



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE

UNIDADE ACADÊMICA DE QUÍMICA E BIOLOGIA

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE PARA OBTENÇÃO DA LIGA  
Fe- Mo-P PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO**

GERLAN LINO DOS SANTOS

CUITÉ – PB

2022

GERLAN LINO DOS SANTOS

**EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE PARA OBTENÇÃO DA LIGA  
Fe-Mo-P PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO**

Projeto de TCC apresentado à Coordenação do Curso de Licenciatura em Química do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande – *Campus Cuité*, como requisito obrigatório da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas

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

Cuité – PB

2022

S237e Santos, Gerlan Lino dos.

Efeito da densidade de corrente para obtenção da liga Fe-Mo-P pelo processo de eletrodeposição. / Gerlan Lino dos Santos. - Cuité, 2022.

41 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas; Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana".

Referências.

1. Eletrodeposição. 2. Liga Fe-Mo-P. 3. Ligas metálicas. 4. Corrosão. 5. Corrosão - eletroquímica. 6. Polarização potenciodinâmica. I. Freitas, Juliano Carlo Rufino de. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

CDU 544.654.2(043)

**EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE PARA OBTENÇÃO DA LIGA  
Fe-Mo-P PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química da Unidade Acadêmica de Biologia e Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciada em Química.

Trabalho julgado e aprovado em:

21 / 12 / 2022

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas  
Orientador - UABQ/CES/UFCG

---

Prof. Dr. Gustavo Fabian Velardez  
Avaliador - UABQ/CES/UFCG

---

Profa. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva  
Avaliador – UABQ/CES/UFCG

*In memoriam da minha mãe Maria das Vitórias dos Santos Lino que não pôde me ver chegar até aqui.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me manter em pé e me dar força para finalizar mais uma etapa da minha vida. Ao meu pai Gilvan dos Santos Silva e a minha segunda mãe Maria José Alves Ferreira por me proporcionarem a garra de correr atrás dos meus objetivos. A minha irmã Janaina Lino dos Santos por me incentivar a estudar, por sempre acreditar em mim quando eu mesmo não enxergava a minha capacidade. A minha irmãzinha Josefa Janiedja Lino dos Santos por sempre estar comigo e torcer por mim. Aos meus Avós Anaide Maria Silva dos Santos e Jeová Taveira dos Santos por me incentivarem a trilhar o caminho acadêmico.

Ao Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana por me apresentar essa área tão desafiadora da pesquisa, gratidão. Ao meu orientador Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas pelo empenho, paciência e dedicação com meu projeto, o senhor é uma inspiração. Aos demais professores da UFCG/CES que participaram da minha formação acadêmica, em especial o Prof. Dr. Gustavo Fabían Velardez, Prof. Dr. José Carlos de Oliveira Silva e Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva espero ser um excelente profissional assim como vocês são.

A Fernanda Raquel e Elisângela Soares por sempre estarem ao meu lado e me ajudarem quando estava um caos. A Maely Jezzer por me fazer rir em momentos onde eu só queria chorar. A Francisca Rodrigues por seu companheirismo e amizade. A Fernando Macedo e José Anderson por me ajudarem sanando alguma dúvida, gratidão. A Amanda Marques por me auxiliar com sua amizade e conhecimento tantas vezes durante a graduação. A Isakeline por suas palavras motivacionais e para todos aqueles que passaram por minha vida e que contribuíram para ser quem sou hoje em especial Kleber Emanuel e Severina Diniz, gratidão.

Por fim, gostaria de agradecer a Universidade Federal de Campina Grande ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão por possibilitar o acesso e o desenvolvimento do conhecimento científico, ao programa de educação PIBID/Capes pelo apoio financeiro quando tive a honra de participar, e ao PIBIC/CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

## RESUMO

A corrosão é um processo espontâneo ocorrendo em maior frequência em meio aquoso sendo essencialmente eletroquímica. As técnicas eletroquímicas como Polarização Potenciodinâmica, é uma investigação do processo corrosivo. Revestimentos protetores (metálicos, poliméricos, compósitos) podem ser obtidos pela técnica de eletrodeposição e aplicados para controlar o processo corrosivo. O processo de eletrodeposição vem aumentando nos últimos anos por possibilitar revestimentos em potencial para amenizar os prejuízos da corrosão. Como exemplo de revestimentos protetores contra corrosão, podem ser citadas as ligas metálicas obtidas por eletrodeposição. Ligas contendo o metal molibdênio podem ser aplicadas para inibir ou mitigar processos corrosivos devido às suas excelentes propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste mecânico. O estudo da adição do molibdênio em ligas contendo metais menos nobres como o ferro pode melhorar suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Além da adição do ferro de outros elementos como fósforo pode melhorar as propriedades mecânicas bem como a resistência a corrosão de ligas a base de ferro molibdênio. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar revestimentos de Fe-Mo-P a partir do processo de eletrodeposição. Para tal fim, foi desenvolvido um banho eletrolítico constituído de citrato de sódio 0,50 M, sulfato de ferro 0,03 M, molibdato de sódio 0,09 M e hipofosfito de sódio 0,09 M. Os parâmetros avaliados no processo de deposição foram densidade de corrente ( $30 \text{ mA/cm}^2$  e  $60 \text{ mA/cm}^2$ ) em pH fixo 6. O estudo da superfície dos revestimentos foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Além disso, os revestimentos foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). As propriedades de resistência à corrosão dos eletrodepósitos, foram avaliadas utilizando as técnicas de Polarização Potenciodinâmica (PP), os ensaios de corrosão foram realizados em uma solução salina (NaCl a 3,5%). Notou-se que o revestimento obtido em condições experimentais  $60 \text{ mA/cm}^2$  obteve o potencial de corrosão mais positivo (-0,5 V) e o maior valor de resistência de polarização ( $20,00 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), apresentando, dessa forma, a maior resistência à corrosão. Portanto, foram obtidos com sucesso revestimentos de Fe-Mo-P seguindo os parâmetros de deposição aqui avaliados. Com o desempenho destes frente a corrosão em meio salino e devido ao caráter amorfo a liga tem potencial de aplicação industrial.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, Ligas Metálicas, Corrosão.

## ABSTRACT

Corrosion is a spontaneous process occurring more frequently in aqueous media, in which corrosion is essentially electrochemical. Electrochemical techniques such as Potentiodynamic Polarization is an investigation of the corrosive process; Protective coatings (metallic, polymeric, composite) can be obtained using the electroplating technique and applied to control the corrosive process. The electroplating process has been increasing in recent years by allowing potential coatings to mitigate the damage caused by corrosion. As an example of protective coatings against corrosion, metal alloys obtained by electroplating can be cited. Alloys containing the metal molybdenum can be applied to inhibit or mitigate corrosive processes due to their excellent properties of resistance to corrosion and mechanical wear. The study of the addition of molybdenum in alloys containing less noble-character metals such as iron can improve their mechanical and corrosion resistance properties. Additional elements, such as phosphorus, can improve the mechanical properties and the corrosion resistance of iron-molybdenum-based alloys. Thus, the objective of this work was to obtain and characterize Fe-Mo-P coatings from the electrodeposition process. For this purpose, an electrolytic bath consisting of 0.50 M sodium citrate, 0.03 M iron sulfate, 0.09 M sodium molybdate and 0.09 M sodium hypophosphite was developed. The parameters evaluated in the deposition process were current density (30 mA/cm<sup>2</sup> and 60 mA/cm<sup>2</sup>) at fixed pH 6. The study of the surface of the coatings was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM). In addition, the coatings were characterized by the X-Ray Diffraction (XRD) technique. The corrosion resistance properties of the electrodeposits were evaluated using the techniques of Potentiodynamic Polarization (PP). The corrosion tests were carried out in a saline solution (3.5% NaCl) it was noted that the coating obtained under experimental conditions at 60 mA/cm<sup>2</sup> obtained the most positive corrosion potential (-0.5 V) and the highest value of polarization resistance (20.00 Ω.cm<sup>2</sup>), thus presenting the highest resistance to corrosion. Therefore, Fe-Mo-P coatings were successfully obtained following the deposition parameters evaluated here. With their performance against corrosion in saline environment and due to the amorphous character, the alloy has potential for industrial application.

**Keywords:** Electrodeposition, Metal Alloys, Corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Celula Eletroquímica de deposição.....	17
Figura 2: Substrato de Cobre. ....	24
Figura 3: Solução preparada após a pesagem dos reagentes e célula eletrolítica.....	25
Figura 4: Fonte de Energia externa para controlar a densidade de corrente Modelo MPL-1303M e célula eletrolítica em banho maria para o processo de eletrodeposição. ....	26
Figura 5: Difratorômetro da SHIMADZU modelo XRD-6100. ....	27
Figura 6: Espectrômetro digital da SHIMADZU modelo (EDX)-7000. ....	28
Figura 7: Microscópio da empresa TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150.....	29
Figura 8: Esquema de montagem da célula de corrosão. ....	30
Figura 9: Esquema de montagem da célula de corrosão. ....	31
Figura 10: MEV da superfície dos revestimentos: Exp 1 ( $30\text{mAcm}^{-2}$ ) e Exp 2 ( $60\text{mAcm}^{-2}$ ) em pH 6 .....	33
Figura 11: Difractograma do revestimento Fe-Mo-P. Exp 1 ( $30\text{mAcm}^{-2}$ em pH 6) e Exp 2 ( $60\text{mA.cm}^{-2}$ e pH 6). ....	35
Figura 12: Curvas de polarização para todos os experimentos obtidos em NaCl (3,5 %, m/v), a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do banho eletrolítico usado na eletrodeposição da liga Fe-Mo-P.....	23
Tabela 2: Condições estabelecidas para o melhoramento das condições do banho eletrolítico. .....	25
Tabela 3: Composição química dos revestimentos. ....	31
Tabela 4: Valores de $E_{corr}$ e $R_p$ para todos os experimentos. ....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PP** – Polarização Potenciodinâmica
- EDX** – Energia Dispersiva de Raios-X
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- DRX** – Difração de Raios-X
- NTA** - Nitrilotriacetato trissódico
- NH<sub>4</sub>OH** – Hidróxido de sódio
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – Ácido sulfúrico
- GPES** – General Purpose Electrochemical System
- mA** – Mili ampère
- ECS** – Eletrodo de Calomelano Saturado
- pH** – Potencial de Hidrogênio
- °C** – Graus Celsius
- V** – Volt
- Ω** – Ohm
- E<sub>PCA</sub>** – Potencial de Circuito Aberto
- mV** – Mili volt
- Hz** – Hertz
- KHz** – Kilo Hertz
- E** – Potencial
- E<sub>corr</sub>** – Potencial de Corrosão
- R<sub>p</sub>** – Resistência à Polarização
- wt %** – Percentual em peso do elemento
- mol** – Quantidade de matéria
- L** – Litro
- Fe** – Ferro
- Mo** – Molibdênio
- P** – Fósforo

