

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ARTHUR FILGUEIRA DE ALMEIDA

**O ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Ni-Mo UTILIZANDO
GLUCONATO DE SÓDIO COMO COMPLEXANTE**

CAMPINA GRANDE

2019

ARTHUR FILGUEIRA DE ALMEIDA

**O ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Ni-Mo UTILIZANDO
GLUCONATO DE SÓDIO COMO COMPLEXANTE**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química no curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Orientadores:

Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

CAMPINA GRANDE

2019

A447c Almeida, Arthur Filgueira de.
O estudo da eletrodeposição de ligas Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante / Arthur Filgueira de Almeida. – Campina Grande, 2019.
67 f.: il. color.

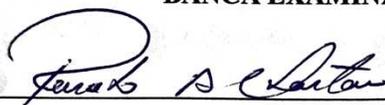
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves".
Referências.

1. Ni-Mo. 2. Gluconato de Sódio. 3. Composição Química. 4. Eficiência Catódica. I. Santana, Renato Alexandre Costa de. II. Alves, José Jailson Nicácio. III. Título.

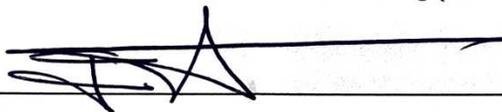
CDU 544.654.2(043)

TERMO DE APROVAÇÃO**Título: O EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO
DE LIGAS DE Ni-Mo UTILIZANDO GLUCONATO DE SÓDIO COMO
COMPLEXANTE****Data da defesa:** 05/04/2019**Aluno:** Arthur Filgueira de Almeida

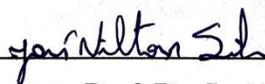
Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química no curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

BANCA EXAMINADORA

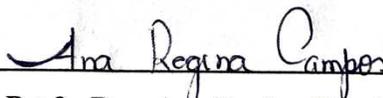
Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
UFCG/CES/UABQ (Orientador)



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
UFCG/CCT/UAEQ (Orientador)



Prof. Dr. José Nilton Silva
UFCG/CCT/UAEQ (Avaliador Interno)



Profa. Dra. Ana Regina Nascimento Campos
UFCG/CCT/UAEQ (Avaliadora Externa)

DEDICATÓRIA

*Aos meus avós Heleno e Cleonice
Aos meus pais Jesimiel e Olivete
À minha irmã, cunhado e sobrinha
Marcela, Glayds e Heloísa
Às minhas tias Geovânia, Jeane e Sandra,
Dedido.*

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, primeiramente. Sem Ele, eu não teria chegado até aqui. Tudo que tenho, sou e o que vier a ser vem dele.

Aos meus pais, Jesimiel e Olivete; à minha irmã Marcela; ao meu cunhado Glayds; às minhas tias Geovânia, Jeane e Sandra; aos meus avós Heleno e Cleonice, e à mais nova integrante da família, minha sobrinha Heloísa, que aos dois anos me motiva a ser seu futuro exemplo daqui a algum tempo.

Aos amigos que a academia meu deu lá em meados de 2011, no início da minha graduação em Engenharia Química e que o tempo se encarregou de torná-los parte da minha vida: o jovem David, Minha Querida Y e Diane.

Aos meus amigos Camila, Camilla Thallia, Daniel, Gabi, Marcela, Marcos, Renally, Rafa, Waleska, Michelle, Érika, Sheilla e Rolderick. Vocês são raros.

Ao professor Renato Santana, meu orientador, e sua esposa, professora Ana Regina, por toda orientação, cobrança, compreensão e amizade durante todo o desenvolvimento desta pesquisa; por todo conselho do melhor caminho a seguir. Meu eterno muito obrigado.

Ao professor Jailson Alves por todo ensinamento ao longo da minha jornada.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão por toda parceria ao longo do desenvolver deste trabalho, em especial Bianca e Raíssa por todo um compartilhamento de memes nas horas mais difíceis, estreitando os laços de amizade.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, UFCG campus Cuité, pelas análises de DRX realizadas.

Aos alunos do LaMMEA pelas contribuições dadas com as análises.

À Unidade Acadêmica de Engenharia Química, professores e funcionários, por todo suporte.

À professora e amiga Líbia Conrado pelo incentivo a batalhar pelos meus sonhos e por todo conselho, meu eterno muito obrigado.

Ao professor Nilton pelas considerações, amizade e torcida ao longo de todos esses anos nesta jornada acadêmica.

Ao programa de Pós-Graduação por todo apoio e aos amigos que ganhei ao longo dessa jornada.

Ao CAPES por todo apoio financeiro e à Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica pelo espaço físico e análises de MEV realizadas.

*“Grandes realizações são possíveis
quando se dá importância aos pequenos
começos.”*

Lao Tsé

RESUMO

As ligas de Ni-Mo são largamente estudadas devido às propriedades que são conferidas a elas, principalmente decorrentes do molibdênio: alta resistência à corrosão, baixo coeficiente de dilatação térmica e alta resistência a choques mecânicos. As formas de obtenção de ligas metálicas são a fusão e a eletrodeposição. A eletrodeposição é uma técnica eletroquímica bastante utilizada na obtenção de ligas metálicas. Algumas de suas aplicações são para fins de revestimento metálico, suporte para catalisadores e produção de hidrogênio. Dessa forma, é uma técnica bastante interessante na indústria não só química, como também aeroespacial, automobilístico, etc. Ligas metálicas são compostos metálicos formados por dois ou mais metais. Dentre as variáveis que influenciam a eletrodeposição, está a densidade de corrente, a qual é responsável pela força motriz das reações de redução envolvidas na obtenção das ligas. Em alguns casos, para que a deposição seja satisfatória, a utilização de agentes complexantes faz-se necessária. Sendo assim, este trabalho estudou a influência da densidade de corrente na eletrodeposição de ligas de Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante. As ligas obtidas foram caracterizadas quanto à composição química, à eficiência de deposição, à morfologia da superfície e à resistência à corrosão. O maior teor de molibdênio obtido nas ligas foi 43 wt.%. Para a eficiência do processo de deposição, a maior eficiência apresentada foi em torno de 26%. Todos os revestimentos obtidos foram amorfos. A maior resistência de polarização foi de $12456 \Omega/\text{cm}^2$, a qual foi obtida com teor de molibdênio de 43 wt.%.

Palavras-chave: Ni-Mo; gluconato de sódio; composição química; eficiência catódica.

ABSTRACT

Ni-Mo alloys are widely studied for properties that are conferred, and are responsible for increased corrosion resistance, low coefficient of thermal expansion and high resistance against mechanical shocks. Metallic bonding forms are fusion and electrodeposition. Electrodeposition is an electrochemical technique widely used in the bonding of metal alloys. Some of its applications are for metal fins, catalyst support and hydrogen production. Formal, in particular, in particular, non-chemical, with also aerospace, automobilistic, etc. Metal alloys are different metals formed by two or more metals. Among the variables that influence the electrodeposition, is the current intensity, and the driving force of the eliminations of exercise is in the direction of the alloys. In some cases, for a correct use, a use of complexing agents is necessary. Thus, this work studied the influence of density on the electrodeposition of Ni-Mo alloys using sodium gluconate as a complex. The alloys revealed in relation to chemistry, deposition efficiency, surface morphology and corrosion resistance. The highest molybdenum content obtained in the alloys was 43% by weight. For a higher process speed, greater adhesion was around 26%. All coatings were amorphous. The highest bias resistance was $12456 \Omega / \text{cm}^2$, and was obtained with the molybdenum content of 43% by weight.

Keywords: Ni-Mo; sodium gluconate; chemical composition; cathodic efficiency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema genérico de um processo de eletrodeposição	22
Figura 2 - Componentes do sistema, suas variáveis e os fatores que influenciam a distribuição metálica no processo de eletrodeposição	23
Figura 3 - Modelo da Dupla Camada Elétrica.....	32
Figura 4 - Curva de Polarização mostrando formação de filme passivo.....	35
Figura 5 - Montagem de célula eletroquímica para análises de corrosão	36
Figura 6 - Modelo descritivo de uma célula eletroquímica.....	37
Figura 7 - Diagrama de Nyquist para análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica ...	38
Figura 8 - Curvas de Polarização	40
Figura 9 - Perfil de composição química e da eficiência catódica em função da densidade de corrente.....	49
Figura 10 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as ligas (a) $Ni_{61}Mo_{39}$ (b) $Ni_{59}Mo_{41}$ (c) $Ni_{57}Mo_{43}$ e (d) $Ni_{64}Mo_{36}$ obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e 4 respectivamente. Todas as ampliações são de 3000x.....	52
Figura 11 - Imagens de MEV para revestimentos de Ni-Mo obtidos com (a) Tartarato de Sódio ($Ni_{82}Mo_{18}$) e (b) Citrato de Sódio ($Ni_{58}Mo_{42}$) com aplicação de 1000x ambas	53
Figura 12 - Difractogramas para as ligas Ni-Mo com diferentes concentrações de Mo: Exp 1 - 39 wt.%, Exp 2 - 41 wt.%, Exp 3 - 43 wt.% e Exp 4 - 36 wt.%.	54
Figura 13 - Difractograma do cobre conforme carta catalográfica 96-901-2955	55
Figura 14 - Resistência de Polarização em função do teor (wt.%) de Mo nas ligas	57
Figura 15 - Espectros de Impedância Eletroquímica para os experimentos 1, 2, 3 e 4 expressos em curvas de Nyquist para o cobre revestido com as ligas Ni-Mo obtidas	58
Figura 16 - Curvas de Polarização obtidas com NaCl 3,5% (m/v) para as ligas com diferentes teores de Mo.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de Corrosão	30
Tabela 2 – Concentração dos reagentes utilizados no preparo do banho.....	45
Tabela 3 – Densidades de correntes utilizadas no trabalho.....	46
Tabela 4 - Resultados de composição química, eficiência de corrente catódica e espessura dos revestimento obtidos.	49
Tabela 5 - Resultados das medidas eletroquímica obtidas pela extrapolação das retas de Tafel medidas para o cobre revestido com as ligas Ni-Mo contendo diferentes concentrações de Mo.	56

LISTA DE SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CES	Centro de Educação e Saúde
DRX	Difração de Raios-X
ECC	Eficiência de Corrente Catódica
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPL	Polarização Potenciodinâmica Linear
REH	Reação de Evolução de Hidrogênio
Rp	Resistência de Polarização
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Corrente	[Ampère]
$C_6H_{11}NaO_7$	Gluconato de Sódio	[-]
ECC	Eficiência de Corrente Catódica	[%]
E_{corr}	Potencial de Corrosão	[Volts]
F	Constante de Faraday	[C/mol]
g	Massa	[Gramas]
I	Corrente elétrica	[A]
J	Densidade de Corrente	[mA/cm ²]
L	Unidade de volume	[Litro]
m	Subunidade de medida	[mili]
Mo	Molibdênio	[-]
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Molibdato de Sódio Diidratado	[-]
Ni	Níquel	[-]
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Sulfato de Níquel Hexahidratado	[-]
°C	Temperatura	[grau Celsius]
wt%	Percentual em Massa	[-]
%	Porcentagem	[Por cento]
Ω	Resistência elétrica	[Ohm]
η	Polarização	[Ω]
ω	Frequência angular	[rad/s]
cm	Unidade de medida de comprimento	[centímetro]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivos gerais	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Obtenção de ligas metálicas e a Eletrodeposição	20
3.1.1	Processos de fusão.....	20
3.1.2	Processos eletrolíticos (Eletrodeposição).....	20
3.1.2.1	Fatores que influenciam a eletrodeposição	24
3.1.2.1.1	Composição do Banho.....	24
3.1.2.1.2	Efeito da Densidade de Corrente.....	26
3.1.2.1.3	Efeito da Agitação Mecânica.....	27
3.1.2.1.4	Efeito da Temperatura	27
3.1.2.1.5	Efeito da Geometria do Ânodo.....	28
3.2	Corrosão.....	29
3.2.1	Conceito e Formas.....	29
3.2.2	A Dupla Camada Elétrica.....	32
3.2.3	Cinética Eletroquímica de Corrosão	33
3.2.3.1	Polarização	33
3.2.3.2	Passivação	34
3.2.4	Ensaio Eletroquímico em Corrosão	35
3.2.4.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP – Open Circuit Potential)	36
3.2.4.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	37
3.2.4.3	Polarização Potenciodinâmica Linear.....	39
3.2.4.4	Eletrodos de Referência mais usados.....	41
3.3	Estado da Arte	42

4	MATERIAIS E METODOLOGIA	45
4.1	Preparo do Banho e Eletrodeposição	45
4.2	Análises de Composição Química e Morfologia de Superfície.....	46
4.3	Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica Linear	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Composição Química e Eficiência de Deposição	48
5.2	Morfologia de Superfície	51
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	51
5.2.2	Difração de Raios X.....	53
5.3	Resistência à corrosão.....	56
5.3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	57
5.3.2	Polarização Potenciodinâmica Linear	58
6	CONCLUSÕES	60
7	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O estudo da eletrodeposição surgiu da necessidade de busca por novos materiais com propriedades tais, capazes de serem aplicadas em diversos setores industriais. A produção de hidrogênio, a utilização de ligas em catalisadores sólidos suportados e o uso de ligas em sensores em tecnologias vestíveis são apenas alguns exemplos das aplicações que ligas metálicas obtidas por eletrodeposição podem ter (ERB; PALUMBO; MCCREA, 2011).

Ligas de níquel apresentam-se como uma boa opção para aplicações onde seja necessário que se mantenham as suas propriedades, pois elas suportam severas condições industriais tais como altas pressões e altas temperaturas (BELTOWSKA-LEHMAN; INDYKA, 2012; HUANG, Pao-Chang et al., 2014).

Por si só, o níquel já se mostra um metal resistente à corrosão sob condições adversas, o que possibilita a sua utilização em setores como a indústria petroquímica, marinha, papel e celulose, etc (IORDACHE et al., 1999; KLEMENT et al., 1995; THUVANDER et al., 2001; WANG et al., 1997). Suas propriedades metalúrgicas permitem a combinação com diversos outros metais, formando ligas metálicas binárias, ternárias, etc. Além disso, ligas de níquel são altamente resistentes à corrosão, visto que apresenta grande resistência à oxidação (ALBALAT et al., 1991; CUI; LEE, 1994; GÓMEZ; PELLICER; VALLÉS, 2005). Quando associado a outros elementos, a possibilidade de obtenção de novos materiais com propriedades mecânicas e químicas superiores aumenta, a exemplo do molibdênio.

