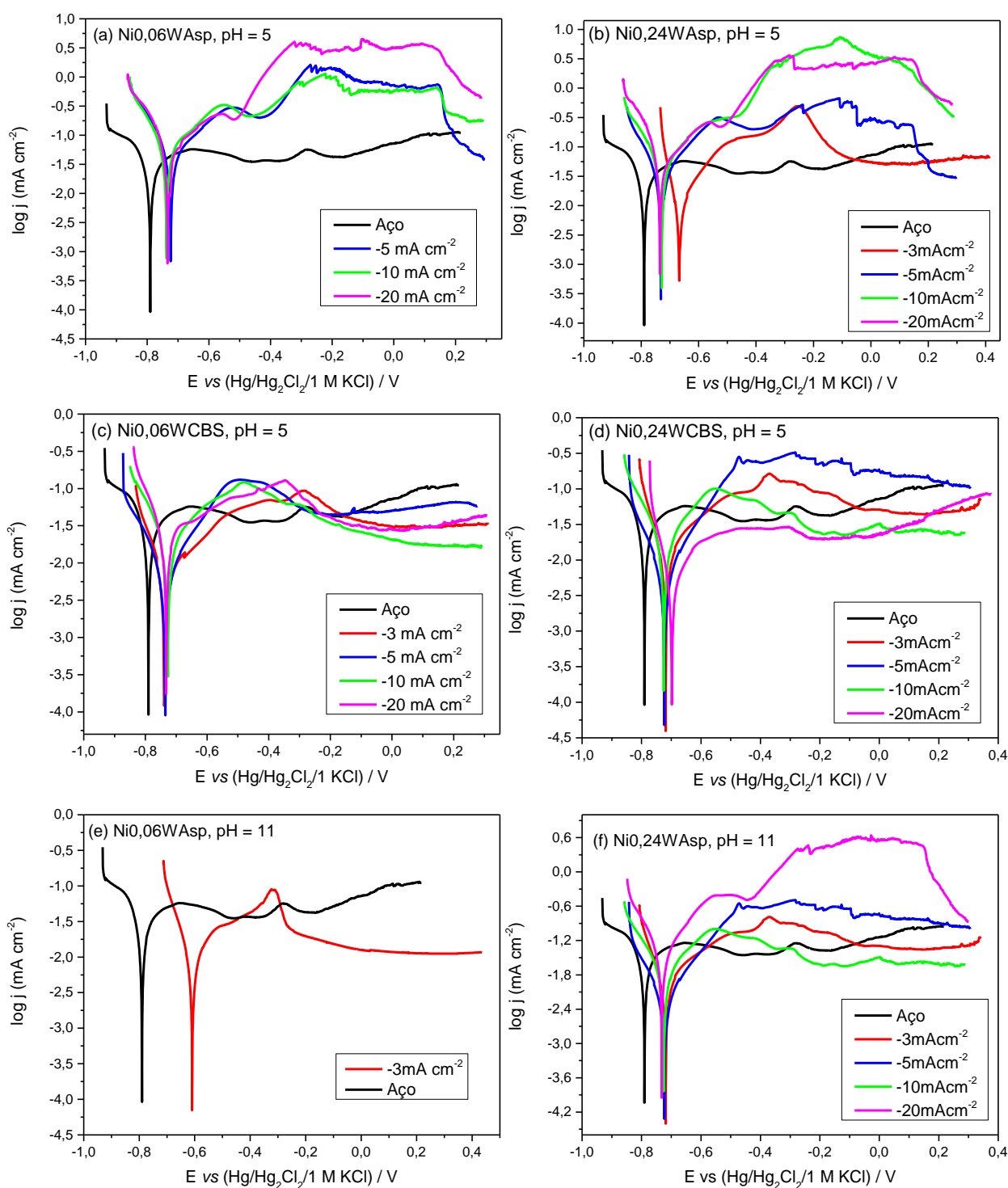


FIGURA 9-96: Curvas de polarização dos filmes de Ni-W e curva de polarização do eletrodo de aço.  $\nu = 0,166 \text{ mv s}^{-1}$ . (a) solução:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (b) solução:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (c) solução:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (d) solução:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5; (e) solução:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11; (f) solução:  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp } 0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11. Todas na presença de  $\text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo Autor.

No ramo catódico das curvas de polarização, o oxigênio presente no meio se reduz a OH<sup>-</sup> conforme reação abaixo: <sup>[40, 87]</sup>



Enquanto no ramo anódico ocorre a oxidação dos filmes formados, ou seja, Ni<sup>0</sup> a óxidos/hidróxidos (Ni<sup>2+</sup>) enquanto o tungstênio a óxidos tais como WO<sub>2</sub> e/ou WO<sub>3</sub>.

A partir dos gráficos da polarização, o parâmetro  $E_{\text{cor}}$  foi obtido através da média das triplicatas das medidas efetuadas, os valores encontrados podem ser vistos na Tabelas 9-26.

TABELA 9-26: Potencial médio de corrosão ( $\bar{E}_{\text{cor}}$ ) para os filmes obtidos a partir de cada uma das soluções investigadas nas diferentes  $j_d$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

	Ni0,06WAsp pH = 5	Ni0,24WAsp pH = 5	Ni0,06WCBS pH = 5	Ni0,24WCBS pH = 5	Ni0,06WAsp pH = 11	Ni0,24WAsp pH = 11
$j / \text{mA cm}^{-2}$	$\bar{E}_{\text{cor}} / \text{V}$	$\bar{E}_{\text{cor}} / \text{V}$	$\bar{E}_{\text{cor}} / \text{V}$	$\bar{E}_{\text{cor}} / \text{V}$	$\bar{E}_{\text{cor}} / \text{V}$	$\bar{E}_{\text{cor}} / \text{V}$
-3	-	-0,679	-0,744	-0,724	-0,592	-0,675
-5	-0,738	-0,738	-0,736	-0,738	-	-0,746
-10	-0,741	-0,734	-0,734	-0,730	-	-0,726
-20	-0,723	-0,728	-0,740	-0,693	-	-0,753

Como pode ser visto através da Figura 9-96 e da Tabela 9-26, os  $\bar{E}_{\text{cor}}$  dos filmes de Ni-W ficaram na faixa de -0,592 V a -0,753 V enquanto o  $\bar{E}_{\text{cor}}$  para o substrato de aço é de -0,781 V. Ou seja, todos os  $\bar{E}_{\text{cor}}$ , independente da  $j_d$  e do banho, foram mais positivos que o do aço. Assim, todos os filmes protegeram o aço da corrosão.

O filme de Ni-W que apresentou o  $\bar{E}_{\text{cor}}$  mais positivo frente ao aço foi o obtido em  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir da solução contendo Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup>, pH = 11, ou seja, -0,592 V. Como pode ser visto na Figura

9-82(a) (seção 9.6.2 MEV), apesar de o filme ter apresentado trincas, essas estavam presentes em uma pequena região do filme ao contrário dos demais eletrodepósitos observados nessa mesma figura (Figura 9-82(e-g)) que mostram que as trincas estavam presentes por todo o filme. Enquanto o filme obtido a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 a  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 9-82(h)) não apresentou trinca, mas foi o que teve o  $\bar{E}_{\text{cor}}$  mais próximo ao aço.

Também é possível ver na Tabela 9-26 que o filme obtido em  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir da solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 obteve  $\bar{E}_{\text{cor}}$  significativamente mais positivo que o aço, frente aos demais filmes. Porém, como mostra a Figura 9-78(e) (Seção 9.6.2) esse filme apresentou trincas. Enquanto, pode-se observar que para os banhos contendo Asp em pH = 5 o filme que apresentou o  $\bar{E}_{\text{cor}}$  mais próximo ao aço foi o obtido na  $j_d = -10 \text{ mA cm}^{-2}$  na solução contendo  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e, a Figura 9-78(c) (Seção 9.6.2) mostra que esse filme não apresentou trincas.