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>14</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Corrosão .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Eletrodeposição.....</b>	<b>16</b>
3.2.1 Aspectos históricos e econômicos .....	17
3.2.2 A eletrodeposição como método de obtenção da liga Fe-Mo-P e Fe-Mo .....	19
<b>3.3 Fatores que afetam as propriedades dos revestimentos.....</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Densidade de Corrente.....</b>	<b>21</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Eletrodeposição.....</b>	<b>23</b>
<b>4.2 Caracterização das Ligas .....</b>	<b>26</b>
4.2.1 Caracterização da Estrutura .....	26
4.2.2. Composição da liga .....	27
4.2.3 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
<b>4.4 Ensaios de corrosão .....</b>	<b>29</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>5.1 Composição química .....</b>	<b>31</b>
<b>5.2 Análise da densidade de corrente.....</b>	<b>32</b>
<b>5.3 Análise da estrutura dos revestimentos .....</b>	<b>34</b>
<b>5.4 Ensaios de corrosão .....</b>	<b>35</b>
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>39</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O processo de eletrodeposição oferece as condições para a obtenção de revestimentos protetores podendo amenizar os impactos da corrosão. Revestimentos gerados desse processo apresentam propriedades superiores quando comparados aos revestimentos obtidos por outras técnicas e, por isso, têm ampla aplicabilidade (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A corrosão é um processo espontâneo que atinge os materiais metálicos refletindo negativamente na sociedade e o meio ambiente. Segundo os órgãos, *World Corrosion Organization (WCO)* e a *National Association of Corrosion Engineers (NACE)*, o custo anual da corrosão é aproximadamente US\$ 2,5 trilhões simbolizando 3-4% do PIB dos países industrializados (GENTIL, 2011, HARB *et al.*, 2020; REDDY *et al.*, 2021). Além disso, os revestimentos mais utilizados para amenizar os impactos da corrosão é o eletrodepósito de cromo duro, em que o banho eletrolítico utilizado para obter este revestimento inclui a presença de espécies de cromo hexavalente, sendo este uma espécie cancerígena (BELTOWSKA-LEHMAN *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2015; WASEKAR *et al.*, 2019).

Revestimentos obtidos por eletrodeposição contendo molibdênio (Mo) ou tungstênio (W) podem ser uma saída para a substituição do cromo, no entanto, o molibdênio é preferencialmente escolhido, uma vez que possui um custo menor em relação ao tungstênio, e apresenta propriedades interessantes, a saber; alta dureza, excelente resistência à corrosão e alto ponto de fusão (OKADO *et al.*, 1999). Além disso, o molibdênio proporciona uma modificação nas propriedades magnéticas dos metais ferromagnéticos, evidenciando a sua aplicabilidade industrial (COSTA *et al.*, 2019; LI; LIU; LIU, 2014). A literatura já dispõe de estudos sobre o processo de eletrodeposição com a presença do molibdênio e o tungstênio na forma de revestimentos protetores (ALESARY *et al.*, 2020; JINKU *et al.*, 2018; KOVALSKA *et al.*, 2019; LUPI; DELL'ERA; PASQUALI, 2017; MURAKAMI *et al.*, 2021).

É importante frisar que a eletrodeposição do Mo metálico em meio aquoso ocorre por um processo conhecido como co-deposição induzida por elementos do grupo 8B (Ni, Co, Fe), (PARK *et al.*, 2020). Além disso, para obter o revestimento de Fe-Mo é necessário controlar os parâmetros que influenciam o processo de eletrodeposição, como concentração dos reagentes, densidade de corrente, temperatura e pH, que podem modificar a composição química e morfologia dessas ligas. Também, quando dois ou mais metais são eletrodepositados simultaneamente, a composição elementar do revestimento obtido não reflete necessariamente

a composição do eletrólito de partida. Assim, os parâmetros experimentais e a composição química do eletrólito devem ser bem otimizados para se obter um revestimento desejado (SANTANA, R. A. et al., 2007).

A adição do metaloide fósforo (P) na liga binária Fe-Mo pode proporcionar um caráter amorfo a liga ternária Fe-Mo-P. Ligas amorfas possuem alta resistência à corrosão e podem ser obtidas adicionado-se um metaloide como o (P) e o boro (B) por exemplo durante o processo de eletrodeposição. Desta forma, a liga Fe-Mo-P, geralmente, possui caráter amorfo e pode ser utilizada para diversas finalidades, entre as quais podem ser citadas: revestimentos anticorrosivos, decorativos, eletrocatalisadores, entre outras aplicações (BARBANO *et al.*, 2017; DATTA *et al.*, 2018; KOVALSKA *et al.*, 2019; SAFIZADEH *et al.*, 2017; SAFIZADEH; HOULACHI; GHALI, 2018; TOGHRAEI; SHAHRABI; DARBAND, 2020).

Nesse viés, estudar a liga Fe-Mo-P é de extrema importância uma vez que essa liga dispõe de componentes com excelentes propriedades anticorrosivas. Investigar parâmetros como a densidade de corrente para obtenção desse sistema pode potencializar tais propriedades, uma vez que essa variável é uma das principais que influencia diretamente nas propriedades físico-químicas dos depósitos obtidos por eletrodeposição. Além disso, o estudo sobre revestimentos que possuem resistência a corrosão vem ganhando destaque no cenário industrial para minimizar o efeito da corrosão, assim, uma possível aplicação das ligas Fe-Mo-P pode ser revestir peças em contato com a água do mar, já que esse estudo irá simular tais condições. Portanto, os revestimentos da liga obtida serão caracterizados quanto sua morfologia, estrutura de fase, composição química e resistência à corrosão.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Obter a liga Fe-Mo-P a partir do processo de eletrodeposição e caracterizar as propriedades dos revestimentos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Desenvolver um banho eletrolítico estável para a eletrodeposição da liga Fe-Mo-P;
- Avaliar o efeito da densidade de corrente no processo de eletrodeposição;
- Caracterizar os revestimentos obtidos quanto sua composição química e morfologia;
- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos obtidos.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Corrosão

O processo corrosivo é considerado termodinamicamente espontâneo, dessa forma, a corrosão transforma materiais em produtos que podem prejudicar sua utilidade. Em um conceito geral, a corrosão pode ser definida como a deterioração de um determinado material, metálico ou não, causada pela interação ou reação com o meio ambiente ao qual está inserido. Essa deterioração pode ser associada também a esforços mecânicos, dessa forma, o material corroído perde sua funcionalidade e torna-se inadequado para sua finalidade de utilização (GENTIL, 2011).

A corrosão metálica provoca prejuízos elevados para a economia, além de afetar o meio ambiente e provocar acidentes, como: queda de pontes, oleodutos, navios dentre outros, custando inúmeras vítimas. Além disso, indústrias como: óleo e gás, são ramos que sofrem com as consequências da corrosão de dutos no decorrer do processo de acidificação de poços de petróleo. Isso causa impactos econômicos severos devido à perda de funcionalidade e durabilidade dos materiais corroídos que apresentam baixa performance para o qual foram destinados (CHAUHAN; QURASHI; QURASHI, 2021; GENTIL, 2011; HARB *et al.*, 2020).

A corrosão metálica pode ser causada por reações eletroquímicas ou por outras reações químicas diversas (heterogêneas) que ocorrem na interface entre a superfície do metal e o meio corrosivo ao qual este está inserido. Além da corrosão metálica outros materiais não-metálicos podem ser deteriorados pela ação do meio ao qual estão expostos e, dessa forma, essa deterioração pode ser considerada como consequência da corrosão. Entre esses materiais podem ser citados como exemplos, a corrosão em borrachas e polímeros, concreto, madeira, entre outros (GENTIL, 2011). Dessa forma, dependendo de fatores como morfologia da superfície metálica, causas ou mecanismos envolvidos nas reações químicas ou eletroquímicas, fatores de estresse mecânicos, meio corrosivo e da localização do ataque, entre outros, a corrosão pode se manifestar sob diferentes formas, assim, o conhecimento desses fatores e formas de corrosão tornam-se de grande importância no desenvolvimento de tecnologias capazes de amenizar os efeitos destrutivos causados por processos corrosivos (WOLYNEC, 2013).

