



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PPGEQ

**ESTUDO SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E CORROSIVAS
DA LIGA Ni-Co OBTIDA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO
A PARTIR DE UM BANHO COM CITRATO DE SÓDIO**

CAMPINA GRANDE - PB

2024

Évany Silva dos Santos

**ESTUDO SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E CORROSIVAS
DA LIGA Ni-Co OBTIDA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO
A PARTIR DE UM BANHO COM CITRATO DE SÓDIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Fenômenos de Superfície e Reações

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos

Co-orientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana.

CAMPINA GRANDE - PB

2024

S237e

Santos, Évany Silva dos.

Estudo sobre as propriedades magnéticas e corrosivas da liga Ni-Co obtida pelo processo de eletrodeposição a partir de um banho com citrato de sódio / Évany Silva dos Santos. – Campina Grande, 2024.

71 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, 2024.

"Orientação: Profa. Dra. Ana Regina Nascimento Campos, Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana".

Referências.

1. Engenharia Química. 2. Fenômenos de Superfícies. 3. Citrato de Sódio. 4. Revestimento Metálico. 5. Eletrodeposição – Desenvolvimento de Ligas Metálicas. 6. Liga Ni-Co. I. Campos, Ana Regina Nascimento. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

CDU 66.01(043)

Évany Silva dos Santos

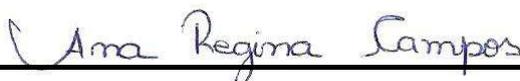
**ESTUDO SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E CORROSIVAS
DA LIGA NiCo OBTIDA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO
A PARTIR DE UM BANHO COM CITRATO DE SÓDIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

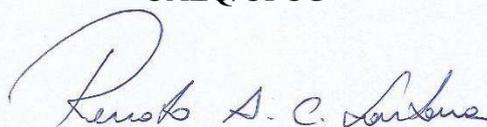
Julgada e aprovada em:

22/03/2024

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Ana Regina Nascimento Campos (Orientadora)
UAEQ/UFCG



Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana (Co-orientador)
UAEM/UFCG



Prof.^a Dr. Wagner Brandão Ramos (Avaliador Interno)
UAEQ/UFCG

Documento assinado digitalmente
 JOSIANE DANTAS COSTA
Data: 26/04/2024 14:26:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a. Josiane Costa Dantas (Avaliador Externo)
UAEM/UFCG

AGRADECIMENTOS

Inicio agradecendo a Deus por todo seu cuidado para comigo durante toda esta jornada de curso e me ajudando a prosseguir diante das dificuldades e desafios que me viam pela frente, sem ele nada disto teria acontecido.

Agradeço aos meus pais, avó e irmã e demais familiares que me ajudaram nesta caminhada.

Aos meus orientadores, Ana Regina Nascimento Campos e Renato Alexandre Costa de Santana meus sinceros agradecimentos pelo acolhimento e contribuição prestada.

Agradeço imensamente a Josiane por toda sua colaboração e ensinamentos ao longo do percurso para a dissertação.

Quero agradecer aos meus amigos de curso Cícero Romerio, Monali e Iuri que me acompanharam até este momento.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão, Arthur, Moisés e Evelyn meus sinceros agradecimentos.

Aos laboratórios da universidade pela acessibilidade em ajudar-me durante todo o tempo de pesquisa, como também a Capes.

*“Dando Graças constantemente a Deus
Pai por todas as coisas, em nome do nosso
Senhor Jesus Cristo.” Efésios 5.20*

RESUMO

A eletrodeposição vem sendo muito utilizada no desenvolvimento de ligas metálicas, a fim de produzir revestimentos resistentes a corrosão. Estuda-se várias composições de banhos eletrolíticos para obtenção da liga Ni-Co, desta forma, adição de citrato de sódio (complexante) ao banho tem ganhado destaque nos estudos. Para otimizar o processo foi utilizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DDCR) 2^2 com pontos axiais ($-\alpha$, $+\alpha$) e 2 pontos centrais, totalizando 10 experimentos. A partir do banho de citrato foi possível observar que houve o comportamento anômalo característico das ligas de Ni-Co, revestimentos obtidos em zonas ácidas apresentaram uma morfologia mais uniforme, maior magnetização de saturação, porém, baixos valores para resistência a corrosão devido ao alto teor de cobalto em sua composição, além disso, apresentaram uma mistura de fases (fcc+hcp). Já os revestimentos obtidos em zonas alcalinas, apresentaram uma morfologia nodular, semelhante a couve-flor que se atrela ao maior teor de níquel na liga conforme resultados de composição química. Esses revestimentos apresentaram baixa magnetização de saturação, porém, bons resultados para corrosão. Portanto, conclui-se que no estudo foi possível obter ligas com altos teores de níquel o que possibilita aplicações como revestimentos protetores e ligas com altos teores de cobalto possibilitando a utilização no setor de materiais magnéticos.

Palavras-chave: revestimento metálico, citrato, Ni-Co.

ABSTRACT

Electrodeposition has been widely used in the development of metallic alloys, in order to promote corrosion-resistant coatings. Various electrolytic bath compositions are studied to obtain the Ni-Co alloy, therefore, the addition of sodium citrate (complexant) to the bath has gained prominence in studies. To optimize the process, a 2^2 Rotational Central Composite Design (DDCR) was used with axial points ($-\alpha$, $+\alpha$) and 2 central points, totaling 10 experiments. From the citrate bath it was possible to observe that there was the anomalous behavior characteristic of Ni-Co alloys, coatings obtained in acidic zones presented a more uniform morphology, greater saturation magnetization, however, low values for corrosion resistance due to the high content of cobalt in their composition, in addition, they presented a mixture of phases (fcc+hcp). The coatings obtained in alkaline zones presented a nodular morphology, similar to cauliflower, which is linked to the highest nickel content in the alloy according to chemical composition results. These coatings showed low saturation magnetization, however, good results for corrosion. Therefore, it is concluded that in the study it was possible to obtain alloys with high nickel contents, which allows applications such as protective coatings and alloys with high cobalt contents, enabling their use in the magnetic materials sector.

Keywords: metallic coating, citrate, Nickel-Cobalt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2 - Representação para estrutura CFC.....	22
Figura 3 - Representação para estrutura HCP	23
Figura 4 - Representação (a) estrutura cristalina e (b) estrutura não cristalina	23
Figura 5 - Modelo da Dupla Camada Elétrica.....	26
Figura 6 - Curva de Polarização com a formação de filme passivo	28
Figura 7 - Modelo de uma célula eletroquímica.....	29
Figura 8 - Diagrama de Nyquist para análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	30
Figura 9 - Curvas de Polarização	31
Figura 10: Esquema de Superfície de Resposta	36
Figura 11 - Eletrodo de trabalho antes do revestimento.....	38
Figura 12: Eletrodo de trabalho após o revestimento.....	39
Figura 13 - Processo de Eletrodeposição Montado para obtenção da Liga de Ni-Co.....	41
Figura 14 - Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X.....	42
Figura 15 - Microscópio eletrônico de varredura	43
Figura 16 - Difratorômetro de Raio-X(DRX).....	43
Figura 17 - Magnetômetro de amostra vibrante	44
Figura 18 - Potentiostato/galvanostato Autolab PGSTAT302F.....	45
Figura 19: Gráfico de Pareto para Ni e Co.....	49
Figura 20 - Superfície de resposta para a composição química da liga Ni-Co em função do pH e da densidade de corrente: (a) teor de níquel em at.% (b) teor de cobalto em at.%.....	49
Figura 21 - Superfície de resposta para eficiência da corrente versus variáveis de entrada ...	52
Figura 22 - Padrão de difração de raios X registrado para os revestimentos: exp 5 (Ni-80Co), exp 6 (Ni-5Co) e Exp 10 (Ni-54Co).....	54
Figura 23: MEV dos revestimentos de Ni-Co obtidos em diferentes valores de pH e densidade de corrente: (a) pH 4 e 40 mA.cm ⁻² , (b) pH 4 e 80 mA.cm ⁻² , (c) pH 8 e 40 mA.cm ⁻² , (d) pH 8 e 80 mA.cm ⁻² , (e) pH 3,17 e 60 mA.cm ⁻² , (f) pH 8,83 e 60 mA.cm ⁻² , (g) pH 6 e 31,72 mA.cm ⁻² , (h) pH 6 e 88,28 mA.cm ⁻² , (i) pH 6 e 60 mA.cm ⁻² e (j) pH 6 e 60 mA.cm ⁻²	56
Figura 24 - Curvas de magnetização medidas contra campo magnético aplicado a filmes finos de Ni-Co entre + 15.000 e -15.000 Oe	58
Figura 25 - Comportamento corrosivo da liga Ni-Co em solução de NaCl 3,5%: (a) Curvas de polarização potenciodinâmica e (b) Diagramas de Nyquist	59

TABELAS

Tabela 1: Composição do banho eletrolítico da liga de Ni-Co	39
Tabela 2: Níveis de investigação para o planejamento 2 ²	40
Tabela 3 - Parâmetros para eletrodeposição	41
Tabela 4 - Composição química, desvio padrão e eficiência da corrente.....	47
Tabela 5 - Resultado da ANOVA para os teores de Níquel e Cobalto em at.%.....	48
Tabela 6 - Parâmetros de Tafel e do circuito elétrico equivalente	61

LISTA DE SIGLAS

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CCT - Centro de Ciências e Tecnologia

DCCR-Delineamento Composto Central Rotacional

DRX –Difração de raios-x

ECC - Eficiência de Corrente Catódica

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

ER–Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

MEV –Microscopia eletrônica de varredura

MSR–Metodologia de superfícies de respostas

OCP–Potencial de circuito aberto

pH - Potencial Hidrogeniônico

PPL –Polarização potenciodinâmica linear

UAEQ - Unidade Acadêmica de Engenharia Química

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Corrente	[Ampère]
Co	Cobalto	[-]
CoSO ₄ ·7H ₂ O	Sulfato de Cobalto	[-]
cm	Unidade de medida de comprimento	[centímetro]
ECC	Eficiência de Corrente Catódica	[%]
F	Constante de Faraday	[C/mol]
g	Massa	[Gramas]
H ₃ BO ₃	Ácido bórico	[-]
I	Corrente elétrica	[A]
J	Densidade de Corrente	[mA/cm ²]
L	Unidade de volume	[Litro]
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Citrato de Sódio	[-]
(NH ₄) ₂ SO ₄	Sulfato de amônio	[-]
Ni	Níquel	[-]
NiSO ₄ ·6H ₂ O	Sulfato de Níquel Hexahidratado	[-]
°C	Temperatura	[grau Celsius]
wt%	Percentual em Massa	[-]
%	Porcentagem	[Por cento]
Ω	Resistência elétrica	[Ohm]
η	Polarização	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO GERAL	14
1.1 Objetivos específicos	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 <i>Eletrodeposição</i>	15
3.2 Variáveis que afetam o processo de eletrodeposição	17
3.2.1 <i>Composição do banho</i>	17
3.2.2 <i>pH</i>	18
3.2.3 <i>Densidade da Corrente</i>	19
3.2.4 <i>Temperatura</i>	19
3.3 <i>Eficiência da corrente</i>	20
3.4 <i>Estrutura Atômica</i>	20
3.4.1 <i>Estrutura Cristalina</i>	20
3.4.2 <i>Estrutura Amorfa</i>	23
3.5 <i>Ligas Ni-Co</i>	24
3.6 <i>Corrosão</i>	25
3.6.1 <i>Dupla camada Elétrica</i>	25
3.6.2 <i>Cinética Eletroquímica</i>	26
3.6.3 <i>Polarização</i>	27
3.6.4 <i>Passivação</i>	27
3.6.5 <i>Ensaio Eletroquímico em corrosão</i>	28
3.6.6 <i>Potencial de circuito aberto</i>	28
3.6.7 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	29
3.6.8 <i>Polarização Potenciodinâmica Linear</i>	30
3.6.9 <i>Eletrodos de Referência mais usados</i>	32
3.7 <i>Propriedades Magnéticas</i>	33
3.8 <i>Planejamento Experimental</i>	34

3.9	<i>Metodologia de Superfície de Resposta – MSR</i>	35
3.10	<i>– ANOVA</i>	37
4	METODOLOGIA	38
4.1	<i>Local da pesquisa</i>	38
4.2	<i>Preparação do Substrato</i>	38
4.3	<i>Preparação do banho eletrolítico da liga de Ni-Co</i>	39
4.4	<i>Planejamento Experimental</i>	39
4.5	<i>Eletrodeposição</i>	40
4.6	<i>Caracterização das ligas – Composição química, estrutura e morfologia</i>	42
5	RESULTADOS	47
5.1	<i>Efeito das variáveis de entrada na composição química da liga</i>	47
5.2	<i>Análise de DRX</i>	53
5.3	<i>Morfologia da superfície</i>	55
5.4	<i>Propriedades magnéticas da liga</i>	58
5.5	<i>Ensaio de corrosão</i>	59
6	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

À medida que os anos vão se passando e o desenvolvimento tecnológico aumentando, muitas problemáticas perpassam na sociedade atual. Diante disto, um dos problemas bastante recorrente e persistente é a corrosão que é um processo espontâneo caracterizado pela deterioração de materiais. Essa deterioração do material, pode acarretar seu não funcionamento e conseqüentemente seu descarte em virtude do desgaste. Logo, a corrosão é um processo que pode ocorrer por ação química ou eletroquímica, causada também por interações físico-químicas entre o meio operacional e o material(GENTIL,1996).

A corrosão pode causar vários transtornos em atividades variadas e provocar prejuízos não só as indústrias, mas a própria segurança das pessoas. Ela pode causar fraturas repentinas de partes críticas de alguns equipamentos e até resultar em perdas de vida. Pode-se perceber o efeito da corrosão até mesmo nas atividades rotineiras do dia a dia, como o processo corrosivo de grades, geladeiras, fogões e automóveis, entre outros (POSSANI, 2019).

Diante desta problemática, estudam-se técnicas de aperfeiçoamento das superfícies dos materiais, uma técnica que vem ganhando destaque é a eletrodeposição, tendo em vista que é um processo de baixo custo e de simples execução (SANTANA, 2007). A eletrodeposição consiste em um processo que tem por finalidade gerar revestimentos sobre um determinado substrato, a fim de promover uma nova aparência como também durabilidade e melhoria do mesmo. Para realização de uma eletrodeposição se faz necessário observar parâmetros que podem influenciar diretamente a composição de uma liga metálica, dentro dessas condições pode-se citar: densidade de corrente, pH, temperatura, agitação, tempo e composição do banho. Se um desses parâmetros é modificado, pode haver interferência de maneira significativa na morfologia, composição e estrutura da liga (SAFAVI, 2020).

A eletrodeposição de ligas metálicas é fundamentada na teoria da lei de Ohm e nas leis de Faraday, estas por sua vez estão baseadas na redução dos componentes presentes no eletrólito em decorrência da passagem de corrente elétrica no meio do eletólito (DELAHAY,1965). Diante disto, várias junções de metais são feitas nas últimas décadas, vários metais como Ni, Co, Fe, Mo, Zn e outros são combinados a fim da obtenção dessas ligas.

Atualmente estuda-se bastante sobre as ligas compostas por Ni-Co, por sua combinação resultar em ligas que apresentam propriedades únicas, como alta dureza e grande resistência ao desgaste. Além disso, as ligas formadas por Ni-Co podem ainda apresentar atividade eletrocatalítica e propriedades magnéticas. Convém mencionar que as ligas de Ni-

Co são de grande interesse para aplicações eletrônicas, discos, cartões e fitas, em especial nas indústrias de computadores (TIAN, 2011).

Essas ligas de Ni-Co podem apresentar comportamento anômalo e este, por sua vez, está associado a eletrodeposição de ligas do grupo do Ferro, como por exemplo, Fe, Ni e Co (HU et al., 2012). O teor de cobalto nos revestimentos das ligas formadas por Ni-Co é um dos estudos que tem ganhado bastante destaque, esse teor pode ser controlado a partir dos parâmetros operacionais na obtenção da liga. A mudança dos parâmetros operacionais da eletrodeposição pode interferir significativamente na estrutura da liga, vale ressaltar que a composição do banho eletrolítico utilizado na obtenção desses revestimentos também merece atenção, pois nesses banhos as substâncias presentes na solução servem como agentes quelantes, surfactantes, estabilizadores e niveladores.

Atualmente estuda-se várias combinações de reagentes para obtenção da liga Ni-Co, comumente são obtidas por banhos compostos de Sulfato de Níquel, Sulfato de Cobalto e Ácido bórico e encontrados em vários estudos (HU et al., 2017; KARPUSZ et al., 2012; LUPI et al., 2009; TIAN, XU, & XIAO, 2011; ZHANG et al., 2022).

Ao observar trabalhos anteriores da literatura, notou-se a similaridade na combinação dos sais presentes no banho para obtenção da liga Ni-Co. Desta forma, neste estudo propõe-se a inclusão de agentes complexantes na composição dos banhos eletrolíticos, a fim de substituir o banho Watts comumente utilizado na obtenção de ligas a base de Níquel, tendo em vista que ligas de Ni-Co são obtidas por banhos mais simples. Para tal, substâncias como os citratos têm ganhado bastante espaço em estudos recentes, pois tem função de agentes complexantes e tamponantes. Os citratos são responsáveis pela decomposição de espécies de molibdatos em formas iônicas e eletroativas de metais co-depositados e pela estabilização do pH da solução, sendo essencial na obtenção de revestimentos homogêneos caracterizados por alta dureza e resistência a corrosão (BIGOS et al., 2021).

Diante do exposto, o desenvolvimento de ligas metálicas em escala laboratorial admite-se a implementação de um planejamento experimental na intenção de otimizar o processo de obtenção, assim como, observar a influência das variáveis pH e densidade de corrente de maneira simultânea na obtenção das ligas. Sendo assim, será realizado um estudo de fabricação da liga Ni-Co a partir de um banho eletrolítico com adição de um agente complexante como o citrato de sódio combinado juntamente com o sulfato de amônio e a liga será submetida a caracterização quanto a composição química, estrutura e morfologia dos revestimentos obtidos. Além disso, serão realizados ensaios para corrosão e propriedades magnéticas com intuito de avaliar a correlação entre essas variáveis.

2 OBJETIVO GERAL

Observar a influência do pH e densidade de corrente na composição química dos revestimentos obtidos por eletrodeposição a partir de um banho com complexante. Como também, avaliar as propriedades magnéticas e corrosivas das ligas obtidas.

