



# INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NA EFICIÊNCIA DE CORRENTE E NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE LIGAS DE Ni-Mo OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Arthur Filgueira de Almeida<sup>1</sup>  
Heleno da Costa Neto<sup>2</sup>  
Renato Alexandre Costa de Santana<sup>3</sup>

## RESUMO

As ligas de Ni-Mo são largamente estudadas devido às propriedades que são conferidas a elas, principalmente decorrentes do molibdênio: alta resistência à corrosão, baixo coeficiente de dilatação térmica e alta resistência contrachocos mecânicos. Algumas de suas aplicações são para fins de revestimento metálico, suporte para catalisadores e produção de hidrogênio. A utilização de citratos como agentes complexantes é mais comum, muito embora outros aditivos podem ser utilizados na eletrodeposição desse material. Diversos fatores influenciam na eletrodeposição de ligas de Ni-Mo: pH, temperatura, agitação e densidade de corrente, etc. Neste trabalho, a influência da densidade de corrente na eletrodeposição de ligas de Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante foi avaliada. As ligas obtidas foram caracterizadas quanto à composição química. O processo de eletrodeposição foi avaliado em termos de eficiência de corrente. O maior teor de molibdênio obtido nas ligas foi 43 wt.%. Para a eficiência de corrente do processo de deposição, o maior valor de eficiência foi em torno de 26%.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, Ni-Mo, Gluconato de Sódio, Composição Química; Eficiência de Corrente.

## INTRODUÇÃO

As ligas de Ni-Mo são bastante conhecidas na literatura devido às suas propriedades de dureza e resistência à corrosão, especialmente em meios contendo íons cloro (ALLAHYARZADEH; ROOZBEHANI; ASHRAFI, 2011). Além disso, é conhecido que tais ligas possuem, dentre outras características, excelentes propriedades catalíticas, o que possibilita a larga utilização desses materiais nas indústrias em processos de produção de hidrogênio. Desta forma, a utilização do molibdênio é de alto interesse nas ligas metálicas,

---

<sup>1</sup> Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, arthur.filgueira@eq.ufcg.edu.br;

<sup>2</sup> Mestrando do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [netohelleno@gmail.com](mailto:netohelleno@gmail.com);

<sup>3</sup> Professor orientador: Doutor, Engenharia de Processos - UFCG, [renatoacs@ufcg.edu.br](mailto:renatoacs@ufcg.edu.br).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



principalmente, de níquel, pois a inserção de Mo na composição do material provoca melhorias nas propriedades do material a ser obtido (AHMAD et al., 2014).

Muitas são as variáveis que influenciam na eletrodeposição de ligas de Ni-Mo. A concentração do banho, o pH, a agitação do banho, a temperatura e principalmente a densidade de corrente são os principais fatores que afetam na deposição. A densidade de corrente é uma das principais variáveis que afetam na composição química dos revestimentos, por exemplo. Baixas densidades de corrente são insuficientes para formar revestimentos efetivos e elevadas densidades de corrente são responsáveis pelo baixo teor de Mo nas ligas. De qualquer forma, geralmente aditivos no banho estão presentes na eletrodeposição de ligas de Ni-Mo para melhorar a qualidade dos revestimentos obtidos.

Na eletrodeposição de ligas de Ni-Mo, aditivos como os citratos, tartaratos e oxalatos são os mais usuais. Eles são responsáveis por facilitar as reações de redução dos metais em solução na superfície catódica. A maioria dos trabalhos envolvendo a produção de ligas de Ni-Mo via eletrodeposição utiliza citrato de sódio na composição do banho, pois confere maior estabilidade do eletrólito. Poucos são os trabalhos avaliando a eletrodeposição dessas ligas na presença de gluconatos.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da densidade de corrente aplicada na obtenção de ligas de Ni-Mo por eletrodeposição utilizando gluconato de sódio como complexante. Os efeitos da densidade de corrente foram avaliados com relação à composição química e à eficiência de deposição.