O conhecimento da forma ou tipo de corrosão torna-se importante para o estudo do mecanismo envolvido no processo corrosivo, além de auxiliar no desenvolvimento de tecnologias adequadas para seu controle. Existem diferentes tipos ou formas de corrosão, catalogados na literatura de acordo com as características e fatores apresentados pelo material

corroído, entre eles, cabe destacar a corrosão uniforme, por placas, alveolar, puntiforme (por pite), intergranular (intercristalina), intragranular (transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, empolamento por hidrogênio, em torno de solda, gráfrica, dezincificação, entre outros (GENTIL, 2011). Diversos fatores devem ser considerados no estudo e desenvolvimento de materiais aplicados no controle de processos corrosivos, entre eles podem ser citados o conhecimento do tipo de material metálico, ou seja, sua composição química, o processo utilizado para sua obtenção, a presença de impurezas, a exposição a tratamentos térmicos, o estado da superfície metálica, entre outros. Além disso, deve-se conhecer o meio corrosivo ao qual o material estará exposto e as condições operacionais, como exigência mecânica, condições de exposição ao meio corrosivo, períodos de operação em condições extremas de temperatura e pressão, entre outras. Portanto, o conhecimento desses fatores permitirá o desenvolvimento de materiais adequados para proteção de equipamentos ou instalações contra processos corrosivos (GENTIL, 2011; WOLYNEC, 2013).

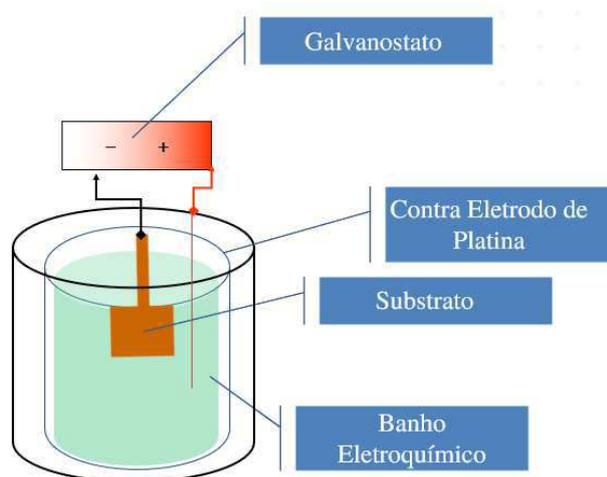
### **3.2 Eletrodeposição**

Os revestimentos metálicos são películas formadas por metais puros ou ligas interpostas entre um material e o meio externo. Esses revestimentos podem ser utilizados para melhorar as propriedades de proteção contra corrosão do material, melhorar as propriedades de condutividade elétrica, aumentar a dureza, melhorar o aspecto físico, entre outras propriedades dependendo do tipo de metal utilizado no revestimento e da aplicação do material recoberto. Assim, o método de eletrodeposição proporciona uma obtenção de revestimentos sobre várias categorias de matérias, mesmo aqueles com geometrias complexas, podendo ser descritos quanto a sua composição química, morfologia da superfície, resistência à corrosão, microdureza, dentre outros (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A eletrodeposição baseia-se nos conceitos da eletroquímica, mais especificamente em reações de oxirredução, dessa forma, espécies químicas (íons) são reduzidas e depositam-se sobre a superfície de um material pela passagem de uma corrente elétrica, geralmente contínua. Assim, podem-se obter depósitos de metais puros ou ligas com diferentes composições, além de propriedades físicas e químicas características dependendo dos metais utilizados no revestimento. O material que será recoberto pode ser condutor ou não condutor, desde que passe por algum tratamento que o torne condutor durante o processo de eletrodeposição. As propriedades do revestimento, assim como sua espessura, vão depender de fatores como, por exemplo, da densidade de corrente utilizada no processo, da temperatura do banho eletrolítico,

da concentração dos sais dos metais, da presença ou ausência de aditivos, entre outras. No esquema abaixo é mostrado o processo (GIURLANI *et al.*, 2018).

**Figura 1:** Celula Eletroquímica de deposição



**Fonte:** Autoria própria, 2022

Na Figura 1 é mostrado um dispositivo experimental simulando o processo de eletrodeposição de forma ilustrativa onde o galvanostato é utilizado no controle da densidade de corrente (fonte de energia externa), o contra eletrodo de platina (ânodo) é utilizado como auxílio para fechar o circuito sendo um componente inerte, o eletrodo de trabalho à base de cobre (substrato – cátodo) onde é obtido o depósito de ligas e por fim o banho eletrolítico contendo os sais de metais.

### 3.2.1 Aspectos históricos e econômicos

O primeiro estudo envolvendo a eletrodeposição remota ao início do século XIX. Foi em 1805, que Luigi Brugnatelli (1761-1818) executou a primeira eletrodeposição documentada de metal dourado a partir de uma solução de ouro saturada. No entanto, foi só em 1840 que a eletrodeposição ganhou relevância com o estudo envolvendo a deposição de ouro e prata utilizando cianeto de potássio como eletrólito (ELKINGTON; ELKINGTON, 1840). Com isso, a eletrodeposição ganha uma perspectiva global se tornando uma tecnologia comum em todo o mundo para depositar metais preciosos e não preciosos, tais como: cobre, ouro, níquel, latão, estanho e zinco (GIURLANI *et al.*, 2018; LELEVIC; WALSH, 2019).

Atualmente, o processo de eletrodeposição tem sido visto como uma tecnologia madura, e bastante utilizada no desenvolvimento de revestimentos compostos, decoração automotiva, proteção de metal e outros campos da indústria uma vez que esse método vem se mostrando bastante eficaz para os setores industriais por proporcionar baixos custos, isso porque a eletrodeposição é simples e acessível para controlar (LIU *et al.*, 2020).

Cabe destacar que no ano de 2006, a eletrodeposição correspondia a 26% de atuação no mercado nas esferas da indústria para acabamento de metais (LAMPKE *et al.*, 2008). Conforme estimativas da *Future Market Insights* (FMI), a chegada de novas tecnologias por eletrodeposição proporcionará ao mercado de galvanoplastia uma movimentação financeira entre 2019 e 2026, na ordem de 21 bilhões de dólares, a projeção aponta que isso se deve aos esforços por parte da indústria no tocante à gestão de resíduos que afeta o meio ambiente (KAITWADE, 2021). Por isso, é evidente o crescimento e relevância desse processo para a indústria e atuação no mercado.

Apesar dos progressos tecnológicos terem ocorridos nos últimos tempos é sabido que a indústria ainda enfrenta a necessidade de oferecer resultados eficientes no que diz respeito à conservação de energia, redução de custos e resíduos tóxicos, como também lidar com a duração de produtos que podem ser afetados pela corrosão (VALDEZ *et al.*, 2012).

O desenvolvimento de ligas metálicas dispõe de grande eficiência para abrandar essas perspectivas industriais no que diz respeito ao impacto econômico como também um desenvolvimento sustentável, isso porque as ligas metálicas obtidas por eletrodeposição são caracterizadas pelo processo de eletrocristalização, o qual é a interação entre a nucleação e o crescimento do cristal, oferecendo também um ajuste na sua composição, morfologia, cristalinidade, bem como propriedades personalizadas (RAGHAVENDRA; BASAVARAJAPPA; SOGALAD, 2018).

Por isso, a relevância de estudos sobre ligas metálicas obtidas por galvanoplastia principalmente ligas desenvolvidas por metais de transição, têm ganhado destaque em vários pilares da indústria por causa de sua excelência na aplicação de revestimentos. Isso porque as ligas metálicas utilizadas como revestimentos oferecem um melhoramento às propriedades físicas, químicas e mecânicas do substrato além de oferecer uma melhor resistência ao desgaste e a corrosão em temperaturas elevadas (GIURLANI *et al.*, 2018).

COSTA *et al.*, (2018) descobriram que o comportamento da liga Ni-W-Fe-P frente à corrosão foi afetado pela proporção de tungstênio, em que o aumento da taxa de W ocasionou

um aumento na microdureza em até um limite de 24%. Os autores perceberam que passando desse limite para o tungstênio há maior incidência nas microrrachaduras, como consequência, houve uma diminuição na microdureza. Observaram também que o resultado mais significativo para a corrosão foi a menor concentração de tungstênio (0,09 M) e Níquel (0,02 M) no banho eletrolítico.

É importante ressaltar que a literatura dispõe de estudos voltados para a liga Ni-W-Fe, no entanto, há poucos trabalhos que mencionam a introdução do fósforo nessa liga (COSTA *et al.*, 2018). Sabe-se que a presença desse metaloide ocasiona melhoria nas características dos depósitos (MOLINARI; MARCHETTI; STRAFFELINI, 1995). Por essa razão, ligas contendo o fósforo em sua composição são apontadas como excelente substitutas para revestimentos que apresentam o cromo duro em sua composição, além de contribuir para amenizar a corrosão. Na literatura, por exemplo, a liga Co-P têm sido apontada como excelente substituta para revestimentos que apresentam o cromo duro em sua composição química para a indústria aeronáutica (FUKUMURO *et al.*, 2007).

A literatura evidencia que uma menor taxa de fósforo influencia a nanocristalidade dos depósitos e por consequência ocasiona um melhoramento na resistência à corrosão, propriedades catalíticas e magnéticas dentre outros aspectos que proporcione graus significativos para a liga ou o metal (BARBANO *et al.*, 2017; FUKUMURO *et al.*, 2007; MOLINARI; MARCHETTI; STRAFFELINI, 1995).

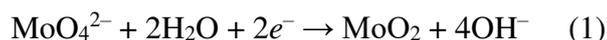
A liga binária Fe-Mo e ternária Fe-Mo-P, mostram sua eficiência na literatura quanto ao controle da corrosão ou como um excelente eletrocatalisador (DATTA *et al.*, 2018; SAFIZADEH; HOULACHI; GHALI, 2018). Além disso, a utilização de revestimentos utilizando o metal de transição molibdênio pode proporcionar um melhoramento nas propriedades superficiais, aplicados em situações extremas de temperatura e na presença de agentes corrosivos, isso porque esse metal dispõe de elevada dureza, estabilidade térmica e resistência à corrosão (BRENNER, 1963, (KAZIMIERCZAK; OZGA; SOCHA, 2013).