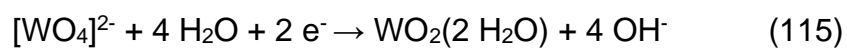
Para os banhos contendo CBS, a Tabela 9-26 mostra que o filme de Ni-W que obteve o  $\bar{E}_{\text{cor}}$  mais positivo frente ao aço foi o obtido na  $j_d = -20 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ , porém, como é visto na Figura 9-80(h) (Seção 9.6.2) esse filme apresentou trincas. Enquanto o filme que apresentou o  $\bar{E}_{\text{cor}}$  mais próximo ao aço foi o obtido a  $j_d = -3 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  e, como pode-se observar na Figura 9-80(a) (Seção 9.6.2) esse eletrodepósito não apresentou trincas.

A partir desses resultados, pode-se inferir que embora alguns filmes apresentaram trincas possivelmente elas não atingiram o substrato uma vez que todos os filmes de Ni-W protegeram o aço da corrosão.

Como reportado por Quiroga Argañaraz *et al.*<sup>[13]</sup>, para os depósitos contendo de 15 a 30 at% W os estudos de polarização a partir da solução tampão fosfato-borato na presença de sulfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), pH = 8 mostraram que os filmes tiveram potencial de corrosão mais positivo que o potencial de corrosão do Ni, sendo que quanto maior o conteúdo de tungstênio no depósitos melhor a proteção à corrosão.

## 9.10 - Proposta de mecanismo da eletrodeposição

Com tudo, a partir dos resultados obtidos na investigação voltamétrica do processo de redução de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$  a partir dos diferentes banhos propostos juntamente com análises de EDX e DRX dos eletrodepósitos de Ni-W e baseando-se na literatura<sup>[88,89]</sup> sugere-se que a eletrodeposição da liga ocorre segundo o seguinte mecanismo:



## 10 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos banhos à base de NTA concluiu-se que o complexo Ni-NTA é inerte e não permitiu o descarregamento do Ni e conseqüentemente a formação da liga Ni-W.

A partir dos banhos à base de Asp e CBS concluiu-se que:

1. Estudos voltamétricos com eletrodo de disco estacionário e com rotatório: permitiu concluir que o processo de deposição de Ni-W é controlado por transporte de massa e transferência de carga.

2. Sobreposição das voltametrias cíclicas do aço nas soluções de Ni<sup>2+</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ni/WO<sub>4</sub> na presença de Asp ou de CBS: mostrou que os processos de redução ocorrem na mesma região de potenciais levando a concluir que (a) a complexação do Ni<sup>2+</sup> pelo ligante Asp deslocou o *E* redução do Ni para região da redução do WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (b) a presença do aditivo CBS também possibilitou esta aproximação dos processos de redução, possivelmente pela presença do aditivo na interface metal/solução ou mesmo por adsorção do aditivo; (c) o ramo anódico destas curvas voltamétricas mostram que o processo de dissolução passivação da liga Ni-W ocorrem na mesma região de potenciais de dissolução passivação do Ni e de dissolução do óxido de tungstênio.

Os perfis voltamétricos levaram a inferir que codeposição de Ni-W ocorreu, a qual é confirmada pelos espectros de EDX dos filmes de Ni-W que mostraram, de forma geral, a presença de Ni-W independentemente dos banhos e da *j<sub>d</sub>*. Ressaltando-se que para o banho de Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> em pH = 11 apenas na *j<sub>d</sub>* = - 3 mA cm<sup>-2</sup> o tungstênio foi detectado no eletrodepósito por EDX e para o banho de de Ni<sup>2+</sup> 0,06 mol L<sup>-1</sup> + WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> em pH = 5 para o filme obtido na *j<sub>d</sub>* = - 3 mA cm<sup>-2</sup> o tungstênio não foi detectado por EDX.

A partir dos espectros de DRX dos filmes de Ni-W: concluiu-se que os filmes foram de modo geral compostos por solução sólida de W em Ni, independentemente dos banhos e de *j<sub>d</sub>*.

A partir dos testes de aderência (norma NBR 11003) dos filmes de Ni-W concluiu-se que os mesmos apresentaram boa aderência ao substrato de aço, os quais foram classificados como Gr0 (menos de 5% de destacamento dos filmes).

A partir dos estudos de corrosão verificou-se que: (a) o  $E_{ca}$  do aço foi mais negativo que o dos filmes de Ni-W e que (b) os valores dos  $\bar{E}_{cor}$  (obtidos das curvas de polarização) também foram mais positivos que o do aço levando a concluir que os filmes de Ni-W protegeram o aço da corrosão.

Pode-se concluir que os banhos que resultaram em maior porcentagem de W nos filmes foram os contendo CBS, porém análise de MEV dos filmes mostraram que esses foram trincados. Para proteção à corrosão, os filmes obtidos em menor  $j_d$ , ou seja,  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$  foram os que resultaram em melhor proteção ao aço, embora alguns filmes também tenham apresentado trincas, levando a concluir que essas não atingiram o substrato. Por fim, conclui-se que para fins de revestimento, ou seja, filmes sem trincas e proteção à corrosão, o melhor depósito foi o obtido na  $j_d = -5 \text{ mA cm}^{-2}$  a partir do banho de  $\text{Ni}^{2+} 0,24 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,48 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$  o qual apresentou 0,55 at% (1,71 wt%) de W no filme e apresentou boa aderência ao substrato.



## 11 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*. New York, Academic Press, 1963. v1.
- [2] SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. *Modern Electroplating*. 5. ed. New Jersey, Wiley & Sons, 2011.
- [3] EGUILUZ, K.I.B., AVACA, L.A. & BARIN, C.S. “Estudo da eletrocristalização de Ni e Ni-P sobre ultramicroeletrodo de platina”. *Quim. Nova*, 31 (5): 1150, 2008.
- [4] SCHWARZACHER, W. “Electrodeposition: a technology for the future”. *Electrochem. Soc. Interface*, 250 (6): 32, 2006.
- [5] ZEMANOVÁ, M., KRIVOSUDSKÁ, M., CHOVANCOVÁ, M. & JORÍK, V. “Pulse current electrodeposition and corrosion properties of Ni–W alloy coatings”. *J. of Appl. Electrochem.*, **41**: 1077, 2011.
- [6] YOUNES, O. & GILEADI, E. “Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys”. *Electrochem. and Solid-State Letters*, 3 (12): 543, 2000.
- [7] ELIAZ, N. & GILEADI, E. “The mechanism of induced codeposition of Ni-W alloys”. *ECS Trans.*, 17 (2): 337, 2007.
- [8] QUIROGA ARGAÑARAZ, M.P., RIBOTTA, S.B., FOLQUER, M.E., ZELAYA, E., LLORENTE, C., RAMALLO-LÓPEZ, J.M., BENÍTEZ, G., RUBERTO, A., GASSA, L.M., VELA, M.E. & SALVAREZZA, R.C., “The chemistry and structure of nickel–tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition”. *Electrochim. Acta*, **72**: 87, 2012.
- [9] YOUNES, O., ZHU, L., ROSENBERG, Y., SHACHAM-DIAMAND, Y. & GILEADI, E. “Electroplating of amorphous thin films of tungsten/nickel alloys”. *Langmuir*, 17 (26): 8270, 2001.
- [10] WASEKAR, N.P. & SUNDARARAJAN, G. “Sliding wear behavior of electrodeposited Ni–W alloy and hard chrome coatings”. *Wear*, **342-343**: 340, 2015.
- [11] OBRADOVIC, M., STEVANOVIC, J., DESPIC, A. & STOCH, J. “Characterization and corrosion properties of electrodeposited Ni-W alloys”. *J.Serb.Chem.Soc.*, 12 (66): 899, 2001.
- [12] QUIROGA ARGAÑARAZ, M.P., RIBOTTA, S.B., FOLQUER, M.E., BENÍTEZ, G. RUBERT, A., GASSA, L.M., VELA, M.E. & SALVAREZZA, R.C. “Ni–W coatings electrodeposited on carbon steel: chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance”. *Electrochim. Acta*, 56 (17): 5898, 2011.
- [13] QUIROGA ARGAÑARAZ, M.P., RIBOTTA, S.B., FOLQUER, M.E., BENÍTEZ, G. RUBERT, A., GASSA, L.M., VELA, M.E. & SALVAREZZA, R.C. “The electrochemistry of nanostructured Ni–W alloys”. *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2): 307, 2012.
- [14] BERA, P., DINESH KUMAR, M., ANANDAN, C. & SHIVAKUMARA, C. “Characterization and microhardness of electrodeposited Ni-W coatings obtained from gluconate bath”. *Surf. Rev. Lett.*, 22 (1): 155, 2015.

