

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

***ESTUDO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E  
CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS FE-NI-MO E FE-NI-W COM  
APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS***

**LUCIANA SCHMIDLIN SANCHES\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título  
de DOUTOR EM CIÊNCIAS  
Área de concentração FÍSICO-  
QUÍMICA

Orientadora: Lucia Helena Mascaro Sales

\*Bolsa: CNPq

SÃO CARLOS / SP

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S211ee

Sanches, Luciana Schmidlin.

Estudo da eletrodeposição de ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W com aplicações tecnológicas / Luciana Schmidlin Sanches. - São Carlos : UFSCar, 2008.  
123 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas metálicas. 3. Óxido de tungstênio. 4. Óxido de molibdênio. I. Título.

CDD: 543.0874 (20<sup>a</sup>)

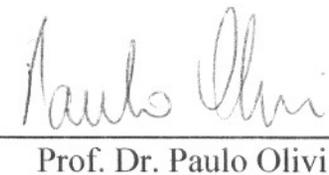
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

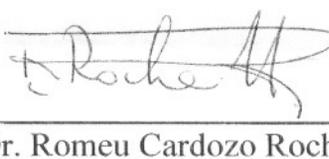
---

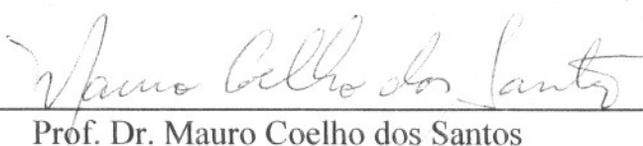
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Luciana Schmidlin Sanches** realizado em 16 de janeiro de 2008:*

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Olivi

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos

***"...Existem apenas duas maneiras de ver a vida: Uma é pensar que não existem milagres e a outra é que tudo é um milagre".***

***(Einstein)***

*"...Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar autor da própria história..."*

*(Uma homenagem ao meu querido Tio Netto)*

Aos meus pais Jorge e Denise,  
que são a razão do meu viver, o motivo do meu maior orgulho e a quem devo a essência  
de quem sou...

Aos meus irmãos Thiago, Lucas e Letícia que são parte do meu ser...

Ao meu querido e sempre Josué  
...por toda saudade, por todo o amor...  
...por todo carinho e por todos os abraços...  
Por ser a minha metade...

## AGRADECIMENTOS

### A DEUS.

A Prof. Dra. Lucia H. Mascaro, a quem tenho profunda admiração, pela oportunidade, orientação, conhecimentos transmitidos, por todos estes quase dez anos de convivência, pode ter certeza que amizade é o mais importante e que tudo valeu a pena. Vou sentir sua falta...

A Dra. Cláudia H. B. Marino, por todas as valiosas discussões científicas, mas principalmente pela amizade, pelo carinho e por todo apoio nestes anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Haroldo A. Ponte, pela oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa, pelo apoio constante, mas principalmente pela oportunidade de continuar trabalhando no meio científico.

Ao querido Fábio Ricardo Bento, que foi por tantas vezes minha família, meu irmão e meu amigo, por quem sou eternamente grata pelo companheirismo, amizade e alegria de todos os momentos.

As inesquecíveis figurinhas...Paola e Robinho, Valéria e Vagner, Francisco (Chico) e Amanda, Franciele (Fran) e Kleber, Luciana (Lu) Zidoi e família, Cristiane (Cris) Pontes, Márcia Cardoso, Dri (Adriana), Fábio Amaral, Sheila, Laís, Erivelton, Karina, Luiz (Luli), Giovana, Janaína, Joana, Gislene, Murilo, Alex, Mariana, Roberto e Roberta...com alguns muitos, com outros poucos momentos...Mas valeu por todas as emoções...

Aos colegas do GEA, Patrícia (Pati), Artem, Alek, Lílian, Jéferson, Vanessa, Kleber, Elise, Tati, Ricardo, Vanderlei...

A Todos os colegas do LIEC, pois poderia esquecer de alguém, pela convivência.

Ao físico João Jorge Klein pelas análises de XPS.

Ao Ademir por sempre me atender prontamente.

As secretárias Luciane, Ariane e Cristina, por sempre me atenderem prontamente e gentilmente.

A todos os meus familiares por todo incentivo, amor e paciência.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse cumprir mais esta etapa da minha vida.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1- Especificação dos reagentes utilizados nos experimentos.....	23
TABELA 2.2- Composição e concentração dos íons nos banhos.....	23
TABELA 2.3-Variáveis utilizadas no planejamento fatorial.....	29
TABELA 3.1 – Composição atômica da liga Fe-Ni-Mo 1:1:1.....	57
TABELA 3.2 - Composição atômica da liga Fe-Ni-Mo 1:10:1.....	57
TABELA 3.3 - Composição atômica da liga Fe-Ni-W 1:1:1.....	57
TABELA 3.4 - Composição atômica da liga Fe-Ni-W 1:10:1.....	58
TABELA 3.5 – Condições experimentais nas quais foi realizado o planejamento fatorial..	66
TABELA 3.6 – Porcentagens dos metais presentes em diferentes regiões das amostras.	68
TABELA 3.7- Desvio padrão da porcentagem dos metais presentes nas ligas eletrodepositadas.....	69
TABELA 3.8- Porcentagens dos metais presentes em diferentes regiões das amostras.	70
TABELA 3.9- Desvio padrão da porcentagem dos metais presentes nas ligas eletrodepositadas.....	71
TABELA 3.10 - Porcentagens dos metais presentes em diferentes áreas das amostras..	72
TABELA 3.11- Desvio padrão da porcentagem dos metais presentes nas ligas eletrodepositadas.....	72
TABELA 3.12- Efeitos calculados para o planejamento com quatro variáveis em relação à porcentagem de Ni presente no depósito.....	75
TABELA 3.13 – Porcentagens dos metais presentes em diferentes ensaios.....	76
TABELA 3.14 – Média e desvio da porcentagem dos metais presentes nas amostras.....	76
TABELA 3.15- Valores dos efeitos das variáveis em relação à porcentagem de Fe, Ni e Mo.....	77
TABELA 3.16- Porcentagens dos metais presentes em diferentes ensaios.....	79
TABELA 3.17- Média e desvio da porcentagem dos metais presentes nas amostras.....	79
TABELA 3.18- Valores dos efeitos das variáveis em relação à porcentagem de Fe, Ni e W. ....	80
TABELA 3.19- Potenciais obtidos para os depósitos de Fe-Ni-Mo polarizados em diferentes densidades de corrente em meio de KOH 6 mol L <sup>-1</sup> . ....	87
TABELA 3.20- Potenciais obtidos para os depósitos Fe-Ni-W polarizados em diferentes densidades de corrente em meio de KOH 6 mol L <sup>-1</sup> .....	88