2.1 Objetivos específicos

- Obter revestimentos de Ni-Co com diferentes valores de pH e densidade de corrente;
- Avaliar a influência das variáveis pH e densidade de corrente na composição da liga;
- Caracterizar a morfologia das ligas obtidas;
- Caracterizar a estrutura das ligas obtidas;
- Avaliar as propriedades magnéticas das ligas;
- Avaliar a resistência a corrosão das ligas obtidas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 *Eletrodeposição*

A eletrodeposição é um processo que tem por finalidade produzir revestimentos sobre um determinado substrato, a fim de promover uma nova aparência como também durabilidade e resistência do mesmo. Para uma boa eletrodeposição é preciso observar alguns parâmetros que influenciam diretamente na composição de uma liga metálica, dentro dessas condições densidade de corrente, pH, temperatura, agitação, tempo e composição do banho são de fundamental importância para a mesma. Se um desses parâmetros é modificado pode interferir de maneira significativa na morfologia, composição e estrutura da liga. Além disso, a eletrodeposição tem atraído muito a atenção nos últimos anos por ser de fácil realização como também ser de baixo custo para as indústrias e de fácil controle para alteração de alguns parâmetros (KARIMZADEH et al., 2019).

Devido a eletrodeposição ser de fácil execução e sua aplicação em substratos também de fácil manuseio, esse processo é adequado quando se tem peças menores como chapas e fios produzidos em um processo contínuo, e seu uso em ambientes internos e externos com pouca poluição (SOUSA, 2015). Outro ponto que cabe ressaltar, é que a preparação da superfície dos substratos que serão submetidos a eletrodeposição é de extrema importância para o depósito, logo a superfície do substrato deve estar extremamente limpa.

A eletrodeposição de ligas metálicas em teoria está fundamentada na lei de Ohm e nas leis de Faraday, pois nela compreende-se a redução dos componentes presentes no eletrólito que é em decorrência da passagem de corrente elétrica no meio eletrólito (DELAHAY, 1965). A lei de Faraday para a eletrólise, descreve que a quantidade de elementos liberados no cátodo ou no ânodo durante a eletrólise é proporcional a quantidade de eletricidade que se passa através da solução (DENARO, 1974). Logo, no cátodo os íons hidrogênio são descarregados ao mesmo tempo que os íons metálicos, e a eficiência no processo pode ser menor que 100%, além disso, sob quaisquer condições a espessura do revestimento é proporcional ao tempo que será depositado (SOUSA, 2015).

O ânodo da célula, é geralmente do mesmo metal a ser depositado, porém pode ser também algum material condutor, como o caso da platina, insolúvel no banho nas condições atuantes. E dessa maneira, devido a uma diferença de potencial, os íons metálicos entram na solução por dissolução movendo-se em direção ao cátodo, onde assim será depositado na forma metálica (SCHLESINGER e PAUNOVIC, 2010).

Na eletrodeposição de ligas, deve-se analisar a possibilidade de codeposição dos metais, a codeposição de dois metais ocorrem em velocidades apreciáveis, em determinadas densidades de corrente, os potenciais de redução de dois metais se igualam. Modificações nos parâmetros de eletrodeposição, como densidade de corrente, pH, concentração ou alteração no banho eletrolítico provocam codeposições diferentes (SOUSA, 2015).

Para Brenner (1963), há cinco classes distintas de codeposição, sendo elas:

- **Codeposição Regular:** ocorre quando o processo está sendo controlado por difusão. Logo, os efeitos das variáveis do processo na composição dos revestimentos são determinados pela modificação na concentração dos íons na camada de difusão catódica. Desta forma, o metal mais nobre eletrodepositado aumenta pela diminuição da densidade de corrente, aumento da temperatura, concentração do metal e agitação. Para este tipo de codeposição, pode-se encontrar em ligas de estanho-chumbo, bismuto-cobre e outros.
- **Codeposição Irregular:** essa codeposição tem característica em controlar a maior extensão pelo potencial de ativação, do que pelo fenômeno de difusão. Logo, algumas variáveis no processo influenciam na composição dos revestimentos de acordo com a teoria de difusão. Esse tipo de codeposição ocorre em ligas de cobre-zinco e cobre-estanho em soluções contendo cianeto.
- **Codeposição de Equilíbrio:** caracterizada pela deposição a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com os metais eletrodepositados. Esse sistema é o único em que a razão molar dos íons metálicos no banho é igual à razão dos metais eletrodepostos. Essa codeposição, pode ser observar em ligas de estanho-chumbo e cobre-bismuto, quando eletrodepositado em banhos ácidos, além disso, ligas de cobre-níquel em banhos de tiosulfato.
- **Codeposição Anômala:** essa codeposição é caracterizada pelo metal menos nobre depositando-se preferencialmente ao metal mais nobre. Esse fenômeno ocorre em ligas que contém os metais do grupo do ferro (Ni, Co, Fe), este tipo de deposição está associada as condições e parâmetros de operação
- **Codeposição Induzida:** é caracterizada pela deposição de ligas que contém metais como molibdênio, tungstênio ou germânio. Esses metais não podem ser eletrodepositados de maneira individual, mas se depositam formando ligas com metais do grupo do ferro.

Desta forma, os parâmetros de eletrodeposição são de extrema importância para obtenção de bons revestimentos, tendo em vista que quando alterados obtêm-se estruturas diferentes. Um ponto a destacar, é que uma das primeiras etapas para o processo de desenvolvimento de ligas por eletrodeposição, é a solução a ser utilizada no processo, pois necessita-se ter um conhecimento prévio da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, como também a solubilidade de seus sais e a química de seus complexos (SANTANA, 2003).

3.2 Variáveis que afetam o processo de eletrodeposição

Os parâmetros operacionais são de suma importância para o sucesso do processo de eletrodeposição. Qualquer variação nos componentes do banho, como pH, temperatura ou densidade de corrente, pode resultar em alterações nos resultados, afetando diretamente a estrutura da liga desejada.

A seguir serão apresentados os efeitos gerais de cada parâmetro sobre o processo de eletrodeposição.

3.2.1 Composição do banho

A solução eletrolítica utilizada no processo de eletrodeposição é um parâmetro de extrema importância, pois nela algumas substâncias servem como agentes quelantes, surfactantes, estabilizadores e niveladores (SANTANA, 2007). No Quadro 1 estão descritas algumas funções dos componentes de um banho eletrolítico.

Quadro 1: Funções dos componentes de um banho eletrolítico

Componentes do banho	Funções
Sais simples	É essencial para o banho pois é responsável pelo íon do metal que se quer depositar, por exemplo, NiSO ₄ (Sulfato de Níquel), sendo a fonte principal de níquel em um depósito. Há outros que podemos destacar como: ZnSO ₄ , CoSO ₄ , CuSO ₄ , NaPO ₂ H ₂ .
Agentes tamponantes	Os agentes tamponantes são substâncias utilizadas para manter o pH do meio numa determinada faixa. Um agente

	tamponante utilizado com muita frequência na literatura é o H_3BO_3 (ácido bórico).
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). Dentre os tensoativos mais utilizados, pode-se mencionar o dodecil sulfato de sódio (SDS), que pode adsorver os cátions existentes no eletrólito (SAFAVI, 2020).
Agentes complexantes	Os agentes complexantes podem ser chamados também de ionóforos, são substâncias orgânicas cíclicas ou acíclicas (WHEI & BRITO NETO, 1998), que podem formar complexos com íons metálicos presentes no banho eletrolítico. Esses agentes complexantes têm como principal função diminuir o potencial de redução de espécies iônicas em solução, facilitando assim o processo de deposição na superfície a ser revestida. (SYED, 2015).
Aditivos	Os aditivos são substâncias utilizadas para o melhoramento das propriedades finais dos revestimentos. Um dos aditivos utilizados é a sacarina, pois tem a função de formar uma superfície mais lisa como também diminuir na formação de cristais piramidais por adsorção na superfície. Além disso, a sacarina pode aumentar na resistência a corrosão quando adicionada ao banho (SAFAVI, 2020).

Fonte: Adaptado de Souza (2015).

3.2.2 pH

O pH da solução eletrolítica pode influenciar diretamente nos revestimentos, pois com a sua mudança pode haver modificações nas características morfológicas, propriedades mecânicas e até mesmo na espessura do revestimento. Além disso, o pH pode afetar as propriedades mecânicas alterando a fração volumétrica das partículas eletrodepositadas, como também na produção de hidrogênio. Quando o pH da solução se encontra em zonas mais ácidas, a evolução do hidrogênio é maior, em virtude de sua concentração ser maior na solução e isto acarreta em estruturas com mais trincas (SAFAVI, 2020).

3.2.3 Densidade da Corrente

A densidade de corrente é outro fator crítico que exerce influência direta sobre os revestimentos. Ela pode impactar significativamente as propriedades morfológicas, tribológicas e microestruturais da liga, bem como os resultados de corrosão. Pequenas alterações na densidade de corrente podem ocasionar variações na fração volumétrica das partículas. Portanto, é essencial dedicar atenção especial a esse parâmetro. O efeito da densidade de corrente pode ser observado sob o aspecto do controle de difusão e do potencial do cátodo, com um aumento da densidade de corrente, torna-se mais negativo o potencial do cátodo e consequentemente as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando assim, a proporção do metal menos nobre no depósito (SANTANA, 2007; SANTANA, 2003).

Para o tipo regular de uma codeposição, o conteúdo do metal menos nobre em um depósito aumenta com o aumento da densidade de corrente, porém, nos outros tipos de codeposição a relação contrária ocorre com uma certa frequência. Na eletrodeposição, para cada banho e condições de operações a serem utilizadas, são fixadas faixas de densidade de corrente, sejam elas catódica ou anódica. Na catódica, valores acima ou abaixo da faixa fixada os depósitos não apresentam qualidades boas, sendo eles rugosos, escuros e frágeis (SANTANA, 2007).

3.2.4 Temperatura

A temperatura também é um parâmetro de extrema relevância para o processo de eletrodeposição, pois seu efeito sobre a composição das ligas eletrodepositadas, pode estar associado à mudança no potencial de equilíbrio, polarização e concentração do metal na camada de difusão, como também da eficiência catódica (SAFAVI, 2020). A temperatura do banho eletrolítico pode determinar as propriedades morfológicas, tribomecânicas e de corrosão dos revestimentos, controlando assim o carregamento das partículas depositadas.

Em temperaturas, a exemplo de 35°C a 60°C, a atividade das partículas aumentam acentuadamente nos banhos, resultando assim em uma melhor codeposição, porém, um aumento adicional na temperatura pode contribuir com a mobilidade iônica, que diminui a adsorção das partículas, alguns estudos demonstram que a microdureza e resistência a corrosão dos revestimentos podem ser melhoradas com o aumento da temperatura (SAFAVI, 2020).

3.3 Eficiência da corrente

Em uma eletrodeposição é de extrema importância a utilização de uma corrente para a deposição do metal, e para tal a eficiência da corrente (EC) pode ser definida como a porcentagem da corrente utilizada na deposição de um metal. Em definições mais precisas, a eficiência da corrente é a razão da corrente efetivamente utilizada para reduzir o íon metálico, e a corrente fornecida ao sistema (GAMBURG e ZANGARI, 2011). No caso da redução, chama-se eficiência catódica e para oxidação, anódica (SOUSA, 2015). A eficiência da corrente pode ser calculada pelas equações:

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100 \quad (1)$$

$$EC = \frac{w}{\frac{EWxIt}{F}} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde, w é a massa medida do revestimento (g), t é o tempo de deposição, I é a corrente total aplicada (A), c_i é fração peso do elemento na liga depositada, n_i é o número de elétrons na redução de 1 mol de átomos dos elementos, M_i é a massa atômica dos elementos (g mol⁻¹), F é a constante de Faraday (96,485 C mol⁻¹).

3.4 Estrutura Atômica

Uma das propriedades mais importantes em materiais sólidos são os arranjos geométricos dos átomos como também suas interações. Sendo assim, os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com sua regularidade pela qual os átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros (CALLISTER, 2016).

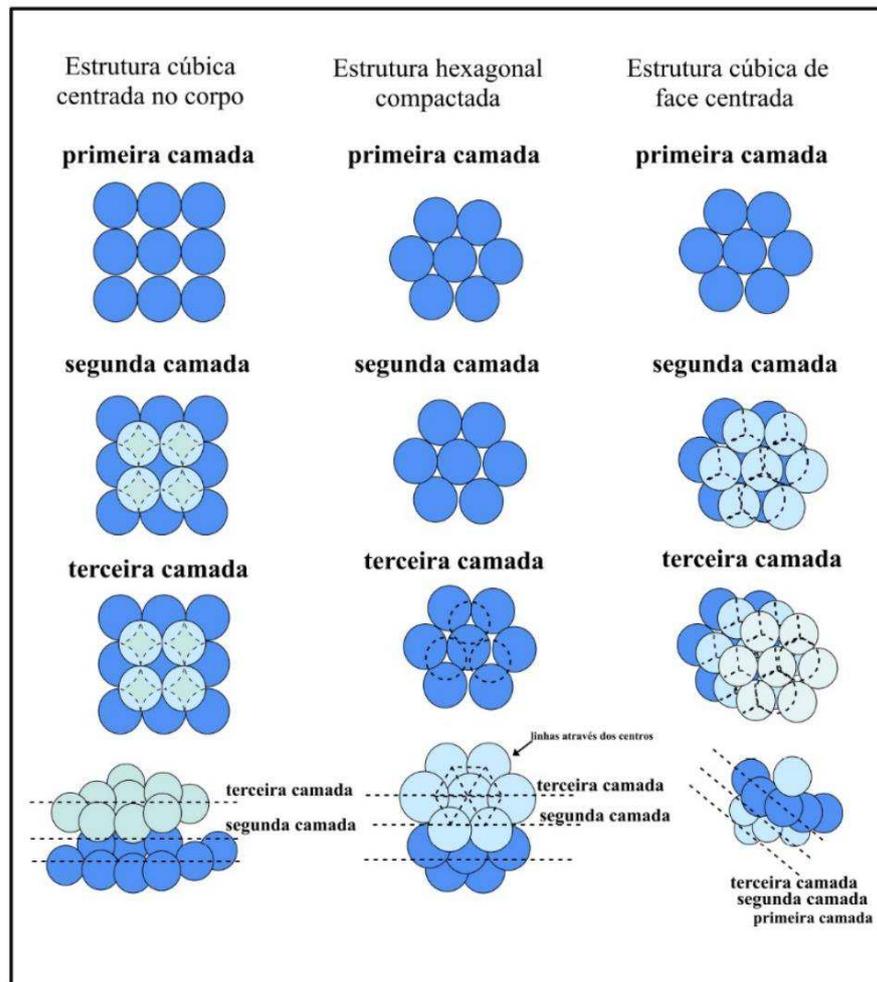
3.4.1 Estrutura Cristalina

Um material denominado de cristalino é um material no qual os átomos estão posicionados em um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas, logo, existe uma ordem de longo alcance que quando ocorre solidificação, os átomos são se posicionam em um padrão tridimensional repetitivo no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos (CALLISTER, 2016).

Na grande maioria dos elementos metálicos (aproximadamente 90%) assumem estruturas densas durante sua solidificação, podendo ser cúbica de corpo centrado (CCC),

cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC) essas estruturas podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Comparação entre estruturas atômica FCC e HCP.



Fonte: Adaptado de Nace Internacional, 2013.

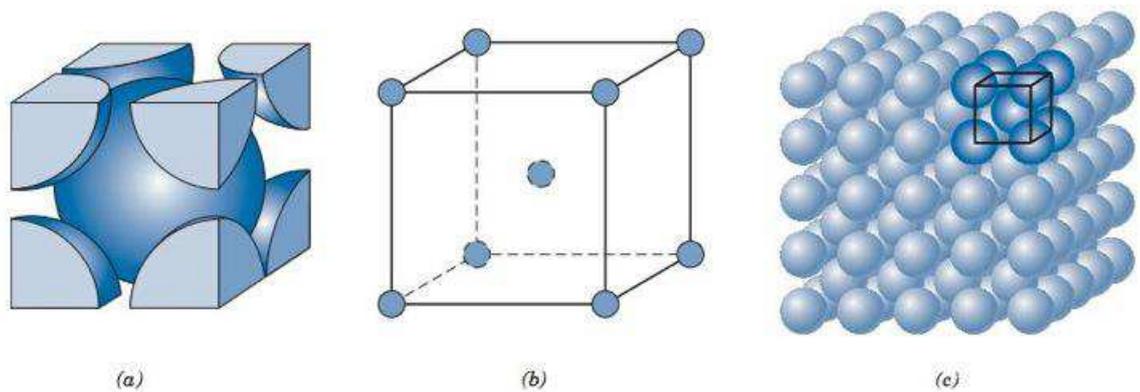
As estruturas podem ser definidas como:

- **Estrutura FCC(*face-centered cubic*) ou CFC (cúbica de face centrada)** – essa estrutura pode ser encontrada em muitos metais, possui uma célula unitária com geometria cúbica a qual os átomos estão localizados em cada vértices e nos centros de todas as faces do cubo. Alguns dos metais que possuem essa estrutura são o cobre, alumínio, prata e outro. Na estrutura cristalina de CFC, cada átomo em um vértice é compartilhado por oito células unitárias, e o átomo pode ser localizado no centro de uma face pertencente a apenas duas células unitárias. Para esta estrutura seu número de

coordenação é 12. (CALLISTER, 2016).

- **Estrutura CCC (cúbica de corpo centrado)** – essa estrutura é comumente encontrada nos metais, pois também possui uma célula unitária cúbica, com os átomos localizados em todos os oito vértices e um único átomo no centro do cubo. Essa estrutura pode ser observada pela Figura 2, os átomos no centro e nos vértices se tocam uns nos outros ao longo das diagonais do cubo e conseqüentemente no comprimento da célula unitária. Essa estrutura aparece comumente em metais como cromo, ferro e tungstênio. O número de coordenação para essa estrutura cristalina é 8, pois cada átomo central possui os oitos átomos localizado nos vértices como seus vizinhos mais próximos (CALLISTER, 2016).