As razões pelas quais utiliza-se molibdênio em estudos de desenvolvimento de ligas metálicas são bem específicas. Devido às suas propriedades como alto ponto de fusão (2623 °C) (SYED *et al*, 2015), baixo coeficiente de expansão térmica, boa resistência contra choques mecânicos em altas temperaturas (AHMAD; MOHAMED; et al., 2014; ALLAHYARZADEH; ROOZBEHANI; ASHRAFI, 2011a; SYED et al., 2015), o molibdênio confere propriedades mais nobres com relação às diversas ligas metálicas.

O molibdênio, quando em solução, apresenta-se na forma de óxidos, com seu estado de oxidação +6, dependendo fortemente do pH do meio para sua deposição ocorrer de forma satisfatória. Segundo Syed et al. (2015), muitos pesquisadores investigaram a deposição de molibdênio partindo de soluções aquosas, mas obtiveram revestimentos na forma de óxidos com baixa aderência. Estudos mais aprimorados destacam o fenômeno da codeposição induzida do molibdênio (BRENNER, 2013; PODLAHA; LANDOLT, 1996, 1997), a qual ocorre com a

indução do molibdênio pela formação de um composto intermediário formado por um agente complexante e um segundo metal, geralmente do grupo do ferro (MARINHO et al., 2002).

Trabalhos na literatura apontam que ligas de Ni-Mo apresentam resistência à corrosão tanto em meio ácido quanto em meio básico, principalmente as ligas nanocristalinas; para este último caso, em larga faixa de temperatura (HALIM et al., 2012; MACHUCA; BAILEY; GUBNER, 2012). Outra característica promissora da obtenção dessas ligas, pelo processo de eletrodeposição, é o baixo custo: a eficiência catódica pode alcançar valores elevados na ordem de até 92% (ALLAHYARZADEH; ROOZBEHANI; ASHRAFI, 2011a).

As ligas de Ni-Mo são bastante conhecidas na literatura devido às suas propriedades de dureza e resistência à corrosão, especialmente em meios contendo íons Cl^- (ALLAHYARZADEH; ROOZBEHANI; ASHRAFI, 2011a). Além disso, é conhecido que tais ligas possuem, dentre outras características, excelentes propriedades catalíticas, o que possibilita a larga utilização desses materiais nas indústrias em processos de produção de hidrogênio. Desta forma, a utilização do molibdênio é de alto interesse nas ligas metálicas, principalmente, de níquel, pois a inserção de Mo na composição do material é provada enriquecer as propriedades do material a ser obtido (AHMAD; MOHAMED; et al., 2014).

Embora as ligas de Ni-Mo sejam altamente resistentes à corrosão e o processo de obtenção seja realizado com boa eficiência (BELTOWSKA-LEHMAN *et al*, 2012), investigações mostram que o aumento do teor de molibdênio na liga provoca aumento da tensão interna do material levando à formação de micro rachaduras na superfície da liga (SURANI YANCHESHMEH; GHORBANI, 2014).

Desta forma, visto que as ligas de Ni-Mo se apresentam bastante promissoras, e embora que altos teores de molibdênio na liga ocasionem perda de suas propriedades, a introdução de gluconato de sódio pode se mostrar bastante interessante do ponto de vista químico, nas reações de complexação, e até mesmo do ponto de vista econômico.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de ligas de Ni-Mo por eletrodeposição, com propriedades nobres superiores aos expostos acima, utilizando gluconato de sódio como complexante, avaliando os efeitos da densidade de corrente tanto na eletrodeposição quanto nas propriedades dos materiais obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Desenvolver ligas de Ni-Mo por eletrodeposição utilizando gluconato de sódio como complexante

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da densidade de corrente na deposição da liga;
- Caracterizar os materiais obtidos quanto à composição química, eficiência de deposição, morfologia e resistência à corrosão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Obtenção de ligas metálicas e a Eletrodeposição

O interesse na obtenção de metais e suas ligas é diverso. Nos mais variados setores industriais, ligas metálicas são utilizadas como revestimento, como suporte para catalisadores, como materiais condutores de eletricidade, entre outras aplicações. Não há uma única forma de obtenção de metais e suas ligas. Revestimentos com molibdênio, por exemplo, podem ser obtidos por pulverização térmica e pulverização de plasma de baixa pressão (SYED et al., 2015).

3.1.1 Processos de fusão

Os processos de fusão, ou fundição, como conhecidos na metalurgia, são processos simples do ponto de vista do fenômeno. Basicamente, são introduzidos os metais num molde de interesse, e então, calor é fornecido ao sistema de forma que o metal, ou metais, sejam liquefeitos. Por fim, homogeneiza-se a mistura metálica e se permite que o sistema passe por um processo de resfriamento. Ao resfriar, o(s) metal(is) que está(ão) líquido(s) no molde solidifica(m)-se produzindo metal naquele formato ou ligas de interesse. As peças produzidas são das mais variadas: joias, bijuterias, objetos decorativos, máquinas, ferramentas industriais, domésticas, parafusos, etc.

Os processos de fundição mais conhecidos ocorrem por gravidade, centrifugação, sob pressão e de precisão. Não é objetivo deste trabalho tratar sobre cada um deles, mas é importante citar para que o leitor tenha um leve conhecimento de que processos de fundição ocorrem de determinadas formas, as quais são empregadas de acordo com a necessidade/aplicação de cada um deles.

3.1.2 Processos eletrolíticos (Eletrodeposição)

A partir de agora, os termos “metais, ou ligas metálicas” serão tratados apenas por “ligas metálicas” como forma de deixar a leitura um pouco mais agradável ao leitor; é importante lembrar que os processos eletrolíticos não apenas são utilizados para a obtenção de ligas metálicas, mas também de metais somente, a depender da finalidade desejada.

Historicamente, os processos eletrolíticos eram empregados apenas para fins de recobrimentos metálicos de objetos para fins estéticos e anticorrosivos. Dependendo do que se produzia, tais processos recebiam nomes como douração (recobrimento com ouro), niquelagem (com níquel), cromagem (com cromo), entre outros. Juntos, esses nomes definiam o que passou a ser chamado de galvanoplastia. Neste sentido, a galvanoplastia pode ser definida como sendo um processo eletrolítico de redução de íons metálicos presentes em solução, como forma de recobrimento de estruturas, que tem como finalidade revesti-las contra processos oxidativos. Neste ponto, a eletrodeposição confunde-se com a galvanoplastia quando sua finalidade é de revestimento estrutural para fins anticorrosivos e estéticos.

No entanto, há outras aplicações da eletrodeposição. Na produção de catalisadores, por exemplo, a inserção de ligas de Ni-Mo, que podem ser obtidas por eletrodeposição para esta finalidade, nos poros aumenta a atividade catalítica dos sítios ativos. Em casos conhecidos como “vestir tecnologia”, onde o indivíduo com perda de capacidade motora utiliza tecnologia para retomar atividades funcionais, eletrodos revestidos com ligas metálicas obtidas por eletrodeposição são comuns. Há ainda, na indústria química, a produção de membranas de separação que utilizam ligas metálicas. A possibilidade de se aplicar a eletrodeposição é vasta e uma de suas vantagens é a possibilidade de ser conduzida em estruturas, peças das mais variadas geometrias.

De modo geral, a eletrodeposição é uma técnica eletroquímica bastante simples, barata e surgiu como forma de obtenção de ligas metálicas em detrimento de processos de fundição em determinados casos. Em se tratando de um processo envolvendo eletricidade como força motriz, a eletrodeposição ganhou visibilidade a partir do advento dos geradores de corrente contínua (SANTANA, 2007). Para conduzir um processo de eletrodeposição, os componentes básicos necessários são: eletrodo de trabalho, contra eletrodo, banho eletrolítico e uma fonte elétrica.

A nível laboratorial, a eletrodeposição ocorre uma célula eletrolítica com dois eletrodos conectados a uma fonte elétrica. O eletrodo de trabalho consiste no eletrodo de interesse; é ele quem receberá os íons presentes em solução reduzidos às suas formas metálicas. O contra-eletrodo tem como a chave do circuito elétrico a fim de que haja fluxo iônico da solução para a superfície do eletrodo de trabalho.

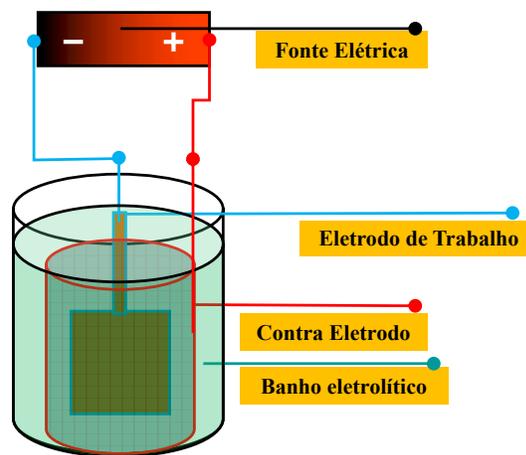
Geralmente, a escolha do contra eletrodo baseia-se na faixa de potencial que se deseja trabalhar, bem como na capacidade de o mesmo conduzir corrente elétrica. Esta escolha é de suma importância, pois pode ser responsável por elevado consumo de energia caso o material

escolhido não possui desempenho satisfatório, consequência direta de elevados potenciais elétricos como forma de controle de corrente em processos galvanostáticos. Nesses casos, os eletrodos mais utilizados são aqueles de platina, muito embora haja a possibilidade de usar eletrodos de carbono grafite, de níquel, entre outros, de acordo com a finalidade almejada (BALARAJU; RAJAM, 2005; LÓPEZ-RICO et al., 2016; SHERVEDANI; LASIA, 1998).

Ainda sobre os componentes da eletrodeposição, o banho eletrolítico é o meio pelo qual os íons serão conduzidos até a superfície catódica. É no banho que estarão todos os metais de interesse na obtenção de ligas metálicas. Geralmente, os metais são provenientes de substâncias químicas que sofrem ionização quando em solução. Neste caso, as fontes dos metais são, em sua maioria, sais inorgânicos, por serem compostos onde as ligações são formadas pela predominância da atração eletrostática de íons com cargas opostas.

A Figura 1 esquematiza o processo de eletrodeposição em escala de laboratório. Nela, estão especificados os eletrodos de trabalho e contra eletrodo e o banho eletrolítico, compondo a célula eletrolítica, bem como a fonte elétrica representada pela diferença de potencial.

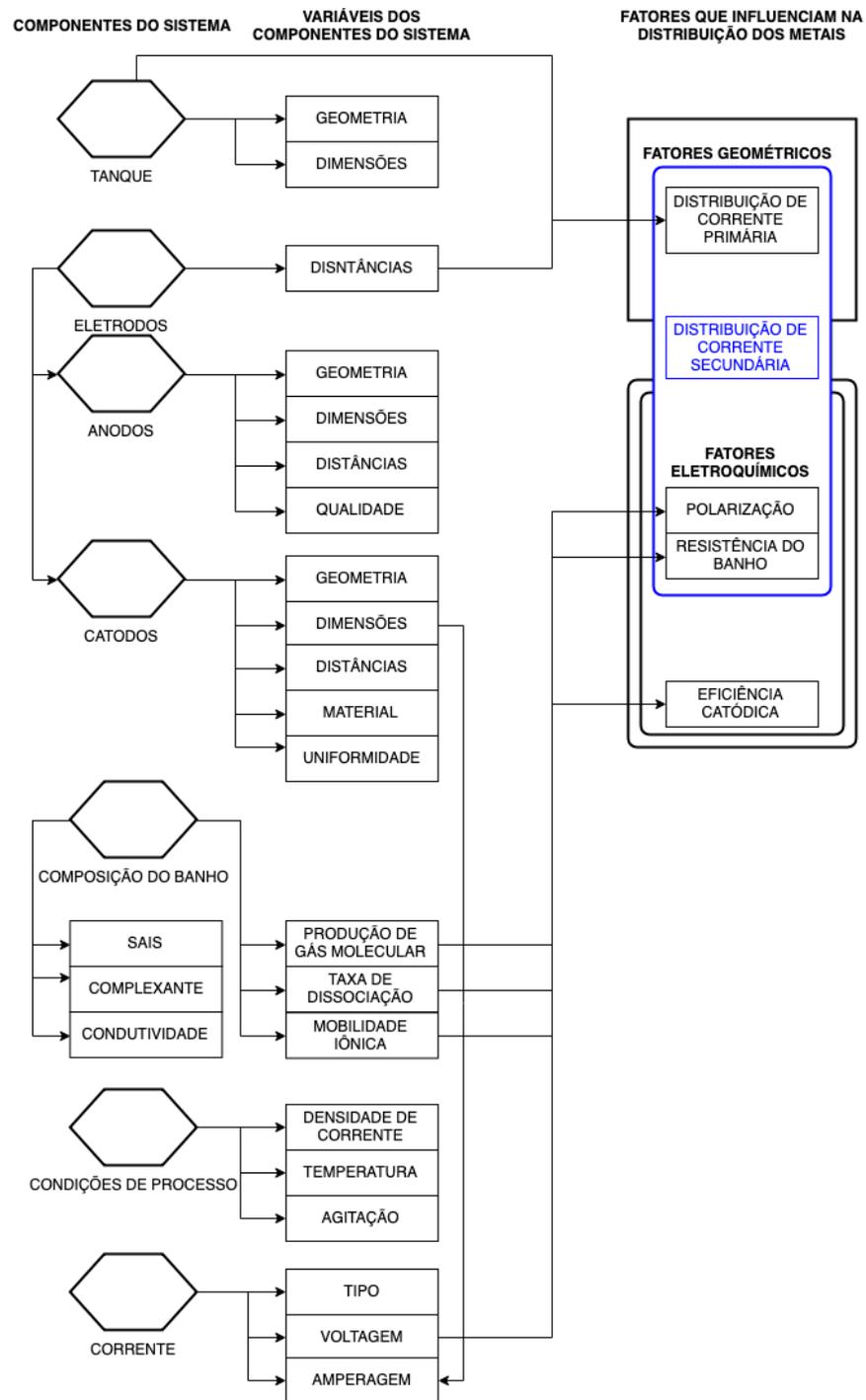
Figura 1 - Esquema genérico de um processo de eletrodeposição



Fonte: Autor

Até aqui, imagina-se a eletrodeposição como sendo algo simples a ser realizada. De fato, do ponto de vista operacional, é uma técnica simples. Entretanto, do ponto de vista fenomenológico, a eletrodeposição é bastante complexa, pois depende de inúmeros fatores. A Figura 2 mostra de forma esquematizada os componentes do sistema e suas variáveis, bem como os fatores que influenciam na distribuição dos metais.