TABELA 3.21- Parâmetros de Tafel para os depósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W.....	90
TABELA 3.22- Porcentagens dos metais e oxigênio presentes na liga Fe-Ni-Mo em diferentes ensaios.....	92
TABELA 3.23- Porcentagens dos metais e oxigênio presentes em diferentes ensaios....	93
TABELA 3.24- Resultados em massa obtidos por absorção atômica para ligas Fe-Ni-Mo em pH 5 e 8.....	94
TABELA 3.25- Composição em porcentagem dos metais presentes na liga Fe-Ni-Mo por absorção atômica e por EDS.....	96
TABELA 3.26 - Resultados de impedância para Liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada galvanostaticamente a 30 mA/cm <sup>2</sup> durante 40 min.....	103
TABELA 3.27 - Resultados de impedância para Liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada potenciostaticamente durante 60 min.....	103
TABELA 3.28 - Resultados de impedância para Liga Fe-Ni-W eletrodepositada galvanostaticamente a -30 mA/cm <sup>2</sup> durante 40 min.....	106
TABELA 3.29 - Resultados de impedância para Liga Fe-Ni-W eletrodepositada potenciostaticamente durante 60 min.....	107

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1- Representação esquemática dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no processo de eletrodeposição <sup>3</sup> .....	7
FIGURA 1.2- Relação entre a porcentagem de Mo no banho e no depósito, em soluções contendo citrato, $i_{dep} = 22 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH 6,0. Curva A-B referente a uma deposição regular <sup>4</sup> . ....	10
FIGURA 1.3- Influência da densidade de corrente de deposição na quantidade de Mo nos depósitos em banho contendo citrato, pH 6,0 <sup>4</sup> .....	11
FIGURA 1.4- Distribuição das espécies de Mo (VI) e W (VI) em sistemas contendo citrato em função do pH para misturas equimolares $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ <sup>17</sup> .....	14
FIGURA 1.5- Estruturas propostas para complexos mono e dinucleares de Mo (VI) com citrato <sup>17</sup> .....	14
FIGURA 2.1 - Esquema de uma célula eletrolítica, (1) eletrodo referência; (2) eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de auxiliar.....	22
FIGURA 2.2 – Esquema de montagem de eletrodos de trabalho na forma de cachimbo (a) fio de cobre (b) tubo de vidro em forma de cachimbo (c) barra de aço. ....	25
FIGURA 2.3- Esquema de uma célula eletrolítica, (1) compartimento para eletrodo de referência; (2) eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de auxiliar.....	26
FIGURA 3.1 – Voltamogramas para a liga Fe-Ni em diferentes razões molares dos íons e pH 5,0. Solução de citrato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	34
FIGURA 3.2 - Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo em diferentes razões molares dos íons e pH 5,0. Solução de citrato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	36
FIGURA 3.3- Voltamogramas para as ligas Fe-Ni-Mo em diferentes razões molares dos íons: (a) 1:1:1, (b) 1:10:1, (c) 10:1:1, pH 5,0, $50 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de citrato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .....	37
FIGURA 3.4 - Voltamogramas para a liga Fe-Ni-W, variando a razão molar dos íons, pH 5,0, $50 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de citrato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	39
FIGURA 3.5 - Voltamogramas para as ligas Fe-Ni-W em diferentes razões molarres dos íons: (a) 1:1:1, (b) 1:10:1 e (c) 10:1:1, pH 5, $50 \text{ mV/s}$ em solução de citrato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .....	40
FIGURA 3.6 - Espectros de XPS completos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 em $-1,5 \text{ V}$ antes da limpeza (a) após da limpeza (b) e $-30 \text{ mA/cm}^2$ antes da limpeza (c) e após a limpeza (d).....	43