- [15] BENAICHA, M., ALLAM, M., DAKHOUCHE, A. & HAMLIA, M. "Electrodeposition and characterization of W-rich NiW alloys from citrate electrolyte". *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (9): 7605, 2016.
- [16] ROSE, I.; WHITTINGTON, Cl. *Nickel Plating Handbook*. Brussels, Belgium: Nickel Institute, 2014. Disponível em: <[https://www.nickelinstitute.org/~media/Files/TechnicalLiterature/NPH\\_141015.ashx](https://www.nickelinstitute.org/~media/Files/TechnicalLiterature/NPH_141015.ashx)>. Acesso em: 26 jul. 2017.
- [17] SULITANU, N.D. "Electrochemical deposition of novel nanostructured magnetic thin films for advanced applications". *Mater. Sci. Eng. B*, 95 (3): 230, 2002.
- [18] BARBANO, E., DA SILVA, F., CARLOS, I. & VALLÉS, E. "New electrolytic bath for electrodeposition of protective binary FeMo and ternary FeMoP films." *J. Alloys Compd.*, **695**: 319, 2017.
- [19] DE CARVALHO, M.F., CARLOS, I.A. "Zinc electrodeposition from alkaline solution containing trisodium nitrilotriacetic added". *Electrochim. Acta*, **113**: 229, 2013.
- [20] DE CARVALHO, M.F., BRITO, M.M.; CARLOS, I.A. "Study of the influence of the trisodium nitrilotriacetic as a complexing agent on the copper, tin and zinc co-deposition, morphology, chemical composition and structure of electrodeposits". *J. Electroanal. Chem.*, **763**: 81, 2016.
- [21] 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.
- [22] ALMEIDA, M.R.H., BARBANO, E.P., DE CARVALHO, M.F., CARLOS, I.A., SIQUEIRA, J.L.P. & BARBOSA, L.L. "Electrodeposition of copper–zinc from an alkaline bath based on EDTA". *Surf. Coat. Technol.*, 206 (1): 95, 2011.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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" *Electrochim. Acta*, **109**: 798, 2013.
- [26] OLIVEIRA, E. M. de; CARLOS, I. A. "Voltammetric and morphological characterization of zinc electrodeposition from acid electrolytes containing boric–polyalcohol complexes". *J. Appl. Electrochem.*, 38 (9): 1203, 2008.
- [27] 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.

- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] OLIVEIRA, E.M. de, 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" *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 5978, 2006.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] BARBOSA, L.L., 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". *Surf. Coat. Technol.*, **192** (2-3): 145, 2005.
- [35] 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.
- [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] 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.
- [38] 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". *Surf. Coat. Technol.*, **157**: 14, 2002.
- [39] BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*. New York: Academic Press, 1963. v.2.
- [40] POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 2. ed. Texas, NACE International Cebelcor, 1974.

- [41] OLIVEIRA, E.M. de. Estudo da influência do sorbitol, manitol e glicerol no processo de deposição de níquel a partir de banho de watts. Caracterização eletroanalítica e espectrofotométrica do banho de deposição e morfológica dos filmes de níquel. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2003, Dissertação de Mestrado, 117 p.
- [42] WIKIPEDIA. NTA. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_nitritotriac%C3%A9tico](https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_nitritotriac%C3%A9tico)>. Acesso em: 09 jun. 2017.
- [43] WIKIPEDIA. Aspartic acid. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Aspartic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Aspartic_acid)>. Acesso em: 23 agosto 2021.
- [44] PAUNOVIC, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. 2<sup>a</sup> ed. Ontario, Mordechay Schlesinger, 2006.
- [45] VOGEL, A. I. Quantitative Chemical Analysis. 5a ed. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. p.300.
- [46] SKOOG, G. A. S.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of Analytical Chemistry. 7.ed. EUA, Saunders College Publishing, 1996.
- [47] BARD, J. A.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and applications. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- [48] MAMANTOV, G.; MANNING, D. L.; DALE, J. M. "Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential". J. Electroanal. Chem., 9 (4): 253, 1965.
- [49] BERZINS, T.; DELAHAY, P. "Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes". J. Am. Chem. Soc., 3 (75): 555, 1953.
- [50] PLETCHER, D.; GREEF, R., PEAT, R., PETER, L.M. & ROBINSON, J. Instrumental methods in electrochemistry. Cambridge, Woodhead Publishing, 1985.
- [51] TICIANELLI, E.A.; GONZALES, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. EDUSP, 2005. v.17.
- [52] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMING, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A text for biologists, materials scientists, and geologists. 2. ed. New York, Plenum Press, 1992.
- [53] 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.
- [54] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11003: Tintas- Determinação da Aderência. Rio de Janeiro, 2009, 9 p.
- [55] WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo, EDUSP, 2003.

- [56] OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C. & BOND, A.M. *Electrochemical Science And Technology. Fundamentals and Applications*. 1<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, 2012.
- [57] SILVA, F.S. da, *Estudo da resistência à corrosão de revestimentos obtidos por aspersão fria*. Araraquara, Programa de Pós Graduação- UNESP, 2017. Tese de Doutorado, 281 p.
- [58] KOTRLÝ, S.; SUCHA, L. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. New York, Halsted Press, 1985.
- [59] MAJLESI, K. & ZARE, K. "A modified equation for the calculation of the stability constants of W(VI)-NTA, Mo(VI)-NTA and Mo(VI)-glutamic acid complexes at different ionic strengths". *J. Mol. Liq.* 125 (1): 66, 2006.
- [60] HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 8. ed. New York, W.H. Freeman and Company, 1999.
- [61] MARTYAK, N. M. & MCCASKIE, J.E. "Speciation in Electroless Nickel Solutions". *PLAT. SURF. FINISH.*, **83**: 62, 1996.
- [62] AGIUS, R. "pH-sensitive binding of nickel (II) ions to aspartic acid". Bielefeld, Germany, Bielefeld University, 2004. Tese de Doutorado, 146 p.
- [63] CRUYWAGEN, J.J. & VAN DER MERWE, I.F.J. "Tungsten (VI) Equilibria: A Potentiometric and Calorimetric Investigation". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1: 1701, 1987.
- [64] CRUYWAGEN, J.J. "Protonation, oligomerization, and condensation reactions of Vanadate (V), Molybdate (VI), and Tungsten (VI)". *Adv. Inorg. Chem.*, **49**: 127, 1999.
- [65] JANDER, G. MOJERT, D. & ARDEN, T. "Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. VIII. Mitteilung. Über Wolframate, Isopoly- und Heteropoly-Wolframsäuren". *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 180 (1): 129, 1929.
- [66] MAKSIMOVSKAYA, R.I. & BURTSEVA, K.G. "<sup>17</sup>O and <sup>183</sup>W NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solutions". *Polyhedro*, 4 (9): 1559, 1985.
- [67] SUTTON, D. "Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición". Ed. Reverté, 1975.
- [68] 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". *J. Electroanal. Chem.*, 159 (2): 267, 1983.
- [69] BARBOSA, L. L. & CARLOS, I. A. "Development of a novel alkaline zinc-iron plating bath containing sorbitol and the chemical, physical and morphological". *Surf. Coat. Technol.*, 201 (3-4): 1695, 2006.
- [70] NILA, C. & GONZALEZ, I. "The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH<sub>4</sub>Cl solutions". *J. Electroanal. Chem.*, 401: 171, 1996.