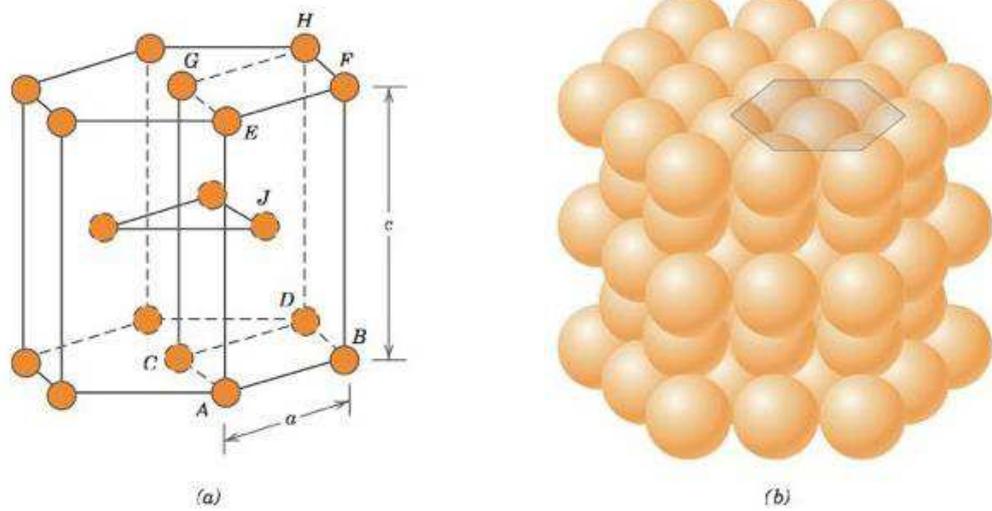
Figura 2 - Representação para estrutura CFC



Fonte: Callister, 2016.

- **Estrutura HCP (hexagonal close-packed) ou HC (hexagonal compacta)** – esse tipo de estrutura não está presente em todos os metais, pois nem todos possuem células unitárias com simetria cúbica (Callister, 2016). O nome close-packed vem representar uma das possíveis maneiras de se “empacotar” esferas duras de um modo que elas ocupem o menor espaço (volume) possível. Essa estrutura é formada pelo empilhamento de redes hexagonais compactas bidimensionais, neste caso, em vez de serem empilhadas diretamente como é o caso da rede hexagonal, a camada seguinte é empilhada nos interstícios das redes triangulares. Essa estrutura pode ser observada pela Figura 3, as faces superior e inferior da célula unitária são compostas por seis átomos, sendo assim, formam-se hexágonos regulares e que envolvem um único átomo central. O número de coordenação e o fator de empacotamento atômico para esta estrutura são os mesmos para a estrutura CFC: 12 (CALLISTER, 2016).

Figura 3 - Representação para estrutura HCP

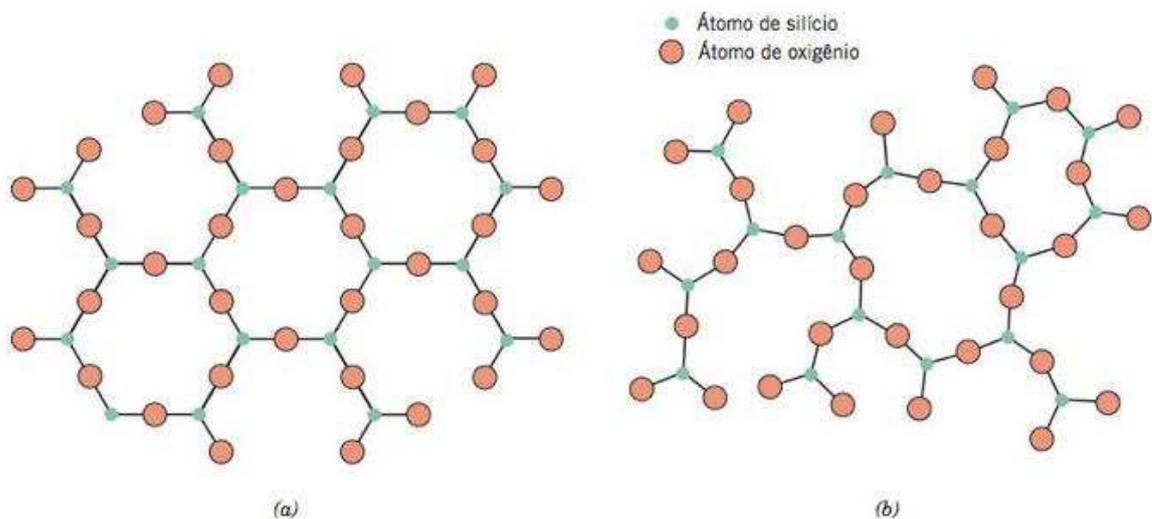


Fonte: Callister, 2016.

3.4.2 Estrutura Amorfa

Materiais de estrutura amorfa, são formados por arranjos aleatórios e sem simetria ou coordenação de longo alcance (CALLISTER, 2016). Em um material amorfo, ocorre a desordem nas posições dos átomos e não necessariamente em sua composição química. Na Figura 4, pode ser observado o esquema para uma estrutura amorfa, onde é possível observar que não há ordem em um longo alcance o que se caracteriza em uma estrutura amorfa.

Figura 4 - Representação (a) estrutura cristalina e (b) estrutura não cristalina



Fonte: Callister (2016).

Um material para ser definido se é cristalino ou amorfo depende de sua facilidade pela qual uma estrutura atômica aleatória em seu estado líquido pode se transformar em um estado ordenado durante a solidificação. Sendo assim, os materiais amorfos são caracterizados por apresentarem estruturas atômicas ou moleculares relativamente complexas e se tornam ordenados somente quando há alguma dificuldade. Além disso, um resfriamento muito rápido em temperaturas inferiores à temperatura de congelamento favorece a formação de um sólido não cristalino e conseqüentemente se dispõem de um processo de ordenação (CALLISTER, 2016).

3.5 Ligas Ni-Co

Ligas de Ni-Co são amplamente estudadas por apresentarem boa resistência a corrosão, alta dureza, atividades eletrocatalíticas e propriedades magnéticas (KARIMZADEH, 2019; KARPUSZ, 2012; SAFAVI, 2020; TIAN, 2011; WANG, 2005; ZAMANI, 2016). Para obtenção da liga, há vários processos que estão em estudo como o de epitaxia por feixe molecular e pulverização catódica, a qual requer condições de alto vácuo, porém essas ligas podem ser obtidas pelo processo de eletrodeposição por ter condições de controle dos parâmetros operacionais a serem utilizados (KARPUSZ et al., 2012).

Além disso, a liga de Ni-Co pode ser obtida por diferentes combinações de componentes no banho eletrolítico, os banhos mais utilizados são compostos de substâncias como sulfato de níquel, sulfato de cobalto e ácido bórico, além destes, essas ligas podem ser obtidas por combinações de alguns complexantes como o caso do citrato de sódio, como também aditivos e agentes tamponantes, como sacarina e sulfato de amônia respectivamente.

As ligas Ni-Co tem uma alta aplicabilidade na engenharia industrial devido à alta resistência ao desgaste, condução de calor e atividade eletrocatalítica, além de excelentes propriedades magnéticas. Essas propriedades tornam essas ligas boas candidatas para aplicações em eletrônicos, discos, cartões e fitas, especialmente em indústria de computadores (TIAN, 2011).

Além do mencionado, revestimentos de Ni-Co são conhecidas por apresentarem uma codeposição anômala, esse comportamento é caracterizado por um metal menos nobre depositar-se preferencialmente em relação ao outro metal, e este comportamento acontece na obtenção da liga de Ni-Co pelo processo de eletrodeposição (ORIŇÁKOVÁ, 2008; SAFAVI,

2020). O comportamento anômalo está frequentemente associado à eletrodeposição de ligas do grupo do Ferro, ou seja, os metais Fe, Ni e Co estão sujeitos a esse comportamento.

Um fato particular para os estudos de obtenção desta liga é quanto ao teor de cobalto nos revestimentos, pois é um fator que pode modificar as propriedades dos revestimentos através da formação de fases da liga. Estudos apontam que ligas de Ni-Co apresentam duas fases, como a fase cúbica de face centrada (FCC) e a fase hexagonal compacta (HCP) sendo esta última rica em cobalto, e individualmente essas fases apresentam propriedades diferentes (SATTAWITCHAYAPIT, 2021).

3.6 Corrosão

A corrosão é um processo espontâneo caracterizado pela deterioração de metais. As reações de corrosão são reações redox espontâneas a qual o metal é atacado por alguma substância em seu ambiente e conseqüentemente é convertido em um composto não-desejado. No processo o metal perde elétrons formando cátions, e essa perda é chamada de oxidação, sendo o mesmo em três tipos: corrosão eletroquímica, corrosão eletrolítica e corrosão química. (BROWN, 2005).

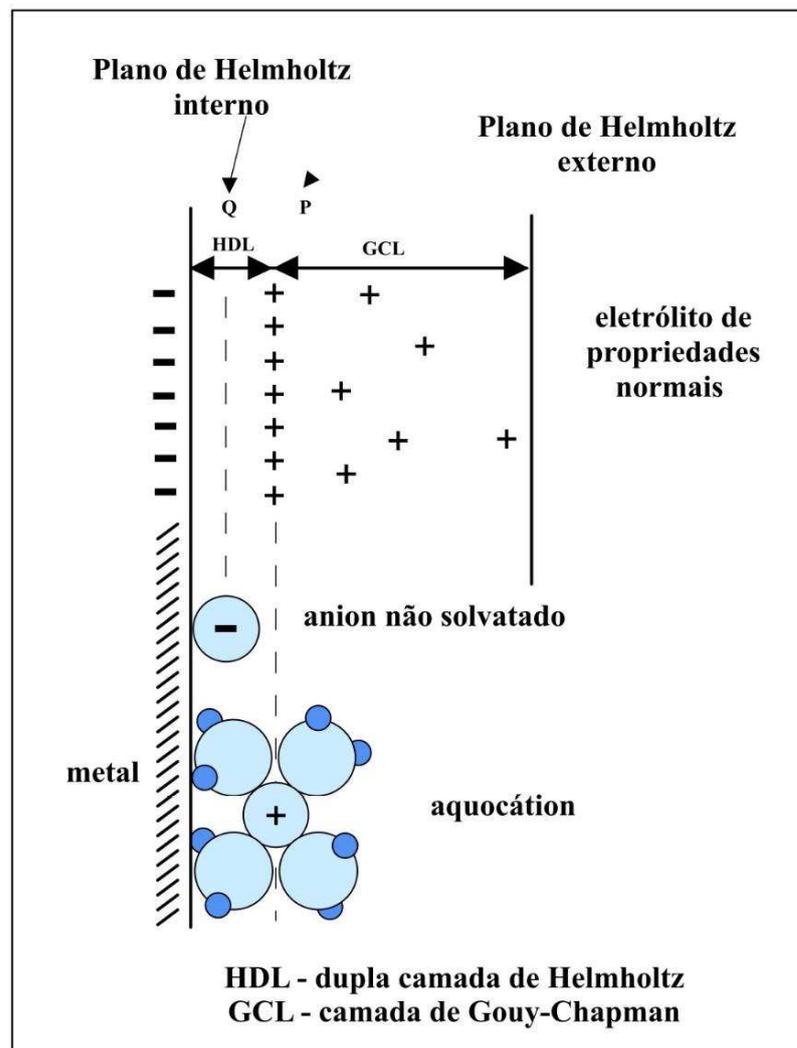
Levando em consideração a oxidação-redução todas as reações eletroquímicas que consistem entre ceder ou receber elétrons, consideram os processos de corrosão como processos de oxidação dos metais, ou seja, o metal age como um redutor cedendo seus elétrons recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Para corrosão é essencial uma célula de corrosão, onde é composta por quatro componentes: ânodo, cátodo, eletrólito e o metal. O ânodo é caracterizado pelo terminal negativo da células, já o cátodo pelo terminal positivo, neles ocorrem as reações catódicas ou redução e os elétrons são consumidos (SOUSA, 2015).

O eletrólito é uma solução eletricamente condutora que precisa estar presente para que a corrosão ocorra pois ela irá permitir que o fluxo de corrente entre o cátodo e o ânodo fechem o circuito elétrico. Logo, o ânodo e o cátodo estarão conectados através do eletrólito por um caminho de corrente iônica através do metal (SOUSA, 2015). A reação eletroquímica irá ocorrer a medida que houver a transferência e elétrons de uma espécie para a outra promovendo assim um fluxo de corrente direta da célula de corrosão, essa corrente na célula fluirá a parti da solução através de um caminho iônico enquanto o metal se moverá por um caminho eletrônico (ALMEIDA, 2019; SOUZA, 2019; SOUSA, 2015).

3.6.1 Dupla camada Elétrica

Com intuito de entender melhor o que ocorre com uma liga metálica em um meio corrosivo, destaca-se que ao ser introduzida em uma solução as reações eletroquímicas se iniciam instantaneamente na superfície da liga metálica, sendo assim os produtos dessas reações conduzem à formação de íons catiônicos, os quais ficam retidos próximos a superfície e consequentemente atingindo seu estado estacionário, formando-se assim o que pode ser denominado de dupla camada (ALMEIDA, 2019). O modelo aceito para tal está apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Modelo da Dupla Camada Elétrica



Fonte: Adaptado Wolyneec (2003)

3.6.2 Cinética Eletroquímica

A cinética química por definição é a área da química que estuda a velocidades das reações e os fatores que podem influenciar na velocidade de uma reação (BROWN, 2019).

Desta forma, a cinética eletroquímica é responsável quanto as informações da velocidade das reações eletroquímicas envolvidas no processo de corrosão. O principal parâmetro de quantificação desta velocidade é a densidade de corrente de troca, comumente conhecida, como corrente de corrosão. A corrente de corrosão fornece a informação a respeito da velocidade, sendo assim, quanto maior a corrente de corrosão, menos resistente o material será. A densidade de corrente pode ser entendida como uma corrente que as reações de oxidação e redução possuem velocidades iguais, ou seja, atingindo o equilíbrio químico (ALMEIDA, 2019).

3.6.3 Polarização

Polarização (η) pode ser definida como a mudança de potencial com relação ao potencial de equilíbrio em decorrência de mudanças no equilíbrio eletroquímico. Quando um eletrodo metálico se encontra em equilíbrio eletroquímico estabelece um potencial de equilíbrio através da dupla camada elétrica, a qual a velocidade da reação de oxidação é a mesma que a de redução (ALMEIDA, 2019; SOUSA, 2015).

A polarização pode ocorrer de três formas:

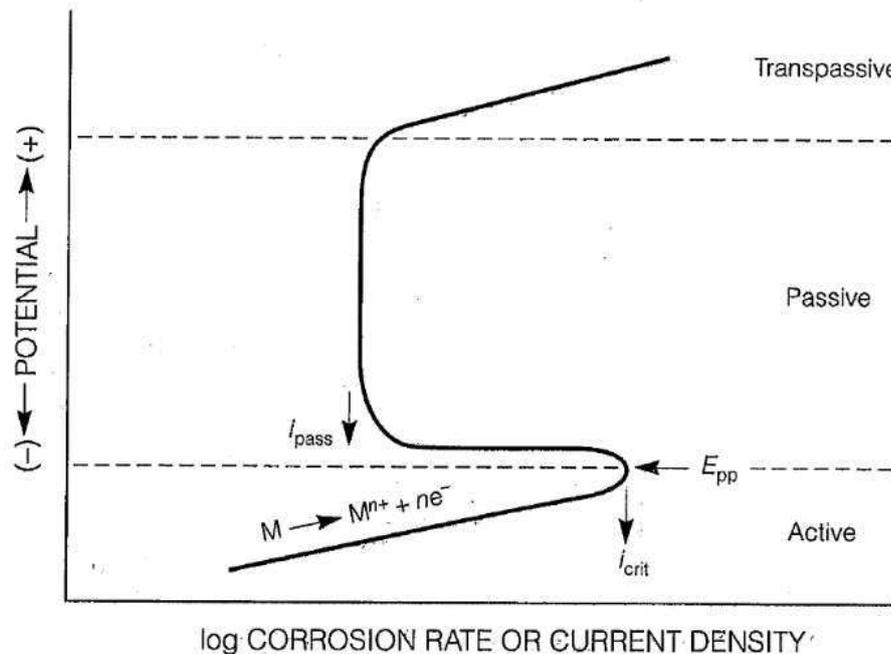
- **Polarização por concentração** ($\eta_{conc.}$): é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrodo que está em contato com eletrólito e o resto da solução;
- **Polarização por ativação** ($\eta_{ativ.}$): é causada pela barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação);
- **Polarização ôhmica** (η_{Ω}): consiste na queda de $I R$, em que I é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa a resistência existente entre eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (GENTIL, 2007 SOUSA, 2015).

3.6.4 Passivação

Passivação é definido como o fenômeno na qual quando ligas metálicas são expostas a meios corrosivos, forma-se filmes e camadas protetoras em sua superfície. Dessa forma, a passivação é decorrente da formação da dupla camada sob condições de oxidação as quais a superfície metálica está sendo submetida com uma elevada polarização anódica. Em ensaios eletroquímicos de corrosão, à medida que o potencial aumenta na região de polarização anódica, a superfície metálica sofre oxidação e os produtos formados da dissolução anódica conduzem na formação da dupla camada elétrica. Quando há a diminuição da corrente de corrosão mesmo

que esteja ocorrendo o aumento do potencial, diz-se que a curva de polarização foi atingida e sendo assim, uma região de passivação (ALMEIDA, 2019).

Figura 6 - Curva de Polarização com a formação de filme passivo



Fonte: Jones (1996)

3.6.5 Ensaios Eletroquímicos em corrosão

Os ensaios de corrosão são realizados a partir dos eletrodos a sendo imersos em uma solução corrosiva conectados a um computador juntamente com potenciostato, a célula é montada de forma que a distância entre os eletrodos sejam as mesmas para todos os ensaios sendo realizados dentro de uma gaiola de Faraday com intuito de minimizar possíveis flutuações de potencial decorrentes de interferências de natureza eletrostática das vizinhanças.