FIGURA 3.7 - Espectros de XPS da região do Fe para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.....	44
FIGURA 3.8 - Espectros de XPS experimental e calculado pela deconvolução da região característica do Fe para o eletrodepósito de Fe-Ni-Mo obtido a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5, eletrodepositado em -0,9 V durante 60 minutos. ....	45
FIGURA 3.9 - Espectros de XPS da região característica do Ni para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados em -30 mA/cm <sup>2</sup> por 30 minutos.....	46
FIGURA 3.10 - Espectros de XPS da região do Mo para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.....	47
FIGURA 3.11- Espectros de XPS experimental e calculado pela deconvolução da região característica do Mo para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados em -30 mA cm <sup>-2</sup> por 30 minutos.....	47
FIGURA 3.12 - Espectros de XPS da região do Fe para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.....	49
FIGURA 3.13 - Espectros de XPS da região do Ni para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente. ....	49
FIGURA 3.14 - Espectros de XPS da região do Mo para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente. ....	50
FIGURA 3.15 - Espectros de XPS completos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 em -1,5 V antes da limpeza (a) após da limpeza (b) e -30 mA/cm <sup>2</sup> antes da limpeza (c) e após a limpeza (d).....	53
FIGURA 3.16 - Espectros de XPS da região do W para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente. ....	54
FIGURA 3.17 - Espectros de XPS da região do Ni para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar de 1:10:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente. ....	55

FIGURA 3.18 – Micrografias de MEV para as ligas eletrodepositadas durante 60 min em -1,5 V e -30 mA/cm <sup>2</sup> durante 30 min. ....	60
FIGURA 3.19 – Micrografias de MEV para ligas eletrodepositadas durante 60 min em -1,5 V e a -30 mA/cm <sup>2</sup> durante 30 min. ....	61
FIGURA 3.20- Interpretação geométrica dos efeitos em um planejamento 23.....	78
FIGURA 3.21- Interpretação geométrica dos efeitos em um planejamento 23.....	81
FIGURA 3.22 – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo, variando a razão dos íons Mo, pH 5, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L <sup>-1</sup> . ....	83
FIGURA 3.23 – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo, variando a razão dos íons Mo, pH 8, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L <sup>-1</sup> . ....	83
FIGURA 3.24 – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo, variando a razão dos íons Mo e o potencial de inversão catódico, pH 5, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L <sup>-1</sup> . ....	84
FIGURA 3.25 – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo, variando a razão dos íons Mo e o potencial de inversão catódico, pH 8, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L <sup>-1</sup> . ....	85
FIGURA 3.26 – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-W, variando a razão dos íons W, pH 5, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L <sup>-1</sup> .....	86
FIGURA 3.27– Voltamogramas para a liga Fe-Ni-W, variando a razão dos íons W, pH 8, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L <sup>-1</sup> .....	86
FIGURA 3.28- Diagramas de Tafel das ligas Fe-Ni-MO e Fe-Ni-W eletrodepositadas na razão 10:10:1 e pH 8 em solução KOH 6,0 mol L <sup>-1</sup> .....	90
FIGURA 3.29 - Circuito de Randles, proposto para um sistema eletroquímico.....	98
FIGURA 3.30- Espectros de Impedância no plano complexo para ligas Fe-Ni-Mo na razão 1:1:1 pH 8, obtidas em diferentes potenciais catódicos de eletrodeposição e a -30mA/cm <sup>2</sup> . ....	100
FIGURA 3.31 - Diagrama de Bode para ligas Fe-Ni-Mo na razão 1:1:1, pH 8, obtidas em diferentes potenciais catódicos de eletrodeposição e a -30mA/cm <sup>2</sup> .....	102
FIGURA 3.32- Espectros de Impedância no plano complexo para ligas Fe-Ni-W na razão 1:1:1, pH 8, obtidas em diferentes potenciais catódicos de eletrodeposição e a -30mA/cm <sup>2</sup> .....	104
FIGURA 3.33- Diagrama de Bode para ligas Fe-Ni-W, na razão 1:1:1, pH 8, obtidas em diferentes potenciais catódicos de eletrodeposição e a -30mA/cm <sup>2</sup> .....	105

FIGURA 3.34 – Espectros da região do Fe, Ni e Mo, para ligas Fe-Ni-Mo, eletrodepositadas na razão 10:10:1, pH 8 a - 30mA/cm <sup>2</sup> .....	109
FIGURA 3.35 – Espectros da região do Fe, Ni e W, para ligas Fe-Ni-W, eletrodepositadas na razão 10:10:1, pH 8 a - 30mA/cm <sup>2</sup> .....	110
FIGURA 3.36- Micrografias de MEV para ligas Fe-Ni-W eletrodepositadas a -30 mA/cm <sup>2</sup> durante 30 min. ....	111
FIGURA 3.37- Micrografias de MEV para ligas Fe-Ni-Mo eletrodepositadas a -30 mA/cm <sup>2</sup> durante 30 min.....	112

## Resumo

Este trabalho relata um estudo sobre a eletrodeposição de ligas de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W, sua caracterização física e aplicação na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). O processo de deposição e dissolução das ligas foi estudado por voltametria cíclica para se determinar à região de potencial característico da deposição e dissolução. O eletrodo utilizado nos estudos voltamétricos foi de disco de platina em solução de citrato de sódio 0,2 mol/l em pH 5,0 e 8,0 nas razões de concentração dos íons Fe:Ni:Mo e Fe:Ni:W de 1:1:1, 1:10:1, 10:1:1, 10:10:1 e 10:10:2. Os resultados das análises voltamétricas indicaram a presença de picos de dissolução bem definidos para as ligas em altas concentrações de Fe e Ni. Análises de MEV, EDX, XPS e AA foram utilizadas para caracterizar as ligas eletrodepositadas em pH 5,0 e 8,0. A morfologia dos materiais contendo Mo e W apresentam em geral estrutura globular, com exceção da liga Fe-Ni-W obtida na razão 10:10:1 e pH 8 que é lisa. Ocorre mudança não linear, no tamanho de grão destes materiais com a variação do pH de eletrodeposição. Os resultados de EDX indicaram a presença de uma menor quantidade de oxigênio nos materiais obtidos em meio básico, e estes foram os depósitos que apresentaram melhores resultados para RDH. A liga contendo 80,6 % de Fe, 14,9% de Ni e 4,5 % de W, foi a que apresentou a melhor atividade catalítica para RDH, tendo um sobrepotencial a  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  de  $-142 \text{ mV}$ . As análises de XPS mostraram que para as ligas Fe-Ni-W depositadas em meio básico ocorre deposição de W (0), e para as ligas Fe-Ni-Mo que os íons molibdatos são reduzidos primeiramente a uma mistura de óxidos de molibdênio (IV) e (V), formando um intermediário, que subsequente é reduzido a Mo metálico nas ligas. As análises de AA mostraram que as ligas Fe-Ni-Mo eletrodepositadas em meio ácido apresentam maior espessura que ligas eletrodepositadas em meio básico, sendo uma espessura média de  $28,5 \mu\text{m}$  para liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada em meio ácido, e uma espessura média de  $13,3 \mu\text{m}$  para liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada em meio básico.