### **3.2.2 A eletrodeposição como método de obtenção da liga Fe-Mo-P e Fe-Mo**

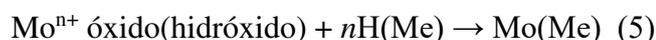
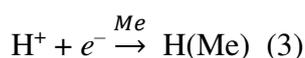
Ligas contendo molibdênio não podem ser depositadas a partir de soluções eletrolíticas aquosas. No entanto, ele pode ser combinado com outros metais, especialmente metais do grupo do ferro. Para haver deposição da liga binária Fe-Mo e ternária Fe-Mo-P, um mecanismo chamado co-deposição induzida é necessário (OLIVEIRA *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2020; WINIARSKI *et al.*, 2016). A formação desta liga acontece através da redução do óxido ou

hidróxido de molibdênio na presença de ferro metálico (BRENNER, 1963, BARBANO; DE CARVALHO; CARLOS, 2016).

Em seus estudos Tsyntsaru *et al.* (2012 p.19) evidenciaram que a deposição de molibdênio puro na solução aquosa com a presença de íons molibdato (VI) ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) não ocorre porque uma camada isolante de óxido de molibdênio (IV) ( $\text{MoO}_2$ ) é formada na superfície do substrato (Equação 1).



O intermediário  $\text{MoO}_2$  só pode obter características de molibdênio metálico devido à indução de espécies metálicas como o ferro com hidrogênio adsorvido (TSYNTSARU *et al.*, 2012). Como evidenciam as reações abaixo, tome (Me) como algum metal do grupo do ferro e ( $n$ ) sendo o número de oxidação do molibdênio.



Com seus estudos voltados para a eletrodeposição dos sistemas binários Fe-Mo e ternários Fe-Mo-P, Barbano *et al.* (2017) evidenciaram os picos de formação dessas ligas. O pico de redução da corrente do potencial inicial do complexo  $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{3-}$  foi de (-0,2 V) isso implica na passagem do Fe(III) para Fe(II) ocasionando uma deposição do ferro em sincronia com a evolução do hidrogênio que leva a potenciais mais negativos. Além disso, no ânodo observaram que o pico de oxidação do depósito de ferro foi de -0,9 V e com a presença do sal molibdato no banho surgiu um novo pico de redução de -0,4 V, isso porque o processo passa a ser por co-deposição induzida. Os autores apontaram que a inclusão do sal de fósforo não ocasionou alteração no perfil de voltametria, concluíram haver estágios de deposição iguais na solução com a presença do P, evidenciando assim que o estudo voltamétrico dos sistemas Fe-Mo e Fe-Mo-P e as etapas de eletrodeposição das ligas são as mesmas em diferentes substratos.

Oliveira *et al.* (2020) em seus estudos voltados para a caracterização da liga binária Fe-Mo, observaram que houve na composição química da liga uma maior proporção de ferro quando comparado com o molibdênio em todos os experimentos, constataram que ocorreu o mecanismo de co-deposição do molibdênio através da indução do ferro. Além disso, os autores

concluíram que a densidade de corrente não demonstrou influência para a deposição dos dois metais, observaram que apenas o pH foi o único fator que influenciou na composição química dos revestimentos, em grandes valores de pH 6 e 8 foi beneficiado a deposição do ferro já para o molibdênio os valores baixos de pH 4 a 6 favoreceu a sua deposição.

### **3.3 Fatores que afetam as propriedades dos revestimentos**

A eletrodeposição de ligas metálicas é geralmente afetada pela composição do banho eletrolítico, bem como pelos parâmetros operacionais que influenciam as propriedades dos filmes obtidos. Alguns desses parâmetros são os físicos, tais como a espessura, estrutura cristalina e geometria dos substratos enquanto outros são químicos como a concentração do eletrólito, pH, temperatura, densidade de corrente, potenciais de deposição e uso de aditivos. O ajuste desses parâmetros de deposição torna possível o controle e otimização das propriedades estruturais, mecânicas, magnéticas, dentre outras- dos eletrodepósitos. Geralmente, ligas são eletrodepositadas a partir de eletrólitos contendo agentes complexantes (BELTOWSKA-LEHMAN *et al.*, 2012). Em particular, os aditivos orgânicos têm um impacto considerável no processo de eletrocristalização de metais individuais, e assim, na composição química, microestrutura e propriedades funcionais dos revestimentos da liga que depende do tipo e da concentração dos aditivos (BELTOWSKA-LEHMAN *et al.*, 2012). Esses fatores mencionados anteriormente determinam a qualidade dos depósitos obtidos. Os depósitos são caracterizados por serem contínuos, uniformes, não porosos, terem boa aderência ao substrato, devem ser finamente granulados, brilhantes e lustrosos, além de serem duros e dúcteis. Essas propriedades dos metais eletrodepositados dependem, principalmente, do tamanho e arranjo dos cristais individuais que constituem metais eletrodepositados.

### **3.4 Densidade de Corrente**

A densidade de corrente é um fator importante, pois ela proporciona um controle de deposição dos processos de eletrocristalização e nucleação refletindo diretamente na natureza dos grãos formados (CHEN *et al.*, 2002). A análise da influência da densidade de corrente ocorre de duas formas: o aumento da densidade de corrente proporciona uma grande força catódica, isso por causa da força eletrostática de atração presente internamente nas partículas do banho. A segunda forma é quando dentro do depósito com crescimento gradual do revestimento composto ocasiona uma condutividade elétrica que influencia diretamente na homogeneidade, distribuição uniforme e suavidade do revestimento (CHEN *et al.*, 2002).

Quando a densidade de corrente é baixa, o metal é depositado lentamente fornecendo tempo adequado para a etapa de nucleação impedindo que novos núcleos sejam criados. Como resultado, o depósito é mais homogêneo. Todavia, a densidade de corrente pode ser aumentada até um valor limite sem prejuízos para os depósitos. Um aumento da densidade de corrente, dentro desse limite, aumenta a taxa de eletrodeposição, o tamanho do cristal é reduzido e, assim, os depósitos produzidos nesta faixa serão finamente granulados e uniformes. Por outro lado, quando a densidade de corrente ultrapassa o valor limite para um dado banho e temperatura, depósitos de baixa qualidade são obtidos. Estes são rugosos por causa da rápida descarga de íons metálicos no catodo com uma tendência a crescer por fora para o volume da solução. Outra possibilidade quando a densidade de corrente está acima do seu valor limite é a formação de um depósito queimado e esponjoso. Quando hidróxidos estão incluídos nos eletrodepósitos em quantidade adequada, o depósito tem aparência queimada, esponjosa e escura. Portanto, para obter-se depósito de boa qualidade a partir de determinado banho uma densidade de corrente ótima deve ser aplicada (SANTANA, DE; PRASAD; SANTANA, DE, 2003; SANTANA, R. A. et al., 2007).

## 4 METODOLOGIA

Os experimentos desta pesquisa foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Centro de Educação e Saúde (CES) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campus Cuité-PB. Os procedimentos apresentados a seguir foram utilizados para possibilitar a investigação da deposição do revestimento da liga em estudo.

### 4.1 Eletrodeposição

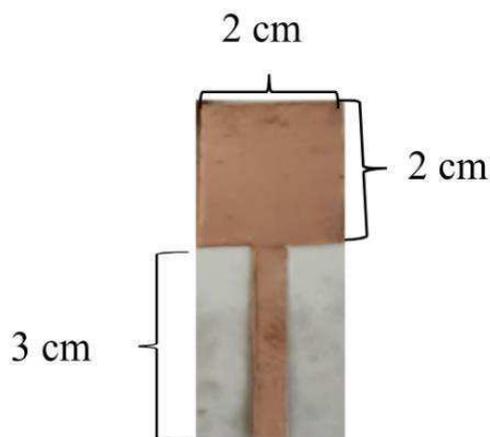
O processo de eletrodeposição da liga Fe-Mo-P foi realizado em banho maria com uma célula eletrolítica em temperatura ambiente de 20°C e foi aplicado duas densidades de corrente distintas 30 e 60 mA/cm<sup>2</sup> e pH 6. Os reagentes usados para a preparação do banho eletrolítico para o processo de eletrodeposição da liga ternária Fe-Mo-P estão listados na Tabela 1. Foram utilizados reagentes de grau analítico dissolvidos em água destilada, além disso, a tabela mostra as concentrações molares e a função de cada reagente para compor o banho eletrolítico. Para o ajuste de pH foi utilizado NH<sub>4</sub>OH (concentrado) e uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50% ).

**Tabela 1:** Composição química do banho eletrolítico usado na eletrodeposição da liga Fe-Mo-P.

<b>Reagentes</b>	<b>Concentração (mol. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Função</b>
<b>Citrato de Sódio</b>	0,50	Complexante
<b>Sulfato de Ferro</b>	0,03	Fonte de Ferro
<b>Molibdato de Sódio</b>	0,09	Fonte de Molibdênio
<b>Hipofosfito de Sódio</b>	0,09	Fonte de Fósforo

**Fonte:** Arquivo Pessoal, 2022

Foi utilizado um substrato na forma de uma chapa de cobre como eletrodo de trabalho cortada em forma de quadrado com dimensões de 2 x 2 cm, com uma área de superficial efetiva para ser eletrodepositada de 8 cm<sup>2</sup>, como mostrado na Figura 2.

**Figura 2:** Substrato de Cobre.

**Fonte:** Arquivo Pessoal, 2022

Após a confecção, o substrato passou por dois tratamentos, a saber: tratamento mecânico com a finalidade de remover impurezas e óxidos formados na superfície da amostra além de possibilitar uma homogeneização no substrato, e um tratamento químico com o intuito é desengraxar e ativar a superfície do substrato. O tratamento mecânico foi realizado com lixas abrasivas com as seguintes granulometrias: 400, 600 e 1200 *mesh* respectivamente, após o polimento, a amostra é lavada com água destilada e colocada para secar.