3.6.6 Potencial de circuito aberto

O potencial de Circuito Aberto (OCP) é definido como o potencial resultante da conexão dos eletrodos ao potenciostato/galvanostato. Esse potencial resultante desta conexão é característico do eletrodo, sendo então o potencial do eletrodo, em relação ao eletrodo de referência utilizado. Por esta razão, há a necessidade da utilização da gaiola de Faraday em métodos eletroquímicos de corrosão pois explica a análise e determinação do OCP, pois nela, o potencial é medido durante um período pré-determinado sob condições que não tenham

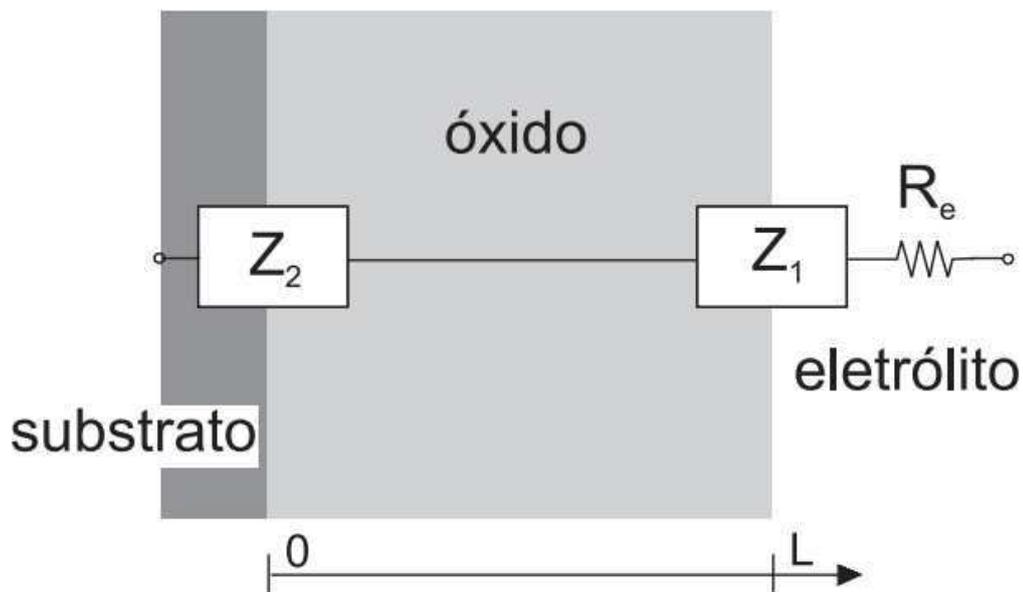
corrente passando através do eletrodo de trabalho, eliminando assim interferências do meio externo. Este potencial surge em decorrência única e exclusiva das interações entre a superfície do eletrodo e o meio a qual ele está inserido (ALMEIDA, 2019).

3.6.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A definição de impedância eletroquímica é semelhante a de resistência elétrica, tendo por diferenciação que a impedância é um tipo de resistência elétrica a qual decorre de sistemas em que o potencial não tem uma função linear da corrente, sendo assim, a EIE, é uma forma de medir a resistência elétrica de determinada superfície metálica em um meio corrosivo, utilizada para determinar parâmetros fundamentais relativos à cinética eletroquímica. Na análise um sinal senoidal de potencial é expresso em função da frequência angular (ω), logo, é enviado ao sistema como resposta obtendo-se a informação de corrente. Além disso, vários processos na interface do eletrodo/eletrólito, a exemplo, das reações intermediárias, transferência de cargas e polarização interfacial (ALMEIDA, 2019; CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

Esses fenômenos podem ocorrer na superfície metálica e no coletor de corrente, levando em consideração os efeitos do eletrólito e da dupla camada elétrica que age como um capacitor de circuito eletroquímico, este fenômeno pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Modelo de uma célula eletroquímica

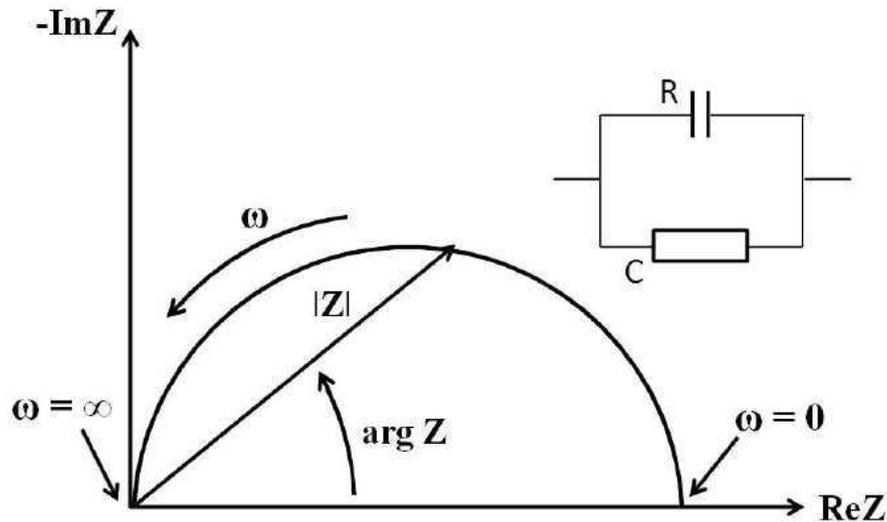


Fonte: Carvalho et al. (2006)

Em que 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 é expresso por diagramas de Nyquist.

Figura 8 - Diagrama de Nyquist para análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica



Fonte: Adaptado de Lin et al. (2015)

R_W é a resistência da solução.

R_P é a resistência de polarização.

Os diagramas de Nyquist são caracterizados por um semicírculo capacitivo, em que a frequência cresce em sentido anti-horário. Em frequências elevadas, a componente imaginária desaparece a resistência é medida e diz respeito apenas à solução. Já em frequências mais baixas, a contribuição da componente imaginária é desprezível, e a resistência medida diz respeito tanto a resistência da solução quanto à da polarização. Em regiões de baixa frequência, R_W pode ser eliminada, restando apenas R_P livre de interferências ôhmicas. O interesse em quantificar R_P é pela necessidade de avaliar a resistência à corrosão em determinada estrutura metálica, tendo em vista que este parâmetro eletroquímico é inversamente proporcional à corrente de corrosão (ALMEIDA, 2019).

3.6.8 Polarização Potenciodinâmica Linear

A Polarização Potenciodinâmica Linear - PPL corresponde a uma das técnicas na determinação da densidade de corrente de corrosão. Ela quantifica a resistência de polarização de um determinado material, sendo capaz de fornecer informações de dados cinéticos relativos às reações de oxidação que ocorrem na superfície metálica (ALMEIDA, 2019). Por esta razão, a equação cinética do eletrodo, conhecida como Equação de Butler-Volmer, é dada a seguir:

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \left(\frac{z F \eta}{RT}\right)\right) \right\} \quad (3)$$

Onde i : 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 e assim simplifica-se a equação, escrevendo em função da densidade de corrente. Para os casos de polarização anódica e catódica, tem-se, respectivamente:

$$\begin{aligned} \eta_a &= b_a \log\left(\frac{i_a}{i_o}\right) \\ \eta_c &= b_c \log\left(\frac{|i_c|}{i_o}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

Combinando as equações:

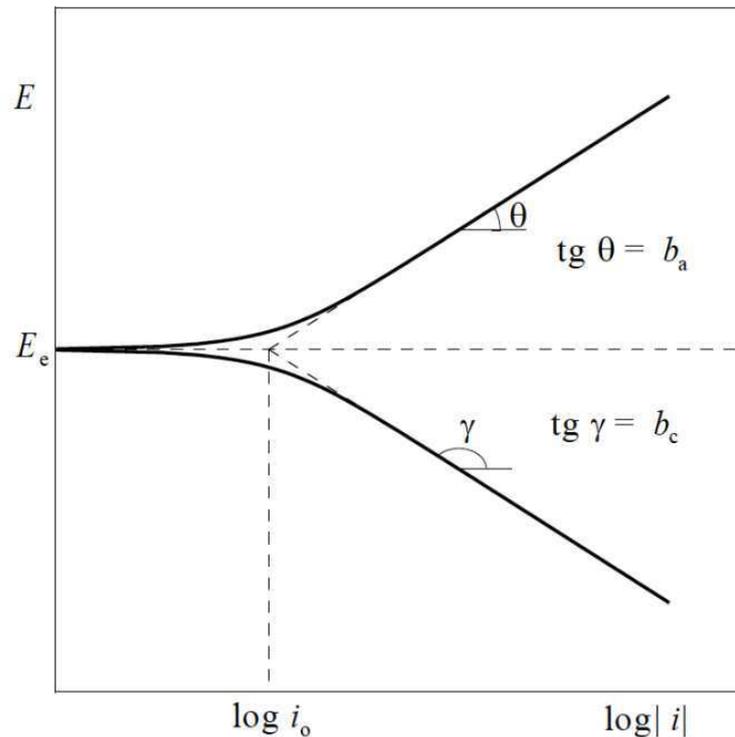
$$\eta = b \log\left(\frac{|i|}{i_o}\right) \quad (5)$$

Conhecida como equação de Tafel, pode ser escrita como:

$$\eta = a + b \log i \quad (6)$$

A equação de Tafel para os casos de polarização anódica e catódica são utilizadas 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, sendo representada na Figura 9.

Figura 9 - Curvas de Polarização



Fonte: Adaptado de Wolyneec (2003)

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 apresentadas são denominadas de curvas de polarização e são utilizadas em determinadas faixas de corrente, sendo expressos numa relação linear entre o potencial e o logaritmo da corrente. 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 (ALMEIDA, 2019).

3.6.9 Eletrodos de Referência mais usados

A dupla camada elétrica apresenta na interface metal-solução uma distribuição de cargas elétricas, tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. Essa diferença de potencial é dependente do sistema em consideração e a sua determinação apresenta interesse de ordem científica como técnica. A medida do valor absoluto dessa diferença de potencial é inviável, tendo em vista que a qualquer que seja o sistema de medida adotado, ele implicará a imersão dentro da solução de um terminal metálico que dará origem a outro eletrodo. Sendo assim, o que geralmente se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação ao eletrodo de referência (SOUSA, 2015).

Desta forma, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação a um eletrodo de referência. Sendo assim, foi determinado definir um eletrodo de referência padrão com um potencial “zero”, em relação a qual todas as medidas de potencial sejam referidas, porém, não medidas. Pois trata-se de um eletrodo de hidrogênio a qual consiste em uma barra de platina imersa em uma solução ácida padrão (1,2M HCl ácido clorídrico para a qual a *atividade* do íon H^+ é unitária), mantida a 25°C e através da qual borbulha-se hidrogênio purificado a 1 atm de pressão (SOUSA, 2015). Na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Sendo substituído por outros eletrodos de referência, sendo eles:

- **Eletrodo de calomelano:** consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 (cloreto de mercúrio), e imerso em um eletrólito contendo íons cloreto, comumente utilizado o KCl (cloreto de potássio). 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 mais utilizados em laboratório.
- **Eletrodo de prata-cloreto de prata:** consiste de prata revestido de AgCl (cloreto de prata). Este eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloreto na solução. 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:** consiste em uma barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfato de cobre ($CuSO_4$). É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, os aquedutos e outras. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,316 V a 25 °C (SOUSA, 2015).

3.7 Propriedades Magnéticas

Revestimentos a base de Níquel quando combinado com Cobalto apresentam propriedades magnéticas e catalíticas, resistência a oxidação a elevadas temperaturas, alta dureza, adesão, e estabilidade a temperaturas em torno de 55°C (THANIKAIKARASAN *et al.*, 2020). Os materiais que apresentam atividades magnéticas e boa resistência ao desgaste, como as ligas de Ni-Co, ganham bastante aplicabilidade e são utilizados em componentes de computadores incluindo discos, cartões de memória, tambores e sistemas microeletromecânicos (KARIMZADEH; ALIOFKHAZRAEI; WALSH, 2019).

As atividades magnéticas observadas nas ligas Ni-Co são caracterizadas como fenômenos que acontecem em materiais capazes de impor uma força, atração ou repulsão sobre outros materiais. A caracterização dos materiais magnéticos é feita através da medição de alguns parâmetros, um deles é a anisotropia magnética que consiste na dependência magnética em relação a orientação cristalográfica (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

A anisotropia magnética de um material é determinada a partir das curvas de magnetização e está relacionada a orientação do momento magnético spin em relação a coordenada cristalográfica do material (AO *et al.*, 2022).

A densidade de fluxo magnético representa a magnitude do campo interno no interior de uma substância, esse fluxo magnético está totalmente sujeito a intensidade do campo magnético (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021). Existe também a magnetização de saturação (máxima magnetização possível) que ocorre quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético externo e todos os momentos magnéticos do material ficam alinhados a esse campo.

A coercividade por definição é a intensidade do campo magnético externo necessário para anular materiais ferromagnéticos. Além desses, existe outras propriedades como permeabilidade e remanência magnética. Todos esses parâmetros dependem da composição química do material e das variáveis do processo de eletrodeposição, que podem modificar a estrutura do depósito, tamanho do grão, assim como, as tensões internas e imperfeições nos cristais (DENNIS; IVKOV, 2013; KARIMZADEH; ALIOFKHAZRAEI; WALSH, 2019).

Para as ligas a base de Ni-Co os parâmetros magnéticos são afetados, principalmente pelo teor de cobalto na composição da liga, a alteração desse elemento causa modificações da estrutura e morfologia da liga (KARIMZADEH; ALIOFKHAZRAEI; WALSH, 2019). Mas, a partir da eletrodeposição, a composição do banho e os parâmetros de deposição podem ser controlados, e conseqüentemente, altos níveis de ajuste da composição química, das propriedades mecânicas e magnéticas podem ser alcançados (CORREIA; MACHADO, 2000; ERGENEMAN *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2017).

A magnetização de saturação, por exemplo, é altamente dependente da composição química da liga, portanto, pode ser ajustada e controlada a partir dos parâmetros da eletrodeposição como a densidade de corrente aplicada ao depósito e o pH utilizado na solução (ERGENEMAN *et al.*, 2011).

3.8 Planejamento Experimental

Planejamento experimental é uma técnica utilizada em uma grande escala, pois a partir dela vários pesquisadores conseguem determinar variáveis que desempenham maior influência em determinados processos. Os principais resultados a serem obtidos dentro de um planejamento é a otimização do processo, redução do custo operacional, melhor rendimento no processo, redução na variação do processo e melhor concordância entre os valores obtidos e os valores pretendidos (SANTANA, 2007).

O planejamento fatorial é bastante utilizado quando há duas ou mais variáveis independentes, pois permite a combinação de todas as variáveis no processo. O usual é a realização de planejamento com dois, no máximo três níveis, pois com o aumento de mais níveis aumentaria o número de pontos experimentais, e este é um fato que deve ser evitado quando um planejamento é proposto (SANTANA, 2007).

Para realizar um planejamento fatorial é necessário inicialmente definir os níveis em que cada fator será estudado, como também os valores dos fatores que serão adotados nos experimentos. Sendo assim, através do planejamento experimental é possível realizar todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Logo, para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta, é necessário fazê-lo variar e observar o resultado da variação (SOUSA, 2015).

O planejamento de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), indica que se uma função matemática de primeira ordem não é capaz de ajustar a superfície de resposta, faz-se necessário a adição de mais $2k$ ensaios, sendo nas condições axiais ou estrela. No DCCR o α corresponde a distância do centro do delineamento até os pontos axiais. O parâmetro α é responsável por garantir a rotabilidade do DCCR e é dependente do número de pontos existentes na porção fatorial do delineamento (MONTGOMERY, 2008; QUEIROGA, 2019). O cálculo de α é dado pela equação:

$$\alpha = (2k)^{1/4} \quad (7)$$

Com $2k$ pontos axiais, os pontos são organizados em $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm\alpha, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha)$.

3.9 Metodologia de Superfície de Resposta – MSR

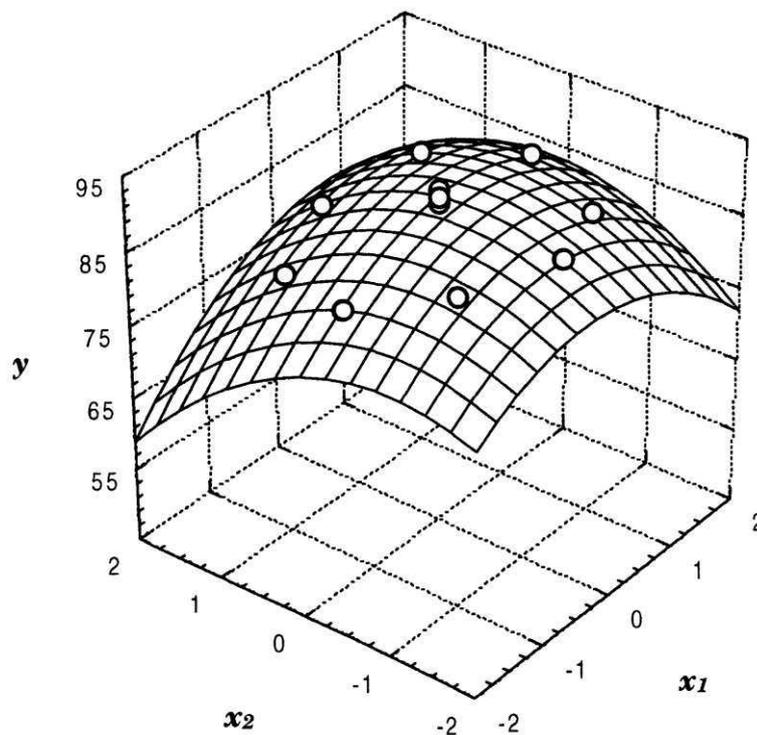
A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) consiste em uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de

processos e seu principal objetivo é obter condições ótimas de operação para um processo (SANTANA, 2007).

Na metodologia de superfície de resposta há duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, onde na modelagem é feito ajustes de modelos simples podendo ser eles lineares ou quadráticos e as respostas fornecidas podem ser através de planejamentos fatoriais ou fatoriais ampliados. Já quanto ao deslocamento, ele se dá ao longo do caminho de uma máxima inclinação de um determinado modelo (BARROS NETO et al., 2001).

Um ponto importante para a MSR é a escolha da faixa inicial de variação dos fatores, pois irá determinar o tamanho do primeiro planejamento e posteriormente na escala e codificação e velocidade relativa que os experimentos seguintes irão se deslocar ao longo da superfície de resposta. Na estratégia da MSR, o ajuste de dados para um modelo de superfície apropriado deve ser realizado com base em projetos estatístico dos experimentos, o modelo matemático desenvolvido serve para estabelecer condições operacionais ótimas do processo de investigação (QUEIROGA, 2019). As imagens de MSR fornecidas pelo software pode ser observada pela Figura 10.