## Abstract

This paper reports a study on the electrodeposition of alloys Fe-Ni-Mo and Ni-Fe-W, the physical characterization and application in the reaction of hydrogen (RDH). The process of deposition and dissolution of alloys were studied by cyclical voltametric to determine the region of potential characteristic of the deposition and dissolution. The electrode used in the voltametric studies was platinum disc in solution of sodium citrate 0.2 mol / L at pH 5.0 and 8.0 on the grounds of concentration of ions Fe:Ni:Mo and Fe:Ni:W, 1:1:1, 1:10:1, 10:1:1, 10:10:1 and 10:10:2. The results of the voltametric analysis indicated the presence of well-defined peaks of dissolution for the alloy at high concentrations of Fe and Ni. Analysis of MEV, EDX, XPS and AA were used to characterize the alloys at pH 5.0 and 8.0. The morphology of materials containing Mo and W present the general structure globular, with the exception of alloy Fe-Ni-W obtained in the ratio 10:10:1 and pH 8 which is flat. Change occurs not linear in the size of a grain of these materials with the variation in the pH. These results of EDX indicated the presence of a smaller amount of oxygen in materials obtained in the base, and these were the deposits that had best results for RDH. The alloy with 80.6% Fe, 14.9% for Ni and 4.5% of W was presented to the best catalytic activity to RDH and a overpotential to  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  of  $-142 \text{ mV}$ . The XPS analysis showed that for alloys Fe-Ni-W deposited in the base occurs deposition of W (0), and the alloys Fe-Ni-Mo the ions molybdenum are reduced first to a mixture of oxides of molybdenum (IV ) and (V), forming an intermediary, which is thereafter reduced to Mo in metallic alloys. The analysis of AA alloys showed that the Fe-Ni-Mo electrodeposited in acidic environment have increased thickness which alloys in the base, being Fe-Ni-Mo obtained in acidic average thickness of  $28.5 \mu\text{m}$  to alloy Fe-Ni-Mo , and a thickness average of  $13.3 \mu\text{m}$  in the basics.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1- Preâmbulo .....	2
1.2- Aspectos gerais do processo de eletrodeposição de ligas .....	3
1.2.1- Sobre as classes das ligas eletrodepositadas .....	5
1.3- Breve histórico de ligas eletrodepositadas contendo Mo e W.....	8
1.3.1- O papel das variáveis de deposição .....	8
1.3.2- Mecanismos de eletrodeposição de ligas de Mo e W .....	11
1.4- Algumas aplicações para ligas contendo Mo e W.....	17
1.5- Objetivos.....	20
<b>CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>23</b>
2.1- Material.....	22
2.1.1- Soluções eletrolíticas.....	22
2.1.2- Células eletroquímicas e eletrodos.....	23
2.2- Equipamentos.....	25
2.3- Metodologia.....	27
2.3.1- Voltametria Cíclica.....	27
2.3.2- Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	27
2.3.3- Medidas do potencial de polarização dos depósitos frente à RDH.....	27
2.3.4- Estudo da influência das variáveis do processo de deposição por planejamento fatorial.....	28
2.3.5- Determinação da composição dos eletrodepósitos.....	28
2.3.6- Análise morfológica dos depósitos.....	30
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
<b>Parte I – Eletrodeposição de Ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W: Um estudo univariado.....</b>	<b>32</b>
3.1- Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.....	32
3.1.1- Análise do potencial de deposição dos íons Fe (II), Ni (II), Mo(VI) e W(VI).....	33

3.1.2- Influência da concentração dos íons no processo de deposição das ligas Fe-Ni-Mo.....	34
3.1.3 - Influência do potencial de inversão catódico para as ligas Fe-Ni-Mo.....	36
3.1.4 - Influência da concentração dos íons no processo de deposição das ligas Fe-Ni-W.....	38
3.1.5 - Influência do potencial de inversão catódico para as ligas Fe-Ni-W.....	39
<b>3.2- Análise dos eletrodepósitos por XPS.....</b>	<b>41</b>
3.2.1 – Espectros obtidos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar 1:1:1.....	41
3.2.2- Espectros obtidos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1.....	48
3.2.3 – Espectros obtidos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar 1:1:1.....	51
3.2.4- Espectros obtidos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar 1:10:1.....	54
<b>3.3 - Análise quantitativa de Fe, Ni, Mo, W e O nos eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W.....</b>	<b>56</b>
<b>3.4 – Análise morfológica dos depósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W.....</b>	<b>59</b>
<b>Parte II – Eletrodeposição de Ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W: Um estudo multivariado.....</b>	<b>63</b>
<b>3.5 - Algumas Considerações.....</b>	<b>63</b>
<b>3.6 - Planejamento Fatorial.....</b>	<b>65</b>
3.6.1- Análise das respostas.....	67
3.6.2- Influência das variáveis de deposição para a liga Fe-Ni-Mo.....	73
3.6.3 - Influência das variáveis de deposição para liga Fe-Ni-W.....	77
<b>3.7 - Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica dos banhos estudados no planejamento fatorial.....</b>	<b>81</b>
3.7.1 - Influência da concentração de Mo(VI) na deposição de Fe-Ni-Mo.....	82
3.7.2 - Influência do potencial catódico de inversão para as ligas de Fe-Ni-Mo.....	83
3.7.3 - Influência da concentração de W(VI) na deposição de Fe-Ni-W.....	85
<b>3.8 – Avaliação da atividade dos eletrodepósitos para a RDH .....</b>	<b>86</b>
<b>3. – Determinação dos parâmetros de Tafel para a RDH.....</b>	<b>89</b>