Para o tratamento químico a amostra foi mergulhada em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10%, posteriormente a amostra foi lavada com água destilada e mergulhada em uma segunda solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 1% com o objetivo de ativar a superfície do substrato para o processo de eletrodeposição, em seguida a amostra é lavada com água destilada, finalizando assim a preparação do substrato.

Para a preparação do banho os reagentes foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,0001 g, depois foram colocados juntamente com 1 L de água destilada dentro de um béquer com capacidade de 1000 mL ficando em constante agitação em um agitador magnético na respectiva ordem:

1. Citrato de sódio
2. Sulfato de ferro
3. Molibdato de sódio
4. Hipofósfito de Sódio

Após a preparação, a solução permaneceu no agitador até atingir total solubilização. Após a solubilização fez a transferência da solução para um balão volumétrico (Figura 3), e foi retirado uma alíquota de 80 mL com um auxílio de uma proveta de 100 mL para ser colocado em uma célula eletrolítica.

**Figura 3:** Solução preparada após a pesagem dos reagentes e célula eletrolítica



Fonte: Arquivo Pessoal, 2022

Para o melhoramento dos depósitos obtidos pelo processo de eletrodeposição foi estipulado dois experimentos com o objetivo de analisar a variável densidade de corrente e fixando o pH do banho eletrolítico nas condições estabelecidas como mostra a Tabela 2 abaixo. Além disso, é importante destacar que a escolha desses parâmetros aconteceu a partir de testes preliminares.

**Tabela 2:** Condições estabelecidas para o melhoramento das condições do banho eletrolítico.

Experimentos	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	pH
1	30	6
2	60	6

Fonte: Arquivo Pessoal, 2022

Após isso foi calculado o tempo de deposição para cada condição de densidade de corrente através da equação 1 (lei de Faraday):

$$Q = i \times t \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

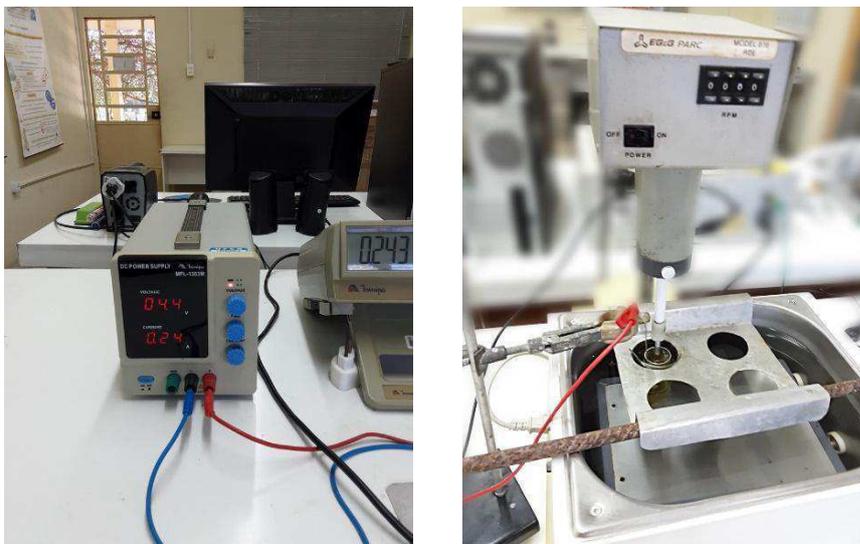
$Q$  é a carga utilizada, em Coulomb (C);

$i$  é a corrente, em Ampère (A);

$t$  é o tempo de realização do depósito, em segundos (s).

A densidade de corrente utilizada para provocar o processo de deposição dos revestimentos foi controlada por uma fonte de energia externa do modelo MPL-1303M (Figura 4) da Marca Minipa. A célula eletrolítica foi colocada em banho maria e preparou-se as condições para a eletrodeposição (Figura 4).

**Figura 4:** Fonte de Energia externa para controlar a densidade de corrente Modelo MPL-1303M e célula eletrolítica em banho maria para o processo de eletrodeposição.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2022

Os valores estipulados de densidade de corrente apresentados na Tabela 2 foram aplicadas no equipamento pelo tempo de deposição obtidos após os cálculos até atingir uma carga de 600C em todos os experimentos.

## 4.2 Caracterização das Ligas

As ligas foram caracterizadas para avaliar seu caráter amorfo, sua composição química e sua resistência à corrosão, também foi verificado a morfologia dos revestimentos.

### 4.2.1 Caracterização da Estrutura

A caracterização da estrutura (cristalina ou amorfa) dos revestimentos foi realizada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) utilizando um difratômetro da SHIMADZU modelo XRD-6100 (Figura 5), com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) a 30 KV e 30 mA, em uma faixa de varredura de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . Os difratogramas foram obtidos utilizando o acessório para análise de filmes finos para evitar a influência do substrato (cobre) nos resultados.

**Figura 5:** Difratômetro da SHIMADZU modelo XRD-6100.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2022

#### 4.2.2. Composição da liga

As análises da composição química das ligas obtidas foram feitas no aparelho de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX) utilizando um espectrômetro digital Shimadzu, modelo 7000. Figura 6

**Figura 6:** Espectrômetro digital da SHIMADZU modelo (EDX)-7000.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2022

#### **4.2.3 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os estudos superficiais dos revestimentos foram realizados por Microscopia Óptica, utilizando um microscópio Olympus modelo BX-51, e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio da empresa TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150. As micrografias superficiais foram realizadas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do revestimento em forma de imagem. Tem como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de micro rachaduras e/ou nódulos nos depósitos.

**Figura 7:** Microscópio da empresa TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150



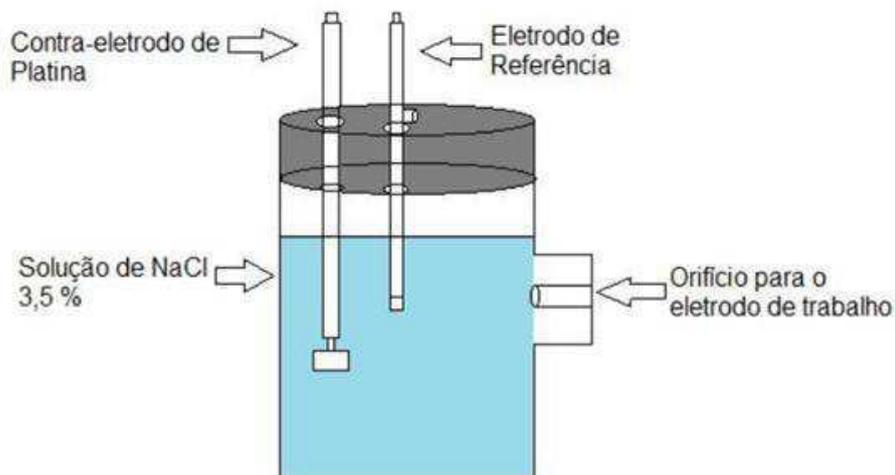
**Fonte:** Arquivo Pessoal, 2022

#### **4.4 Ensaios de corrosão**

A Técnica de Polarização Potenciodinâmica (PP) foi utilizada para testes eletroquímicos de corrosão. Os ensaios foram desenvolvidos em um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB, enquanto que para a obtenção dos dados foi utilizado o seguinte software: *General Purpose Electrochemical System (GPES)* para medidas PP.

Para a realização dos testes de corrosão foi utilizada uma célula constituída por um eletrodo de trabalho (cobre) revestido com o depósito apresentando uma área superficial exposta de  $0,76 \text{ cm}^2$ , como eletrodo auxiliar foi utilizado um eletrodo de platina dispendo de uma forma em espiral. Além disso, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi usado como referência para que todos os experimentos, assim todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. O esquema está evidenciando na Figura 6.

**Figura 8:** Esquema de montagem da célula de corrosão.



**Fonte:** Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (UFCG), 2022.

Para obter as curvas de PP a velocidade utilizada foi de 1 mV/s para todos os ensaios, foram obtidas por varredura linear de  $\pm 300$  mV a partir do potencial de circuito aberto ( $E_{PCA}$ ). A liga obtida foi colocada em uma solução teste de cloreto de sódio (NaCl) com o intuito de obter o potencial de circuito aberto sendo que o potencial foi medido no decorrer do tempo de estabilização de 1200 s.

Para simular o meio corrosivo foi utilizado 50 mL de uma solução salina de NaCl 0,6 mol/L (3,5% m/v) para todos os ensaios (PP) em temperatura ambiente  $25 \pm 2$  °C. Além disso, os experimentos foram desenvolvidos em uma gaiola de Faraday com o intuito de restringir interferências provocadas por sinais eletromagnéticos externos ao sistema eletroquímico de corrosão.

**Figura 9:** Esquema de montagem da célula de corrosão.

**Fonte:** Arquivo Pessoal, 2022

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do processo de eletrodeposição foi possível obter a liga ternária Fe-Mo-P como também investigar o efeito da densidade de corrente nesse revestimento. Realizou-se a caracterização e teste em meio corrosivo com as condições estabelecidas neste estudo.

### 5.1 Composição química

Foi avaliada a composição química dos revestimentos obtidos. A Tabela 3 mostra a composição para todos os revestimentos. Foi obtida a liga Fe-Mo-P em todos os experimentos.