[71] TULLIO, P.C. Estudo dos mecanismos de eletrodeposição de prata sobre platina a partir de soluções de nitrato de prata. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 1996, Dissertação de Mestrado.

[72] NOGUEIRA, T.M.C. Eletrodeposição e eletrodissolução de estanho sobre platina. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 1996, Tese de Doutorado.

[73] GONZÁLES-MEZA, A., LARIOS-DURÁN, E.R., GUTIÉRREZ-BECERRA, A., CASILLAS, N., ESCALANTE, J.I. & BÁRCENA-SOTO, M. "Development of a Randles-Ševčík-like equation to predict the peak current of cyclic voltammetry for solid metal hexacyanoferrates", *J. Solid State Electrochem.*, **23**: 3123, 2019

[74] HILLS, G.J., SCHIFFRIN, D.J., THOMPSON, J. "Electrochemical nucleation from molten salts. I Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates" *Electrochem. Acta*, 19 (11): 657, 1974.

[75] R. L. BROGGI, G. M. DE OLIVEIRA, L. L. BARBOSA, E. M. J. A. PALLONE & I. A. CARLOS. "Study of an alkaline bath for tin deposition in the presence of sorbitol and physical and morphological characterization of tin film" *J. Appl. Electrochem.* **36**: 403, 2006.

[76] NASRAZADANI, S. & HASSANI, S. "Chapter 2 - modern analytical technique in failure analysis of aerospace chemical and oil and gas industries". *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oils and Gas Industry*. Elsevier, p. 39-54, 2016.

[77] ELIAS, L. & HEGDE, A.C. "Electrodeposition of laminar coatings of Ni-W alloy and their corrosion behaviour". *Surf. Coat. Technol.*, **283**: 61, 2015.

[78] ELIAZ, N. SRIDHAR, T. & GILEADI, E. "Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition". *Electrochim. Acta*, **50**: 2893, 2005.

[79] HANSEN, M. *Constitution of binary alloys*. 2. ed. New York, McGraw-Hill Book, 1958.

[80] SASSI, W., DHOUBI, L., BERÇOT, P., REZRAZI, M. & TRIKI, E. "Comparative study of protective nickel-tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate-ammonia media". *Surf. Coat. Technol.* 206 (19-20): 4235, 2012.

[81] JUSKENAS, R., VALSIUNAS, I., PAKSTAS, V. & GIRAITIS, R. "On the state of W in electrodeposited Ni-W alloys". *Electrochim. Acta* 54 (9): 2616, 2009.

[82] JUSKENAS, R., VALSIUNAS, I., PAKSTAS, V., SELSKIS, A., JASULAITIENE, V., KARPAVICIENE, V. & KAPOCIUS, V. "XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni-W alloy". *Appl. Surf. Sci.*, 253 (3): 1435, 2006.

[83] SCHUH, C.A., NIEH, T.G. & IWASAKI, H. "The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni". *Acta Mater.*, 51 (2): 431, 2003.

- [84] CHIANPAIROT, A., LOTHONGKUM, G., SCHUH, C.A. & BOONYOUNGMANEERAT, Y. "Corrosion of nanocrystalline Ni–W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt.% NaCl solutions". *Corros. Sci.* 53 (3): 1066, 2011.
- [85] PANAGOPOULOS, C.N., PLAINAKIS, G.D. & TSOUTSOUVA, M.G. "Corrosion of nanocrystalline Ni-W coated copper". *Panagopoulos*, 5 (2): 65, 2015
- [86] ALLAHYARZADEH, M.H., ALIOFKHAZRAEI, M., REZVANIAN, A.R., TORABINEJAD, V. & SABOUR ROUHAGHDAM, A.R. "Ni-W electrodeposited coatings: characterization, Properties and applications". *Surf. Coat. Technol.* **307**: 978, 2016.
- [87] ZURILLA, R.W., SEM, R.K. & YEAGER, E. "The kinetics of the oxygen reduction reaction on gold in alkaline solution", *J. Electrochem. Soc.* 125 (7): 1103, 1978.
- [88] TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., DONTEN, M., SORT, J., PELLICER, E. & PODLAHA-MURPHY, E.J. "Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals". *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 48 (6): 491, 2012.
- [89] HU, Y., GE, H., WEY, G. & JIAN, L. "Study on mechanical and anticorrosion performance of Ni-W alloy coatings prepared by induced codeposition". *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2): 1649, 2019.

## APÊNDICE 1

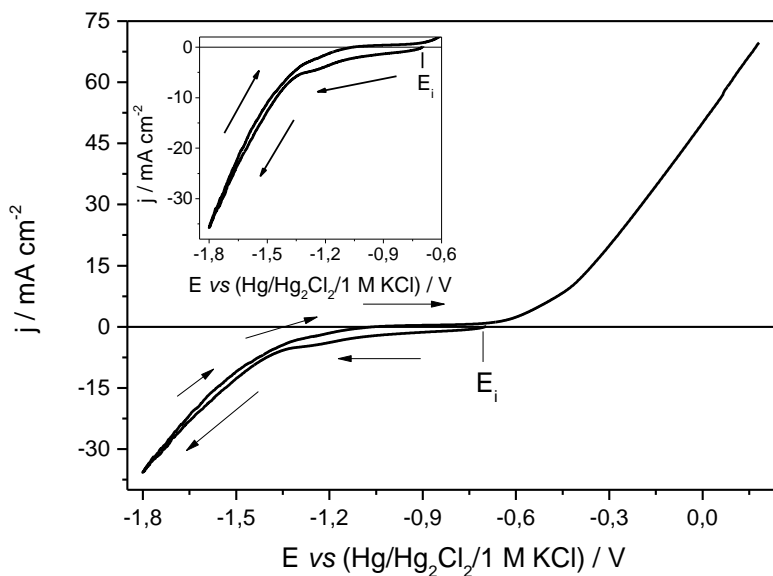


FIGURA 1: Curva voltamétrica sobre substrato de aço, a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

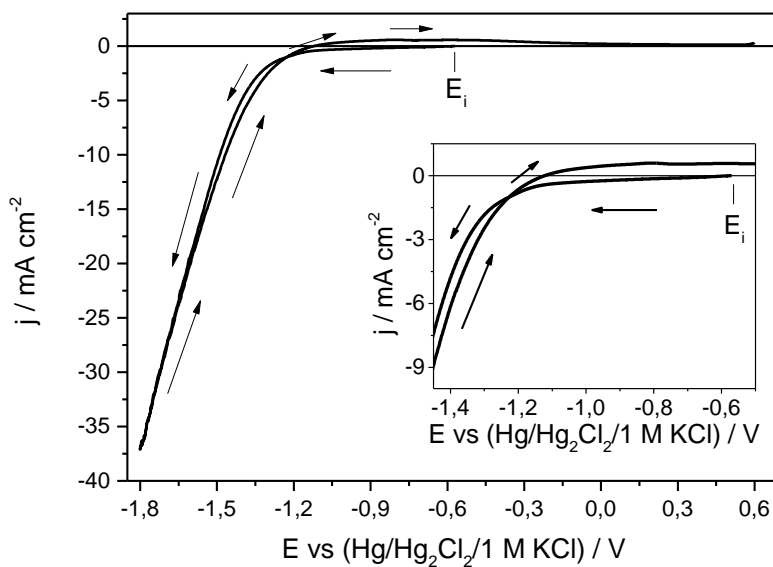


FIGURA 2: Curva voltamétrica sobre substrato de aço, a partir da solução de  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + NTA  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.