<b>3.10 – Análise do conteúdo de oxigênio e da composição dos eletrodepósitos</b>	<b>91</b>
<b>3.11 - Caracterização dos depósitos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</b>	<b>96</b>
<b>3.12 - Análise de XPS para as ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W eletrodepositadas em pH 8,0</b>	<b>108</b>
<b>3.13 - Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>111</b>
<b>CAPÍTULO 4 : CONCLUSÕES</b>	<b>112</b>
<b>CAPÍTULO 5 : REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>117</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>123</b>



*“...Deus não joga dados...”*  
*(Einstein)*

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

### **1.1- Preâmbulo**

Devido às propriedades dos metais Mo e W, a proposta deste trabalho é a obtenção de novos materiais (ligas eletrodepositadas) que apresentem características próprias para uma determinada aplicação. Como por exemplo, ter alta resistência à corrosão para ser utilizado em recobrimento de superfícies, apresentar resposta magnética para ser utilizado em dispositivos eletrônicos ou ainda como cátodo de eletrolisadores na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

Com base na revisão bibliográfica realizada foi possível observar que não há muitos trabalhos de ligas ternárias de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W, entretanto as ligas binárias de Mo ou W têm se mostrado promissoras em relação à aplicação na RDH e dispositivos magnéticos. Assim, com base nestes estudos e nos resultados prévios obtidos em nosso laboratório com ligas Fe-Mo e Ni-Mo, concluiu-se que um estudo de ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W seria de grande interesse, tanto na aplicação quanto no conhecimento dos processos de eletrodeposição destas ligas. Deste modo, o objetivo geral deste trabalho foi o de estudar as variáveis de deposição de modo a controlar o processo de eletrodeposição de ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W com o intuito de se obter recobrimentos com as características desejadas para uma aplicação específica.

Todos os tópicos relacionados a estes estudos estarão sendo apresentados e discutidos nos cinco capítulos desta tese, a saber:

- neste Capítulo são apresentadas as informações gerais sobre as ligas eletrodepositadas contendo Mo e W;
- no Capítulo 2 está descrita a parte experimental deste trabalho;
- no Capítulo 3, estão apresentados os resultados e as discussões sobre todos os estudos realizados com as ligas. Este capítulo está dividido em duas partes, sendo a primeira referente a um estudo univariado e a segunda a um estudo multivariado das condições de deposição.

- no Capítulo 4 são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos estudos realizados neste trabalho.
- no Capítulo 5 são apresentadas as referências bibliográficas.

## **1.2- Aspectos gerais do processo de eletrodeposição de ligas**

A eletrodeposição de metais e ligas permite a obtenção de materiais que podem ser utilizados numa variedade de aplicações, desde que os depósitos obtidos apresentem propriedades convenientes, tais como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades magnéticas e ópticas desejadas, etc. Todas estas características dependem da composição química e da microestrutura obtida em revestimentos e/ou da topografia da superfície do metal tratado. Deste modo, os processos de eletrodeposição vêm sendo intensivamente estudados<sup>1,2,3</sup> com o objetivo de controlar a microestrutura e composição dos depósitos visando à otimização de propriedades que melhorem seu desempenho para as diferentes aplicações.

Para que seja possível obter eletrodepósitos com as características físicas e químicas desejadas é necessário inicialmente entender o processo de eletrodeposição; portanto, é importante lembrar que um grande número de variáveis deve ser considerado no estudo de eletrodeposição, tais como: transporte e adsorção de íons, nucleação e crescimento e multi-etapas de transferência de cargas<sup>4</sup>. Isto faz com que diferentes técnicas eletroquímicas possam ser empregadas nestes estudos e que haja uma grande inter-relação de diferentes áreas para estudar a cinética de formação de recobrimentos metálicos e em seguida caracterizar o material formado.

No caso de eletrodeposição de ligas além dos aspectos relatados acima, deve-se analisar a possibilidade da codeposição dos metais. A codeposição de dois metais A e B ocorre a velocidades apreciáveis quando em uma determinada densidade de corrente os potenciais de redução dos dois metais se igualam. A pré-condição para formação de qualquer liga é a codeposição dos metais em

velocidades apreciáveis. A modificação de parâmetros como densidade de corrente, a concentração de íons metálicos e a alteração da composição das soluções fazem com que seja induzida a codeposição, mesmo no caso em que os potenciais reversíveis sejam diferentes. Observa-se então que uma das primeiras etapas na investigação do processo de eletrodeposição de ligas é desenvolver o banho de eletrodeposição, ou seja, as soluções que serão utilizadas no processo. Isto requer um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos.