Figura 10: Esquema de Superfície de Resposta



Fonte: Barros Neto (2001).

3.10 – ANOVA

A ANOVA (Análise de Variância – do inglês ANalysis Of VAriance) consiste em uma técnica estatística que avalia as informações sobre médias de populações. Para tal, o método visa testar diferenças entre as médias obtidas, com a variabilidade das médias observadas e se a variação é fruto de um acaso ou de algum efeito real do fenômeno estudado. A ANOVA parte de um princípio de hipótese H_0 , onde é denominado como uma hipótese nula, essa hipótese assume que os efeitos observados nos experimentos em um conjunto de dados são devidamente dos fatores não controlados, logo o objetivo da ANOVA é provar que a hipótese nula está errada, desta forma busca provar correta a hipótese alternativa (H_1), em que os efeitos observados são devido a causas desconhecidas e controladas (QUEIROGA, 2019).

O valor-p corresponde a um valor utilizado afim de ter conclusões sobre um resultado de um teste estatístico. Sendo assim, o procedimento consiste na comparação do valor-p de um fator a um valor pré-definido (0,05 geralmente). Se o valor-p for menor que o valor pré-definido, a hipótese nula será rejeitada em detrimento da hipótese alternativa, e sendo assim o resultado é estatisticamente significativo (QUEIROGA, 2019).

4 METODOLOGIA

4.1 Local da pesquisa

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Eletroquímica de Metais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, sob orientação da Professora Ana Regina Nascimento Campos e coorientação do Professor Dr. Renato Alexandre Costa de Santana.

4.2 Preparação do Substrato

Para obtenção da liga Ni-Co foi utilizado o substrato de cobre como eletrodo de trabalho, cortado em quadrados com medidas de 2cm x 2cm, e uma haste de 6 cm como mostra a Figura 11 (eletrodo de trabalho antes do revestimento) e a Figura 12 representa o eletrodo de trabalho com o revestimento da liga de Ni-Co. O substrato foi tratado em duas etapas:

- Tratamento mecânico: As placas de cobre foram polidas com lixas de carvão de silício (ou lixa d'água) com granulações de 400, 600 e 1200 mesh.
- Tratamento químico: O tratamento químico é realizado a partir de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), logo, as placas de cobre foram mergulhadas em solução de hidróxido de sódio (NaOH 10%), com intuito de eliminar gorduras e impurezas existentes na superfície da placa, logo após lavadas com água destilada. Posteriormente as placas foram mergulhadas numa solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 1%) afim de ativar a superfície para realizar o processo de eletrodeposição.

Figura 11 - Eletrodo de trabalho antes do revestimento



Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 12: Eletrodo de trabalho após o revestimento



Fonte: Autoria própria, 2024.

4.3 Preparação do banho eletrolítico da liga de Ni-Co

Para preparação deste banho foram empregados reagentes com um alto grau de pureza e água destilada. As massas de cada reagente utilizado foram pesadas em balança analítica de precisão de 0,0001g. Para obtenção da liga de Ni-Co utilizou-se os reagentes: citrato de sódio, sulfato de amônio, ácido bórico, sulfato de níquel e sulfato de cobalto. As concentrações do banho foram definidas com base em estudo anteriores do Laboratório de Eletroquímica de Metais – UFCG. A partir das concentrações definidas para cada reagente calculou-se as massas a serem pesadas para um banho de 500ml, as concentrações definidas seguem na Tabela 1.

Tabela 1: Composição do banho eletrolítico da liga de Ni-Co

Reagente	Forma Molecular	Concentração (M)
Citrato de Sódio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,3
Sulfato de Amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,3
Ácido Bórico	H_3BO_3	0,2
Sulfato de Níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,2
Sulfato de Cobalto	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1

Fonte: Autoria própria, 2024.

4.4 Planejamento Experimental

Para realização do estudo foi utilizado um planejamento experimental fatorial de 2^k com pontos centrais e axiais totalizando assim 10 experimentos. Foram escolhidas duas variáveis de entrada (pH e densidade de corrente). Logo, este estudo teve como objetivo avaliar a influência das variáveis de entrada sob as propriedades da liga e composição química. Na Tabela 2 foi organizado o planejamento e seus níveis.

Tabela 2: Níveis de investigação para o planejamento 2^2

Níveis	-1,41	- 1	0	+1	+ 1,41
pH	3,17	4	6	8	8,83
Densidade de corrente (mA/cm²)	31,72	40	60	80	88,28

Fonte: Autoria própria, 2024.

Os experimentos foram feitos em triplicata de maneira aleatória para minimizar erros durante sua execução, além disso, seguiu-se em um intervalo de confiança de 95%. A análise dos dados foi feita no software STATISTICA versão 8.0.

4.5 Eletrodeposição

Para a eletrodeposição foi utilizado uma placa de cobre para o recebimento do revestimento. O pH da solução eletrolítica utilizada foi ajustado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado para diminuir ou aumentar o pH da solução, as medições foram feitas em um pHmetro da marca QUIMIS Q400RS. Utilizou-se um potenciostato Autolab PGSTAT 302N e um banho maria novatécnica para controlar a temperatura dos experimentos que manteve-se constante a $30^\circ C$ em todos os experimentos, como pode ser observado pela Figura 13.

Figura 13 - Processo de Eletrodeposição Montado para obtenção da Liga de Ni-Co



Fonte: Autoria própria, 2024.

A carga utilizada no processo de eletrodeposição foi de 600 Coulombs, para que todos os revestimentos pudessem ter uma igualdade entre as espessuras. O tempo para a deposição foi calculado a partir da lei de Faraday, como mostra a equação 4.

$$Q = i.t \quad (4)$$

Onde, Q é a carga em Coulomb (C), i é a corrente em Ampere e t o tempo de realização do depósito em segundos (s).

Os parâmetros adotados para a realização dos experimentos seguiram-se segundo a Tabela 3:

Tabela 3 - Parâmetros para eletrodeposição

Experimento	pH	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
1	4(-)	40(-)
2	4(-)	80(+)
3	8(+)	40 (-)
4	8(+)	80 (+)

5	3,17(-1,414)	60(0)
6	8,83(+1,414)	60(0)
7	6(0)	31,72 (-1,41)
8	6(0)	88,28 (+1,41)
9	6(0)	60(0)
10	6(0)	60(0)

Fonte: Autoria própria, 2024.

Após a realização das eletrodeposições, os revestimentos foram lavados com água destilada e em seguida colocados para secar em estufa. Além disso, observou-se previamente a aparência dos revestimentos como também sua aderência.

4.6 Caracterização das ligas – Composição química, estrutura e morfologia

As análises de composição química foram feitas a partir de um espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) da empresa Shimadzu modelo 720, correspondente a Figura 14, a morfologia da superfície foi realizada a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da Tescan Oxford, Figura 15. A caracterização microestrutural foi realizada a partir de difração de raios - X (DRX), equipamento SHIMADZU XRD-6100, com a radiação K-alfa do Cobre, ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA, Figura 16.

Figura 14 - Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X.



Fonte: Autoria própria, 2024

Figura 15 - Microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Autoria própria, 2024

Figura 16 - Difratorômetro de Raio-X(DRX)



Fonte: Autoria própria, 2024

A partir dos dados obtidos pela análise de EDX, e fazendo-se uso das leis de Faraday, foi possível calcular a eficiência de corrente (EC) dos processos de acordo com a Equação 8.

$$ECC = \frac{w}{EW \times I \times \frac{t}{F}} = \frac{w \times F}{I \times t} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100 \quad (8)$$

Onde: w é a massa medida do depósito (g); t é o tempo de deposição (em segundos); I é a corrente total aplicada (A); c_i é fração peso do elemento na liga depositada; n_i é o número de elétrons transferidos na redução de 1 mol de átomos dos elementos; M_i é a massa atômica dos elementos (g mol⁻¹) e F é a constante de Faraday (96,485 C mol⁻¹).

4.7 Análise magnética

Os loops de histerese magnética foram realizados com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM, modelo EZ7 da Microsense), correspondente a Figura 17. As amostras foram cortadas e pesadas em uma balança com precisão de 0,00001 g com intuito de obter os resultados de magnetização em função da massa. As medições magnéticas foram feitas à temperatura ambiente e um campo magnético paralelo de cerca de 15000 Oe foi aplicado à superfície do revestimento.

Figura 17 - Magnetômetro de amostra vibrante

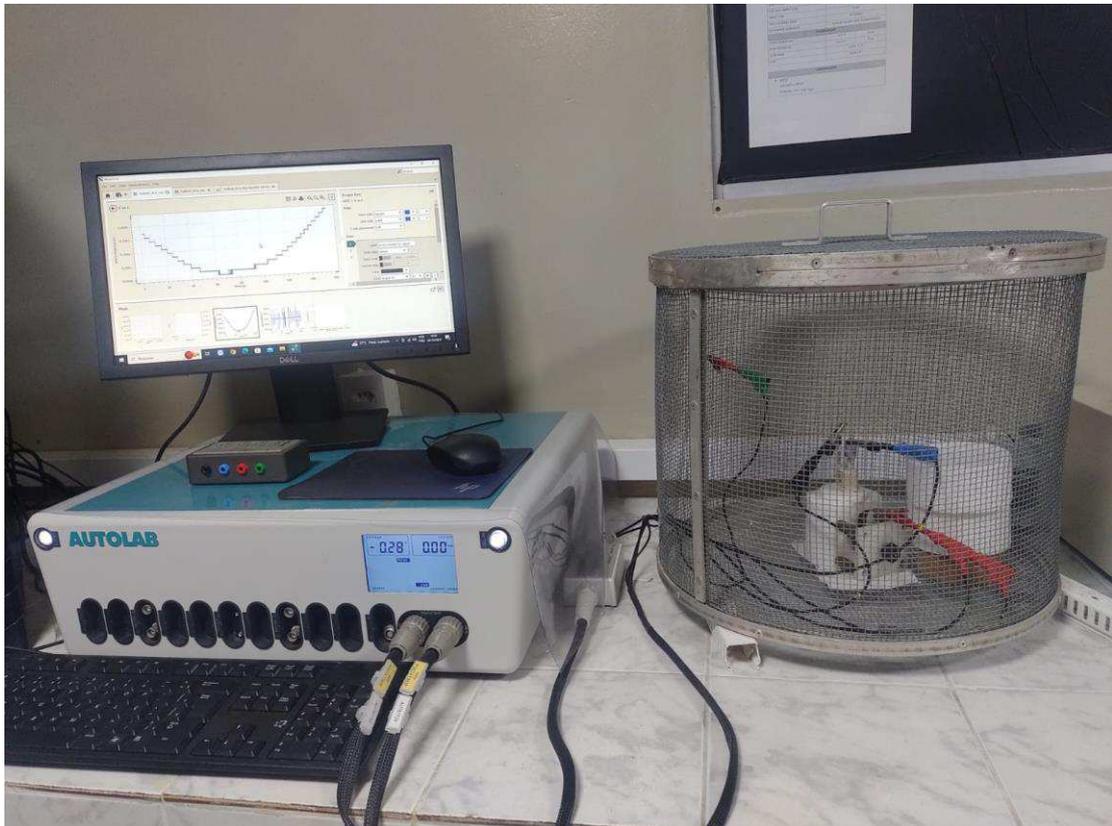


Fonte: Microsense

4.8 Ensaio de Corrosão

As medidas eletroquímicas de corrosão foram realizadas a partir de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: um eletrodo de calomelano saturado (ECS) sendo ele utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de platina como auxiliar e o substrato de cobre revestido com a liga Ni-Co como eletrodo de trabalho. O meio corrosivo foi constituído de 100 ml de NaCl 3,5% e o sistema eletroquímico estava conectado a um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302F e este conectado a um computador pelo “software” NOVA 2.1, como apresenta a Figura 18.

Figura 18 - Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302F



Fonte: Autoria própria, 2024

Os ensaios de corrosão foram iniciados após a estabilização do Potencial de Circuito Aberto (OCP), o qual foi obtido ao longo de 60 minutos. Em seguida, foi realizada a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), uma análise que possibilita a avaliação da interface eletrodo-eletrólito em um determinado potencial, para estes ensaios foram utilizados os potenciais de OCP. Após a análise por EIE, as amostras foram submetidas a ensaios de

Polarização Potenciodinâmica (PP) Estes ensaios foram realizados no intervalo de -0.3V a 0.6V em relação ao OCP, empregando uma taxa de varredura de 1 mV/s e um incremento de 1 mV.

Os ensaios de PP possibilitam a obtenção dos parâmetros eletroquímicos de corrosão: potencial de corrosão (E_{Corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{Corr}). Estes valores foram calculados a partir do ponto de intersecção das curvas catódica e anódica usando o método da extrapolação das curvas de Tafel e utilizando a equação de Stern-Geary (Equação 9)

$$I_{Corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} \quad (9)$$

Onde b_a e b_c representam os coeficientes anódico e catódico de Tafel, respectivamente.

5 RESULTADOS

5.1 Efeito das variáveis de entrada na composição química da liga

Os resultados da Tabela 4 apresentam os valores da composição química das ligas obtidos através da técnica de energia dispersiva de raios – X (EDX), como também a eficiência da corrente no processo de obtenção da liga.

Tabela 4 - Composição química, desvio padrão e eficiência da corrente

Exp.	pH	J(mA/cm ²)	Ni (at.%)	Co (at.%)	ECC (%)
1	- 1	- 1	36	64	66,35
2	- 1	+ 1	41	59	45,21
3	+ 1	- 1	93	7	65,57
4	+ 1	+ 1	89	11	58,11
5	-1,414	0	19	81	51,62
6	+1,414	0	95	5	65,92
7	0	- 1,414	57	43	70,74
8	0	+ 1,414	56	44	86,48
9	0	0	51	49	65,47
10	0	0	51	49	65,42

Fonte: Autoria Própria, 2024

De acordo com a Tabela 4 os valores de níquel ficaram em um intervalo de 19 – 95 %, e cobalto entre 5 – 81%. Os dados apresentados na Tabela 4 foram tratados estaticamente para avaliar a influência das variáveis independentes (pH e densidade de corrente), logo, considerando o valor de 95% de confiança um resultado satisfatório, foi possível estabelecer as equações do modelo pelo *software STATISTICA*® versão 8.0 e estão apresentadas nas Equações 10 (teor de Níquel) e Equação 11 (teor de Cobalto).

$$\text{Ni} = 51,00 + 26,56X + 5,00X^2 - 0,05Y + 4,75Y^2 - 2,25 XY \quad (10)$$

$$\text{Co} = 49,00 - 26,56X - 5,00X^2 + 0,05Y - 4,75Y^2 + 2,25 XY \quad (11)$$

Onde X é o pH, Y a densidade de corrente e XY a interação entre as duas variáveis. Uma análise de variância (ANOVA) dos dados foi realizada para verificar a significância dos modelos obtidos. Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da ANOVA para os teores de Ni e Co em at.%, em que ambos são complementares.

Tabela 5 - Resultado da ANOVA para os teores de Níquel e Cobalto em at.%

*R²= 97%

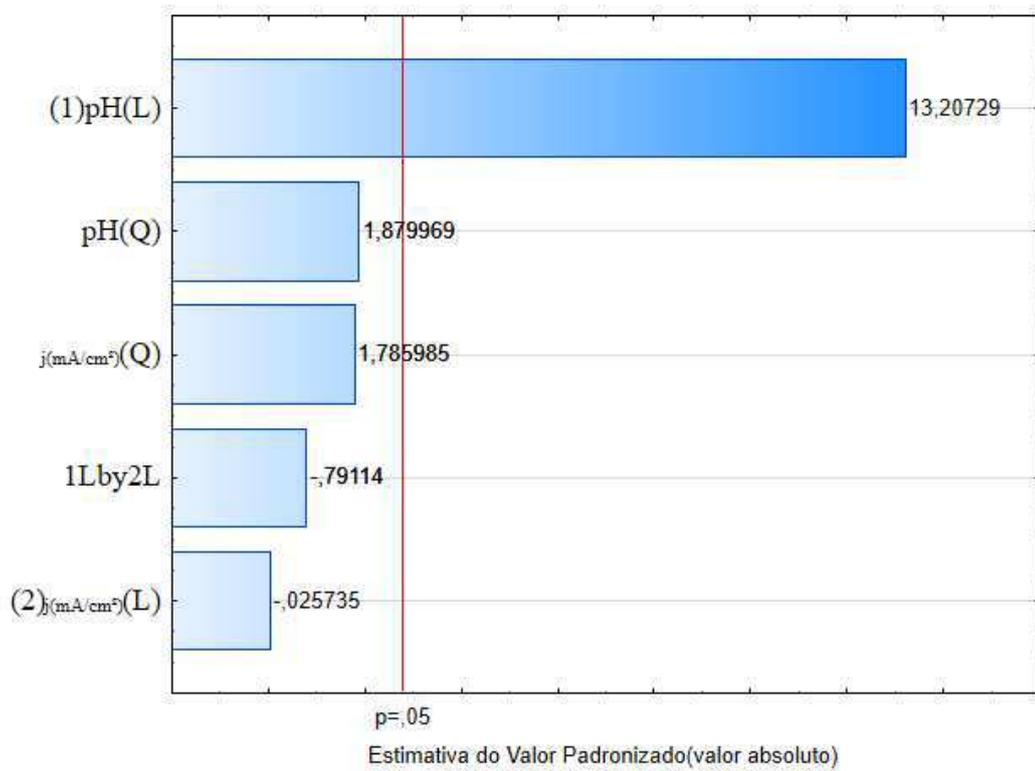
Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
pH (L)	5643,471	1	5643,471	174,4325	0,000190
pH (Q)	114,346	1	114,346	3,5343	0,133286
j(mA/cm²)(L)	0,021	1	0,021	0,0007	0,980701
j(mA/cm²)(Q)	103,199	1	103,199	3,1897	0,148644
pH x j	20,250	1	20,250	0,6259	0,473130
Erro Residual	129,413	4	32,353		
Total	5945,600	9			

Fonte: Autoria Própria, 2024

O coeficiente de determinação (R²) é correspondente a porcentagem da variação da variável dependente (variação dos Yi's ou a soma dos quadrados total - SST) explicada pela(s) variável(is) independente(s) (QUEIROGA, 2019). O valor de R² deve ser próximo da unidade para que então o ajuste do modelo seja considerado significativo e representativo.