## APÊNDICE 2

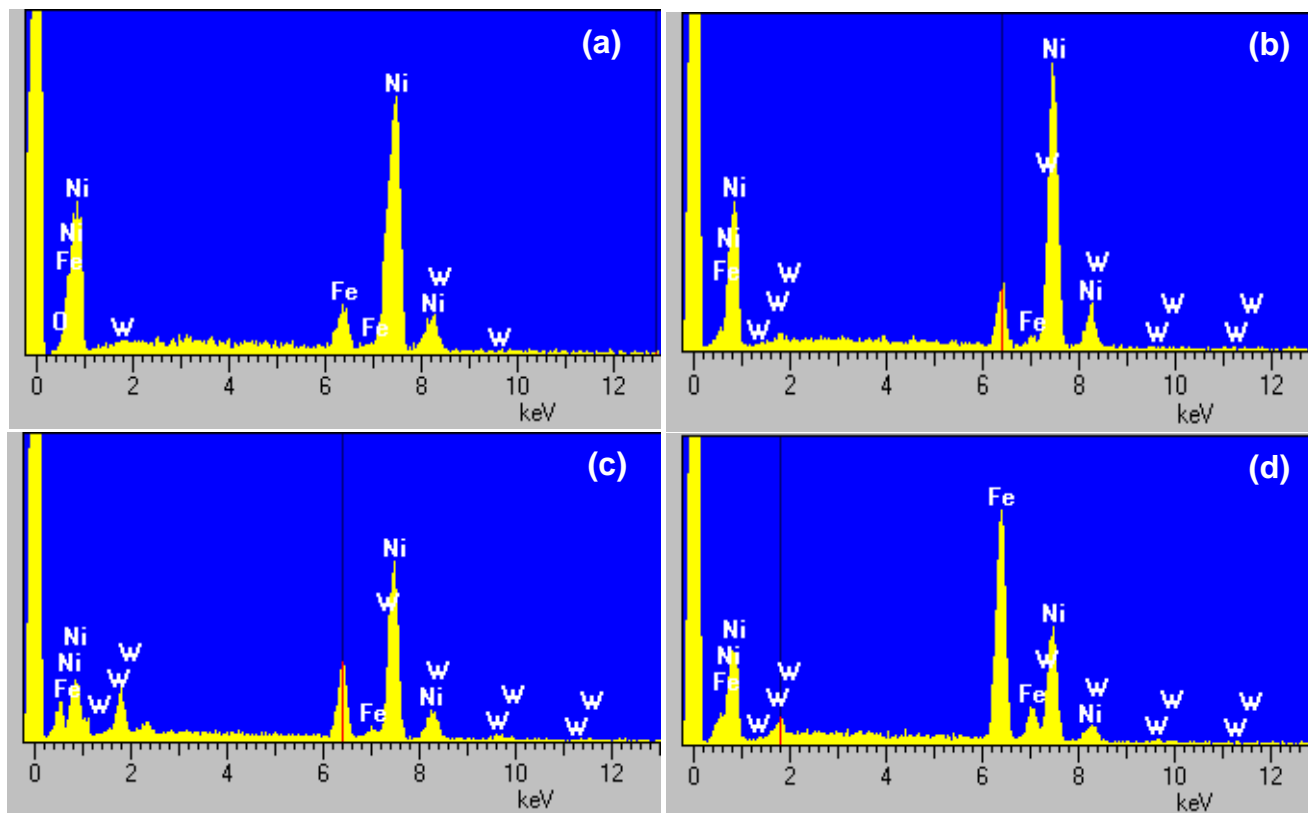


FIGURA 1: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

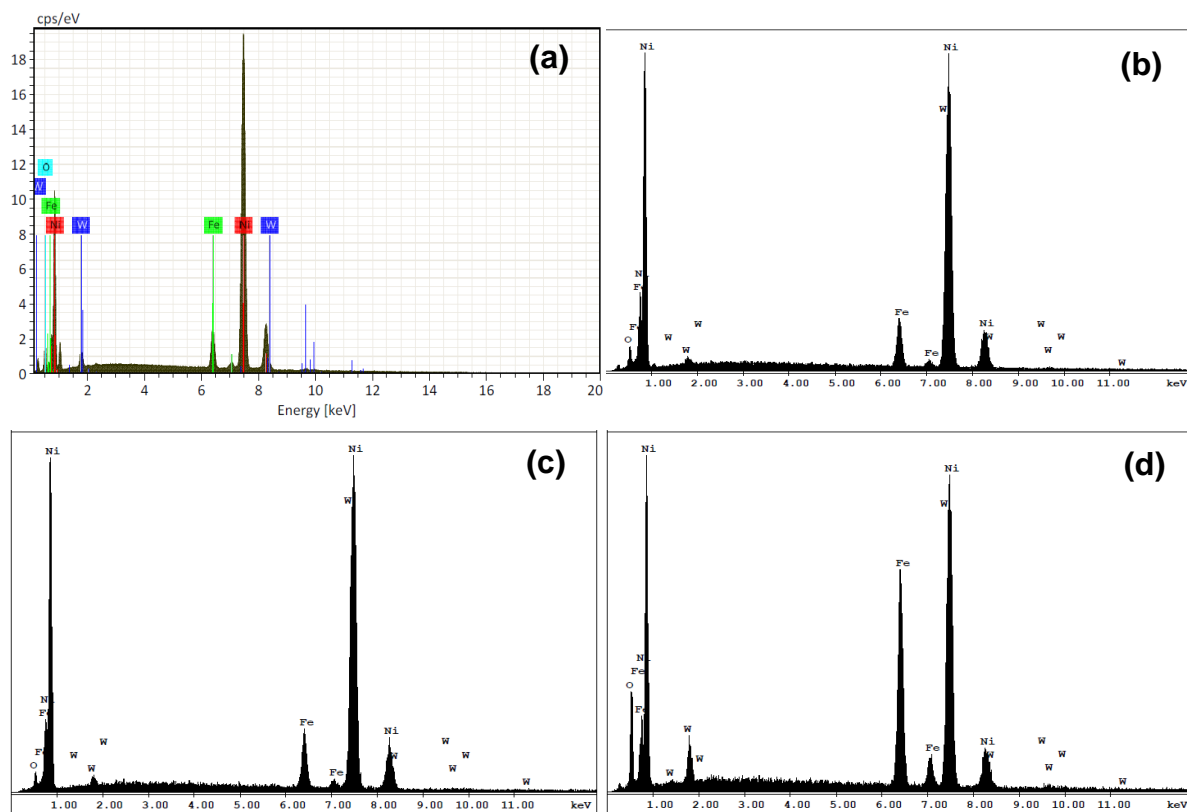


FIGURA 2: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

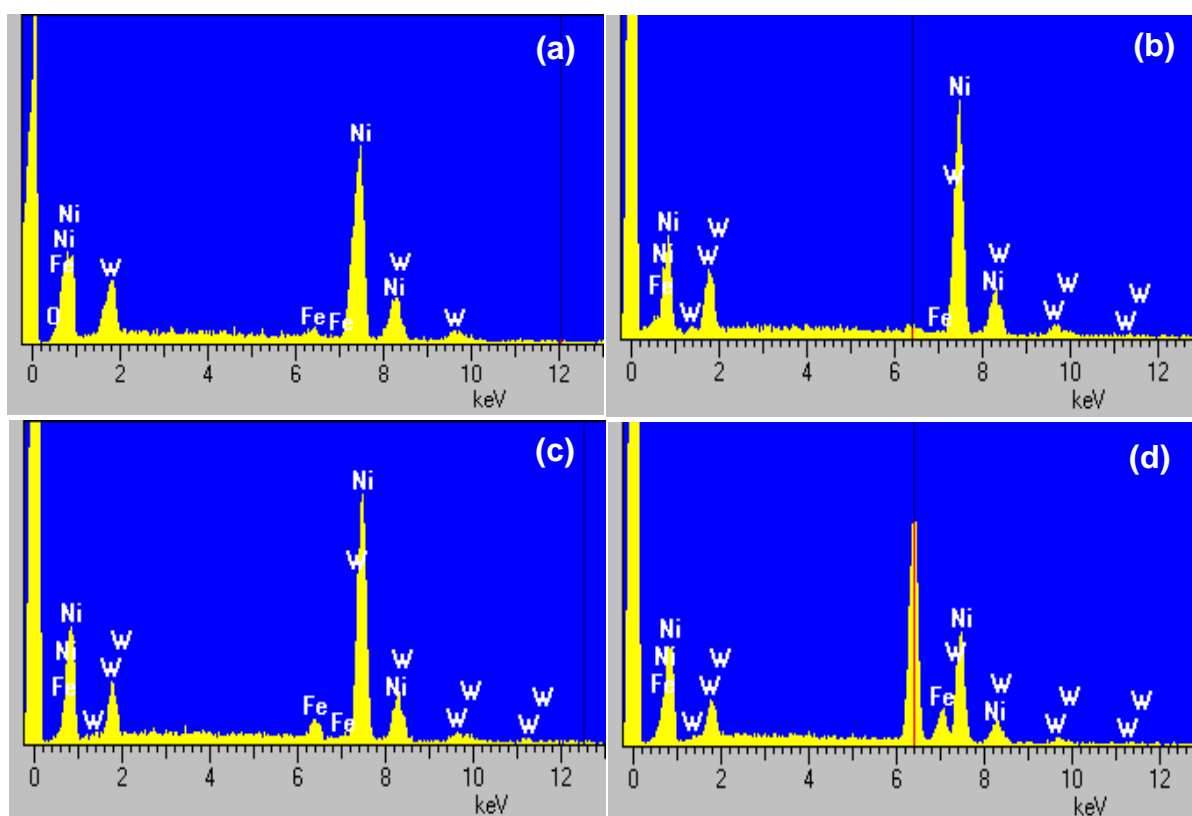


FIGURA 3: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{CBS } 0,52 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