Após a elaboração de um banho de eletrodeposição conveniente, a próxima etapa a ser investigada é o efeito de todas as variáveis que influenciam na composição dos eletrodepósitos. Estas variáveis são de dois tipos: i) variáveis de composição, tais como a natureza dos complexos, aditivos, pH, concentração e razão molar entre os íons metálicos e ii) variáveis de operação, como densidade de corrente, temperatura e agitação<sup>4</sup>.

Com base no exposto acima, pode-se concluir que estudar o processo de eletrodeposição de uma determinada liga envolve, além de um conhecimento de diversas áreas, um critério para escolha do material que irá compor esta liga.

O molibdênio<sup>5</sup> foi escolhido por apresentar características incomuns em relação à maioria dos metais, tais como: alta resistência ao ataque corrosivo, elevada dureza mecânica e baixo coeficiente de dilatação térmica. Devido a estas características a primeira aplicação deste metal foi em ligas fundidas. Como o molibdênio não se deposita termicamente, por causa do seu elevado ponto de fusão (2670 °C), o que ocasionaria fusão do substrato, houve um interesse em desenvolver a obtenção de ligas de Mo eletrodepositadas. Uma outra característica do molibdênio é que sua deposição ocorre de maneira induzida, ou seja, sua deposição é favorecida na presença de outros metais, sendo que também se deve salientar que é muito mais fácil depositar o Mo na forma de liga com metais do grupo do ferro<sup>4</sup>. Individualmente, a deposição do seu óxido é favorecida.

Ligas eletrodepositadas com tungstênio são também de grande interesse<sup>6,7</sup> e por ser do mesmo grupo do molibdênio apresenta características e aplicações semelhantes às já citadas.

### 1.2.1- Sobre as classes das ligas eletrodepositadas

Brenner classificou as ligas eletrodepositadas em cinco classes distintas de codeposição, levando em consideração a composição do depósito, sendo estas<sup>4</sup>:

- **Codeposição Regular:** ocorre quando o processo está sendo controlado por difusão. Os efeitos das variáveis do processo na composição dos depósitos são determinados pelas mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica e são, conseqüentemente, previstos pela teoria de difusão. A porcentagem do metal mais nobre eletrodepositado é aumentada pela diminuição da densidade de corrente, elevação da temperatura, aumento da concentração total do metal e agitação. Este tipo de codeposição ocorre geralmente em banhos contendo íons metálicos livres, mas pode ocorrer também com íons metálicos complexados. Nesta classe pode-se encontrar ligas de estanho-chumbo, bismuto-cobre etc.

- **Codeposição Irregular:** caracteriza-se por ser controlada em maior extensão pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão. Os efeitos de algumas variáveis do processo influenciam na composição dos eletrodepósitos de acordo com a teoria de difusão, entretanto outras variáveis podem ter comportamento contrário a esta teoria. Também se observa um efeito menor das variáveis do processo na composição dos eletrodepósitos em relação a um sistema regular. A codeposição ocorre geralmente em soluções contendo íons complexos. Nesta classe, podem ser incluídas ligas de cobre-zinco e cobre-estanho em soluções de cianeto.

- **Codeposição de Equilíbrio:** caracteriza-se pela deposição a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com os metais eletrodepositados. Este sistema é o único em que a razão molar dos íons metálicos no banho é igual a razão dos metais no eletrodepósito. Poucas ligas que pertencem a este grupo são conhecidas. Dentre elas pode-se citar: cobre-níquel, eletrodepositada a partir de banhos de tiosulfato; estanho-chumbo e cobre-bismuto eletrodepositadas a partir

de banhos ácidos.

- **Codeposição Anômala:** é o tipo de deposição onde o metal menos nobre é depositado preferencialmente. Esta característica ocorre somente sob condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação. Pode ocorrer com íons livres ou complexados e está frequentemente associada à eletrodeposição de ligas contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro).

- **Codeposição Induzida:** caracteriza-se pela deposição de ligas contendo metais como molibdênio, tungstênio ou germânio. Estes metais não podem ser eletrodepositados na forma metálica individualmente, mas se depositam formando ligas com metais do grupo do ferro.

Os três primeiros tipos são denominados de codeposição normal, pois se caracterizam por apresentarem a deposição preferencial do metal mais nobre. Os dois últimos são denominados de codeposição anormal porque há deposição preferencial do metal menos nobre.

Em 1994, Landolt<sup>3</sup> publicou um artigo propondo três principais mecanismos de eletrodeposição de ligas que explicam os principais tipos de deposição propostos por Brenner. Landolt na década de 90 se mostrava envolvido em uma série de estudos relacionados a processos de eletrodeposição de ligas, assim como Brenner na década de 60.

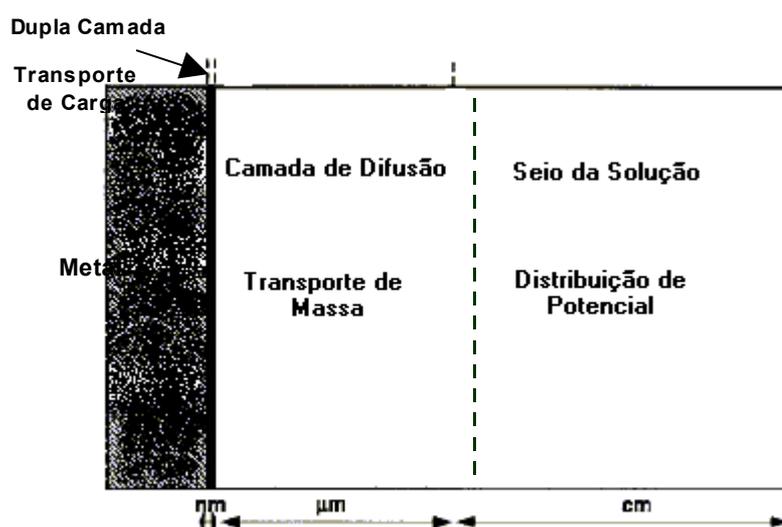
A partir deste trabalho os sistemas de eletrodeposição passaram a ser classificados como:

- sistemas acoplados por transporte de massa (onde a corrente parcial de um metal depende do transporte de massa do outro);
- sistemas acoplados por transferência de carga (onde as correntes de deposição de cada metal são dependentes uma da outra);
- sistemas não interativos (onde as correntes de deposição de cada metal são independentes uma da outra).