## **METODOLOGIA**

Os banhos eletrolíticos foram preparados utilizando reagentes com alto grau de pureza. A escolha da composição do banho baseou-se em trabalhos anteriores realizados pelo Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade Federal de Campina Grande, Campus Cuité, como também em trabalhos encontrados na literatura (SU; LIU; HUANG, 2013; WESTON et al, 2013). A Tabela 1 mostra a composição dos banhos utilizados neste trabalho. Foram utilizados no preparo dos banhos: balança analítica Shimadzu Mod Auy-220, agitador magnético Fisatom 752A.



**Tabela 1** – Concentração dos reagentes utilizados no preparo do banho

Reagente	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NaO<sub>7</sub></b>	0,200
<b>NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	0,053
<b>Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	0,050

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados sob controle galvanostático utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT302N, um Banho Maria novatécnica modelo NT245 para controle da temperatura, e um pHmetro Quimis Q400RS para ajuste do pH.

A eletrodeposição foi realizada sobre amostras de cobre com área total ativa de 8 cm<sup>2</sup>. Previamente aos ensaios de eletrodeposição, os substratos foram submetidos à tratamento mecânico – polidos com lixas d’água com granulações de 320, 600 e 1200 – e tratamento químico – lavados com soluções de NaOH 10% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%. Todos os ensaios foram realizados com pH 6,0, ajustado com soluções de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quando necessários.

Os experimentos foram realizados variando apenas a densidade de corrente aplicada, a fim de verificar a influência da mesma na deposição das ligas. Os ensaios foram realizados de acordo com a Tabela 2.

**Tabela 2** – Densidades de correntes utilizadas no trabalho

Experimento	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>1</b>	30
<b>2</b>	45
<b>3</b>	60
<b>4</b>	75

Ensaio de composição química foram realizados num espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) da empresa Shimadzu modelo 720. A eficiência de corrente foi calculada de acordo com a seguinte equação (OLIVEIRA et al., 2021):

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{w \times F}{I \times t} \sum_i \frac{c_i \times n_i}{M_i} \times 100 =$$

Onde



- w massa do depósito  
F constante de Faraday  
I corrente aplicada  
t tempo de deposição  
 $c_i$  fração mássica  
 $n_i$  número de elétrons  
 $M_i$  massa molar do metal

## REFERENCIAL TEÓRICO

A eletrodeposição é uma técnica eletroquímica na qual é possível reduzir espécies presentes em solução sobre uma superfície metálica. Neste sentido, o aparato básico necessário para uma eletrodeposição é uma fonte elétrica, dois eletrodos (cátodo e ânodo) e uma solução eletrolítica contendo metais de interesse.

A eletrodeposição de ligas do grupo do ferro (Ni, Fe, Co) geralmente não requer o uso de aditivos no banho. Entretanto, há metais de transição necessitam da presença de outros metais e de aditivos para serem eletroquimicamente reduzidos na superfície do cátodo, a exemplo do molibdênio; este é facilmente reduzido sobre o cátodo em banhos na presença de metais do grupo 8B (BRENNER, 2013; CASCIANO et al., 2017; MARINHO et al., 2002).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A escolha da faixa de densidade de corrente foi justificada por ser a faixa ótima encontrada para que os revestimentos fossem satisfatórios. Densidades muito baixas não são capazes de depositar molibdênio satisfatoriamente. Desta forma, grande quantidade de níquel é depositada, com baixa aderência. De acordo com Beltowska-Lehman et al. (2012), a função da densidade de corrente é controlar a composição química. Os resultados de composição química obtidos neste trabalho estão presentes na Tabela 3.