Figura 2 - Componentes do sistema, suas variáveis e os fatores que influenciam a distribuição metálica no processo de eletrodeposição



Fonte: Adaptado de Dini (1993)

Tal esquema mostra a eletrodeposição como uma operação unitária em escala industrial sendo apenas alguns fatores comentados neste trabalho. Os principais são: a corrente aplicada, a temperatura do sistema, o pH, a agitação e a concentração do banho eletrolítico.

3.1.2.1 Fatores que influenciam a eletrodeposição

Por se tratar de uma técnica eletroquímica, os fatores que exercem influência na eletrodeposição são inúmeros. Desde a distância que os eletrodos se encontram até a forma do contra eletrodo (circular, folha plana, espiralada, etc.), os fatores podem ser tantos que se torne difícil de obter resultados satisfatórios das análises eletroquímicas realizadas. É por este motivo que a modelagem e a simulação destes processos eletrolíticos ainda caminham a passos bem curtos, sendo mais encontrados relatos de experimentação empírica em detrimento de experimentações numéricas.

Na literatura, pode-se perceber claramente uma divisão das variáveis que afetam a eletrodeposição. As variáveis do banho são aquelas que dizem respeito às propriedades do banho eletrolítico e são: composição do banho (fontes de metais e aditivos) e pH. Já as variáveis operacionais estão relacionadas com a operação em si e são: densidade de corrente, agitação mecânica e temperatura. A geometria dos eletrodos também exerce influência na eletrodeposição, mas, geralmente, elimina-se este fator se trabalhando com uma única geometria.

Os efeitos citados anteriormente determinam a qualidade dos depósitos. Segundo Sousa (2015, p. 30), depósitos de boa qualidade “[...] são caracterizados por serem contínuos, uniformes, não porosos, terem boa aderência ao substrato, devem ser finamente granulados, brilhantes e lustrosos, além de serem duros e dúcteis.”

3.1.2.1.1 Composição do Banho

O banho eletrolítico, como discutido anteriormente, constitui o meio pelo qual haverá fluxo de íons do seio da solução para a superfície do cátodo. Em suma, o banho é constituído por sais inorgânicos como sendo a fonte dos metais de interesse e, a depender do caso, de aditivos. Tais aditivos vão desde agentes tamponantes, passando por tensoativos, até agentes complexantes. De acordo com Sousa (2015), a função desses agentes está descrita a seguir:

- Agentes tamponantes: são substâncias utilizadas para manter o pH do meio numa determinada faixa. Há casos onde a eletrodeposição necessita ser conduzida em faixas de pH pré-determinadas; os agentes tamponantes entram como constituintes do banho com esta finalidade. Na literatura, H_3BO_3 , Na_2CO_3 , NH_3 e compostos amoniacais são bastante utilizados como forma de manter o pH em determinados níveis (CESIULIS et al., 2018).
- Agentes tensoativos: São substâncias orgânicas que devido à elevada adsorção, baixam a tensão interfacial entre o eletrodo e a solução, aumentando a “molhabilidade” do eletrodo pela solução (SOUSA, 2015, p.31).
- Agentes complexantes: são substâncias orgânicas que têm a finalidade de formar complexos com os íons metálicos presentes no banho eletrolítico. Sua principal função é diminuir o potencial de redução de espécies iônicas em solução facilitando o processo de deposição dos mesmos na superfície a ser revestida (SYED et al., 2015). Ainda Segundo Sousa, a utilização de agentes complexantes está associada a banhos alcalinos.

3.1.2.1.1.1 Efeito da Concentração do Banho

Visto que os íons antes presentes nas mediações do cátodo são reduzidos imediatamente, ocorre que o fenômeno passa a ser governado pelo transporte de espécies carregadas, o qual pode ser classificado em três tipos: convecção, migração e difusão (GAMBURG; GIOVANNI, 2011).

O transporte por convecção está intimamente relacionado com o fluxo de espécies decorrente da ação de uma força externa. Assim, o transporte de espécies por convecção ocorre pela agitação do banho eletrolítico.

Geralmente, o processo de eletrodeposição ocorre com potenciais acima dos potenciais de redução das espécies envolvidas presentes em solução, de forma a garantir que o processo ocorra de maneira satisfatória. Sendo assim, a concentração exerce influência direta na eletrodeposição. Quanto maior a concentração das fontes de metais, maior será, a priori, a taxa de deposição de determinado metal de interesse. Embora isto seja verdade, a inserção de aditivos de forma indiscriminada, ou até mesmo investigativa, causa efeitos num parâmetro inteiramente característico do banho: a mobilidade iônica, a qual pode ser entendida como sendo a capacidade

de íons em solução serem capazes de se moverem pela ação de uma força motriz e está diretamente ligada à condutividade do meio, e vice-versa.

Sendo esta mobilidade intrinsecamente ligada à condutividade elétrica, em casos particulares, à diluição infinita, é possível determinar esta condutividade para espécies isoladas. Entretanto, para concentrações do banho onde não seja possível fazer esta consideração, a mobilidade iônica de determinado íon passa a sofrer interferências dos outros constituintes do banho.

3.1.2.1.2 Efeito da Densidade de Corrente

A densidade de corrente desempenha papel extremamente importante na eletrodeposição de ligas metálicas. Ela é definida como sendo a razão entre a corrente aplicada ao sistema e a área do eletrodo de trabalho.

Densidade de corrente em termos do fenômeno que ocorre durante a eletrodeposição traduz-se, a partir da diferença de potencial entre os eletrodos, na força motriz do processo como um todo, influenciando diretamente nas propriedades das ligas obtidas. Esta assertiva é verdadeira, visto que todos os fenômenos que antecedem a redução dos íons em solução – como por exemplo a mobilidade iônica, a taxa de difusão das espécies do seio da solução até a camada limite elétrica – são dependentes da diferença de potencial a qual os eletrodos de trabalho e contra eletrodo estão submetidos.

Dessa forma, baixas densidades de corrente geralmente são insuficientes na obtenção de ligas metálicas. Sendo a deposição dependente de três contribuições, como visto anteriormente, baixas densidades fazem com que o transporte de espécies carregadas seja dependente não somente da contribuição difusiva, surgindo a necessidade de o banho ser agitado. Altas densidades de corrente, por outro lado, reduzem a dependência do transporte das espécies iônicas em solução apenas à contribuição difusiva dependendo do caso. Muito embora altas densidades de corrente sejam interessantes do ponto de vista de maior taxa de deposição, o aumento indiscriminado da densidade de corrente faz surgir reações indesejadas, competitivas. Em muitos casos, paralelamente ao processo de eletrodeposição, gás hidrogênio é produzido na superfície do cátodo. Como o potencial de redução do hidrogênio é baixo, densidades de corrente muito elevadas preferenciam reações de evolução de hidrogênio em detrimento da redução dos metais de interesse, diminuindo a eficiência catódica, discutida mais a frente.

Segundo Sousa (2015), elevadas densidades de corrente não somente favorecem a redução de hidrogênio, como também causam impactos nas propriedades das ligas obtidas. Altas densidades de corrente além de um valor ótimo produzem revestimentos com aparência queimada, esponjosa e escura, como consequência da inserção de hidróxidos na superfície do depósito, isto é, hidróxidos são depositados conjuntamente com os metais reduzidos na superfície do cátodo.

3.1.2.1.3 Efeito da Agitação Mecânica

Como visto anteriormente, a agitação mecânica é empregada para aqueles casos onde a contribuição convectiva exerce influência na transferência das espécies do seio da solução para a superfície catódica. A atuação da agitação mecânica é bastante simples e intuitiva no aumento da taxa de redução dos íons no substrato. Basicamente, o que ocorre, quando o banho é agitado, é uma renovação da solução em torno do cátodo.

À medida que os íons no entorno do polo catódico são consumidos, torna-se mais difícil de as espécies em solução serem transportadas para o cátodo e, conseqüentemente, reduzidas, resultando em depósitos insatisfatórios. Para sanar este problema, o banho é agitado fazendo com que a convecção seja capaz de transportar essas espécies até a camada limite elétrica, e, então, transferidas por difusão para o interior da camada e reduzidas às suas formas metálicas.

A agitação mecânica do banho não é empregada apenas para os casos citados acima. Na prática experimental, observa-se que, à medida que a deposição ocorre, o potencial elétrico cresce em decorrência do consumo dos metais em solução a fim de que se mantenha determinada densidade de corrente em processos de controle galvanostático. Desta forma, a renovação da solução pela ação de um agitador faz com que menores quantidades de energia sejam necessárias para o controle da corrente, traduzidas em menor variação da diferença de potencial entre os eletrodos.

3.1.2.1.4 Efeito da Temperatura

Segundo Marinho et al. (2002), o aumento da temperatura

geralmente decresce a polarização, aumenta a concentração do metal na camada de difusão catódica e pode afetar a eficiência de corrente catódica de deposição dos metais, principalmente aqueles depositados de íons complexos (MARINHO et al., 2002, p.525).

A partir do exposto, algumas considerações podem ser feitas a respeito da temperatura enquanto fator no processo de eletrodeposição.

Assim como o efeito da agitação mecânica, a influência da temperatura do banho na eletrodeposição é fácil de ser percebido. Como nos estudos de cinética química, no qual o aumento da temperatura eleva a constante de velocidade das reações, visto que tal parâmetro cinético é função da temperatura e são grandezas diretamente proporcionais, o aumento da temperatura facilita a difusão iônica ao favorecer a mobilidade dos íons (CESIULIS et al., 2018). Em outras palavras, o aumento da temperatura facilita o transporte de íons da solução até a camada de difusão catódica.

Há casos onde a deposição já consegue ser satisfatória quando realizada à temperatura ambiente. Porém, esta assertiva depende da natureza da liga de interesse, bem como de propriedades do meio, principalmente do pH. Kuznetsov et al. (2015) desenvolveram ligas de Fe-Mo, por exemplo, em meio ácido sob temperatura de 23 °C. Já Weston et al. (2013) investigaram ligas de Co-W pelo processo de eletrodeposição em meio levemente ácido à temperatura de 80 °C.

Além de facilitar o transporte de espécies carregadas, o aumento da temperatura diminui a polarização, o que se traduz na diferença entre o sobrepotencial necessário à deposição e o potencial da célula. Com isso, os metais mais nobres presentes no banho são reduzidos mais facilmente, aumentando o teor dos mesmos nos depósitos. Desta forma, a composição química das ligas obtidas torna-se mais rica em metais que possam ocorrer de serem de difícil obtenção por eletrodeposição, como é o caso tungstênio, por exemplo (LEE; WU, 2017; YU et al., 2017).

3.1.2.1.5 Efeito da Geometria do Ânodo

A geometria dos eletrodos é um fator que exerce influência tanto na eletrodeposição das ligas metálicas como nas propriedades das mesmas, principalmente na composição química. As principais utilizadas em eletrodeposição para o contra eletrodo são: cilíndrica, em folha e na forma espiralada. Em se tratando da eletrodeposição em si, a geometria dos eletrodos é a responsável, muitas das vezes, pelas diferentes distâncias entre os eletrodos de trabalho e o contra

eletrodo em diferentes pontos do substrato, fazendo com que haja diferença, também, nas linhas de corrente entre os polos anódico e catódico.

Linhas de corrente não uniformes são consequência de campo elétrico distribuído de forma desigual ao longo da superfície dos eletrodos; elas promovem caminhos preferenciais de deposição quando a distância entre eles for menor. Nestes casos, a velocidade da reação de redução das espécies carregadas torna-se maior, implicando num abaixamento do sobrepotencial imposto pela fonte elétrica.

Em se tratando de caminhos preferenciais decorrentes da não distribuição uniforme do campo elétrico, a principal consequência deste fenômeno nas propriedades das ligas obtidas é a não uniformidade quanto à composição química do revestimento, muito embora haja diferenças em sua espessura. A priori, considerando apenas a distância entre os eletrodos em decorrência da geometria dos mesmos, as reações de redução são mais favorecidas onde o campo elétrico é mais intenso, o que determina também variações na eficiência catódica.

Na literatura, Marinho et al. (2002) aponta, em suas investigações, distribuição mais simétrica do campo elétrico quando utilizado um contra eletrodo cilíndrico, conduzindo a uma maior eficiência de deposição, em comparação com o de forma retangular. Volgin et al. (2017) investigaram o efeito da geometria do ânodo, utilizando formas reta e curva, na distribuição da espessura do revestimento. Seus resultados mostram que a espessura dos depósitos ao longo do revestimento está diretamente ligada às distribuições da densidade corrente provocadas pela geometria.

3.2 Corrosão

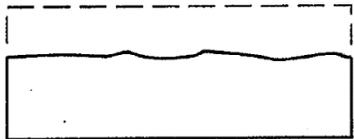
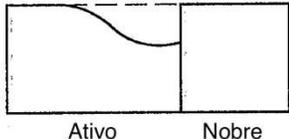
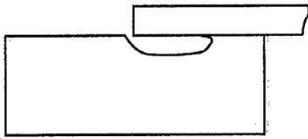
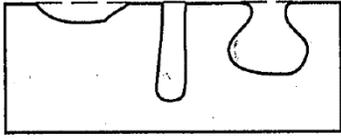
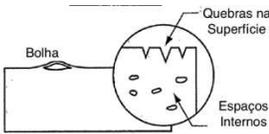
3.2.1 Conceito e Formas

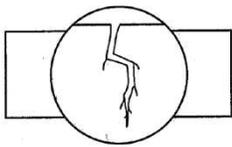
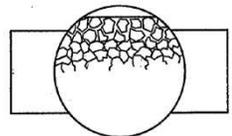
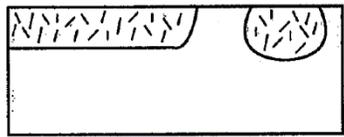
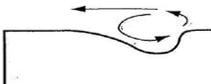
A corrosão está presente em toda a história humana e na sua existência. Sua definição é um tanto quanto intuitiva, pois é comum ver estruturas “enferrujarem” em praças públicas, em aquários domésticos, na orla do mar, etc. O conceito de corrosão, do ponto de vista visual, é tão simples quanto essas observações. Por sua vez, do ponto de vista fenomenológico, corrosão pode ser definida como sendo a perda dos constituintes de determinada estrutura pela ocorrência de reações químicas ou eletroquímicas provocadas por ação externa. Gentil define corrosão da seguinte forma:

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996, p.1).