**Tabela 3:** Composição química dos revestimentos.

<b>Experimentos</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Fe (wt%)</b>	<b>Mo (wt%)</b>	<b>P (wt%)</b>
<b>1</b>	30	59	40	1
<b>2</b>	60	58	41	1

**Fonte:** Arquivo Pessoal, 2022

De acordo com a Tabela 3 foi reduzido em maior quantidade o elemento ferro, em seguida o elemento molibdênio e o fósforo foi obtido com um teor de 1% em todos os

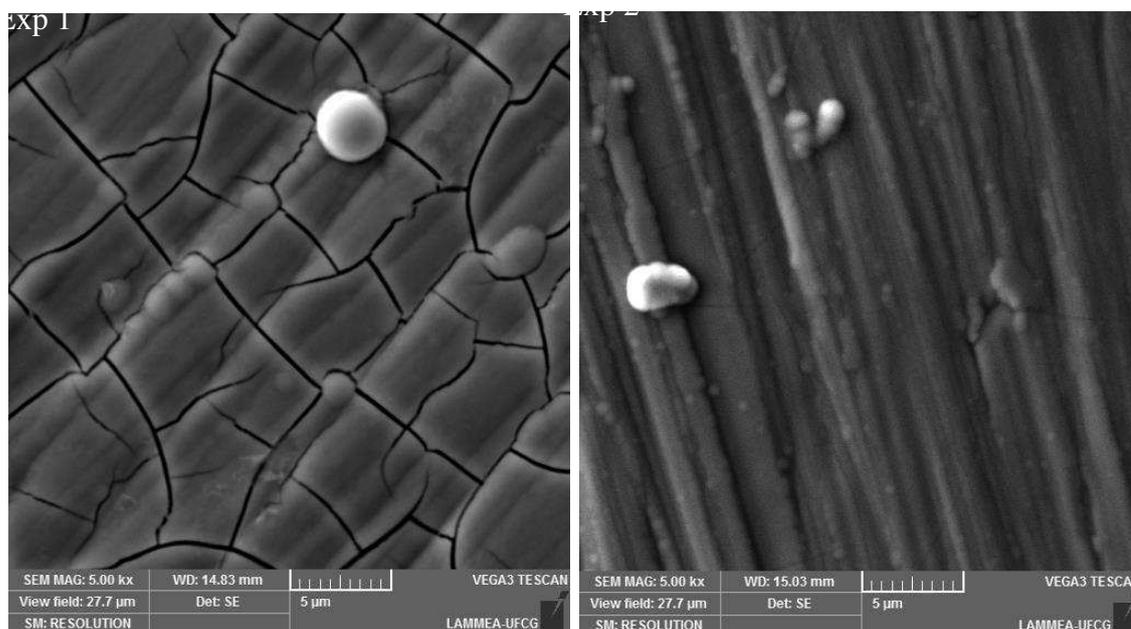
experimentos. Esse resultado confirma que o tipo de deposição, isto é, o mecanismo de deposição é do tipo co-deposição induzida. Onde o molibdênio só é reduzido na presença de um dos elementos do grupo do ferro. O fósforo teve sua redução limitada pela competição na redução com o molibdênio. Na interface eletrodo/eletrólito, ficou rica em intermediário de Fe e Mo responsáveis pela redução do Mo e impedindo a redução do fósforo (DATTA *et al.* 2018).

Winiarski; Tylus e Krawczyk (2016) ressaltam, em seus estudos para a influência do molibdênio na eletrodeposição da liga Zn-Fe-Mo, que apenas ensaios em grandes densidades de corrente possibilita um crescimento da porcentagem de ferro e molibdênio na composição da liga. Os autores obtiveram a liga Zn-Fe-Mo com as seguintes condições: densidade de corrente  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  em pH 5,8. De acordo com o estudo de Safizadeh *et al.*, (2017) uma maior proporção de Fe foi depositada quando comparado com Mo na liga Fe-Mo-P utilizando citrato como agente complexante, isso ocorre devido ao “comportamento do metal nobre” que ocasiona preferencialmente a adsorção na superfície do eletrodo. É importante destacar que esses autores obtiveram a liga Fe-Mo-P (na proporção  $\text{Fe}_{54}\text{Mo}_{30}\text{P}_{16}$ ) nas seguintes condições: densidade de corrente  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  e pH 6.

## **5.2 Análise da densidade de corrente**

A Figura 7 apresenta a análise feita por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). Com as medidas obtidas foi possível investigar a superfície dos revestimentos. Foi observada a presença de trincas em todos os revestimentos. Ficando evidentes nos experimentos 1. O Experimento 2 apresentou trincas, porém, ficaram quase imperceptíveis nas imagens.

**Figura 10:** MEV da superfície dos revestimentos: Exp 1 ( $30\text{mAcm}^{-2}$ ) e Exp 2 ( $60\text{mAcm}^{-2}$ ) em pH 6



Fonte: Arquivo Pessoal, 2022

Percebeu-se que houve a formação de nódulos e a presença de microrrachadura nas condições de densidade  $30\text{mAcm}^{-2}$  e pH 6 (exp.1) semelhante ao estudo de Safizadeh, Houlachi, e Ghali (2018), uma vez que a existência do fósforo no revestimento Fe-Mo-P ocasiona a formação e crescimento de nódulos. A literatura também menciona que as microrrachaduras é decorrente dos efeitos de tensão interna provocada no decorrer do processo de nucleação da liga como consequência da diferença de tamanho do raio atômico de cada elemento metálico envolvido no processo de deposição (COSTA *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*,2019).

Observou-se que o aumento da densidade de corrente de  $30\text{mAcm}^{-2}$  para as condições  $60\text{mAcm}^{-2}$  (Exp. 2) provocou uma diminuição das microrrachaduras, os nódulos também apresentaram uma diminuição significativa. Um aumento significativo dentro da zona limite proporciona um acréscimo da taxa de eletrodeposição, influencia o tamanho do cristal e, por sua vez, os depósitos desenvolvidos serão finamente granulados e uniformes. Já quando há um aumento na densidade de corrente extrapolando o seu limite das condições estabelecidas, é possível obter depósitos com baixa qualidade apresentando características do tipo rugosos e arborescentes, outro ponto importante é a possível obtenção de um depósito queimado e esponjoso, isso ocorre por causa da descarga de hidrogênio no cátodo, crescimento da concentração de hidroxila no eletrólito que se encontra na vizinhança do cátodo (SANTANA, R.A. et al.,2007).

Na literatura, alguns autores obtiveram resultados envolvendo a densidade de corrente na liga Fe-Mo-P, a saber: os autores (SAFIZADEH; HOULACHI; GHALI, 2018), obtiveram a liga Fe-Mo e Fe-Mo-P com as seguintes condições: densidade de corrente  $25 \text{ mA.cm}^{-2}$  em pH 3,8 e em seus estudos observaram uma superfície parcialmente homogênea, pois a apresentava uma pequena rugosidade. Os autores também evidenciaram a existência de nódulos amontoados e fissuras que os autores apontaram como sendo em decorrência do relaxamento superficial da tensão interna e adquiriram revestimentos com formato de couve-flor, levando a uma formação esponjosa mostrando que houve um acréscimo maior ao limite de densidade de corrente. Além disso, Barbano *et al.* (2017) constataram que depois da etapa de nucleação e crescimento, a densidade de corrente expande aos poucos em decorrência do aumento da rugosidade dos depósitos. Os autores obtiveram a liga Fe-Mo-P nas seguintes condições de operação:  $26,55 \text{ mA.cm}^{-2}$  e pH 8.

Estudos de Datta *et al.* (2018) apontaram a formação de nanoesferas em duas amostras com um baixo percentual de Fe, na proporção de 3:1:1 (Fe-Mo-P) no banho de deposição, o que levou a uma deposição uniforme da nanoesfera da liga ternária Fe-Mo-P que apresentou também uma diminuição em termos de tamanho do grão específico de  $\sim 100 \text{ nm}$ . Foi evidenciado, neste estudo, que houve um acréscimo significativo na zona limite na densidade de corrente, da deposição da liga ternária Fe-Mo-P.

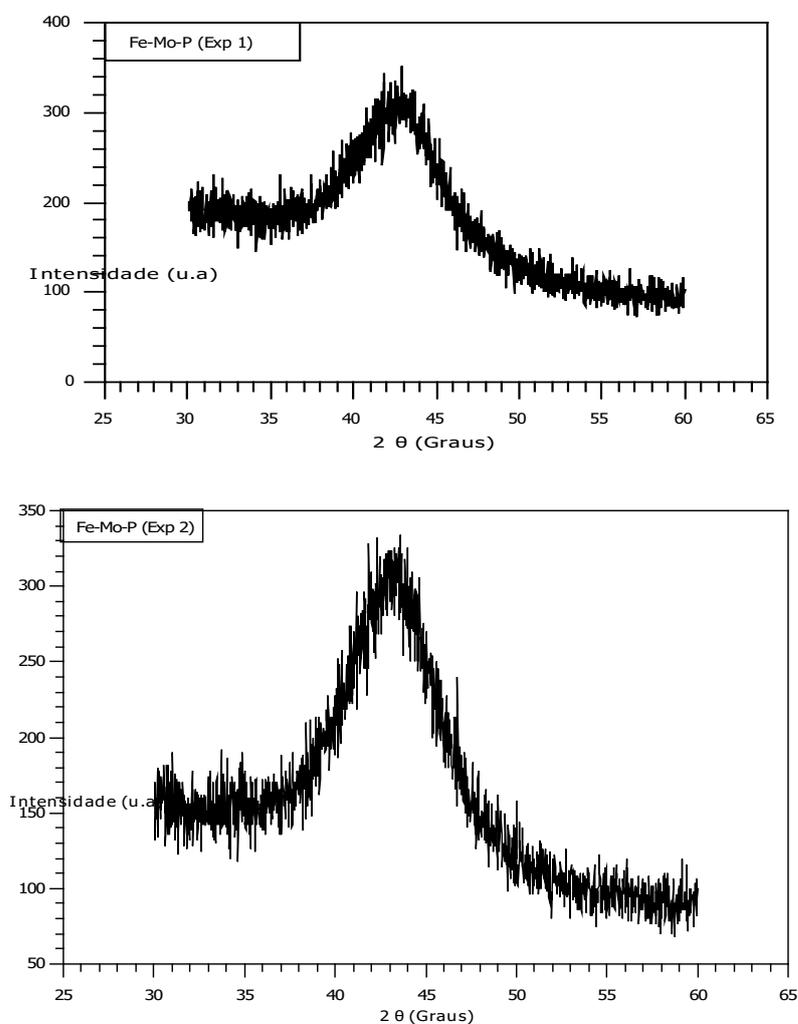
Barbano *et al.*, (2017) observaram que a existência do fósforo (P) ocasionou um melhoramento significativo na uniformidade da morfologia, além de gerar uma diminuição no tamanho da partícula para cargas de deposição em cerca de  $5 \mu\text{m}$ . No entanto, isso acarreta um aumento drástico da carga de deposição gerando assim revestimentos com menos uniformidade e mais dendríticos. De acordo com Safizadeh; Houlachi e Ghali (2018), a existência do fósforo (P) no revestimento Fe-Mo-P gerou o aparecimento e aumento dos nódulos na superfície quando foi comparada a liga binária Fe-Mo.