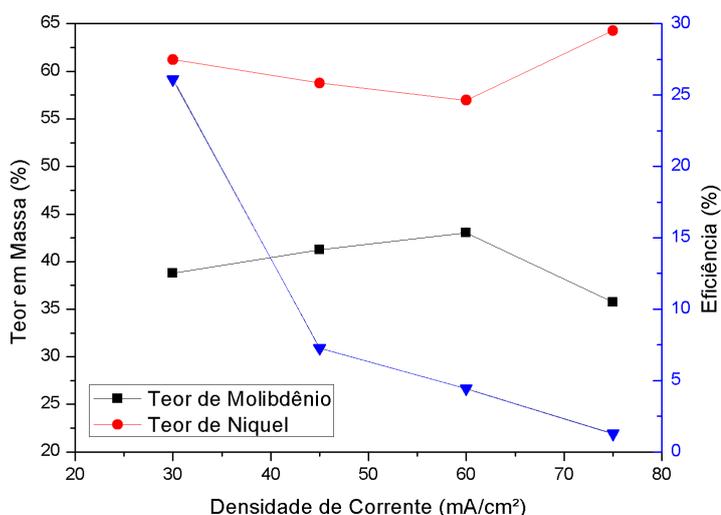
**Tabela 3** - Resultados de composição química e eficiência de corrente catódica dos revestimentos obtidos.

Experimento	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Composição Química		Eficiência %
		Ni wt.%	Mo wt.%	
1	30	61	39	26
2	45	59	41	7
3	60	57	43	4
4	75	64	36	1

É possível observar que o teor de Ni no revestimento mais elevado para densidade de corrente de 30 mA/cm<sup>2</sup> e cai à medida que a densidade de corrente aumenta até 60 mA/cm<sup>2</sup>. À medida que o teor de Mo cresce no revestimento em função da densidade de corrente, observa-se diminuição na eficiência de deposição. Esse decaimento está associado a reações paralelas durante a eletrodeposição. Acima de 60 mA/cm<sup>2</sup>, reações de evolução de hidrogênio tornam-se mais rápidas, fazendo com que a eficiência catódica seja ainda mais baixa.

A Figura 1 apresenta os perfis de composição química e eficiência de deposição em função da densidade de corrente.

**Figura 1** - Perfil de composição química e da eficiência catódica em função da densidade de corrente





A densidade de corrente reflete diretamente na eficiência catódica do processo. À medida que é aumentada, e o teor de molibdênio cresce na liga, a eficiência de deposição cai. Isso está relacionado diretamente com o fato de que a deposição de molibdênio é essencialmente controlada por transferência de massa (COSTOVICI et al., 2016). Logo, aumentando densidade de corrente, aumenta-se a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, favorecendo o transporte dos íons para a superfície do cátodo.

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

Para densidades de corrente maiores que  $60 \text{ mA/cm}^2$ , observa-se decaimento substancial no teor de Mo no revestimento. Isto se dá pelo fato de que com o aumento na produção de gás no eletrodo de trabalho, reações de evolução de hidrogênio são mais proeminentes (MITOV et al., 2017). Conseqüentemente, a eficiência diminui.

Os perfis apresentados na Figura 1 mostram que, a partir de  $60 \text{ mA/cm}^2$ , o teor de níquel aumenta, porém a eficiência do processo continua a diminuir. Isso está relacionado com o fato de ser possível obter níquel sem a utilização de aditivos. Entretanto, observa-se hidrogênio sendo formado durante a deposição porque o níquel também é eletrocatalítico (DONTEN; CESIULIS; STOJEK, 2005), favorecendo ainda mais a queda na eficiência da corrente.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram avaliados os efeitos da densidade de corrente na composição química dos revestimentos obtidos por eletrodeposição utilizando gluconato de sódio como complexante bem como na eficiência de deposição. Foi possível perceber que a densidade de corrente afeta diretamente a composição química das ligas de Ni-Mo e a eficiência de corrente. Para baixas densidades de corrente, maior teor de Ni foi observado e também maior eficiência do processo foi obtida. À medida que foi possível obter ligas de Ni-Mo com elevado teor de Mo em suas



composições, sendo o maior teor de Mo de 43%, obtida com a densidade de corrente de 60 mA/cm<sup>2</sup>. A maior eficiência de deposição observada foi de 26%, obtida com a menor densidade de corrente aplicada, 30 mA/cm<sup>2</sup>.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LaMMEA pelo fornecimento de alguns insumos para o desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ABUIN, G.; COPPOLA, R.; DIAZ, L. **Ni-Mo Alloy Electrodeposited over Ni Substrate for HER on Water Electrolysis.** *Electrocatalysis*, [s.l.], v. 10, n° 1, p. 17–28, 2019. ISSN: 1868-2529.