Neste estudo os coeficientes de determinação foram iguais a 97% para Ni e Co, indicando assim, que o modelo quadrático foi significativo para explicar a relação entre os efeitos e a resposta dos teores de Ni e Co. Além disso, o valor-p foi menor que 0,05 para o pH linear o que implica dizer que este efeito é significativo ao nível de 95% de confiança.

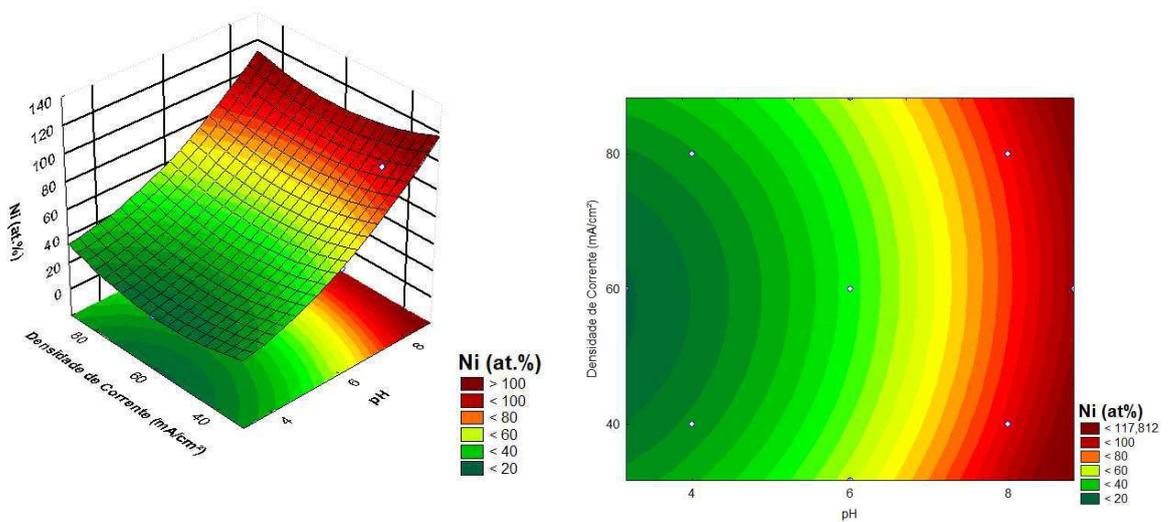
Essa informação é confirmada pelo gráfico de Pareto apresentando na Figura 19. De acordo com o gráfico o pH foi a variável que exerceu maior influência sob a composição da liga.

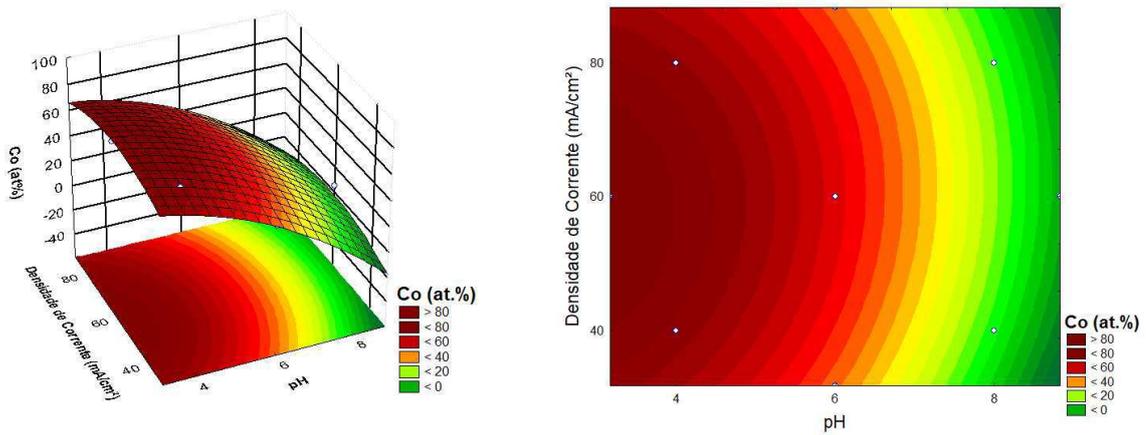
Figura 19: Gráfico de Pareto para Ni e Co

Fonte: Autoria Própria, 2024

Os modelos estatísticos podem ser visualizados a partir da Figura 20, através das superfícies de resposta.

Figura 20 - Superfície de resposta para a composição química da liga Ni-Co em função do pH e da densidade de corrente: (a) teor de níquel em at.% (b) teor de cobalto em at.%





(b)

Fonte: Autoria Própria, 2024

A partir das respostas fornecidas é possível perceber que a variável que teve influência sobre a composição química da liga, foi o pH da solução, percebe-se que em pH mais ácidos a deposição do cobalto é maior que a de níquel, isto está relacionado ao mecanismo de deposição da liga, tendo em vista que apresenta uma codeposição anômala, o que faz com que o cobalto se deposite mais em relação ao níquel, e esse efeito pode ser controlado a partir dos parâmetros utilizados na eletrodeposição, (ORIŇÁKOVÁ, 2008).

Segundo, Fan et al. 1996 a codeposição anômala, ocorre devido a formação de um precipitado de hidróxido do metal menos nobre, neste caso do cobalto em relação ao níquel, por uma diminuição do pH da solução, esse hidróxido tem a função de suprimir a deposição do metal nobre (FAN & PIRON, 1996).

Desta forma, observa-se que o banho proposto para o estudo favorece o fenômeno de codeposição anômala para Ni-Co para a faixa de pH ácido. Existem vários estudos sobre o mecanismo de eletrodeposição da liga Ni-Co, um dos mecanismos aceitos é o que está sendo representado abaixo pelas Equações 12-15 (BAI & HU, 2002; GOLODNITSKY, 2002; ORIŇÁKOVÁ, 2008).



Em que M representa os átomos de Ni e Co, a hidroxila (OH^-) formada na Equação 13, favorece a formação adicional de um MOH^+ o que aumenta na adsorção de MOH^+ , desta forma

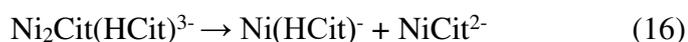
as espécies de NiOH^+ é menor e a CoOH^+ maior, conseqüentemente. O que pode ser observado nos revestimentos (1,2,5,9,10) que apresentaram maior teor do metal cobalto em sua composição.

O experimento 5 por sua vez, é aquele que apresenta o maior teor de cobalto na liga, isto porque o pH da solução está em uma zona bastante ácida (pH 3,17) o que favorece bastante a deposição do metal cobalto, tendo assim um maior teor dele na liga. Em pH mais baixos ocorre a dissolução do metal recém-formado o que faz com que seja deprimido a formação e absorção de hidróxidos metálicos, em virtude de ter uma concentração maior de H^+ em solução (TIAN, XU, & XIAO, 2011).

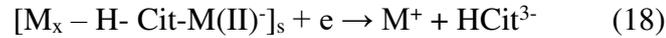
Outro destaque é a composição do banho eletrolítico utilizado na obtenção da liga, tendo em vista que em estudos de outros pesquisados, a obtenção da liga consistia em banhos de sulfatos de níquel e cobalto (ERGENEMAN, 2011; KARPUSZ, 2012; THANIKAIKARASAN, 2021; TIAN, XU, & QIANG, 2011; TIAN, XU, & XIAO, 2011), ou cloretos, com adição apenas do ácido bórico ou de outros aditivos como é o caso da sacarina, ou dodecil sulfato de sódio.

Para este estudo foi adicionado ao banho eletrolítico um agente complexante, que neste caso foi o citrato de sódio, objetivando obter resultados mais satisfatórios e congruentes do que os obtidos apenas por sulfato de níquel, sulfato de cobalto e ácido bórico. Quando o citrato de sódio é adicionado ao banho eletrolítico, forma-se complexos com os metais Ni e Co, dependendo assim do pH da solução.

Além disso, o pH influenciará na qualidade do depósito, pois dependerá da reação de competição da evolução do hidrogênio, como também na redução dos metais (LUPI 2017). Em pH 4,5 as espécies formadas podem ser: MeH_2Cit^+ , MeHCit e MeCit^- , em que Me seria Ni ou Co (LUPI 2017). Adicionar agentes complexantes ao banho eletrolítico, tem a finalidade de aumentar a eficiência, como também produzir revestimentos mais uniformes. Em outros estudos, ligas de NiCo depositadas em citrato apresentaram a formação de complexos citrato fortes, $\text{Ni}_2\text{Cit}(\text{HCit})^{3-}$ e $\text{Co}_2\text{Cit}_2^{4-}$, sendo eles eletroquimicamente inativos (GOLODNITSKY 2002). Esses complexos podem ser representados pelas equações:



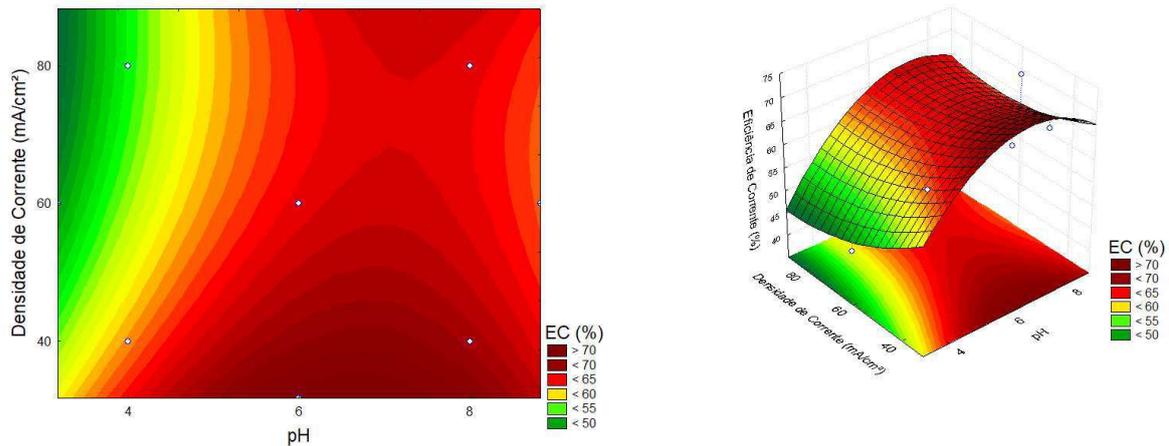
Complexos de citrato protonados podem ser adsorvidos na superfície do eletrodo, a partir de um próton deslocalizado de citrato, seja por substituição ou por uma ponte (GOLODNITSKY 2002). Essa redução eletroquímica de complexos adsorvidos pode ser esquematizada como:



Acredita-se que a presença dos complexos de citrato nas ligas, elimina a incorporação de hidróxidos nos depósitos e possibilita revestimentos com baixo estresse interno (GOLODNITSKY et al., 2002). Além disso, o citrato atua como um fator tamponante e estabiliza o pH do eletrólito, além de ser um fator de nivelamento que afeta a qualidade dos revestimentos (BIGOS, 2021; GOLODNITSKY, 2002). Outro fator a mencionar é que a adição de amônia aos banhos de citrato aumenta a eficiência, em faixas de pH alcalino, o que resulta na formação de complexo de amônia de níquel $[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}]$ ($n = 1-6$), logo a concentração de amônia no banho apresenta forte influência na estrutura dos revestimentos (BIGOS, 2021). Para este estudo, percebe-se a obtenção de resultados positivos para o banho utilizado, além disso obteve-se revestimentos uniformes com colorações acinzentadas, porém de pouco brilho.

Vale salientar que a densidade da corrente pode ter bastante interferência na composição da liga Ni-Co, em razão de que em valores de densidade de corrente mais altas, como também em pH mais alto o teor de níquel nos revestimentos é bem maior que o de cobalto (CHUNG & CHANG, 2009), com destaque para o experimento 4, que tem uma densidade de corrente de 80mA/cm² e pH 8,0, apresentando maior teor de níquel. Na figura 21, é possível observar o efeito das variáveis de entrada, com destaque para a variável pH que apresentou maior influência para resposta Eficiência de Corrente.

Figura 21 - Superfície de resposta para eficiência da corrente versus variáveis de entrada



Fonte: Autoria Própria, 2024.

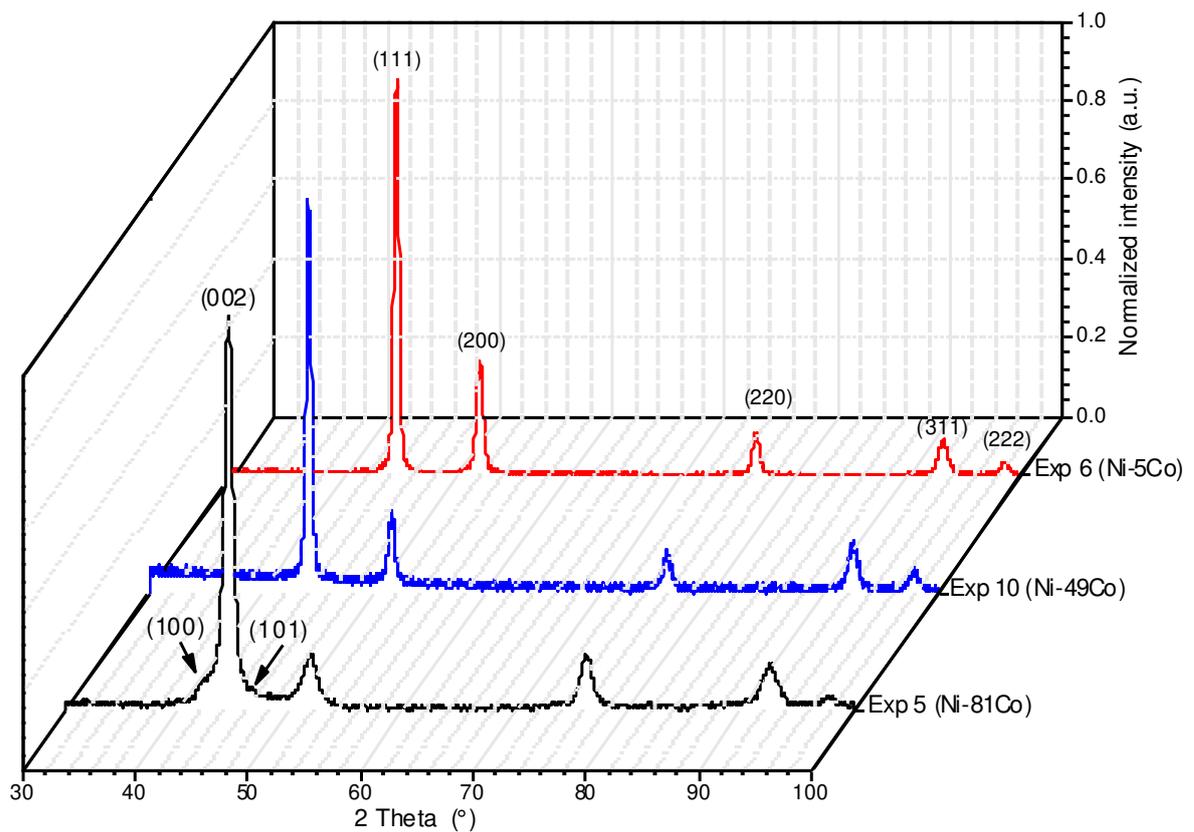
A eficiência da corrente é altamente dependente da densidade da corrente utilizada, como também da composição do banho eletrolítico. Em outros estudos da literatura destaca-se que banhos com presença apenas de sais de níquel e cobalto, sem a presença de tensoativos e aditivos ou complexantes, apresentam sensibilidade a mudanças da densidade de corrente. O ajuste dessa variável pode gerar eficiências com valores entre 94,5 a 99,0% (BURZYŃSKA & RUDNIK, 2000). Estudos afirmam, que em densidade de corrente mais altas há um favorecimento no depósito de níquel nos revestimentos e conseqüentemente uma diminuição de cobalto no depósito, além disso, depósitos com altos teores de cobalto, exerce uma influência na eficiência da corrente (BAHADORMANESH & DOLATI, 2022). O que corrobora com os dados experimentais encontrados aqui, pois os revestimentos com maiores teores de cobalto apresentaram baixas eficiências de corrente, com destaque para o Exp.5 (Ni₂₀Co₈₀) que apresentou 47,01% de eficiência.

5.2 Análise de DRX

A estrutura dos revestimentos foi obtida a partir da técnica de DRX e os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 22. Pela similaridade das estruturas e observando que a densidade de corrente não exerceu influência sob a estrutura dos revestimentos, definiu-se utilizar um ensaio representando os demais obtidos em mesma condição de pH. Os revestimentos obtidos em pH ácido (Experimentos 1, 2 e 5) foram representados pelo experimento 5, o representante dos ensaios realizados em pH básico (Experimentos 3,4 e 6) foi o experimento 6 e o representante dos ensaios realizados em pH 6 (experimentos 7,8, 9 e 10) foi o experimento 10.

De acordo com a Figura 22 os difratogramas apresentaram estruturas típicas da liga Ni-Co. Alguns estudos relatam que as ligas Ni-Co podem apresentar uma estrutura mista de fcc e hcp, as principais orientações observadas para a liga com estrutura fcc são: (111), (200), (220), (311) e (222), enquanto a estrutura hcp apresenta as orientações (002), (100) e (101) (SAFAVI et al., 2020). De acordo com Ling e Wang 2023, ligas com altos teores de cobalto em sua composição tendem a apresentar orientações da estrutura hcp além da fcc, sendo assim, com o aumento do cobalto as estruturas podem ser modificadas de uma estrutura fcc para uma estrutura mista de fcc e hcp.

Figura 22 - Padrão de difração de raios X registrado para os revestimentos: exp 5 (Ni-80Co), exp 6 (Ni-5Co) e Exp 10 (Ni-54Co).



Fonte: Autoria Própria, 2024

A fase predominante no estudo foi a fase (fcc), essa fase na estrutura está atrelada ao maior teor de níquel na composição química, já o difratograma do revestimento obtido nas condições do Exp 5 (Ni-80Co), representando os revestimentos obtidos em meio ácido, além

da fase fcc apresentou a fase hcp. De acordo com os dados de composição química apresentados na Tabela 4 os revestimentos obtidos em meio ácido apresentaram altos teores de cobalto (59, 64 e 80 at.%) correspondentes aos experimentos 1, 2 e 5, respectivamente. Esse comportamento corrobora com os resultados de Sharma et al., onde foi observado que ligas de Ni-Co com teores de Co acima de 60% apresentaram picos mais largos e a presença da fase mista hcp + fcc.