A partir da definição de Gentil, percebe-se que há vários tipos de corrosão. De fato, de acordo com Jones (1996), as formas de corrosão são tais quais dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de Corrosão

Tipo de Corrosão	Ocorrência	Exemplo	Representação Gráfica
Uniforme	O meio corrosivo precisa ser uniforme e ter acesso a todas as partes da superfície metálica ao mesmo tempo	Corrosão Atmosférica	
Galvânica	Ocorre quando duas ligas metálicas são colocadas em contato com um eletrólito corrosivo, onde uma delas é protegida contra corrosão e a outra, conseqüentemente, sofre oxidação	Flanges de aço carbono soldadas com tubulações de aço inoxidável	
Fenda	Ocorre em fendas localizadas com a junção incompleta de estruturas, onde água, sais, areia, sólidos insolúveis se depositam.	Juntas de vedação, rebites e parafusos, discos e válvulas, etc.	
Localizada	Geralmente ocorrem pela quebra de camada passiva na superfície do metal, podendo ser profunda ou superficial.	Ligas metálicas e Níquel ou Aço Inoxidável com Cromo.	
Quebra por Indução do Meio	Causada pela fratura normalmente de uma liga metálica dúctil na presença de um meio que causa mínima corrosão uniforme.	Aço carbono em soluções de nitratos, aços inoxidáveis em soluções de cloratos à alta temperatura.	

Fragilização por Hidrogênio	Ocorre pelo ataque de hidrogênio na superfície metálica formando hidretos, responsáveis pela quebra do material.	Fragilização por hidrogênio ocorre em metais como zircônio, nióbio, tântalo e vanádio.	
Integranular	Ocorre quando presentes impurezas reativas induzindo corrosão preferencial no entorno dos grãos de ligas metálicas.	Aço inoxidável em fase austenítica quando o tratamento térmico degrada as fronteiras dos grãos de cromo por reação metalúrgica com carbono.	
Lixiviação Seletiva	Ocorre quando um metal é muito ativo em relação a outro enquanto presentes numa liga metálica. O menos nobre sofre lixiviação provocando a formação de espaços intergranulares cada vez maiores.	Lixiviação de zinco em ligas de Zn-Cu	
Erosão	Provocada pelo elevado fluxo de fluido corrosivo.	Corrosão em tubulações de vapor saturado.	

Fonte: Adaptado de Jones (1996)

Dentre os tipos de corrosão citados acima, atenção maior à corrosão galvânica será dada. Nesses processos, o que ocorre são reações de oxirredução na interface eletrodo/eletrólito em decorrência da espontaneidade, do ponto de vista termodinâmico, da perda de elétrons de uma liga metálica. Esta espontaneidade se relaciona ao fenômeno da corrosão no que se refere a fazer com que os constituintes de uma determinada liga retorne às suas formas mais estáveis, presentes na natureza, atingindo níveis energéticos cada vez menores. Geralmente, ocorre que estes metais estão presentes na natureza na forma de óxidos e hidróxidos.

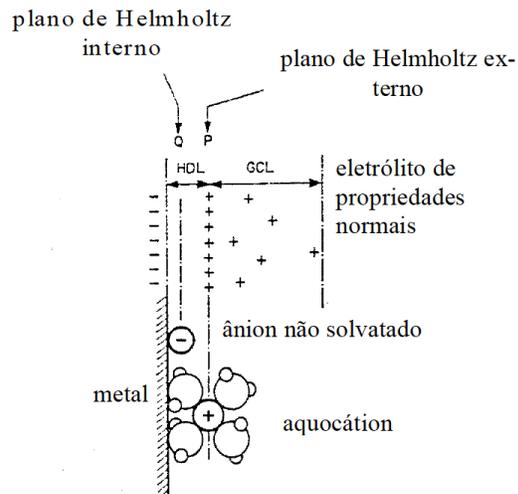
A corrosão sendo um processo envolvendo reações (eletro)químicas conduz à formação de produtos, denominados produtos de corrosão. Em alguns casos, os produtos de corrosão, os quais são resultados de processos de dissolução anódica, deixam a superfície metálica e são

transportadas para o seio do meio corrosivo e precipitam em decorrência da baixa solubilidade em determinadas faixas de pH. Geralmente, tal precipitação ocorre nos casos de dissolução de Fe, muito embora possa ocorrer com outros metais, a exemplo do Mg (AZEVEDO et al., 2015; STEFANONI et al., 2018).

3.2.2 A Dupla Camada Elétrica

Para melhor entendimento do que acontece com uma liga metálica presente num meio corrosivo, será introduzido o conceito de dupla camada elétrica. Ao ser mergulhada numa solução, as reações eletroquímicas se iniciam instantaneamente na superfície da liga metálica. Os produtos destas reações conduzem à formação de íons catiônicos, liberados para a solução, deixando a superfície metálica polarizada negativamente. Como consequência, os elétrons na superfície do eletrodo atraem os íons liberados, os quais ficam retidos muito próximos à superfície. Atingido o estado estacionário, forma-se o que se chama de dupla camada elétrica. O modelo mais aceito para a dupla camada é o descrito pela Figura 3

Figura 3 - Modelo da Dupla Camada Elétrica



HDL = dupla camada de Helmholtz
GCL = camada de Gouy-Chapman

Fonte: Wolyneec (2003)

Nota-se nesta configuração a presença da dupla camada de Helmholtz, a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como camada

de Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micron ($1 \mu\text{m}$). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto o plano Q, que forma a região em que os íons não solvatados (sem a bainha de solvatação) ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores tais como: o grau de agitação da solução, quais outros íons além de Me^{z+} estão presentes e em qual quantidade, e outros (WOLYNEC, 2003, p.21).

3.2.3 Cinética Eletroquímica de Corrosão

Os estudos cinéticos dão informações quanto à velocidade das reações eletroquímicas envolvidas nos processos de corrosão. O principal parâmetro de quantificação dessa velocidade é a densidade de corrente de troca, conhecida também por corrente de corrosão. Como nas reações eletroquímicas o que ocorre é a troca de elétrons, a corrente de corrosão é quem dá informações a respeito dessas velocidades, ou seja, quanto maior a corrente de corrosão, menos resistente o material.

Fisicamente, a densidade de corrente de troca pode ser entendida como sendo a corrente com a qual as reações de oxidação e redução possuem velocidades iguais, ou seja, atingido o equilíbrio químico, existe uma densidade de corrente correspondente a um potencial elétrico, o potencial da célula.

Esses estudos cinéticos são realizados tendo como referência um potencial de equilíbrio, sendo este o potencial elétrico que faz com que as velocidades das reações de oxirredução sejam iguais.

Para melhor entendimento dessas definições, o conceito de polarização será introduzido.

3.2.3.1 Polarização

Polarização (η) é definida como sendo a mudança de potencial com relação ao potencial de equilíbrio em decorrência de mudanças no equilíbrio eletroquímico. Essa mudança no potencial pode se dar para valores abaixo do potencial de equilíbrio, ou acima dele. Quando abaixo, trata-se da polarização catódica, onde elétrons são fornecidos à superfície do polo catódico, definindo a polarização catódica como sendo negativa por natureza. Por sua vez, na polarização anódica os

elétrons são removidos da superfície metálica fazendo aparecer um potencial positivo; diz-se, então, que a polarização anódica é positiva por definição.

A polarização pode ocorrer de algumas formas; as principais são: por ativação ou por concentração.

- Polarização por Ativação: De acordo com Schweitzer (2009), a polarização por ativação surge da necessidade de um incremento no potencial para que a reação no eletrodo aconteça. Neste caso, entende-se que as reações que ocorrem na superfície do eletrodo são governadas pela taxa de fluxo de cargas, ou simplesmente pela transferência de elétrons através da interface eletrodo/eletrólito.
- Polarização por Concentração: neste tipo de polarização, as velocidades das reações de redução catódica na interface eletrodo/eletrólito são retardadas em decorrências da concentração de espécies químicas na região da dupla camada elétrica. Elevados sobrepotenciais conduzem à elevadas taxas de reação, aumentando a taxa de dissolução metálica. Espécies iônicas provenientes da dissolução são transportadas por difusão até a superfície do ânodo; num dado momento, o fluxo difusivo dessas espécies é limitado e, para manter a taxa de dissolução do metal, uma sobretensão anódica maior é necessária.

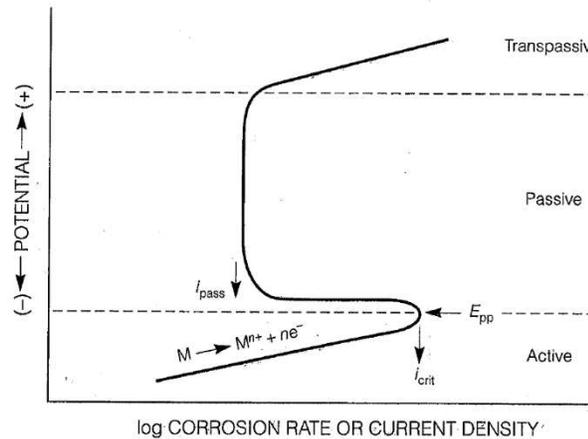
3.2.3.2 Passivação

Passivação é o fenômeno no qual ligas metálicas, quando expostas a meios corrosivos, formam filmes, camadas protetoras, na suas superfícies. A passivação decorre da formação da dupla camada elétrica, discutida no ponto 3.2.2 deste trabalho, sob condições de oxidação as quais a superfície metálica está submetida, com elevada polarização anódica. Em alguns casos, a própria ação atmosférica provoca a formação desses filmes, como, por exemplo, alumínio. Vale destacar que a camada passiva é uma das principais causas do abaixamento da taxa de corrosão.

Nos ensaios eletroquímicos em corrosão, à medida que o potencial aumenta, na região de polarização anódica, a superfície metálica começa a sofrer oxidação; os produtos da dissolução anódica conduzem a formação da dupla camada elétrica, como já discutido anteriormente. Como consequência, observa-se diminuição na corrente de corrosão mesmo com o aumento do potencial; diz-se que a curva de polarização atingiu, neste momento, uma região de passivação. A Figura 4 exemplifica estas considerações.

Ao aumentar ainda mais o potencial, a taxa de dissolução metálica atinge níveis cada vez maiores, fazendo com que, em determinado momento, haja “quebra” da camada passiva, de onde a curva de polarização passa da região de passivação para a região de transpassivação. Nesta última, a corrente de corrosão volta a crescer em decorrência do rompimento da camada passiva.

Figura 4 - Curva de Polarização mostrando formação de filme passivo

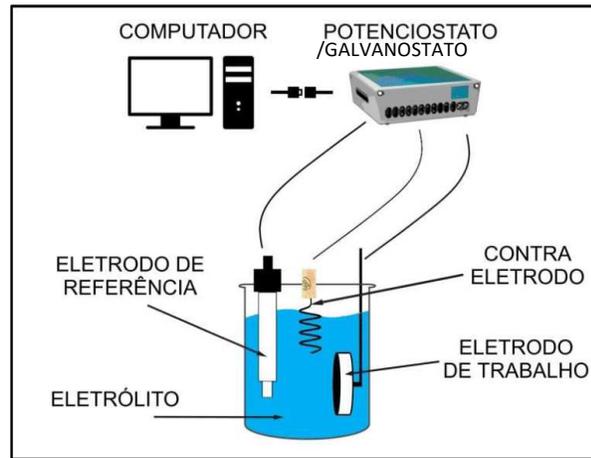


Fonte: Jones (1996)

3.2.4 Ensaios Eletroquímicos em Corrosão

Os eletrodos são imersos na solução corrosiva e conectados de acordo com o esquema simplificado mostrado na Figura 5. A célula deve ser montada de tal forma que as distâncias entre os eletrodos sejam as mesmas para todos os ensaios, os quais devem ser realizados dentro de uma gaiola de Faraday para minimizar possíveis flutuações de potencial decorrentes de interferências de natureza eletrostática das vizinhanças.

Figura 5 - Montagem de célula eletroquímica para análises de corrosão



Fonte: Adaptado de Resende et al. (2017)

Os principais métodos eletroquímicos utilizados em corrosão são as análises de Potencial de Circuito Aberto, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica Linear.

3.2.4.1 Potencial de Circuito Aberto

O Potencial de Circuito Aberto (*OCP – Open Circuit Potential*) é pode ser definido como sendo o potencial resultante simplesmente da conexão dos eletrodos ao potenciostato/galvanostato. O potencial resultante desta conexão é característica do eletrodo, sendo então o potencial do eletrodo, com relação ao eletrodo de referência utilizado. Os eletrodos de referência mais utilizados serão discutidos mais à frente.

A necessidade de se utilizar gaiola de Faraday nos métodos eletroquímicos em corrosão explica a análise de determinação do OCP. Nela, o potencial é medido durante um período de tempo pré-determinado sob a condição de que não haja corrente passando através do eletrodo de trabalho, eliminando as interferências eletrostáticas do meio externo. Portanto, este potencial é decorrência única e exclusivamente das interações entre a superfície do eletrodo e o meio no qual ele está inserido.

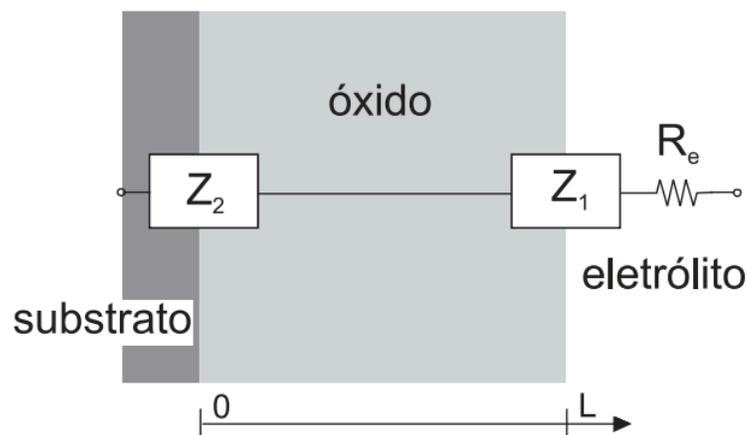
Sendo este potencial decorrente da interação entre o eletrodo de trabalho e o meio, isto significa que as análises de OCP são imprescindíveis às análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).

3.2.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O conceito de impedância eletroquímica é análogo ao da resistência elétrica. A diferença primordial entre essas resistências é que a impedância eletroquímica é um tipo de resistência elétrica que decorre de sistemas onde o potencial não é função linear da corrente. Sendo assim, a EIE, assim como em outros sistemas elétricos, a priori, é uma forma de medir a resistência elétrica de determinada superfície metálica num meio corrosivo, utilizada para determinar parâmetros fundamentais relativos à cinética eletroquímica.