A teoria envolvida nestes três processos está baseada na teoria de potencial misto<sup>8</sup> e nos processos que envolvem a reação de eletrodeposição, como o

fenômeno de transferência de elétrons e a difusão dos íons até a superfície do eletrodo.

A Figura 1.1 representa esquematicamente os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução no processo de eletrodeposição. Há necessidade em compreender estes fenômenos tanto do lado da solução quanto da parte da região interfacial no sólido<sup>9</sup> para que se possa obter eletrodepósitos com as características desejadas. Por razões ligadas com a evolução histórica dos modelos teóricos a região interfacial na solução é conhecida como a região da **dupla camada elétrica**. Nesta região, o valor do potencial eletrostático difere do potencial dos íons no interior da solução. A espessura desta camada é da ordem de nanômetros, e é nela que ocorrem as reações de transferência de carga, responsáveis pela formação dos depósitos metálicos.



**FIGURA 1.1-** Representação esquemática dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no processo de eletrodeposição<sup>3</sup>.

### **1.3- Breve histórico de ligas eletrodepositadas contendo Mo e W**

Com base no exposto acima se pode concluir que estudar o processo de eletrodeposição de uma determinada liga requer um conhecimento de diversas áreas da Química, da Física e da Ciência dos Materiais e que a caracterização completa do mecanismo e das propriedades dos depósitos demanda um tempo e dedicação bastante elevados. Desse modo, os grupos de pesquisa que trabalham na área de eletrodeposição se dedicam a estudar diferentes partes do processo. Alguns estudam a cinética da reação de eletrodeposição, outros se preocupam apenas com a caracterização física dos depósitos e outros com as aplicações dos mesmos. Dentre os diversos estudos na área de eletrodeposição, o da influência das variáveis de eletrodeposição, na composição dos depósitos é o que demanda maior tempo, uma vez que a composição destes materiais influencia diretamente nas características físicas e propriedades dos mesmos e, conseqüentemente na sua aplicação.

Quando se busca fazer um histórico de ligas contendo Mo e W, observa-se que a partir da década de 1930, quando as ligas eletrodepositadas começaram a ser estudadas, até a de 1990 se encontra uma grande quantidade de trabalhos apenas referentes ao estudo da influência das variáveis de eletrodeposição em relação à composição dos materiais. Já a partir da década de 90, começa a existir uma tendência por parte de alguns grupos de pesquisa a estudar detalhadamente a cinética e o mecanismo de deposição dos metais e, ainda, uma preocupação com o estudo da microestrutura e morfologia destes eletrodepósitos.

#### **1.3.1- O papel das variáveis de deposição**

Quando se inicia um estudo de revisão sobre ligas eletrodepositadas sem dúvida uma referência que não pode deixar de ser considerada é o livro “Electrodeposition of alloys – Principles and Practice”, (volumes 1 e 2), de autoria de A. Brenner <sup>4</sup>. Estes livros se referem a uma coletânea de todos os trabalhos

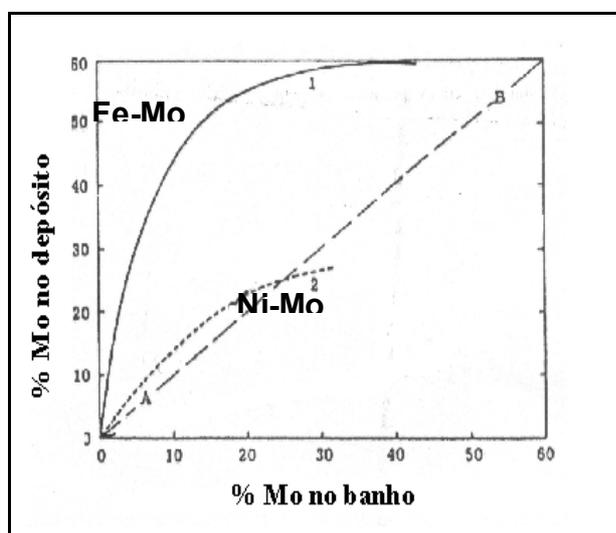
publicados até aquele momento sobre todas as ligas eletrodepositadas dos mais diferentes tipos de metais. Praticamente todo o texto destes livros é sobre as variáveis de deposição em relação a composição dos metais presentes nos eletrodepósitos. A razão dos íons em solução, tipos de aditivos e complexantes adicionados aos banhos, pH das soluções e densidade de corrente são, em geral, as variáveis mais estudadas. Brenner se tornou um marco na história dos materiais eletrodepositados e até hoje o seu livro é usado como referência por todos os pesquisadores desta área.