### **5.3 Análise da estrutura dos revestimentos**

A incorporação do metalóide P em ligas à base de ferro como a liga binária Fe-Mo causa uma nanocrystalinidade dos depósitos, que por consequência gera uma melhoria significativa na resistência à corrosão, propriedades magnéticas e também catalíticas, e uma boa dureza dos revestimentos (KOVALSKA; TSYNTSARU; CESIULIS, 2019; MOLINARI, et al., 1995; KOSTA, et al., 2013). Isso por causa da sua característica amorfa. Desse modo, com os

resultados dos difratogramas de Raios-X foi possível constatar que os dois revestimentos obtidos apresentaram comportamentos amorfos (Figura 8).

**Figura 11:** Difratograma do revestimento Fe-Mo-P. Exp 1 (30mAcm<sup>-2</sup> em pH 6) e Exp 2 (60 mA.cm<sup>-2</sup> e pH 6).



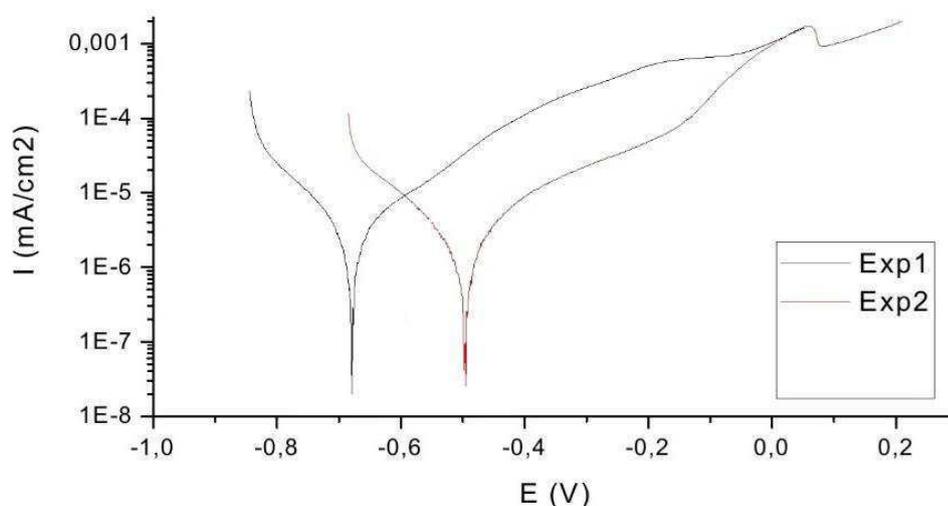
**Fonte:** Arquivo Pessoal, 2022

É notório que as amostras apresentam uma banda larga no ângulo de aproximadamente de 43° como pode ser observado na Figura 8, evidenciando, assim, uma característica amorfa dos revestimentos obtidos. Segundo Datta, *et al.*, (2018) nessa angulação houve uma diminuição na intensidade da banda larga, os autores atribuíram essa condição ao menor teor de fosforo na liga.

#### 5.4 Ensaio de corrosão

Foi avaliado o comportamento da corrosão nos revestimentos obtidos. Para isso, foi utilizada a técnica de polarização potenciodinâmica. A Figura 9 mostra as curvas de polarização para todos os experimentos. Pode observar que o Experimento 2 obtido nas condições experimentais  $60 \text{ mA/cm}^2$  em pH 6 obteve o potencial de corrosão partindo para valores menos negativos. Quando mais positivo for o potencial melhor o comportamento contra a corrosão.

**Figura 12:** Curvas de polarização para todos os experimentos obtidos em NaCl (3,5 %, m/v), a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .



Fonte: Arquivo Pessoal, 2022

Estudos de Safizadeh et al., (2018) em solução de hidróxido de potássio (KOH), apontaram que a mudança de potencial para valores mais positivos (nobres) indicou a possibilidade de formação de uma camada passiva nas superfícies dos eletrodos Aço Macio e níquel (Ni). Notaram a aparição de três produtos passivos nas superfícies dos eletrodos após investigar as curvas no potencial de circuito aberto, Ni e Fe-Mo ( $\text{Fe}_{53} \text{Mo}_{47}$ ), concluindo que a formação da camada passiva impediu uma maior corrosão desses revestimentos.

Barbano *et al.*, (2017) indentificaram que a existência do fósforo nos depósitos obtidos provoca o deslocamento das curvas de corrosão para potencias menos negativos auxiliando em uma melhoria significativa para a Resistência a corrosão. Além disso, os autores detectaram a formação de óxidos na superfície dos depositos ternários Fe-Mo-P resultando em uma passivação na superfície da liga. Assim, os autores apontaram que a inclusão do fósforo no sistema binário Fe-Mo tende a aumentar a resistência à corrosão.

A Tabela 4 mostra os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e resistência de polarização ( $R_p$ ), obtidos das curvas de PP extraídos do gráfico apresentado na Figura 9, para todos os experimentos.

**Tabela 4:** Valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  para todos os experimentos.

Exp.	Composição Química (at.%)			$E_{\text{corr}}$ (V)	RP $\Omega\cdot\text{cm}^2$
	Fe	Mo	P		
1	59	40	1	-0,70	12,02
2	58	41	1	-0,50	20,00

Fonte: Arquivo Pessoal, 2022

Foi observado que o Experimento 2 obteve o potencial de corrosão mais nobre de -0,50 V e maior valor de resistência de polarização 20,00  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Enquanto o experimento 1 não demonstrou um bom desempenho para a corrosão com um potencial de -0,70 V e um valor de 12,02  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  para a ( $R_p$ ). Assim, pode-se notar que a ( $R_p$ ) aumenta com a diminuição do potencial de corrosão, sendo inversamente proporcional, pois uma maior ( $R_p$ ) confere uma maior resistência à corrosão (SAFIZADEH; HOULACHI; GHALI, 2018) dessa forma podemos afirmar que o experimento 2 foi que apresentou maior resistência a corrosão.

## 6. CONCLUSÃO

A liga Fe-Mo-P foi obtida com sucesso em todos os experimentos desse estudo através do processo de eletrodeposição, no qual foi possível constatar o do tipo co-deposição induzida. A partir dos dados de MEV observou-se a presença de trincas em todos os experimentos, porém o ensaio obtido nas condições 60 mA/cm<sup>2</sup> em pH 6 (Exp.2) as trincas não ficaram muito evidentes. Notou-se a formação de nódulos nas condições de densidade 30 mA/cm<sup>2</sup> e pH 6 (exp.1), a formação dos nódulos foi atribuído a presença do fosforo no revestimento. Observou-se que o aumento da densidade de corrente para as condições 60 mA/cm<sup>2</sup> e pH 6 (exp.2) provocou uma diminuição nas microrrachaduras e os nódulos apresentaram uma diminuição significativa.

Observou-se também que a presença do fósforo nos revestimentos obtidos gerou uma amorfização nos depósitos. Desse modo, com os resultados do difratograma de Raios-X foi possível constatar que todos os revestimentos obtidos apresentaram caráter amorfo. As amostras apresentam uma banda larga no ângulo de aproximadamente 43°.

A partir das análises do comportamento da corrosão notou-se que o experimento 2 obtido nas condições experimentais  $60 \text{ mA/cm}^2$  em pH 6 obteve o potencial de corrosão mais nobre e maior valor de resistência de polarização. A resistência de polarização é inversamente proporcional a taxa de corrosão e diante disso concluímos que o experimento 2 foi que apresentou maior resistência à corrosão.

Portanto, com os resultados elucidados foi possível o estudo acerca do revestimento Fe-Mo-P quanto a sua morfologia, composição química, efeito da densidade de corrente, característica amorfa e comportamento da corrosão. A liga Fe-Mo-P pode ser uma excelente candidata para revestir peças submersas na água do mar, além disso para trabalhos futuros poderia ser investigado a influência do pH e da concentração do banho eletrolítico para a obtenção dessa liga por eletrodeposição.

## 7. REFERÊNCIAS

ALESARY, H. F.; ISMAIL, H. K.; SHILTAGH, N. M.; ALATTAR, R. A.; AHMED, L. M.; WATKINS, M. J.; RYDER, K. S. Effects of additives on the electrodeposition of Zn–Sn alloys from choline chloride/ethylene glycol-based deep eutectic solvent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 874, 1 out. 2020.

BARBANO, E. P.; DA SILVA, F. S.; CARLOS, I. A.; VALLÉS, E. New electrolytic bath for electrodeposition of protective binary FeMo and ternary FeMoP films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 319–328, 2017.