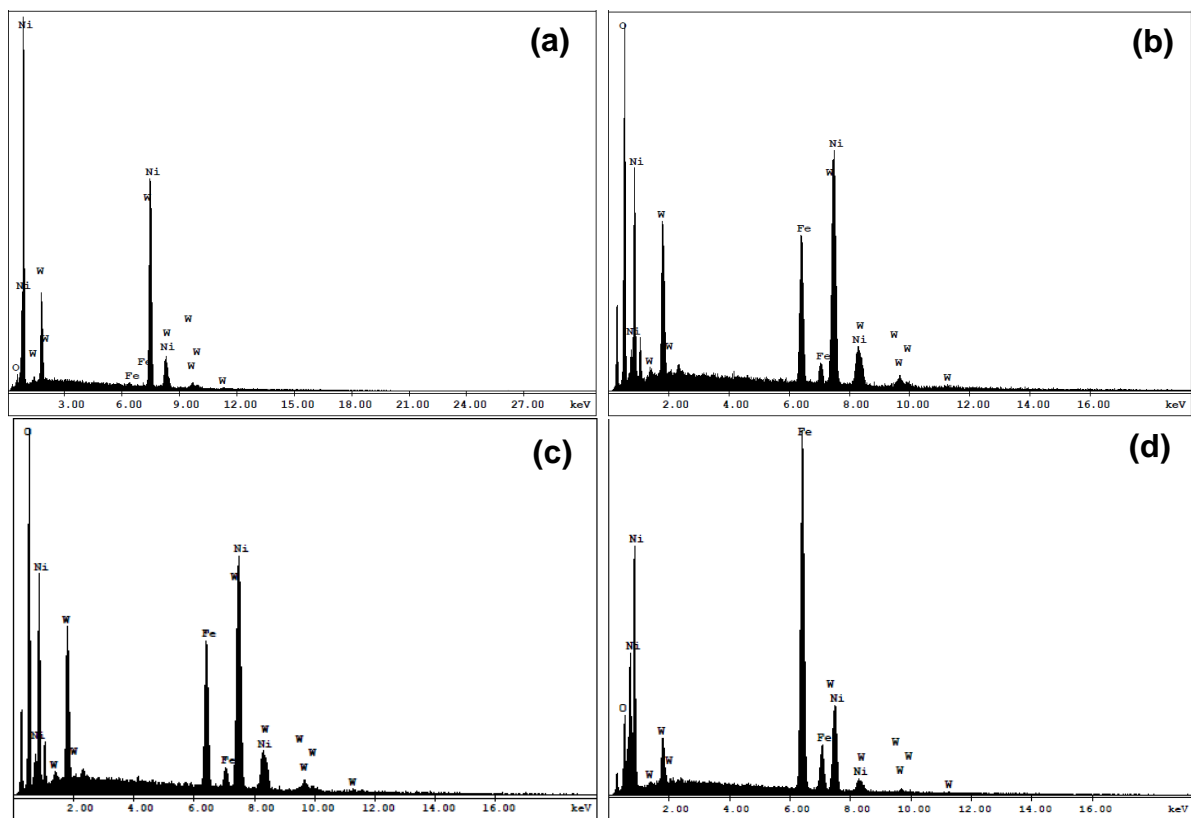


FIGURA 4: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

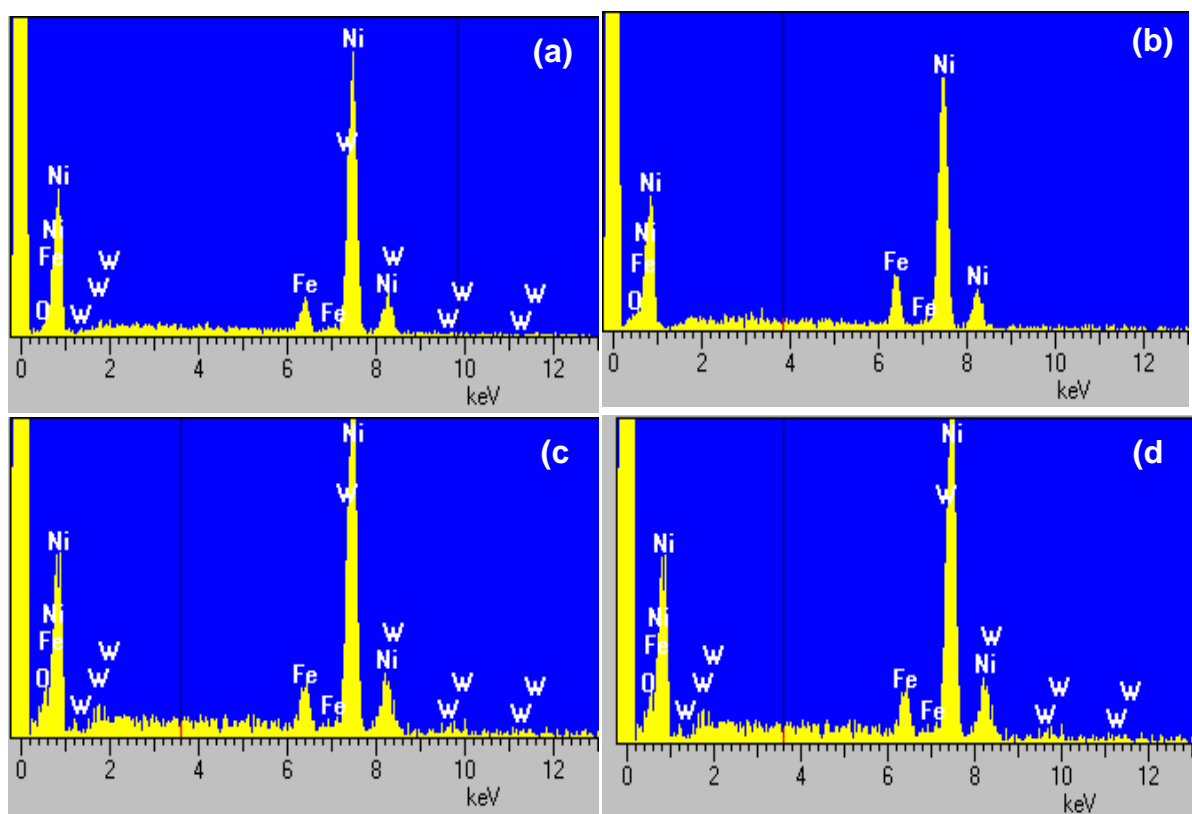


FIGURA 5: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+} 0,06 \text{ mol L}^{-1} + \text{WO}_4^{2-} 0,14 \text{ mol L}^{-1} + \text{Asp} 0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