AHMAD, Y. H. et al. **Electrodeposition of Nanocrystalline Ni-Mo Alloys from Alkaline Glycinate Solutions.** [s.l.], v. 9, p. 6438–6450, 2014.

ALLAHYARZADEH, M. H.; ROOZBEHANI, B.; ASHRAFI, A. **Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid as an additive.** *Electrochimica Acta*, [s.l.], v. 56, n° 27, p. 10210–10216, 2011. ISBN: 978-1-56677-986-9, ISSN: 00134686, DOI: 10.1016/j.electacta.2011.09.011.

BELTOWSKA-LEHMAN, E. et al. **Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings.** *Surface and Coatings Technology*, [s.l.], v. 211, p. 67–71, 2012. ISSN: 02578972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.011.

BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys: principles and practice.** [s.l.]: Elsevier, 2013. ISBN: 1483223116.

CASCIANO, P. N. S. et al. **Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction.** *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 723, p. 164–171, 2017. ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.06.282.



COSTOVICI, S. et al. **Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids.** *Electrochimica Acta*, [s.l.], v. 207, p. 97–111, 2016. ISBN: 0013-4686, ISSN: 00134686, DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.173.

DONTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. **Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths.** *Electrochim. Acta*, [s.l.], v. 50, n° 6, p. 1405–1412, 2005. ISSN: 0013-4686.

HASSAN, H. B.; ABDEL HAMID, Z. **The electrocatalytic behavior of electrodeposited Ni-Mo-P alloy films towards ethanol electrooxidation.** *Surface and Interface Analysis*, [s.l.], v. 45, n° 7, p. 1135–1143, 2013. ISSN: 01422421, DOI: 10.1002/sia.5239.

MARINHO, F. a. et al. **Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [s.l.], v. 13, n° 4, p. 522–528, 2002. ISSN: 01035053, DOI: 10.1590/S0103-50532002000400018.

MITOV, M. et al. **Nickel-based electrodeposits as potential cathode catalysts for hydrogen production by microbial electrolysis.** *Journal of Power Sources*, [s.l.], v. 356, p. 467–472, 2017. ISSN: 03787753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.066.

OLIVEIRA, J. A. M. et al. **Effect of current density, temperature and bath pH on properties of Ni–W–Co alloys obtained by electrodeposition.** *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 853, 2021. ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157104.

PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. **Induced Codeposition: I. An experimental investigation of Ni-Mo alloys.** *Journal of The Electrochemical Society*, [s.l.], v. 143, n° 3, p. 885–892, 1996. ISBN: 0013-4651, ISSN: 00134651, DOI: 10.1149/1.1837658.

SU, F.; LIU, C.; HUANG, P. **Establishing relationships between electrodeposition techniques, microstructure and properties of nanocrystalline Co-W alloy coatings.** *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 557, p. 228–238, 2013. ISBN: 0925-8388, ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.003.

WESTON, D. P. et al. **Nano-structure of Co-W alloy electrodeposited from gluconate bath.** *Surface and Coatings Technology*, [s.l.], v. 236, p. 75–83, 2013. ISSN: 02578972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.031.



XIA, M. et al. **Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni–Mo–Cu alloy coating electrode.** *International Journal of Hydrogen Energy*, [s.l.], v. 39, n<sup>o</sup> 10, p. 4794–4802, 2014. ISSN: 03603199, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.091.