Basicamente, nesta análise, um sinal senoidal de potencial, expresso em função da frequência angular (ω), é enviado ao sistema, e, como resposta, obtém-se informações de corrente. Vários processos na interface eletrodo/eletrólito, como reações intermediárias, transferências de cargas, polarização interfacial (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006), absorvem a energia elétrica envolvida e causam atraso entre os sinais emitidos e a resposta. Esses fenômenos ocorrem entre a superfície metálica e o coletor de corrente, levando em consideração os efeitos do eletrólito e da dupla camada elétrica, a qual age como um capacitor no circuito eletroquímico. A Figura 6 descreve esses fenômenos.

Figura 6 - Modelo descritivo de uma célula eletroquímica

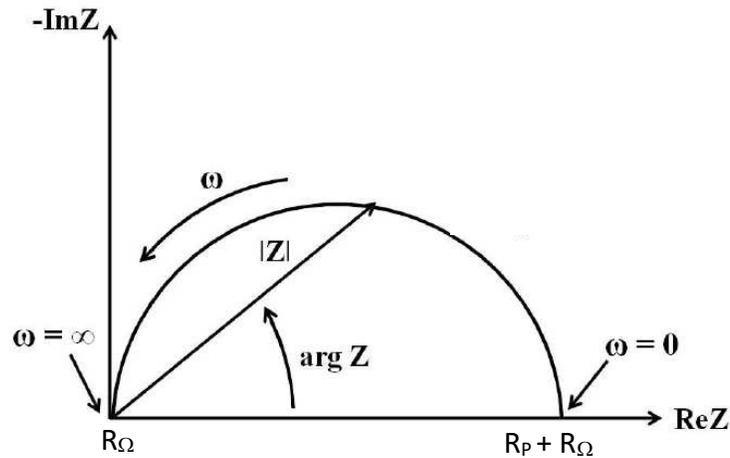


Fonte: Carvalho et al. (2006)

onde L é a espessura da dupla camada e R_e equivale à R_Ω .

A impedância (Z) é expressa em termos de componentes real e imaginária, e, geralmente, aparece na forma de diagramas de Nyquist. A Figura 7 resume bem o exposto até esse momento.

Figura 7 - Diagrama de Nyquist para análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica



Fonte: Adaptado de Lin et al. (2015)

Onde:

R_w é a resistência da solução.

R_p é a resistência de polarização.

O diagrama de Nyquist é caracterizado por um semicírculo capacitivo, onde a frequência cresce no sentido anti-horário. Para frequências elevadas, a componente imaginária desaparece e a resistência medida diz respeito apenas à solução. Para níveis de frequências muito baixos, novamente a contribuição da componente imaginária é desprezível, e a resistência medida diz respeito tanto à resistência da solução quanto à de polarização. Em regiões de baixa frequência, R_{Ω} pode ser eliminada, restando apenas R_p livre de interferências ôhmicas. O interesse em quantificar R_p recai da necessidade de avaliar a resistência à corrosão de determinada estrutura metálica, visto que este parâmetro eletroquímico é inversamente proporcional à corrente de corrosão. Dessa forma, como complemento das análises de EIE, são realizados ensaios de PPL para a determinação de R_p .

3.2.4.3 Polarização Potenciodinâmica Linear

PPL é uma das técnicas existentes na determinação da densidade de corrente de corrosão. Ela quantifica a resistência de polarização de um material, sendo capaz de fornecer informações de dados cinéticos relativos às reações de oxidação que ocorrem na superfície metálica. De forma geral, a equação da cinética do eletrodo, conhecida como Equação de Butler-Volmer, é dada a seguir:

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \left(\frac{z F \eta}{RT}\right)\right) \right\}$$

Onde

i_o é a densidade de corrente de troca.

α é o coeficiente de transferência de cargas.

z é o número de elétrons envolvidos.

F é a constante de Faraday, 96485 C.

η é o sobrepotencial.

R é a constante universal dos gases.

T é a temperatura.

Para valores de potencial acima de 0,03 V, o segundo termo entre chaves decresce com o aumento do sobrepotencial, simplificando a equação, sendo possível escrevê-lo em função da densidade de corrente. Para os casos de polarização anódica e catódica, tem-se, respectivamente:

$$\eta_a = b_a \log\left(\frac{i_a}{i_o}\right)$$

$$\eta_c = b_c \log\left(\frac{|i_c|}{i_o}\right)$$

Combinando as equações numa só:

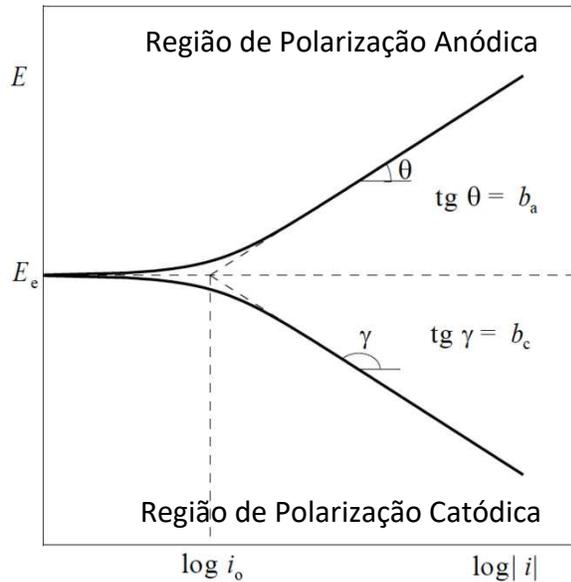
$$\eta = b \log\left(\frac{|i|}{i_o}\right)$$

Conhecida como equação de Tafel, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$\eta = a + b \log i$$

A equação de Tafel para os casos de polarização anódica e catódica têm suas utilidades nas análises cinéticas das reações que ocorrem no eletrodo. Graficamente, as retas de Tafel são representadas numa relação entre potencial versus o logaritmo da corrente; elas estão representadas na Figura 8.

Figura 8 - Curvas de Polarização



Fonte: Adaptado de Wolyneec (2003)

Onde

E_e é o potencial de equilíbrio.

b_a e b_c são os coeficientes das retas de Tafel, medidos em V/dec.

As curvas da Figura 8 são chamadas curvas de polarização, e a utilidade delas se dá em determinadas faixas de corrente, nas quais os ramos são expressos numa relação linear entre o potencial e o logaritmo da corrente. Ressalta-se que as equações de Tafel são válidas somente para os casos onde o sobrepotencial é superior a 0,03 V; caso contrário, a cinética do eletrodo apenas pode ser determinada pela equação de Butler-Volmer.

Todo este modelo cinético é derivado da hipótese de que a velocidade das reações que ocorrem na superfície do eletrodo são consequência de uma barreira energética imposta pela dupla camada elétrica.

3.2.4.4 Eletrodos de Referência mais usados

O potencial da célula eletroquímica é aquele no qual, conectados os eletrodos e ligada a célula, o sistema produz uma resposta de voltagem em termos da diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo, potencial este medido com o auxílio de um terceiro eletrodo, o de referência. O conjunto destes três eletrodos, juntamente com a solução corrosiva forma uma célula eletroquímica convencional.

A necessidade de se determinar o potencial de uma célula eletroquímica conduziu à criação de eletrodos para tal medição. Para isto, foi necessário considerar um sistema de referência, no qual se padronizou o eletrodo de hidrogênio como tal – eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Entretanto, complicações com o eletrodo de referência de hidrogênio eram recorrentes (concentração deveria ser mantida constante em 1 M, pressão de 1 atm, continuamente alimentado) para medição correta dos potenciais. Foi então que se optou por utilizar eletrodos secundários baseados no potencial do hidrogênio, convencionado como sendo 0 V. Os mais utilizados são o eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e o de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO₄).

As medidas de potencial utilizando diferentes eletrodos de referência costumam ser indicadas a qual eletrodo tal medida se refere, visto que diferentes eletrodos de referência conduzem a diferenças no potencial medido do eletrodo em solução; geralmente os potenciais são expressos em volts, indicados entre parênteses a referência utilizada (ECS para calomelano saturado, Ag/AgCl para prata/cloreto de prata e Cu/CuSO₄ para cobre/sulfato de cobre).

A seguir, tais eletrodos estão descritos assim como são no livro “Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”, Wolynech (2003).

- Eletrodo de calomelano, o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg₂Cl₂, imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl. No eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,242 V a 25 °C. É o eletrodo preferido em ensaios de laboratório.
- Eletrodo de prata-cloreto de prata, o qual consiste de prata revestida de AgCl. Este eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloreto na solução. Uma outra vantagem é a possibilidade de se utilizar um eletrodo de

dimensões reduzidas (p. ex., um fio fino de prata). O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,2225 V a 25 °C.

- Eletrodo de cobre-sulfato de cobre, o qual consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfato de cobre. É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, os aquedutos e outras. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de madeira suficientemente porosa. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,316 V a 25 °C.

3.3 Estado da Arte

A presença de metais tanto no dia-a-dia quanto nos mais variados setores industriais é um fato. Desde indústrias alimentícias até as petrolíferas e automobilísticas, o metal está presente em suportes, tubulações, equipamentos em geral, etc. Por esse motivo, eventualmente as indústrias precisam fazer reparos em estruturas devido à ocorrência de deteriorações. Nunca discussão mais aprofundada sobre o tema, no que diz respeito aos custos totais da corrosão, ela pode ser responsável por elevados gastos a depender do caso.

Em termos de custos com corrosão, de acordo com a Revista Fator Brasil, em dezembro de 2016, 4% do PIB brasileiro foi utilizado com problemas relacionados à corrosão, o equivalente a R\$ 236 bilhões em 2015, o que é, por si só, uma quantia bastante elevada para uso em somente em reparo de estruturas.

Outra discussão relevante é o caso de corrosão em setores industriais onde parte de suas instalações estão presentes em ambientes marinhos, como por exemplo, indústrias petrolíferas. Casos de corrosão em ambientes como esse são de grande preocupação quanto aos possíveis impactos ambientais gerados, podendo comprometer todo um habitat, e, dessa forma, provocar uma desorganização na cadeia alimentar.

Nesse sentido, tem sido desafiador obter materiais que tanto evitem elevados custos com reparos, quanto minimizem o risco de impactos ambientais. As refinarias e petroquímicas são apenas alguns exemplos de indústrias que buscam soluções viáveis economicamente para atingir tais metas.

Aplicações diversas podem ser pensadas até mesmo no sentido de revestir superfícies metálicas, não para fins de proteção, mas para fins estéticos, seja em relógios ou até mesmo maçanetas de carros esportivos ou que utilizem maçanetas metálicas.

Ligas de Ni-Mo são utilizadas como catalisadores na produção de hidrogênio. Ao contrário dos combustíveis fósseis, formados ao longo de eras históricas e, conseqüentemente, não renovável, o hidrogênio gasoso tem ganhado seu espaço enquanto combustível com as denominadas células de hidrogênio, visto que pode ser produzido em escala industrial, sendo uma das técnicas de produção via eletrólise da água utilizando catalisadores a base de platina.

A grande desvantagem desses catalisadores é o elevado custo, por se tratar de um metal nobre, como também baixa estabilidade quando comparados com ligas a base de níquel em aplicações industriais (MITOV et al., 2017). Neste sentido, ligas de NiMo têm sido utilizadas como substituição de catalisadores de platina na produção de hidrogênio por serem materiais porosos com grande área superficial, sendo, dentre as ligas a base de níquel, aquela que apresenta maior atividade eletrocatalítica (ZU et al., 2019).

Por sua vez, a aplicação mais evidente ao ler este trabalho é o uso de ligas de Ni-Mo como revestimento a fim de que sejam minimizados diversos processos corrosivos, os quais ocorrem tanto em meio ácido quanto em meio básico. Por conta das suas propriedades, as quais foram descritas na seção 2.1.3 deste trabalho, as ligas de Ni-Mo tornaram-se excelentes materiais para proteção anticorrosiva, muito embora sejam de custos elevados se comparadas com tinturas (AABOUBI et al., 2015; HUANG, Pao Chang et al., 2015; MACHUCA; BAILEY; GUBNER, 2012).

Na literatura, existem diversos trabalhos sobre o tema com complexantes clássicos na deposição de ligas a base de níquel, como os citratos e os tartaratos (mais adiante, a influência do complexante será apresentada para melhor compreensão). O mais utilizado, citrato de sódio, viabilizou pesquisas a respeito dos efeitos de diversos parâmetros operacionais na eletrodeposição de ligas de níquel como pH, densidade de corrente, do pulso reverso, etc. (AHMAD; TIENTONG; et al., 2014; BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2012; KUBLANOVSKY et al., 2009; SURANI YANCHESHMEH; GHORBANI, 2014). Em outras palavras, o processo de eletrodeposição de Ni-Mo com citrato de sódio como complexante já é bastante conhecido na literatura (ABDEL HAMID; HASSAN, 2012; PODLAHA; LANDOLT, 1996).

A grande maioria dos trabalhos já publicados estudam a deposição de Ni-Mo em substrato de cobre. Nos últimos 10 anos, a preocupação em realizar experimentações sobre aço tem sido levantada nos grupos de pesquisa, e já é possível observar investigações dessa natureza em congressos nacionais, inclusive em trabalhos desenvolvidos no próprio Laboratório de Corrosão da Universidade Federal de Campina Grande.

Contudo, a problemática enfrentada no presente trabalho encontra-se na falta de bibliografia utilizando gluconato de sódio como complexante na deposição de Ni-Mo. O entendimento do mecanismo de formação do complexo, como se dá a redução dos íons centrais na superfície do cátodo e a influência dos parâmetros da eletrodeposição no processo de redução, que devem ser estritamente controlados, em tal mecanismo é de difícil elucidação e, por hora, foge do escopo deste trabalho.

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 Preparo do Banho e Eletrodeposição

Os banhos eletrolíticos foram devidamente preparados utilizando reagentes para análise, isto é, de alto grau de pureza. A escolha da composição do banho baseou-se em trabalhos anteriores realizados pelo Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade Federal de Campina Grande, campus Cuité, como também em trabalhos encontrados na literatura (SU; LIU; HUANG, 2013; WESTON et al, 2013). A Tabela 2 mostra em resumo a composição dos banhos utilizados neste trabalho. Foram utilizados no preparo dos banhos: balança analítica Shimadzu Mod Auy-220, agitador magnético Fisatom 752A.

Tabela 2 – Concentração dos reagentes utilizados no preparo do banho

Reagente	Concentração (mol.L ⁻¹)
C₆H₁₁NaO₇	0,200
NiSO₄.6H₂O	0,053
Na₂MoO₄.2H₂O	0,050

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados sob controle galvanostático utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302N, um Banho Maria novatécnica para controle da temperatura, e um pHmetro Quimis Q400RS para ajuste do pH.