5.3 Morfologia da superfície

A estrutura morfológica de um revestimento está correlacionada a densidade de corrente utilizada na deposição, porque quando se modifica a densidade de corrente, a velocidade e a nucleação dos revestimentos são alteradas. Dessa maneira, a partir das imagens do MEV observou-se que à medida que o pH e a densidade de corrente são variados, há uma grande modificação na morfologia dos revestimentos. Convém mencionar, a presença de alguns nódulos nas estruturas dos revestimentos (exp 1 e 2, respectivamente) obtidos em pH de zona ácida.

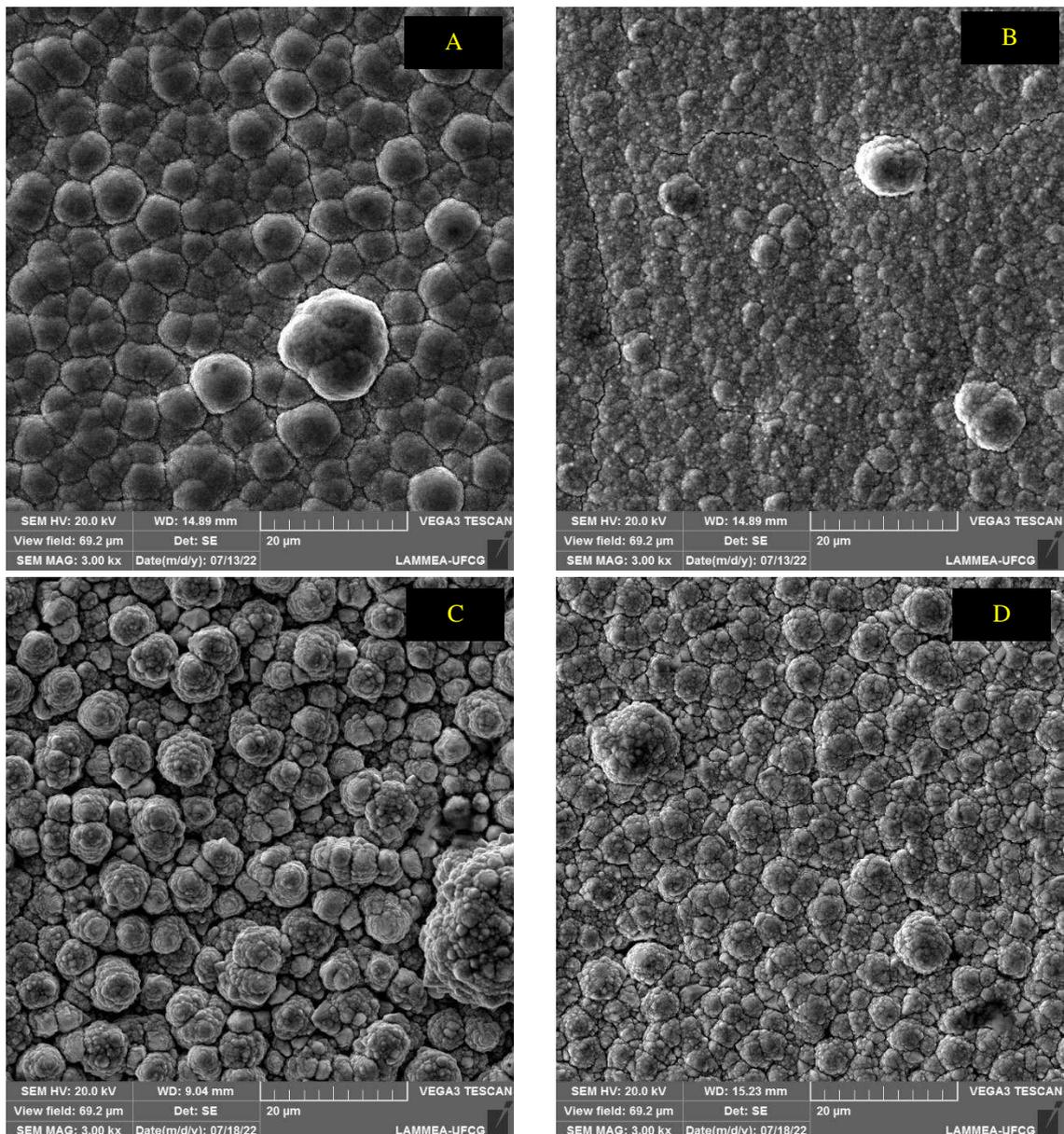
Nos estudos de Tian et al., 2011, em pH a partir de 5,4, as estruturas se tornavam menos defeituosas, ao contrário de quando tinha-se pH em zonas mais ácidas, isto porque o pH ácido contribui para evolução do hidrogênio, em virtude também de sua concentração ser maior. Nos estudos de Karpuz 2012, ligas que apresentam maior teor de Cobalto apresentam superfícies pedregosas e circulares, concluindo que o aumento do teor de cobalto na liga provoca a mudança de morfologia lisa para granular, além disso a superfície granular dos revestimentos está atrelada com a estrutura cristalina da liga Ni-Co (LUPI 2009; SAFAVI, 2020).

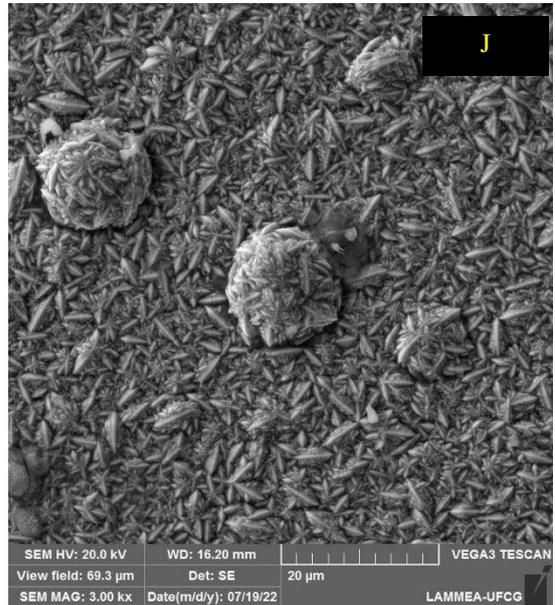
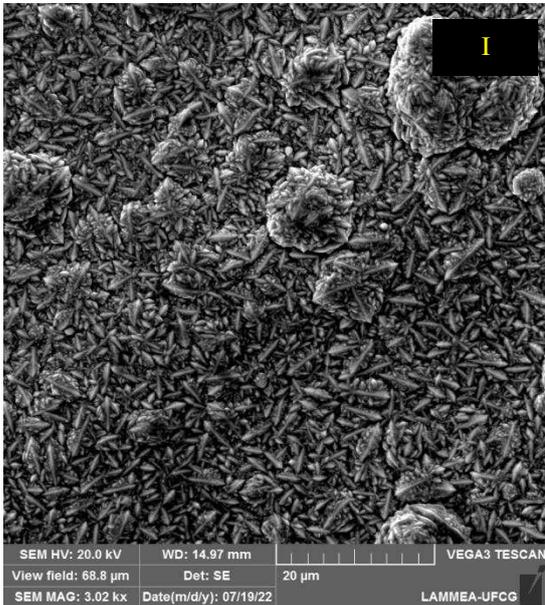
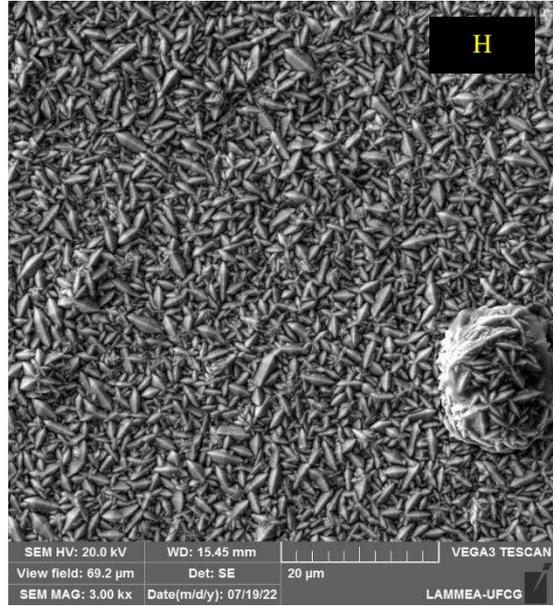
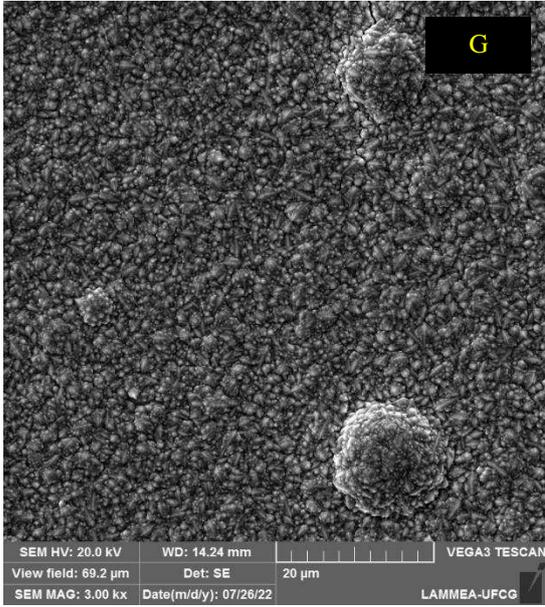
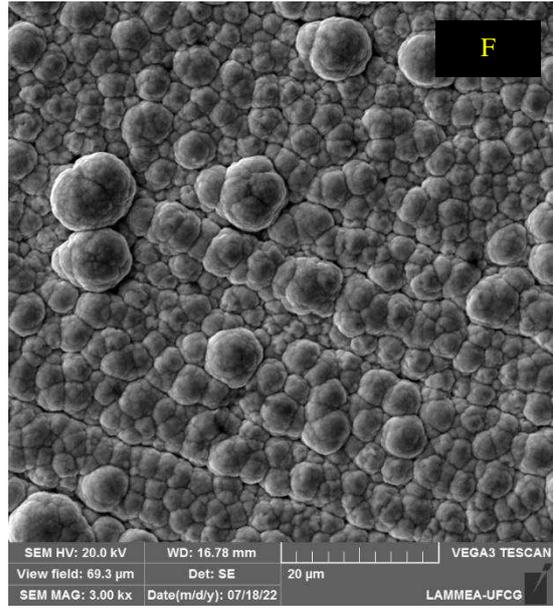
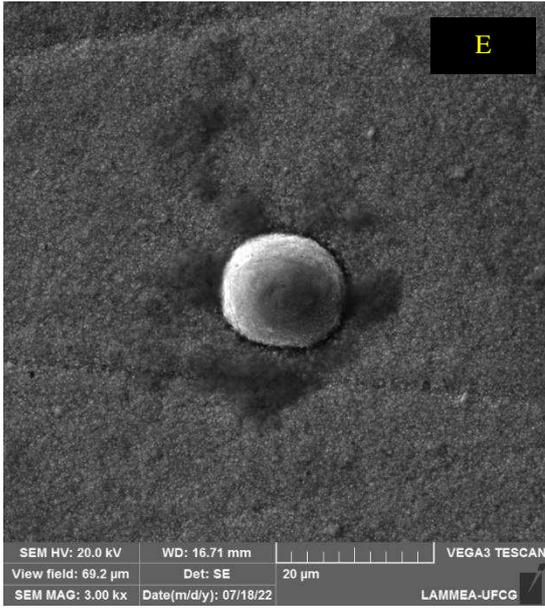
A densidade da corrente também é um dos parâmetros que influencia na morfologia dos revestimentos e em sua espessura, com o aumento da densidade de corrente o experimento tende a se tornar mais espesso, quando há esse aumento a resistência do fluxo das partículas também é aumentada (QUEIROGA, 2019). À medida que a densidade de corrente aumenta, a sobretensão de cristalização também aumenta, o que, por conseguinte, eleva a taxa cinética de nucleação. Isso ocorre porque a energia de ativação necessária para a nucleação é elevada.

Em densidades de corrente menores (Exp 1, 3 e 7 correspondentes a 40 (mA/cm²)), o crescimento do cristal ocorre preferencialmente do que a nova nucleação tendo em vista que a energia de ativação é menor quando se comparada a nucleação (RAVEENDRAN & HEGDE, 2023). Em maior densidade de corrente é possível perceber a diminuição do tamanho dos nódulos ou aglomerados, e desta forma os revestimentos tornam-se mais lisos e uniformes, para o estudo foi possível identificar uma superfície mais lisa no Exp 5, cuja densidade de corrente

foi de 60 (mA/cm^2), como também este mesmo experimento apresentou em sua composição o maior teor de cobalto.

Figura 23: MEV dos revestimentos de Ni-Co obtidos em diferentes valores de pH e densidade de corrente: (a) pH 4 e $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (b) pH 4 e $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (c) pH 8 e $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (d) pH 8 e $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (e) pH 3,17 e $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (f) pH 8,83 e $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (g) pH 6 e $31,72 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (h) pH 6 e $88,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (i) pH 6 e $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e (j) pH 6 e $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$





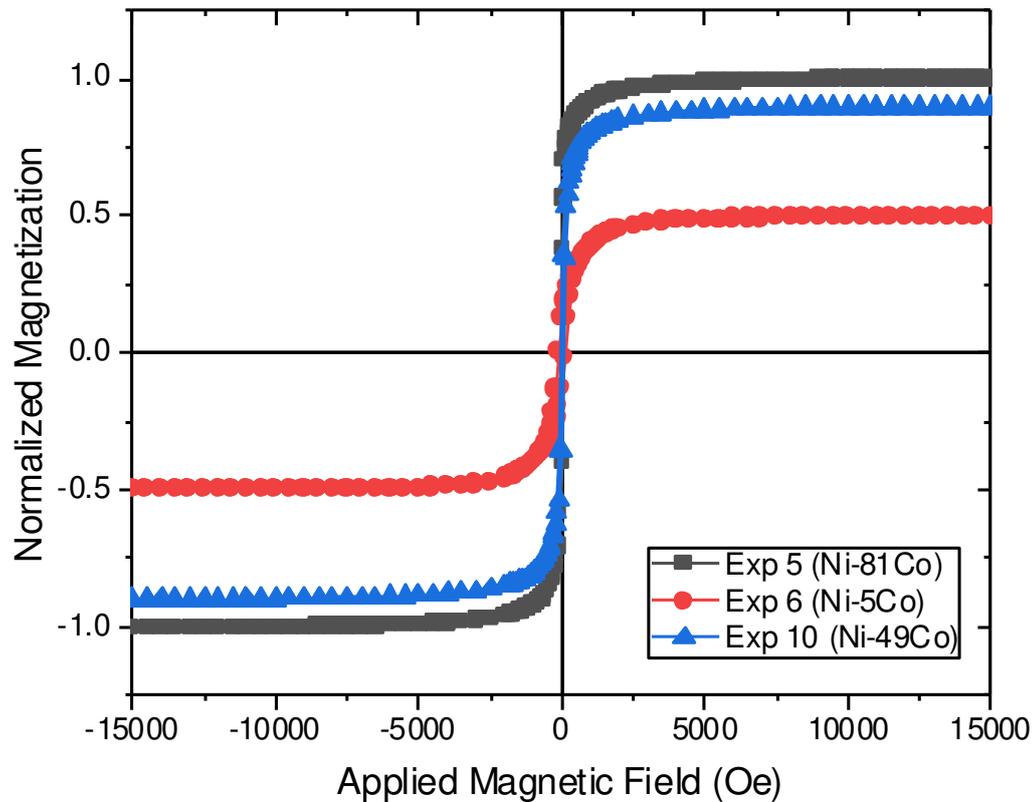
Fonte: Autoria Própria, 2024

5.4 Propriedades magnéticas da liga

Pode-se dizer que a magnetização de saturação é fortemente dependente da razão Ni:Co (Karpuz et al., 2012) ligas de NiCo ganham bastante destaque em estudos por apresentarem propriedades magnéticas excelentes, para este trabalho a qual foi utilizado um banho com um agente complexante, pode-se obter resultados que corroboram com dados semelhantes na literatura. As propriedades magnéticas dos revestimentos obtidos foram analisadas em termos de magnetização de saturação (MS). As curvas de magnetização versus campo aplicado (M – H) registradas à temperatura ambiente estão apresentadas na Figura 24. Os loops de histerese indicam claramente que todas as amostras apresentam caráter magnético suave, independentemente da composição, caracterizado pela estreita área dentro do ciclo de histerese.

Os revestimentos obtidos em pH alcalino (representados pelo experimento 6) apresentaram menor magnetização de saturação e são também os revestimentos com menor teor de cobalto. Os revestimentos obtidos em pH ácido (representados pelo experimento 5) apresentaram valores de magnetização de saturação mais altos e são os revestimentos com maiores teores de cobalto. Esse comportamento corrobora com achados da literatura, de acordo com Karpuz et al. e Özdemir et al. a magnetização de saturação é dependente da composição química da liga Ni-Co e quanto maior for o teor de cobalto na liga, maior será sua magnetização de saturação. Segundo Karimzadeh et al. a magnetização de saturação da liga Ni-Co é dependente do teor de cobalto porque o momento dipolar magnético do cobalto é maior do que o do níquel.