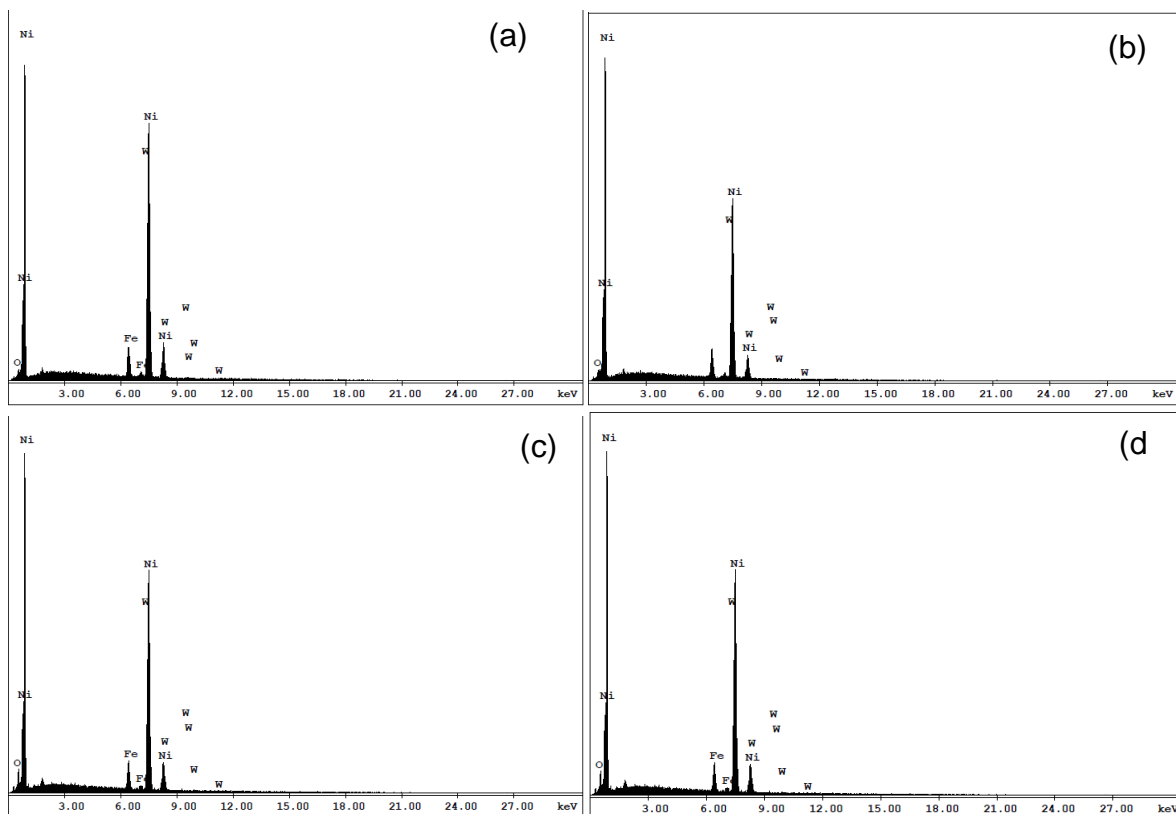


FIGURA 6: Espectro de EDX dos eletrodepósitos de Ni-W obtidos a  $j_d$  (a)  $-3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b)  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c)  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  e (d)  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 11$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

### APÊNDICE 3

TABELA 1: Distâncias cristalográficas correspondentes aos picos de difração dos eletrodepósitos obtidos a diferentes  $j_d$  a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$									
<b>-3</b>		<b>-5</b>		<b>-10</b>		<b>-20</b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
								<b>6-696</b>	<b>04-0850</b>
<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d<sub>tab</sub></b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>tab</sub></b>	<b>d<sub>tab</sub></b>
<b>44,67</b>	2,03	<b>44,74</b>	2,02	<b>44,87</b>	2,03	<b>44,79</b>	2,02	2,03 (100%)	2,03 (100%)
<b>52,11</b>	1,75	<b>51,91</b>	1,76	<b>51,89</b>	1,76	<b>52,08</b>	1,75		1,76 (42%)
<b>64,88</b>	1,44	<b>64,98</b>	1,43	<b>65,01</b>	1,43	<b>65,04</b>	1,43	1,43 (20%)	
<b>76,53</b>	1,24	<b>76,59</b>	1,24						1,25 (21%)
<b>82,35</b>	1,17	<b>82,39</b>	1,17	<b>82,35</b>	1,17	<b>82,35</b>	1,17	1,17 (30%)	
<b>93,15</b>	1,06	<b>92,98</b>	1,06						1,06 (20%)
<b>98,97</b>	1,01	<b>99,14</b>	1,01	<b>99,07</b>	1,01	<b>98,97</b>	1,01	1,01 (10%)	1,02 (7%)

TABELA 2: Distâncias cristalográficas correspondentes aos picos de difração dos eletrodepósitos obtidos a diferentes  $j_d$  a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$									
<b>-3</b>		<b>-5</b>		<b>-10</b>		<b>-20</b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
								<b>6-696</b>	<b>04-0850</b>
<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d<sub>tab</sub></b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>tab</sub></b>	<b>d<sub>tab</sub></b>
<b>44,49</b>	2,03	<b>44,87</b>	2,02	<b>44,87</b>	2,02	<b>44,91</b>	2,02	2,03 (100%)	2,03 (100%)
<b>51,50</b>	1,77	<b>52,21</b>	1,75	<b>52,24</b>	1,75				1,76 (42%)
<b>64,92</b>	1,43	<b>65,24</b>	1,43	<b>65,24</b>	1,43	<b>65,17</b>	1,43	1,43 (20%)	
<b>76,31</b>	1,25	<b>76,82</b>	1,24	<b>76,76</b>	1,24				1,25 (21%)
<b>82,07</b>	1,17	<b>82,49</b>	1,17	<b>82,42</b>	1,17	<b>82,55</b>	1,17	1,17 (30%)	
<b>92,81</b>	1,06	<b>93,31</b>	1,06	<b>93,54</b>	1,06				1,06 (20%)
<b>98,82</b>	1,01	<b>99,20</b>	1,01	<b>98,91</b>	1,01	<b>98,94</b>	1,01	1,01 (10%)	1,02 (7%)



TABELA 3: Tamanho de grão (t) calculado para os filmes de Ni-W produzidos nas diferentes  $j_d$  a partir das soluções  $\text{Ni}^{2+}$  0,06 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,24 mol L<sup>-1</sup>) +  $\text{WO}_4^{2-}$  0,14 mol L<sup>-1</sup> + Asp 0,12 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,48 mol L<sup>-1</sup>), pH = 5 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	Ni0,06WAsp		Ni0,24WAsp	
	W / at%	t / nm	W / at%	t / nm
-3	-	11,3*	1,17	7,1
-5	1,89	5,5	0,55	10,0
-10	10,81	4,8	0,96	7,7
-20	7,03	-	2,64	4,6

\* eletrodepósitos que não apresentaram pico de dispersão de raios X referente ao W no EDX.