As amostras de cobre foram cortadas de forma quadrada sob dimensões 2 cm x 2 cm. Previamente aos ensaios de eletrodeposição, os substratos foram submetidos à tratamento mecânico – polidos com lixas d’água com granulações de 320, 600 e 1200 – e tratamento químico – lavados com soluções de NaOH 10% e H₂SO₄ 1% para fins de limpeza. Todos os ensaios foram realizados com pH 6,0, ajustado com NaOH 50% e H₂SO₄ 50% quando necessários.

Os experimentos foram realizados variando apenas a densidade de corrente aplicada, a fim de verificar a influência da mesma na deposição das ligas. Os ensaios foram realizados de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Densidades de correntes utilizadas no trabalho

Experimento	Densidade de Corrente (mA/cm²)
1	30
2	45
3	60
4	75

A escolha dessa faixa de densidade de corrente se deu com testes preliminares. Para melhor entendimento, a discussão pertinente a este design será apresentada na seção de resultados deste trabalho.

4.2 Análises de Composição Química e Morfologia de Superfície

Ensaio de composição química foram realizados num espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) da empresa Shimadzu modelo 720.

Quanto à morfologia de superfície, as amostras foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDX utilizando um microscópio eletrônico da Tescan Oxford.

As medidas de DRX, utilizando um difratômetro modelo Shimadzu 6100; a faixa de varredura foi de 30° até 60° e a radiação utilizada foi de Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) a 30 kV e 30 mA, 0,02° sob tempo de permanência de 1 s.

4.3 Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica Linear

As principais análises realizadas para a caracterização de materiais metálicos quanto à resistência à corrosão são duas: espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica linear. Todos os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N conectado ao software NOVA.

Ensaio de potencial de circuito aberto (OCP – *open circuit potential*) foram realizados durante 3600 s como forma de estabilização do sistema eletroquímico. Uma gaiola de Faraday foi utilizada para fins de minimização de interferências de campo magnético presentes no

laboratório. Os espectros de impedância foram obtidos logo após análises de potencial de circuito aberto para fins de estabilização do sistema eletroquímico. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} .

O eletrodo de trabalho foi a própria liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição com gluconato de sódio revestida no substrato de cobre; o eletrodo de referência utilizado foi o calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$); o contra eletrodo foi uma placa plana quadrada de platina de dimensões $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. A solução corrosiva utilizada foi NaCl com concentração de 3,5% (m/v). Todos os ensaios de corrosão foram realizados à temperatura ambiente. A seguir, estão presentes os respectivos resultados de cada análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição Química e Eficiência de Deposição

Estudos preliminares sobre cobre foram realizados na deposição das ligas de Ni-Mo com gluconato de sódio como complexante. Inicialmente, variou-se temperatura do banho, pH, e concentração de gluconato seguindo um planejamento fatorial 2^3 com inserção de pontos centrais e extrapolações, avaliando sempre composição química e eficiência de deposição. Desses estudos, não foi possível obter ligas de Ni-Mo com temperaturas abaixo de 70 °C para pH ácido. A literatura aponta trabalhos com pH geralmente acima de 8 e em temperaturas mais baixas (ABUIN; COPPOLA; DIAZ, 2019; ALLAHYARZADEH; ROOZBEHANI; ASHRAFI, 2011b).

Ainda destes testes preliminares, a escolha da faixa de densidade de corrente, dados presentes na Tabela 3, foi justificada pela falta de aderência das ligas para densidades abaixo que 30 mA/cm². Como a redução de molibdênio é regida por fenômenos de transferência de massa, densidades muito baixas não são capazes de depositar molibdênio satisfatoriamente. Desta forma, grande quantidade de níquel foi reduzida dando característica escamosa ao revestimento, com baixa aderência, isto é, sendo facilmente removido. É importante notar que a função da densidade de corrente é controlar a composição química, a microestrutura das ligas, a taxa de eletrodeposição e a eficiência de corrente catódica (BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2012).

Para densidades acima de 60 mA/cm², os resultados apresentados mais à frente servirão de base para o entendimento da escolha de 75 mA/cm² como sendo a máxima densidade de corrente utilizada nesta pesquisa. Acima de 60 mA/cm², reações de evolução de hidrogênio tornam-se mais rápidas e boa parte da energia é desviada para este fim, fazendo com que a eficiência catódica seja ainda mais baixa. Dessa forma, a densidade de corrente torna-se limitada para o processo de eletrodeposição.

Diante do exposto acima, os experimentos foram conduzidos em meio ácido, com temperatura de 75 °C; resultados de composição química estão presentes na Tabela 4.

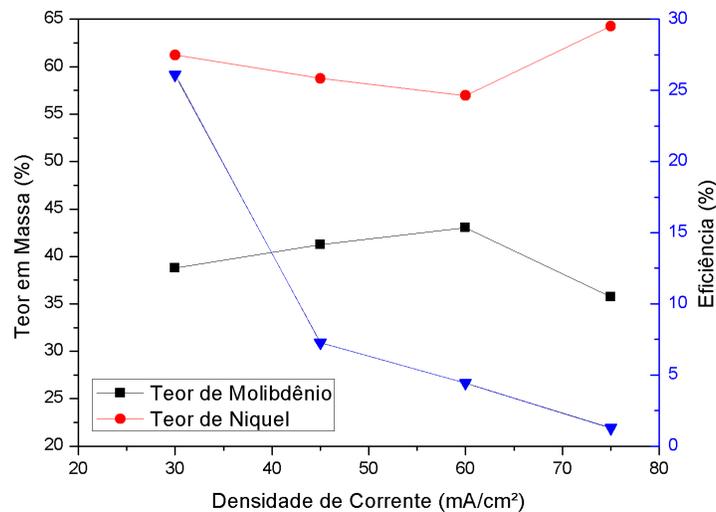
Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Os resultados de composição química apresentados correspondem à média aritmética nas análises realizadas.

Tabela 4 - Resultados de composição química, eficiência de corrente catódica e espessura dos revestimentos obtidos.

Experimento	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Composição Química		Medida de Dispersão	ECC	Espessura
		Ni wt. %	Mo wt. %	Desvio Padrão	%	μm
1	30	61,23	38,77	0,04	26,11	1,532
2	45	58,75	41,25	0,05	7,28	0,473
3	60	56,96	43,04	0,08	4,42	0,386
4	75	64,27	35,73	0,13	1,26	0,266

A Figura 9 apresenta os perfis de composição química e eficiência de deposição em função da densidade de corrente.

Figura 9 - Perfil de composição química e da eficiência catódica em função da densidade de corrente



Fonte: Autor

A densidade de corrente reflete diretamente na eficiência catódica do processo. À medida que é aumentada, e o teor de molibdênio cresce na liga, a eficiência de deposição cai substancialmente. Isso está relacionado diretamente com o fato de que a deposição de molibdênio é essencialmente controlada por transferência de massa (COSTOVICI et al., 2016). Enquanto que o níquel é reduzido pela cinética da reação de redução. Logo, aumentando densidade de corrente,

aumenta-se a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, favorecendo o transporte de complexos $[\text{NiGluMoO}_4]^+$ para a superfície do cátodo.

Ainda sobre a deposição de molibdênio, acredita-se que a formação de gás na superfície do cátodo favorece o aumento no teor de molibdênio na liga (PODLAHA; LANDOLT, 1996). Isso ocorre porque as ligas de Ni-Mo são extremamente eletrocatalíticas (ABUIN; COPPOLA; DIAZ, 2019; HASSAN; ABDEL HAMID, 2013; MITOV et al., 2017; XIA et al., 2014), fato este que, aumentando a densidade de corrente, o hidrogênio retido na superfície do cátodo é reduzido mais facilmente, desprendido e liberado na atmosfera, dando espaço para a redução dos metais em solução e, conseqüentemente, formação da liga com maiores teores de molibdênio até determinado ponto.

Para densidades de corrente maiores que 60 mA/cm^2 , observa-se decaimento substancial no teor de Mo no revestimento. Isto se dá pelo fato de que com o aumento na produção de gás no eletrodo de trabalho, boa parte energia utilizada no processo de eletrodeposição é desviada para fins de evolução de hidrogênio (MITOV et al., 2017). Esta é a principal justificativa no que diz respeito ao decaimento substancial da eficiência catódica observado com o aumento da densidade de corrente.

Os perfis apresentados na Figura 9 mostram que, a partir de 60 mA/cm^2 , o teor de níquel aumenta, porém a eficiência do processo continua a diminuir. Isso pode ser explicado pela modificação e conseqüente degradação do complexo formado, evidenciada pela leve mudança de coloração e do pH do banho, sugerindo maior deposição de níquel – o processo de deposição de níquel não segue o mecanismo da codeposição induzida; é possível obter níquel sem a utilização de compostos complexantes – em conjunto com os desvios da redução dos metais na superfície do cátodo para produzir hidrogênio em maior quantidade, visto que o níquel por si só é considerado eletrocatalítico, muito embora suas ligas sejam capazes de produzir hidrogênio em maior quantidade (DONTEN; CESIULIS; STOJEK, 2005).

Por ser um complexante monodentado, é necessário maior concentração do complexo no banho para a deposição de ligas de Ni-Mo em meio ácido. Por se tratar de um composto orgânico, quando submetido a altas temperaturas, o gluconato de sódio não forma complexos com molibdênio em grandes quantidades, reduzindo os processos de redução de molibdênio, os quais seguem a hipótese da codeposição induzida descrita por Brenner (BRENNER, 2013).

5.2 Morfologia de Superfície

A microestrutura dos materiais obtidos foi analisada através de resultados de MEV e DRX. No MEV, as imagens mostram a presença ou a ausência de nódulos, microrachaduras, contorno de grão, possíveis refinamentos destes contornos, e servem de subsídio para a explicação de comportamentos frente a processos corrosivos.

Já o DRX informa a característica amorfa dos revestimentos. Através dos difratogramas obtidos, é possível classificar as ligas como cristalina, nanocristalina ou amorfa.

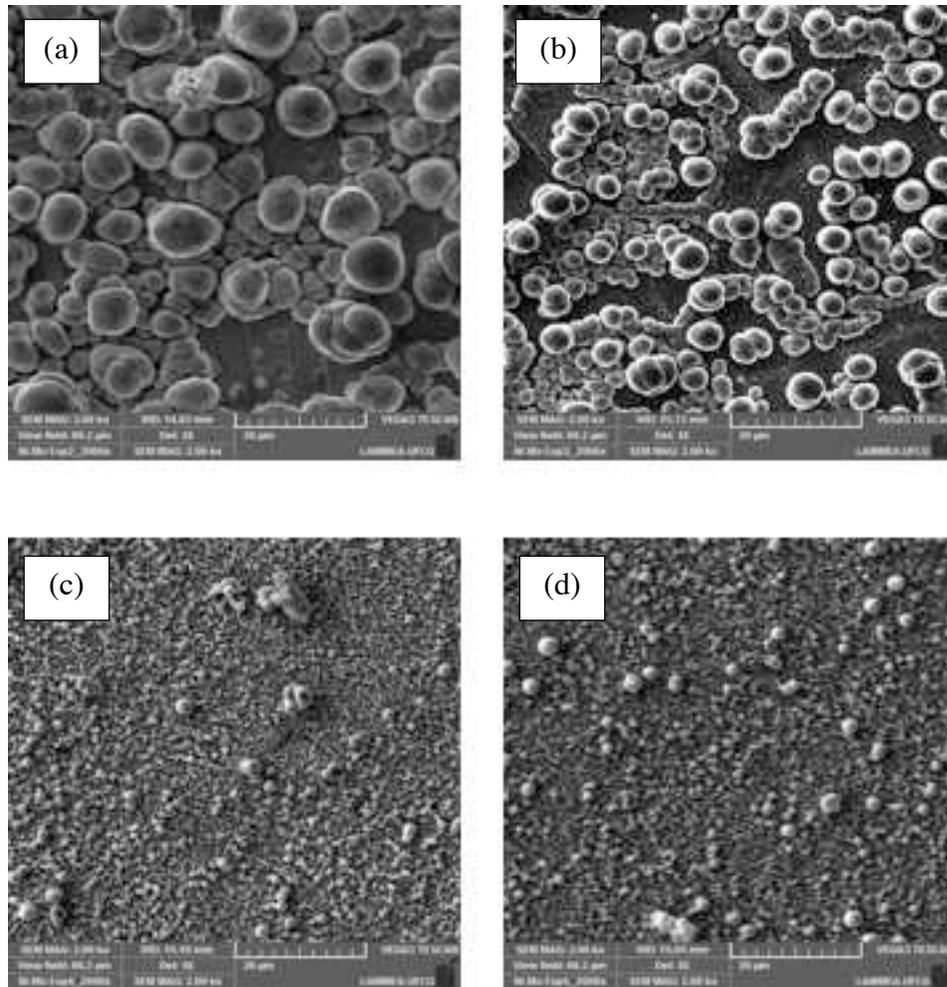
Os resultados de MEV e DRX, basicamente, apontam os materiais obtidos neste trabalho com nódulos expressivos, em alguns casos, e refinados, em outros, em função da densidade de corrente, e as ligas como sendo praticamente amorfas.

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 10 apresenta micrografias de MEV para as ligas obtidas com os experimentos de 1 a 4, conforme a Tabela 4. A partir dessas imagens, é possível perceber que a densidade de corrente teve influência significativa na morfologia de superfície das ligas obtidas, em conformidade com observações de Beltowska-Lehman et al. (2012).

Neste sentido, para densidades de corrente mais baixas, a liga apresentou menor quantidade de nódulos, porém mais expressivos, ou seja, maiores. Tal característica é consequência de maior quantidade de níquel no revestimento, evidenciada nos resultados de composição química, discordando dos resultados obtidos por Halim et al. (2012). Com o aumento da densidade de corrente, são observados nódulos menores e em maior quantidade, uma consequência direta do aumento da taxa de nucleação, e, conseqüentemente, maior refinamento dos grãos, concordando com os resultados obtidos por Ibáñez et al. (2012).