Figura 24 - Curvas de magnetização medidas contra campo magnético aplicado a filmes finos de Ni-Co entre + 15.000 e -15.000 Oe

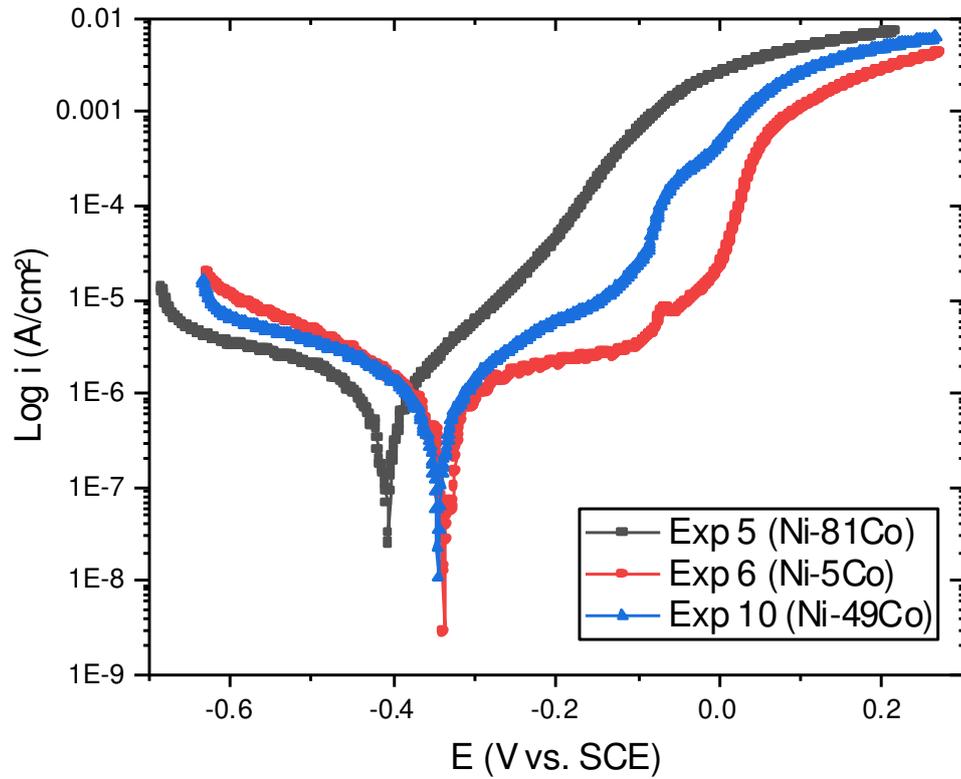


Fonte: Autoria Própria, 2024.

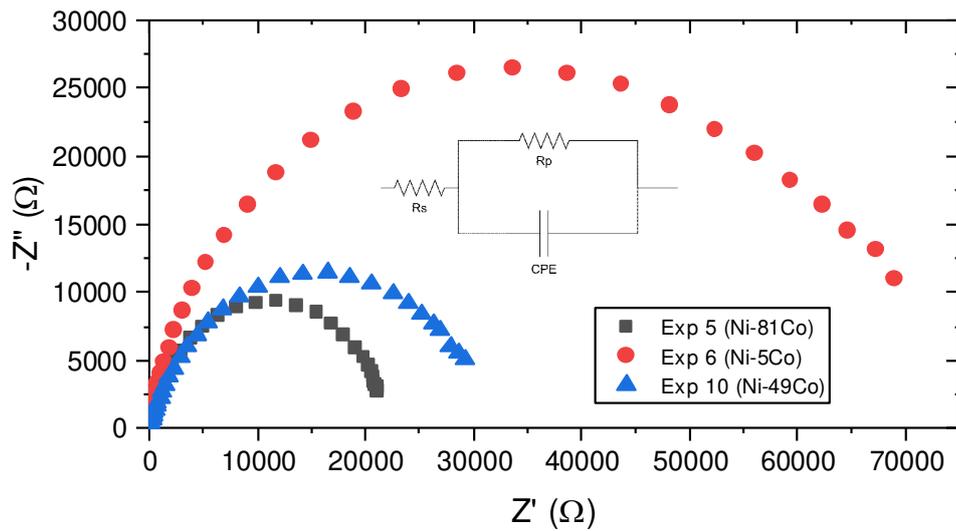
5.5 Ensaios de corrosão

Tendo em vista que a densidade de corrente não apresentou mudanças significativas nas ligas, os resultados obtidos para corrosão possibilitaram a relação das propriedades magnéticas com a resistência a corrosão, desta forma, assim como nas análises de DRX e propriedades magnéticas optou-se para a mesma apresentação. Dessa forma, a Figura 25 corresponde as curvas de polarização e impedância obtidas.

Figura 25 - Comportamento corrosivo da liga Ni-Co em solução de NaCl 3,5%: (a) Curvas de polarização potenciodinâmica e (b) Diagramas de Nyquist



(a)



(b)

De acordo com a Figura 25a, o revestimento que apresentou maior resistência à corrosão foi obtido nas condições do experimento 6, sendo o revestimento com maior teor de níquel em

sua composição. Em contrapartida, o revestimento obtido nas condições do experimento 5, que apresenta alto teor de cobalto, observou-se menor resistência a corrosão. O que faz concluir que a resistência a corrosão da liga de Ni-Co é dependente da composição química obtida.

Diante disto, quando o teor de cobalto aumenta o E_{Corr} torna-se mais negativo e a j_{Corr} maior, esse comportamento foi observado em outros estudos. Além disso, foi possível observar a formação de um filme de passivação estável apenas no experimento de número 6, que ocorre na faixa de potencial de -0,25 a -0,15V. Essa formação de filme colabora em um aumento significativo na resistência a corrosão. Os revestimentos mais resistentes a corrosão apresentaram a fase fcc, enquanto os menos resistente apresentaram a mistura de fases fcc + hcp. Desta forma, a resistência à corrosão de uma estrutura monofásica é maior que uma estrutura bifásica devido à formação de células galvânicas (KARIMZADEH et al., 2019).

Na Figura 25b, são apresentados os diagramas de Nyquist, os quais evidenciam que os revestimentos exibem padrões de arcos capacitivos quase semicirculares idênticos, um comportamento típico de processos corrosivos dominados pela transferência de carga. Os diagramas exibem uma tendência semelhante àquela observada nos resultados da polarização, onde o Experimento 6 demonstra maior resistência, enquanto o Experimento 5 exibe menor resistência.

Os diagramas de Nyquist foram ajustados através do circuito elétrico equivalente, conhecido como circuito de Randles, mostrado na Figura 25(b). Neste circuito, R_s é a resistência da solução, R_p é a resistência de polarização (também conhecida como resistência de transferência de carga) e CPE é a dupla camada capacitiva. Os valores dos parâmetros R_s , CPE e R_p obtidos do circuito elétrico equivalente são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de Tafel e do circuito elétrico equivalente

Exp.	E_{corr} (V)	j_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n	R_p ($\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
5	-0,405	1,033	48,6	26,5	0,88	22,0
6	-0,337	0,225	44,9	25,9	0,86	69,8
10	-0,344	3,468	52,5	48,7	0,78	31,9

Fonte: Aatoria Própria, 2024.

De acordo com a Tabela 6 a resistência a solução (R_s) apresentou uma variação baixa (48,6 a 52,5 Ω), o que se confirma que os ensaios foram obtidos de uma solução de mesma concentração e na mesma célula eletroquímica. Já os valores para R_p indicam que o revestimento obtido nas condições do experimento 6 apresentou resistência a polarização 3 vezes maior que o experimento 5.

Relacionando esses resultados com os encontrados para as propriedades magnéticas, pode-se dizer que o revestimento mais rico em níquel (experimento 6) apresenta o melhor desempenho anticorrosivo e uma magnetização de saturação baixa. Enquanto o revestimento rico em cobalto (experimento 5) apresenta a maior magnetização de saturação e o pior desempenho anticorrosivo.

É perceptível que a resistência à polarização dos revestimentos é aprimorada com um maior teor percentual de níquel em sua composição. Por conseguinte, os revestimentos que apresentam uma proporção elevada de cobalto revelaram uma menor resistência à corrosão. Para alcançar valores mais elevados de R_p (resistência à polarização), é necessário que haja uma predominância de níquel na composição química dos revestimentos. Nota-se que o potencial de corrosão (E_{Corr}) torna-se mais negativo à medida que o teor de cobalto aumenta na liga, e o J_{Corr} (corrente de corrosão) também aumenta ligeiramente (You et al., 2012), o que indica que a resistência à corrosão da liga Ni-Co é inteiramente influenciada pela composição química da liga.

Relacionando os resultados obtidos nos ensaios de corrosão com os resultados de propriedades magnéticas, é possível concluir que foram obtidas ligas protetoras contra corrosão ricas em níquel e ligas com potencial de aplicação magnética ricas no teor de cobalto, pois ligas com altos teores em níquel apresentaram boa resistência para corrosão, mas, baixos valores de magnetização de saturação. Por outro lado, ligas com alto teor de cobalto apresentaram ótimos resultados para magnetização de saturação, porém, ruins resultados para resistência a corrosão.

6 CONCLUSÕES

Diante do estudo realizado a partir das eletrodeposições, conclui-se que:

- O banho eletrolítico desenvolvido para este trabalho foi bastante satisfatório, tendo em vista que foi possível obter a liga a partir de um banho com citrato de sódio (complexante) e agentes estabilizadores (sulfato de amônia e ácido bórico);
- O planejamento experimental de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 com 2 pontos axiais ($-\alpha$, $+\alpha$) e 2 pontos centrais foi satisfatório para o estudo, tendo em vista que apresentou dados significativos assim como otimizou o processo;
- Com base nas variáveis de entrada utilizadas, observou-se que o pH da solução exerceu a maior influência nos resultados. Ficou evidente que o pH da solução está intrinsecamente ligado à composição química da liga, e que também, foi responsável pelo comportamento anômalo no processo de eletrodeposição da liga.
- No que diz respeito à morfologia, constatou-se que houve variações significativas com a alteração do pH e da densidade de correntes. Nas zonas ácidas foram observados estruturas circulares que estão também intimamente relacionados com o teor de cobalto na liga.
- Os resultados de DRX indicaram que a fase predominante foi a fase (fcc), a apresentação dessa fase na estrutura está atrelada ao maior teor de níquel na composição química. Quando o teor de cobalto atinge seu máximo (81 at.%) surge a fase hcp e o revestimento apresenta a mistura de fases (fcc+ hcp).
- A magnetização de saturação é dependente do teor de cobalto, pois os revestimentos obtidos em pH alcalino apresentaram menor magnetização de saturação assim como são revestimentos com menor teor de cobalto e ricos em níquel, enquanto os revestimentos obtidos em pH ácido apresentaram valores de magnetização de saturação mais altos e são os revestimentos com maiores teores de cobalto.
- O revestimento mais rico em níquel (Exp. 6) apresenta o melhor desempenho anticorrosivo porém uma magnetização de saturação baixa. Enquanto o revestimento rico em cobalto (Exp. 5) apresenta a maior magnetização de saturação e o pior desempenho anticorrosivo.

Por fim, é possível concluir que, a partir do planejamento fatorial escolhido para o estudo foi possível otimizar as variáveis do processo (pH e densidade de corrente) tendo resultados estaticamente significativos, e que a partir de um banho eletrolítico composto de um

agente complexante foi possível obter ligas de Ni-Co ricas em níquel para aplicações como um revestimento protetor, assim como, ligas ricas em cobalto com potencial para aplicações magnéticas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. F. (2019). O ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Ni-Mo UTILIZANDO GLUCONATO DE SÓDIO COMO COMPLEXANTE. *Dissertação de Mestrado - UFCG*, 1(1), 2019.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook, metallography and microstructures volume 9**. ASM International, 1985. v. 9
- ASM INTERNATIONAL. **ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys**. [s.l.] ASM International, 2000.
- BAHADORMANESH, B., & DOLATI, A. (2022). *Jornal de Ligas e Compostos A cinética da eletrodeposição de revestimentos compostos de Ni-Co / SiC*. 504, 1–18.
- BAI, A., & HU, C. C. (2002). Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel–cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 47(21), 3447–3456. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00281-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00281-5)
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., & BRUNS, R. E. (2001). *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*.
- BIGOS, A., WOLOWICZ, M., JANUSZ-SKUZA, M., STAROWICZ, Z., SZCZERBA, M. J., BOGUCKI, R., & BELTOWSKA-LEHMAN, E. (2021). Citrate-based baths for electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings with enhanced hardness. *Journal of Alloys and Compounds*, 850, 156857. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.156857>
- BROWN. (2019). *A química central* (Vol. 53, Issue 9).
- BURZYŃSKA, L., & RUDNIK, E. (2000). Influence of electrolysis parameters on the composition and morphology of Co-Ni alloys. *Hydrometallurgy*, 54(2), 133–149. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00060-2)
- CALLISTER, R. (2016). Ciência e Engenharia de Materiais. In *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução* (p. 408). <https://brogdomonzao.files.wordpress.com/2013/10/cic3aancia-e-engenharia-de-materiais-uma-introduc3a7c3a3o-william-d-callister-jr.pdf>
- CARVALHO, L.A. de; ANDRADE, A. R de; BUENO, P. R.. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, p. 796–804, 2006.
- CHUNG, C. K., & CHANG, W. T. (2009). Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni–Co films. *Thin*

Solid Films, 517(17), 4800–4804. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2009.03.087>

DENARO, A. R. **Fundamentos de eletroquímica**. São Paulo, Brasil: Edgar Blucher Ltda, 1974.

ERGENEMAN, O.; SIVARAMAN, K. M.; PANÉ, S.; PELLICER, E.; TELEKI, A.; HIRT, A.M.; BARÓ, M. D.; NELSON, B. J. Morphology, structure and magnetic properties of cobalt-nickel films obtained from acidic electrolytes containing glycine. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1399–1408, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.068>>.

FAN, C., & PIRON, D. L. (1996). Study of anomalous nickel-cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities. *Electrochimica Acta*, 41(10), 1713–1719. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00488-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00488-2)

FARZANEH, M. A.; GOLOZAR, M. A. Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni–Co–W alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 488–492, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.087>>.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1987.

GRUM, J.; SLABE, J. M. The use of factorial design and response surface methodology for fast determination of optimal heat treatment conditions of different Ni–Co–Mo surfaced layers. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 155–156, p. 2026–2032, 2004.

HU, J.; FANG, L.; ZHONG, P.-W.; TANG, A.-Q.; YIN, B.; LI, Y. Preparation and properties of Ni-Co-P/nano-sized Si₃N₄ electroless composite coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 4, p. 450–455, 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/sia.3825>>.

HUI, W.; LIU, J.; CHAUG, Y. A. Study of the corrosion resistance of brush-plated Ni-Fe-W-P films. **Surface and Coatings Technology**, n. 68–69, p. 546–551, 1994.

IBACH, H. **Physics of surfaces and interfaces vol. 12**. Berlin: Springer, 2006.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice

GENTIL, V. Corrosão. 3. ed. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., & Ulus, A. (2002). The role of anion additives in the electrodeposition of nickel–cobalt alloys from sulfamate electrolyte. *Electrochimica Acta*, 47(17), 2707–2714. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00135-4)

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

KARIMZADEH, A., ALIOFKHAZRAEI, M., & WALSH, F. C. (2019). A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and

applications. *Surface and Coatings Technology*, 372, 463–498.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.04.079>

KARPUZ, A., KOCKAR, H., ALPER, M., KARAAGAC, O., & HACIISMAILOGLU, M. (2012). Electrodeposited Ni–Co films from electrolytes with different Co contents. *Applied Surface Science*, 258(8), 4005–4010. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2011.12.088>

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

LUPI, C., DELL'ERA, A., & PASQUALI, M. (2009). Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5), 2101–2106. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2009.01.015>

LUPI, C., DELL'ERA, A., & PASQUALI, M. (2017). Effectiveness of sodium citrate on electrodeposition process of NiCoW alloys for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(48), 28766–28776. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.09.139>

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.

ORIŇÁKOVÁ, R., ORIŇÁK, A., VERING, G., TALIAN, I., SMITH, R. M., & ARLINGHAUS, H. F. (2008). Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni–Co films. *Thin Solid Films*, 516(10), 3045–3050. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2007.12.081>

QUEIROGA, R. A. (2019). *Obtenção e caracterização da liga ni-co-p obtida por eletrodeposição*. 62, 1–18.

RAVEENDRAN, M. N., & HEGDE, A. C. (2023). *Codeposição anômala de revestimentos de liga de NiCo e seu comportamento à corrosão*. 62, 1–13.

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.

SAFAVI, M. S., TANHAEI, M., AHMADIPOUR, M. F., GHAFFARI ADLI, R., MAHDAVI, S., & WALSH, F. C. (2020). Electrodeposited Ni-Co alloy-particle composite coatings: A comprehensive review. *Surface and Coatings Technology*, 382, 125153. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.125153>

SANTANA, R. A. C. DE, PRASAD, S., & SANTANA, F. S. M. DE. (2003). Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Eclética Química*, 28(1). <https://doi.org/10.1590/s0100-46702003000100009>

SANTANA, R. A. . (2007). *Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-*

Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão. 1–87.

SANTANA, R. A. C., CAMPOS, A. R. N., PRASAD, S., & LEITE, V. D. (2007). Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. *Química Nova*, 30(2). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200023>

SATTAWITCHAYAPIT, S., YORDSRI, V., PANYAVAN, P., & CHOOKAJORN, T. (2021). Solute and grain boundary strengthening effects in nanostructured Ni-Co alloys. *Surface and Coatings Technology*, 428, 127902. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127902>

SOUSA, M. B. DE. (2015). Estudo da caracterização da liga cu-zn-ni obtida pelo processo da eletrodeposição. *Dissertação de Mestrado - UFCG*, 151, 1–105.

SOUZA, E.L.S (2019). Obtenção de revestimentos de zn-ni por eletrodeposição utilizando tartarato de sódio e potássio. *Dissertação de Mestrado - UFCG*.

THANIKAIKARASAN, S., KANIMOZHI, R., SARAVANNAN, M., & PERUMAL, R. (2021). Electrochemical deposition and characterization of CoNi alloy thin films. *Materials Today: Proceedings*, 46, 10248–10251. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.11.843>

TIAN, L., XU, J., & QIANG, C. (2011). The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni–Co films. *Applied Surface Science*, 257(10), 4689–4694. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.12.123>

TIAN, L., XU, J., & XIAO, S. (2011). The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition. *Vacuum*, 86(1), 27–33. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2011.03.027>

WANG, L., GAO, Y., XUE, Q., LIU, H., & XU, T. (2005). Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits. *Applied Surface Science*, 242(3–4), 326–332. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2004.08.033>

WHEI, O. L., & BRITO NETO, J. T. X. DE. (1998). Agentes complexantes: podante, coronante e criptante classificação e nomenclatura. *Química Nova*, 21(5), 630–634. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000500015>

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

YOU, Y. H., GU, C. D., WANG, X. L., & TU, J. P. (2012). Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, 206(17), 3632–3638. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.03.001>

YOU, Y. H., GU, C. D., WANG, X. L., & TU, J. P. (2012). Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, 206(17), 3632–3638. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.03.001>

ZAMANI, M., AMADEH, A., & LARI BAGHAL, S. M. (2016). Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni-Co alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 26(2), 484–491. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64136-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64136-5)