TABELA 4: Distâncias cristalográficas correspondentes aos picos de difração dos eletrodepósitos obtidos a diferentes  $j_d$  a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$										
-3		-5		-10		-20		Fe 6-696	Ni 04-0850	NiWO <sub>4</sub> 15-0755
2 $\theta$	d <sub>obs</sub>	2 $\theta$	d <sub>obs</sub>	2 $\theta$	d <sub>obs</sub>	2 $\theta$	d <sub>obs</sub>	d <sub>tab</sub>	d <sub>tab</sub>	d <sub>tab</sub>
		<b>42,11</b>	2,14	<b>42,25</b>	2,14					2,13 (2%)
<b>44,68</b>	2,03	<b>43,98</b>	2,06	<b>44,31</b>	2,04	<b>44,18</b>	2,04	2,03 (100%)	2,03 (100%)	2,02 (12%)
				<b>44,94</b>	2,02	<b>44,57</b>	2,03			
		<b>51,57</b>	1,77	<b>51,39</b>	1,78	<b>51,84</b>	1,76		1,76 (42%)	1,75 (20%)
<b>64,82</b>	1,44	<b>65,14</b>	1,43	<b>65,33</b>	1,43	<b>65,03</b>	1,43	1,43 (20%)		1,42 (16%) 1,44 (8%)
		<b>75,84</b>	1,25	<b>75,98</b>	1,25	<b>75,77</b>	1,25		1,25 (21%)	1,27 (4%)
<b>82,38</b>	1,17	<b>82,51</b>	1,17	<b>82,69</b>	1,17	<b>82,38</b>	1,17	1,17 (30%)		
		<b>92,06</b>	1,07	<b>92,16</b>	1,07				1,06 (20%)	
		<b>97,04</b>	1,02							
<b>99,06</b>	1,01	<b>98,97</b>	1,01	<b>99,06</b>	1,01	<b>98,87</b>	1,01	1,01 (10%)	1,02 (7%)	

TABELA 5: Distâncias cristalográficas correspondentes aos picos de difração dos eletrodepósitos obtidos a diferentes  $j_d$  a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$										
-3		-5		-10		-20		Fe 6-696	Ni 04-0850	NiWO <sub>4</sub> 15-0755
2 $\theta$	$d_{\text{obs}}$	2 $\theta$	$d_{\text{obs}}$	2 $\theta$	$d_{\text{tab}}$	2 $\theta$	$d_{\text{tab}}$	$d_{\text{tab}}$	$d_{\text{tab}}$	$d_{\text{tab}}$
		41,74	2,16							2,13 (2%)
44,54	2,03	44,17	2,05	44,67	2,03	44,85	2,02	2,03 (100%)	2,03 (100%)	2,02 (12%)
		51,21	1,78			52,11	1,75		1,76 (42%)	1,75 (20%)
				55,99	1,64					1,64 (2%)
64,73	1,44			65,15	1,43	65,10	1,43	1,43 (20%)		1,44 (8%)
		75,98	1,25	76,34	1,25	76,47	1,24		1,25 (21%)	1,27 (4%)
82,27	1,17	82,42	1,17	82,47	1,17	82,51	1,17	1,17 (30%)		
		92,16	1,07						1,06 (20%)	
98,63	1,02	97,14	1,03	98,97	1,01	99,06	1,01	1,01 (10%)	1,02 (7%)	

TABELA 6: Tamanho de grão (t) calculado para os filmes de Ni-W produzidos nas diferentes  $j_d$  a partir das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + CBS  $0,52 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 5 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	<b>Ni0,06WCBS</b>		<b>Ni0,24WCBS</b>	
	<b>W / at%</b>	<b>t / nm</b>	<b>W / at%</b>	<b>t / nm</b>
-3	31,30	-	6,92	-
-5	12,81	6,8	7,80	7,0
-10	10,90	6,6	12,19	
-20	14,14	8,7	10,72	9,0

TABELA 7: Distâncias cristalográficas correspondentes aos picos de difração dos eletrodepósitos obtidos a diferentes  $j_d$  a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$									
-3		-5		-10		-20		Fe 6-696	Ni 04-0850
$2\theta$	$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	$d_{\text{tab}}$	$2\theta$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{tab}}$	$d_{\text{tab}}$
						<b>43,94</b>	2,06		
<b>44,58</b>	2,03	<b>44,56</b>	2,03	<b>44,69</b>	2,03	<b>44,69</b>	2,03	2,03 (100%)	2,03 (100%)
<b>51,50</b>	1,77	<b>51,67</b>	1,77	<b>51,74</b>	1,76	<b>51,08</b>	1,79		1,77 (42%)
<b>64,92</b>	1,44	<b>64,87</b>	1,44	<b>64,87</b>	1,44	<b>64,86</b>	1,44	1,43 (20%)	
<b>76,41</b>	1,24	<b>76,68</b>	1,24	<b>76,67</b>	1,24	<b>75,03</b>	1,26		1,25 (21%)
<b>82,27</b>	1,17	<b>82,34</b>	1,17	<b>82,21</b>	1,17	<b>82,34</b>	1,17	1,17 (30%)	
<b>93,38</b>	1,06	<b>92,76</b>	1,06	<b>93,03</b>	1,06	<b>91,23</b>	1,08		1,06 (20%)
<b>98,63</b>	1,02	<b>98,96</b>	1,01	<b>98,96</b>	1,01	<b>98,96</b>	1,01	1,01 (10%)	1,02 (7%)

TABELA 8: Distâncias cristalográficas correspondentes aos picos de difração dos eletrodepósitos obtidos a diferentes  $j_d$  a partir da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,24 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 11 com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )									
-3		-5		-10		-20		Fe 6-696	Ni 04-0850
$2\theta$	$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	$d_{\text{obs}}$	$2\theta$	$d_{\text{tab}}$	$d_{\text{tab}}$	$d_{\text{tab}}$
<b>44,66</b>	2,03	<b>44,85</b>	2,02	<b>44,67</b>	2,03	<b>44,67</b>	2,03	2,03 (100%)	2,03 (100%)
<b>51,90</b>	1,76	<b>51,98</b>	1,76	<b>51,71</b>	1,77	<b>51,71</b>	1,77		1,76 (42%)
<b>64,92</b>	1,44	<b>65,14</b>	1,43	<b>64,96</b>	1,43	<b>64,82</b>	1,44	1,43 (20%)	
<b>76,41</b>	1,24	<b>76,66</b>	1,24	<b>76,44</b>	1,24	<b>76,53</b>	1,24		1,25 (21%)
<b>82,27</b>	1,17	<b>82,51</b>	1,17	<b>82,19</b>	1,17	<b>82,19</b>	1,17	1,17 (30%)	
<b>92,96</b>	1,06	<b>93,21</b>	1,06	<b>92,84</b>	1,06	<b>92,84</b>	1,06		1,06 (20%)
<b>98,63</b>	1,016	<b>99,06</b>	1,012	<b>98,88</b>	1,014	<b>98,87</b>	1,014	1,01 (10%)	1,02 (7%)

TABELA 9: Tamanho de grão (t) calculado para os filmes de Ni-W produzidos nas diferentes  $j_d$  a partir das soluções  $\text{Ni}^{2+}$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{WO}_4^{2-}$   $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  + Asp  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 11$  com  $q_d = 40,00 \text{ C cm}^{-2}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	<b>Ni0,06WAsp</b>		<b>Ni0,24WAsp</b>	
	<b>W / at%</b>	<b>t / nm</b>	<b>W / at%</b>	<b>t / nm</b>
-3	0,08	4,5	0,06	7,4
-5	-	8,8*	0,20	11,7
-10	-	6,5*	0,58	9,4
-20	-	9,3*	0,80	6,9

\* eletrodepósitos que não apresentaram pico de dispersão de raios X referente ao W no EDX.