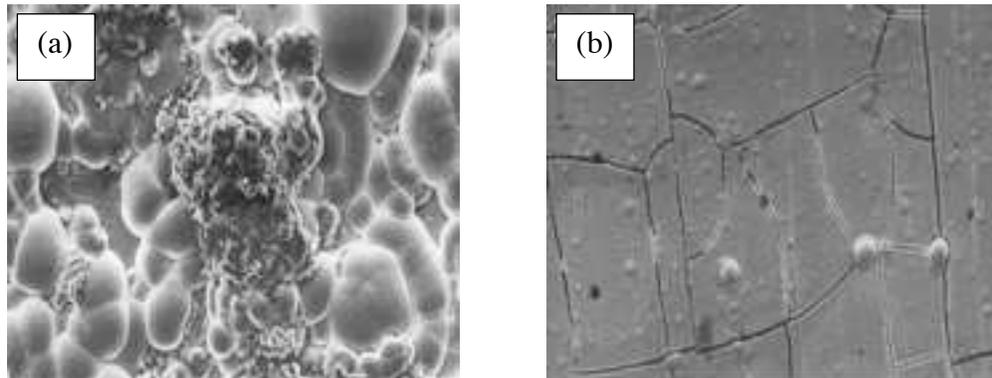
Figura 10 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as ligas (a) Ni₆₁Mo₃₉ (b) Ni₅₉Mo₄₁ (c) Ni₅₇Mo₄₃ e (d) Ni₆₄Mo₃₆ obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e 4 respectivamente. Todas as ampliações são de 3000x.



Revestimentos obtidos em trabalhos anteriores deste mesmo laboratório, utilizando tartarato de sódio e citrato de sódio como complexante, revelam que, para revestimentos com quantidades de molibdênio consideráveis, as ligas de Ni-Mo apresentam nódulos menores e em maior quantidade. Muito embora a composição química das ligas obtidas seja bem próxima, as imagens de MEV comprovam que os revestimentos são diferentes quanto à morfologia. A Figura 10(d) mostra imagens para a liga com Mo 36 wt.%. Mesmo possuindo teor de Mo abaixo das outras ligas obtidas, percebe-se que o material é bastante semelhante àquele da Figura 10(c). Isto está relacionado à alta densidade de corrente, a qual se traduz numa maior taxa de eletrodeposição e, conseqüentemente, maior nucleação da liga, produzindo nódulos menores.

A Figura 11 mostra imagens de MEV para revestimentos de Ni-Mo obtidos utilizando tartarato de sódio e citrato de sódio como complexante em trabalhos anteriores.

Figura 11 - Imagens de MEV para revestimentos de Ni-Mo obtidos com (a) Tartarato de Sódio ($\text{Ni}_{82}\text{Mo}_{18}$) e (b) Citrato de Sódio ($\text{Ni}_{58}\text{Mo}_{42}$) com aplicação de 1000x ambas



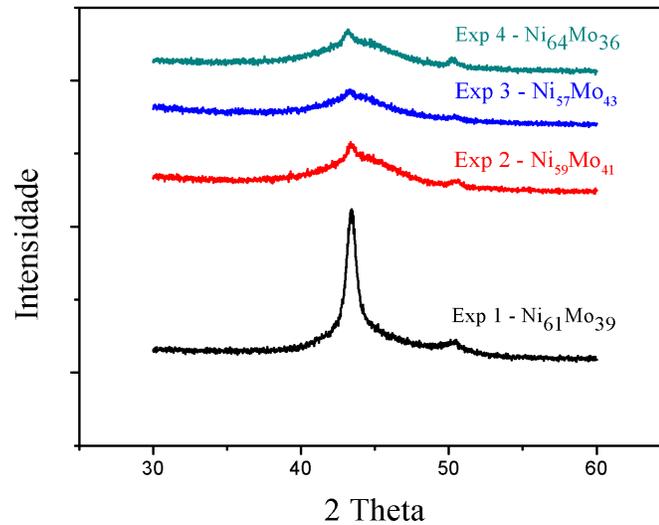
Fonte: Autor

A Figura 11(a) revela, conforme o esperado, que materiais com maior quantidade de níquel em sua composição apresentam nódulos mais expressivos. Já a Figura 11(b), confirmando também a quantidade de molibdênio alta sendo a principal causa do refinamento dos grãos, apresenta microtrincas ao longo de toda a superfície da liga, consequência direta do aumento da tensão interna provocada pela presença de molibdênio em altas quantidades no revestimento. Não é possível afirmar ao certo a partir de quanto de molibdênio na liga faz com que as microrrachaduras apareçam; tal informação varia de acordo com os parâmetros operacionais da eletrodeposição e, por isso, não é bem consolidada na literatura (HUANG, Pao Chang et al., 2015; MELO et al., 2012).

5.2.2 Difração de Raios X

Para avaliar a influência da densidade de corrente na estrutura da liga, análises de Difração de Raios-X foram realizadas. A Figura 12 apresenta os difratogramas para as amostras de cobre revestidas com as ligas de Ni-Mo obtidas em cada experimento de acordo com o teor de molibdênio em cada uma delas.

Figura 12 - Difratomogramas para as ligas Ni-Mo com diferentes concentrações de Mo: Exp 1 - 39 wt.%, Exp 2 - 41 wt.%, Exp 3 - 43 wt.% e Exp 4 - 36 wt.%.



Segundo Surani Yancheshmeh et al. (2014), a morfologia de superfície e a microestrutura das ligas dependem fortemente da composição de molibdênio nelas. Em seu trabalho, Surani afirma que a deposição de Ni é limitada devido à diminuição da mobilidade de átomos de Ni na estrutura da liga Ni-Mo, a qual é explicada pela dificuldade de difusão de Ni devido à redução de espaços vazios na rede cristalina, ocupados também por átomos de Mo pelo processo de codeposição induzida, conferindo característica amorfa à liga.

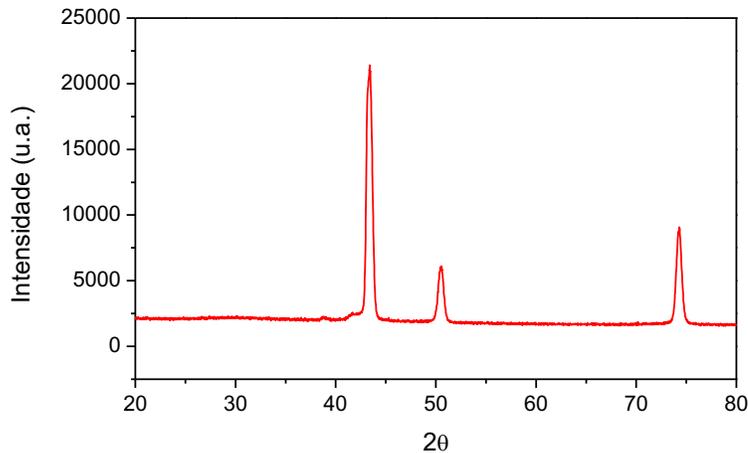
A Figura 12 mostra claramente que para ligas de Ni-Mo com teor de Mo de 39 wt.% (Exp 1), picos característicos da liga em torno de 43° apresentam-se alargados. Ao aumentar o teor de Mo, com o aumento da densidade de corrente, na liga de 39 para 41 wt.% (Exp 2), observa-se maior alargamento dos picos e considerável queda na intensidade deles. Trabalhos na literatura confirmam o resultado obtido quando mencionam que para altos teores de molibdênio na liga, o material passa de cristalino para nanocristalino/amorfo (BIGOS; BELTOWSKA-LEHMAN; KOT, 2017; CHASSAING et al., 1992; YAR-MUKHAMEDOVA et al., 2016).

Apesar de os teores de Mo serem bastante próximos uns dos outros nas ligas apresentadas, observa-se que o aumento da densidade de corrente faz com que o teor de Mo também aumente.

HUANG et al. (2014) obteve resultados similares no que diz respeito às proximidades de composição química e, mesmo assim, diferenças nos difratogramas apresentados.

Aumentando a densidade de corrente ainda, de acordo com a Figura 12, o teor de Mo na liga foi de 41 wt.% (Exp 2) para 43 wt.% (Exp 3). Neste momento, o difratograma apresenta alongamento dos picos que, conseqüentemente, apresentam-se mais estreitos, com intensidades mais expressivas. Neste momento, com os dados da Tabela 4, pode-se afirmar que tal observação é consequência da espessura do material. Como o revestimento com Mo 43 wt.% é muito fino, os picos observados no difratograma são característicos do cobre, sobrepondo-se ao da liga Ni-Mo, o qual também encontra-se em torno de 43° (SURANI YANCHESHMEH; GHORBANI, 2014). A Figura 13 mostra o DRX do substrato conforme carta cristalográfica COD 96-901-2955 confirmando os três picos que são mostrados na Figura. A Figura 13 mostra o difratograma para o cobre.

Figura 13 - Difratograma do cobre conforme carta catalográfica 96-901-2955



Aumentando a densidade de corrente para 75 mA/cm^2 , o teor de molibdênio decai com relação ao presente na liga obtida a 60 mA/cm^2 . O difratograma apresentado na Figura 12 (Exp 4) mostra um alargamento dos picos e conseqüente queda na intensidade, isto é, mesmo com teor de Mo abaixo dos encontrados nos outros revestimentos, obteve-se um material amorfo, concordando com os resultados obtidos por Han et al. (2010) quando afirma que ligas de Ni-Mo com teores de molibdênio acima de 30% são amorfas. Os picos mais intensos apresentados na figura em questão também correspondem aos picos característicos do cobre pela mesma razão anteriormente discutida.

5.3 Resistência à corrosão

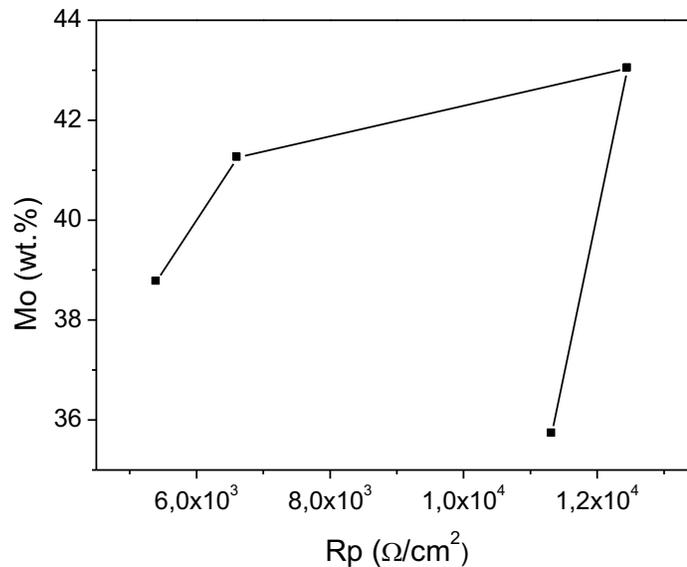
Potencial de circuito aberto foi medido com respeito ao tempo por 3600 s em solução agressiva de cloreto de sódio não aerada e então medidas eletroquímicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) foram realizadas como forma de caracterização das ligas obtidas com respeito à resistência à corrosão. A Tabela 5 resume as informações de resultados obtidos nessas duas últimas análises.

Tabela 5 - Resultados das medidas eletroquímica obtidas pela extrapolação das retas de Tafel medidas para o cobre revestido com as ligas Ni-Mo contendo diferentes concentrações de Mo.

J (mA/cm²)	Composição Química		Rp	Ecorr	Icorr
	Ni wt.%	Mo wt.%	(Ω/cm²)	(V)	(μA)
30	61,23	38,77	5398	-614	9,46
45	58,75	41,25	6613	-643	8,42
60	56,96	43,04	12456	-634	3,93
75	64,27	35,73	11319	-538	4,51

Os resultados de resistência de polarização mostram que a densidade de corrente exerce influência na resistência à corrosão da liga. Para as menores densidades, menor teor de molibdênio na liga pode ser observado. A resistência de polarização é consequência direta desta informação, devido às propriedades do molibdênio. A Figura 14 mostra a resistência de polarização em função do teor de Mo nas ligas.

Figura 14 - Resistência de Polarização em função do teor (wt.%) de Mo nas ligas

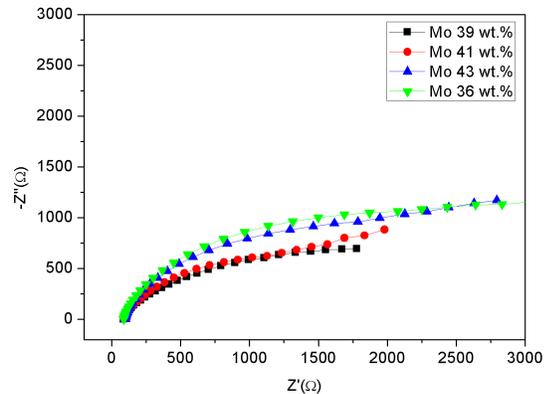


O perfil de resistência de polarização apresentado revela que ao aumentar a densidade de corrente, percebe-se que há um aumento não tão expressivo da concentração de Mo na liga, mas ainda assim, a resistência de polarização aumenta. Este resultado concorda com os resultados de Difração de Raios-X quando em concordância com outros trabalhos na literatura: mesmo que as composições químicas sejam tão próximas, a microestrutura do material revela-se diferente, o que aponta para características também diferentes do material (HUANG, Pao-Chang et al., 2014).

5.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica são úteis nos estudos dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. Basicamente, a impedância eletroquímica é uma medida da resistência do material frente à passagem de corrente elétrica. Na Figura 15, estão presentes os espectros de impedância para cada material obtido neste trabalho.

Figura 15 - Espectros de Impedância Eletroquímica para os experimentos 1, 2, 3 e 4 expressos em curvas de Nyquist para o cobre revestido com as ligas Ni-Mo obtidas



Pode-se afirmar que as curvas de Nyquist são basicamente semicírculos capacitivos. Os formatos das curvas são bem similares, o que indica que não houve mudanças no mecanismo de corrosão de nenhuma amostra (ABDEL HAMID; HASSAN, 2012). Com o aumento da fração de Mo na liga, observa-se aumento no diâmetro das curvas. Quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a impedância do material, a qual se traduz em menor cinética na superfície do eletrodo de trabalho, dificultando a transferência de espécies carregadas negativamente, segundo Wu (2019).

Sendo assim, devido às propriedades do Mo, possivelmente, ligas com maiores frações de Mo são mais resistentes a processos de oxidação, visto que o aumento da fração de Mo na liga facilita o processo de passivação e aumenta, conseqüentemente, a resistência de polarização da liga (AHMAD; MOHAMED; et al., 2014).