BARBANO, E. P.; DE CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A. Electrodeposition and characterization of binary Fe-Mo alloys from trisodium nitrilotriacetate bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 775, p. 146–156, 15 ago. 2016.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; BIGOS, A.; INDYKA, P.; KOT, M. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 67–71, 25 out. 2012.

CHAUHAN, D. S.; QURAIISHI, M. A.; QURASHI, A. Recent trends in environmentally sustainable Sweet corrosion inhibitors. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, p. 115117, 15 mar. 2021.

CHEN, X. H.; CHENG, F. Q.; LI, S. L.; ZHOU, L. P.; LI, D. Y. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, n. 2–3, p. 274–278, 17 jun. 2002.

COSTA, J. D.; BAÍA DE SOUSA, M.; JAÍLSON, J.; ALVES, N.; DE OLIVEIRA EVARISTO, B.; ALVES QUEIROGA, R.; XAVIER DOS SANTOS, A.; MOURA MACIEL, T.; REGINA, A.; CAMPOS, N.; ALEXANDRE COSTA DE SANTANA, R.; PRASAD, S. Effect of Electrochemical Bath Composition on the Preparation of Ni-W-Fe-P Amorphous Alloy. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 13, p. 2969–2985, 2018. Disponível em: <[www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)>. Acesso em: 24 out. 2022.

COSTA, J. M.; HORI, M. S.; FLORÊNCIO, A.; NETO, A. Effects of the forced convection and current density on the electrodeposition of Zn-Fe-Mo alloys. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110502>>. Acesso em: 25 out. 2022.

DATTA, A.; SINGH, R. K.; TELLER, H.; ROZENFELD, S.; CAHAN, R.; SCHECHTER, A. Electrodeposited Ternary Fe-Mo-P as an Efficient Electrode Material for Bifunctional Water Splitting in Neutral pH. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12678-018-0476-0>>. Acesso em: 24 out. 2022.

ELKINGTON, G. R.; ELKINGTON, H. **Improvements in coating, covering, or plating certain metals**. 1840.

FUKUMURO, N.; NISHIYAMA, J.; SHIGETA, K.; MORIMOTO, Y.; TAKAGAMI, H.; YAE, S.; MATSUDA, H. Co-P multilayer film electrodeposited under DC electrolysis. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 1185–1188, 1 maio 2007.

GADAG, R. V.; SHETTY, A. N. **Engineering Chemistry**. 11. ed. [s.l.] I K International, 2014. 1–296 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. [s.l.] Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GIURLANI, W.; ZANGARI, G.; GAMBINOSSI, F.; PASSAPONTI, M.; SALVIETTI, E.; DI BENEDETTO, F.; CAPORALI, S.; INNOCENTI, M. Electroplating for decorative applications: Recent trends in research and development. **Coatings**, v. 8, n. 8, p. 1–25, 2018.

HARB, S. V.; TRENTIN, A.; DE SOUZA, T. A. C.; MAGNANI, M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 123219, 1 mar. 2020.

JINKU, Y.; LILI, Z.; HUI, S.; YUEHUA, W.; MEIQI, Y.; HONGLIANG, L.; ZHEFENG, X.; MATSUGI, K. Effect of Processing Parameters and Ascorbic Acid on the Electrodeposition NiFeW Alloy Coatings. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 47, n. 2, p. 436–441, 1 fev. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875537218300845>>. Acesso em: 24 out. 2022.

KAITWADE, N. **Electroplating Market: Industry Analysis, Size, Share, Trends and Forecast to 2031**. Disponível em: <<https://www.futuremarketinsights.com/reports/electroplating-market>>. Acesso em: 19 out. 2022.

KAZIMIERCZAK, H.; OZGA, P.; SOCHA, R. P. Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 378–390, 1 ago. 2013.

KOVALSKA, N.; PFAFFENEDER-KMEN, M.; TSYNTSARU, N.; MANN, R.; HENRIKAS CESIULIS; HANSAL, W.; KAUTEK, W. The role of glycine in the iron-phosphorous alloy electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 309, p. 450–459, 20 jun. 2019.

LAMPKE, T.; STEGER, H.; ZACHER, M.; STEINHÄUSER, S.; WIELAGE, B. Status Quo und Trends der Galvanotechnik. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 39, n. 1, p. 52–57, jan. 2008.

LELEVIC, A.; WALSH, F. C. Electrodeposition of Ni-P alloy coatings: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 369, p. 198–220, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.03.055.

LI, S.; LIU, • BAIXIN; LIU, J. First Principles Study of Structural Stability and Magnetic Property of Non-equilibrium Co-Mo Alloys. **Acta Metall**, v. 6, p. 1057–1062, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/journal/40195>>. Acesso em: 24 out. 2022.

LIU, J.; FANG, X.; ZHU, C.; XING, X.; CUI, G.; LI, Z. Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 607, p. 125498, 20 dez. 2020.

LUPI, C.; DELL'ERA, A.; PASQUALI, M. Effectiveness of sodium citrate on electrodeposition process of NiCoW alloys for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 48, p. 28766–28776, 30 nov. 2017.

MOLINARI, A.; MARCHETTI, F.; STRAFFELINI, G. AES study of ion-nitrided Fe-Mo and Fe-Mo-P P/M alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 33, n. 6, p. 871–876, 15 set. 1995.

MURAKAMI, Y.; MAEDA, Y.; KITADA, A.; MURASE, K.; FUKAMI, K. Electrodeposition of a CoNiCu medium-entropy alloy in a water-in-oil emulsion. **Electrochemistry Communications**, v. 128, 1 jul. 2021.

OKADO, J.; SHIMA, M.; MCCOLL, I. R.; WATERHOUSE, R. B.; HASEGAWA, T.;

KASAYA, M. Ni-P and Mo: an excellent fretting wear resistant combination. **Wear**, p. 225–229, 1999.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; DE SOUSA, M. B.; ALVES, J. N.; CAMPOS, R. N.; ALEXANDRE, R.; SANTANA, C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.087>>. Acesso em: 25 out. 2022.

OLIVEIRA, J. A. M.; OLIVEIRA, A. S.; RAULINO, A. de M. D.; RAULINO, J. L. C.; ALMEIDA, A. F.; DANTAS, D. L.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C. de. Caracterização da liga Fe-Mo obtida por eletrodeposição. **Research, Society and Developmen**, v. 9, p. 1–18, 2020.

OLIVEIRA, J. A. M.; RAULINO, A. de M. D.; RAULINO, J. L. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; DE SANTANA, R. A. C. Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, 10 abr. 2017. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/rmat/a/f4f76C8wYJC8rB9Wx6mbpFL/?lang=pt>>. Acesso em: 25 out. 2022.

PARK, J.-H.; KOSUGI, D.; HAGIO, T.; KAMIMOTO, Y.; ICHINO, R.; LEE, M.-H. Improvement in corrosion resistance of ternary Zn-Fe-Mo plating by additional Mo-oxide coating. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125567>>. Acesso em: 25 out. 2022.

RAGHAVENDRA, C. R.; BASAVARAJAPPA, S.; SOGALAD, I. Electrodeposition of Ni-nano composite coatings: a review. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 583–598, 2018.

REDDY, M. S. B.; PONNAMMA, D.; KUMAR SADASIVUNI, K.; AICH, S.; KAILASA, S.; PARANGUSAN, H.; IBRAHIM, M.; SHEHATA, O.; ISMAIL, M.; ZARANDAH, R. Review Sensors in advancing the capabilities of corrosion detection: A review. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113086>>. Acesso em: 25 out. 2022.

SAFIZADEH, F.; HOULACHI, G.; GHALI, E. Electrocatalytic activity and corrosion behavior of FeMo and FeMoP coatings employed as cathode material for alkaline water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 16, p. 7938–7945, 19 abr. 2018.

SAFIZADEH, F.; SOROUR, N.; GHALI, E.; HOULACHI, G. Study of the hydrogen evolution reaction on FeeMoeP coatings as cathodes for chlorate production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 5455–5463, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.167>>. Acesso em: 25 out. 2022.

SANTANA, R. A. C. de; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. de. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 69–76, 2003.

SANTANA, R. A. . Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão. p. 1–87, 2007.

SANTANA, R. A. C.; SHIVA, A. E.; AE, P.; AE, E. S. M.; CAMPOS, A. R. N.; GECILIO, A. E.; AE, P. S.; LIMA-NETO, P. Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni-Fe-Mo alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2290–2296, 2007.

TOGHRAEI, A.; SHAHRABI, T.; DARBAND, G. B. Electrodeposition of self-supported Ni-Mo-P film on Ni foam as an affordable and high-performance electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135643>>. Acesso em: 25 out. 2022.

TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; DONTEN, M.; SORT, J.; PELLICER, E.; PODLAHA-MURPHY, E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. **Электронная обработка материалов**, v. 6, p. 13–44, 2012.

VALDEZ, B.; SCHORR, M.; ZLATEV, R.; CARRILLO, M.; STOYTICHEVA, M.; ALVAREZ, L.; ELIEZER, A.; ROSAS, N. **Corrosion Control in Industry**. [s.l.] InTech, 2012. 19–53 p.

WASEKAR, N. P.; VERULKAR, S.; VAMSI, M. V. N.; SUNDARARAJAN, G. Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.059>>. Acesso em: 25 out. 2022.

WINIARSKI, J.; TYLUS, W.; KRAWCZYK, M. S. A influência do molibdênio na eletrodeposição e nas propriedades dos revestimentos de ligas ternárias de Zn-Fe-Mo. v. 7, p. 1–25, 2020.

WINIARSKI, J.; TYLUS, W.; KRAWCZYK, M.; SZCZYGIEŁ, B. The influence of molybdenum on the electrodeposition and properties of ternary Zn-Fe-Mo alloy coatings. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.027>>. Acesso em: 25 out. 2022.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas Em Corrosão**. [s.l.] SP- EDUSP, 2013. 1–176 p.