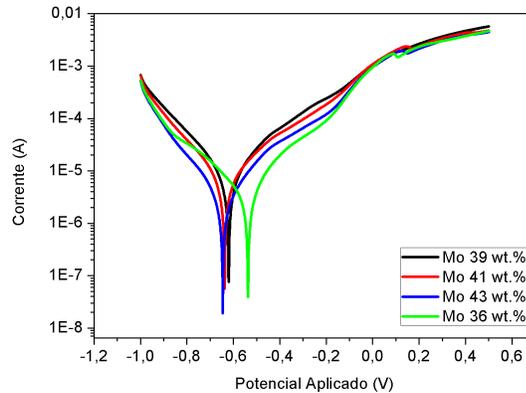
Entretanto, verifica-se na Figura 15 que a liga com 43 e 36 wt.% de Mo apresenta maior arco capacitivo que as outras. Isto está relacionado com um maior refinamento dos grãos da liga, observado na Figura 10.

5.3.2 Polarização Potenciodinâmica Linear

Análises de Polarização são realizadas obtendo como resposta a corrente que passa pelo revestimento para uma faixa de varredura de potencial determinada. Para os experimentos realizados, as curvas de polarização foram obtidas para uma faixa indo de -1,0 V até 0,5 V. Os dados experimentais estão presentes na Tabela 5. Dessa forma, é possível, através de extrapolação das retas de Tafel, calcular parâmetros eletroquímicos necessários para análises

qualitativas e quantitativas de resistência à corrosão. Na Figura 16, estão presentes tais curvas para os revestimentos com Mo 39 wt.%, 41 wt.%, 43 wt.% e 36 wt.%.

Figura 16 - Curvas de Polarização obtidas com NaCl 3,5% (m/v) para as ligas com diferentes teores de Mo.



Fonte: Autor

A partir das curvas de polarização, pode-se afirmar que com o aumento de Mo na liga, há um abaixamento da corrente de corrosão, o que indica maior resistência de polarização, pois a presença do Mo na liga fortalece o contorno de grão, como observado por Abdel Hamid e Hassan (2012). Tal informação concorda com as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura quando estas apresentam grãos menores e mais compactos.

Assim como nos espectros de impedância, a liga Ni-Mo com 36 wt.% de Mo apresenta-se deslocada para a direita, indicando maior potencial de corrosão. A respeito da liga com Mo 43 wt.%, verifica-se que o potencial de corrosão está mais negativo que todos os outros.

Sendo a corrente de corrosão (I_{corr}) um parâmetro cinético, os dados de I_{corr} presentes na Tabela 5, tal liga, mesmo com menor teor de Mo em sua composição, apresenta maior resistência de polarização. Tal resultado está diretamente ligado à formação de filme de passivação na superfície do revestimento e também ao maior refinamento dos grãos, tornando o revestimento mais compacto. As curvas de polarização confirmam este resultado e estão em concordância com os espectros de impedância eletroquímica.

Com relação à espessura do revestimento presentes na Tabela 4, verifica-se que não há influência da mesma na resistência de polarização – dados presentes na Tabela 5, visto que filmes com baixa espessura apresentaram mais que o dobro de resistência de polarização.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho indicam ser possível obter ligas de Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante.

Mesmo em pH ácido, as ligas obtidas apresentaram boa aderência ao substrato, porém sem brilho para os casos de menor densidade. Revestimentos obtidos com maiores densidades de corrente apresentaram-se mais escuros, porém brilhosos.

O efeito da densidade de corrente foi visto significativo nas análises de composição química dos depósitos, bem como na microestrutura e na eficiência catódica das ligas obtidas.

Com o aumento da densidade, observou-se diminuição no teor de níquel nas ligas e, conseqüentemente, aumento do molibdênio em suas composições.

A densidade de corrente também teve influência na microestrutura da liga. Para maiores densidades, observou-se maior quantidade de molibdênio na liga até determinado ponto, fazendo com que as ligas possuíssem grãos menores e ausência de trincas na superfície do revestimento. A partir de 75 mA/cm^2 , observou-se maior evolução de hidrogênio e conseqüente menor deposição de molibdênio na liga. Análises de DRX confirmam que todos os revestimentos obtidos foram amorfos com picos característicos da liga em torno de 43° .

Dentre os revestimentos obtidos, aquele que apresentou maior resistência de polarização foi o com teor de Mo em 43 wt.%, com densidade de corrente de 60 mA/cm^2 . Para densidades maiores, observa-se aumento na corrente de corrosão e conseqüente abaixamento da resistência de polarização. As análises de Impedância Eletroquímica estão em concordância com este resultado.

7 REFERÊNCIAS

AABOUBI, O. et al. Investigation of the electrodeposition kinetics of Ni–Mo alloys in the presence of magnetic field. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 737, p. 226–234, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665714004597>>.

ABDEL HAMID, Z.; HASSAN, H. B. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 37–45, 2012.

ABUIN, Graciela; COPPOLA, Roxana; DIAZ, Liliana. Ni-Mo Alloy Electrodeposited over Ni Substrate for HER on Water Electrolysis. **Electrocatalysis**, v. 10, n. 1, p. 17–28, 2019.

AHMAD, Yahia H.; TIEN TONG, Jeerapan; et al. Characterization and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Mo–silicate platelet nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, p. 517–525, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214009360>>.

AHMAD, Yahia H; MOHAMED, A M A; et al. Electrodeposition of Nanocrystalline Ni-Mo Alloys from Alkaline Glycinate Solutions. the need of complexing formation citrate and pyrophosphate, v. 9, p. 6438–6450, 2014.

ALBALAT, R et al. Electrochemical nucleation of nickel on vitreous carbon electrodes: the influence of organic additives. **Journal of applied electrochemistry**, v. 21, n. 8, p. 709–715, 1991.

ALLAHYARZADEH, M. H.; ROOZBEHANI, B.; ASHRAFI, a. Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 10210–10216, 2011a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.011>>.

_____. Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 10210–10216, 2011b.

AZEVEDO, M Salgueiro et al. Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes. **Corrosion Science**, v. 90, p. 482–490, 2015.

BALARAJU, J. N.; RAJAM, K. S. Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, n. 2–3, p. 154–161, 2005.

BELTOWSKA-LEHMAN, E. et al. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 67–71, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.011>>.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; INDYKA, P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 6, p. 2046–2051, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.024>>.

BIGOS, Agnieszka; BELTOWSKA-LEHMAN, Ewa; KOT, Marcin. Studies on electrochemical deposition and physicochemical properties of nanocrystalline Ni-Mo alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 317, p. 103–109, 2017.

BRENNER, Abner. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. [S.l.]: Elsevier, 2013.

CARVALHO, Liliane A de; ANDRADE, Adalgisa R de; BUENO, Paulo Roberto. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, p. 796–804, 2006.

CESIULIS, Henrikas et al. Electrodeposition of Iron-Group Alloys into Nanostructured Oxide Membranes: Synthetic Challenges and Properties. **Current Nanoscience**, v. 14, n. May, p. 0–16, 2018. Disponível em: <<http://www.eurekaselect.com/161173/article>>.

CHASSAING, E et al. Properties of electrodeposited Ni-Mo alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 53, n. 3, p. 257–265, 1992.

COSTOVICI, Stefania et al. Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 207, p. 97–111, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.173>>.

CUI, C Q; LEE, Jim Y. Effects of oxygen reduction on nickel deposition from unbuffered aqueous solutions I. Deposition process and deposit structure. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 8, p. 2030–2035, 1994.

DINI, J W. **Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates**. 1st. ed. Livermore, CA: NOYES PUBLICATIONS, 1993. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=87oau1WxBeAC>>.

DONTEN, Mikołaj; CESIULIS, Henrikas; STOJEK, Zbigniew. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 6, p. 1405–1412, 2005.

ERB, U; PALUMBO, G; MCCREA, J L. The processing of bulk nanocrystalline metals and alloys by electrodeposition. **Nanostructured Met. Alloy**. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 118–151.

GAMBURG, Yuliy; GIOVANNI, Zangari. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. 1. ed. New York: Springer, 2011. v. 1.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. [S.l.]: Livros Tecnicos e Cientificos, 1996.

GÓMEZ, Elvira; PELLICER, Eva; VALLÉS, Elisa. An approach to the first stages of cobalt–nickel–molybdenum electrodeposition in sulphate–citrate medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, n. 2, p. 222–230, 2005.

HALIM, J. et al. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni–Mo catalysts for hydrogen production. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, n. Iv, 2012.

HAN, Qing et al. A study on pulse plating amorphous Ni–Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5194–5201, 2010.

HASSAN, H. B.; ABDEL HAMID, Z. The electrocatalytic behavior of electrodeposited Ni–Mo–P alloy films towards ethanol electrooxidation. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 7, p. 1135–1143, 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/sia.5239>>.

HUANG, Pao-Chang et al. Wear properties of Ni–Mo coatings produced by pulse

electroforming. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 639–645, 2014a.

_____. Wear properties of Ni–Mo coatings produced by pulse electroforming. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 639–645, 2014b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214007348>>.

HUANG, Pao Chang et al. Corrosion resistance of the Ni-Mo alloy coatings related to coating's electroplating parameters. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 6, p. 4972–4984, 2015.

IBÁÑEZ, a. et al. Effect of the pulse plating parameters on the mechanical properties of nickel electrodeposits. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 94–100, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.027>>.

IORDACHE, M C et al. Grain growth kinetics in nanostructured nickel. **Nanostructured materials**, v. 11, n. 8, p. 1343–1349, 1999.

JONES, Denny. **Principles and Prevention of Corrosion**. 2. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1996.

KLEMENT, U et al. Thermal stability of nanocrystalline Ni. **Materials Science and Engineering: A**, v. 203, n. 1–2, p. 177–186, 1995.

KUBLANOVSKY, V. et al. Cobalt-molybdenum-phosphorus alloys: Electroplating and corrosion properties. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 45, n. 5, p. 588–594, 2009.

KUZNETSOV, V. V. et al. Electrodeposition of iron–molybdenum alloy from ammonium–citrate solutions and properties of produced materials. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 51, n. 8, p. 748–757, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S1023193515080066>>.

LEE, Hung Bin; WU, Meng Yen. A Study on the Corrosion and Wear Behavior of Electrodeposited Ni-WP Coating. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 48, n. 10, p. 4667–4680, 2017.

LIN, Donghai et al. **Self-assembled nanostructures for bioanalysis**. [S.l: s.n.], 2015.

- LÓPEZ-RICO, C. A. et al. High performance of ethanol co-laminar flow fuel cells based on acrylic, paper and Pd-NiO as anodic catalyst. **Electrochimica Acta**, v. 207, p. 164–176, 2016.
- MACHUCA, L. L.; BAILEY, S. I.; GUBNER, R. Systematic study of the corrosion properties of selected high-resistance alloys in natural seawater. **Corrosion Science**, v. 64, p. 8–16, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.029>>.
- MARINHO, Fabiano a. et al. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 522–528, 2002.
- MELO, Régis L et al. Characterisation of electrodeposited and heat-treated Ni– Mo– P coatings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 2, p. 328–334, 2012.
- MITOV, M. et al. Nickel-based electrodeposits as potential cathode catalysts for hydrogen production by microbial electrolysis. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 467–472, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.066>>.
- PODLAHA, E. J.; LANDOLT, Dieter. Induced Codeposition: I. An experimental investigation of Ni-Mo alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 3, p. 885–892, 1996.
- PODLAHA, E J; LANDOLT, D. Induced codeposition III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt, and iron. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. 1672–1680, 1997.
- RESENDE, Cristiane et al. **Corrosion Inhibitor Efficiency Rating to Concrete in Environments Contaminated with CO₂ and Chloride Ions**. [S.l: s.n.], 2017. v. 9.
- SANTANA, R.A.C. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS Co-Mo E Ni-Co-Mo PARA MITIGAR O EFEITO OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS Co-Mo E Ni-Co-Mo PARA MITIGAR O EFEITO. p. 1–87, 2007.
- SCHWEITZER, Philip A. **Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods**. [S.l.]: CRC press, 2009.

SHERVEDANI, Reza Karimi; LASIA, Andrzej. Study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Mo-P electrodes in alkaline solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2219, 1998. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1838623>>.

SOUSA, Mikarla B. **Estudo da caracterização da liga Cu-Zn-Ni obtida pelo processo de eletrodeposição**. 2015. Universidade Federal de Campina Grande, 2015. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/bitstream/riufcg/422/1/MIKARLA_BAÍA_DE_SOUSA_-_DISSERTAÇÃO_%28PPGEQ%29_2015.pdf>.

STEFANONI, Matteo et al. The kinetic competition between transport and oxidation of ferrous ions governs precipitation of corrosion products in carbonated concrete. **RILEM Technical Letters**, v. 3, p. 8–16, 2018.

SU, Fenghua; LIU, Cansen; HUANG, Ping. Establishing relationships between electrodeposition techniques, microstructure and properties of nanocrystalline Co-W alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 557, p. 228–238, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.003>>.

SURANI YANCHESHMEH, Hooman; GHORBANI, Mohammad. Characterization of pulse reverse Ni–Mo coatings on Cu substrate. **Surface and Coatings Technology**, hydrogen reaction evolution; high Mo = cracking, v. 238, p. 158–164, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897213009997>>.

SYED, Rajak et al. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, , v. 261, p. 15–20, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214011293>>.

THUVANDER, M et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron–nickel alloys. **Materials science and technology**, v. 17, n. 8, p. 961–970, 2001.

VOLGIN, Vladimir M. et al. Effect of Anode Shape on Uniformity of Electrodeposition onto Resistive Substrates. **Electrochimica Acta**, v. 230, p. 382–390, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.015>>.

WANG, Ning et al. Isokinetic analysis of nanocrystalline nickel electrodeposits upon annealing. **Acta Materialia**, v. 45, n. 4, p. 1655–1669, 1997.

WESTON, D. P. et al. Nano-structure of Co-W alloy electrodeposited from gluconate bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 75–83, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.031>>.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. [S.l.]: Edusp, 2003.

WU, Yihui; HE, Hanwei. Electrodeposited nickel–iron–carbon–molybdenum film as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 3, p. 1336–1344, 15 jan. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991833800X>>. Acesso em: 16 jan. 2019.

XIA, Ming et al. Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni–Mo–Cu alloy coating electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4794–4802, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914001700>>.

YAR-MUKHAMEDOVA, Gulmira et al. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 346–352, 2016.

YU, J et al. Effects of Sodium Hypophosphite on the Behaviors of Electrodeposited NiWP Alloy Coatings. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 8, p. 3915–3920, 2017. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85021258692&doi=10.1007%2Fs11665-017-2807-3&partnerID=40&md5=f0e0502d216d26db0e6a0955b548bd8e>>.

ZU, Liguó et al. Effect of pore orientation on the catalytic performance of porous NiMo electrode for hydrogen evolution in alkaline solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019.