Em relação às ligas eletrodepositadas contendo Mo e W, está apresentada neste livro uma grande quantidade de estudos para as variáveis de deposição para as ligas binárias Fe-Mo e Ni-Mo. Já para as ligas ternárias, estão contidos apenas trabalhos referentes ao comportamento dos complexantes, sendo o citrato de sódio o que apresenta melhores resultados e o mesmo é utilizado até hoje nos estudos de eletrodeposição destes metais, tanto em ligas binárias como ternárias.

Um importante ponto a ser analisado nos processos de deposição é a composição do banho, e no caso da deposição de ligas de molibdênio uma grande variedade de banhos ácidos e alcalinos tem sido investigada. Os banhos ácidos foram separados em banhos contendo ácidos inorgânicos e banhos contendo ácidos orgânicos. Já os banhos alcalinos foram divididos em amoniacais, pirofosfatados e carbonatados, sendo que estes banhos contêm ainda agentes complexantes orgânicos.

Em alguns trabalhos afirma-se que os banhos contendo íons citrato em meio amoniacal e os banhos contendo pirofosfatos são os mais indicados para se obter depósitos com características físicas e propriedades de dureza e resistência à corrosão adequada. No entanto, Brenner relacionou a quantidade de Mo contido em depósitos de Fe-Mo e Ni-Mo com a quantidade de Mo adicionada ao banho, como pode ser observado na Figura 1.2. Nas ligas de Fe-Mo, a quantidade de molibdênio aumenta gradativamente com a concentração de Mo no banho até 12%; após esta porcentagem, a quantidade de molibdênio no filme continua aumentando porém de maneira menos acentuada e tende a se estabilizar em torno de 60% de Mo. Para as

ligas de Ni-Mo o mesmo comportamento é observado, a diferença é que o molibdênio se deposita em maior quantidade nas ligas Fe-Mo do que nas ligas Ni-Mo, independentemente da quantidade de Mo no banho.

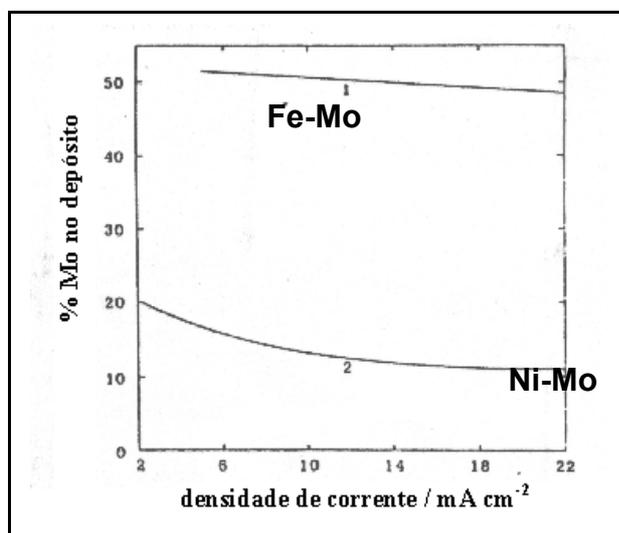


**FIGURA 1.2-** Relação entre a porcentagem de Mo no banho e no depósito, em soluções contendo citrato,  $i_{dep} = 22 \text{ mA cm}^{-2}$  e pH 6,0. Curva A-B referente a uma deposição regular<sup>4</sup>.

A segunda variável estudada por Brenner foi a densidade de corrente de deposição, que de 1 a 20 mA/cm<sup>2</sup> geralmente é acompanhada de um decaimento na porcentagem de Mo no depósito e de uma considerável redução na eficiência de corrente.

Exemplos da relação entre a densidade de corrente e a porcentagem de Mo contido no eletrodepósito podem ser observados na Figura 1.3. O efeito da densidade de corrente depende de dois fatores: da difusão do íon metálico para o catodo e da variação do pH no catodo devido à camada de difusão. Um aumento da densidade de corrente aumenta o pH da camada de difusão devido à descarga de hidrogênio e, segundo os dados apresentados, em pH acima de 8 ocorre um decaimento na porcentagem de Mo nas ligas de Fe-Mo e Ni-Mo.

Como existe um comportamento muito similar para a influência das variáveis do processo na composição para as ligas contendo W ou Mo, os dados referentes às ligas de W não serão apresentados neste texto.



**FIGURA 1.3-** *Influência da densidade de corrente de deposição na quantidade de Mo nos depósitos em banho contendo citrato, pH 6,0<sup>4</sup>.*

### 1.3.2- Mecanismos de eletrodeposição de ligas de Mo e W

Em relação às ligas formadas por Mo, Podlaha e Landolt publicaram a partir de 1996, diversos trabalhos referentes às condições e aos princípios gerais de eletrodeposição destes metais em ligas binárias. No primeiro trabalho<sup>10</sup>, foi estudada a codeposição induzida de Mo com Ni em eletrodo de disco rotatório, em diferentes densidades de corrente, velocidades de rotação do eletrodo, temperaturas do eletrólito e concentrações das espécies no banho, para verificar a influência na composição da liga. Foi observado, para os banhos que continham maior quantidade de níquel, que se aumentando a velocidade de rotação do disco a quantidade de molibdênio na liga diminuía. No entanto, quando a concentração de molibdênio no

banho era maior que a de níquel, a composição da liga não variava com o aumento da velocidade de rotação. Verificou-se, neste caso, que o processo de deposição depende da quantidade dos metais presentes no banho; quando Mo está presente em menor quantidade que o Ni, o processo de codeposição é controlado pelo transporte de massa de Mo. Entretanto, quando a quantidade de Mo é maior que a Ni, o processo de deposição dos dois metais é controlado pela transferência de carga de Ni.

Num segundo trabalho<sup>11</sup>, foi estudada a cinética de codeposição induzida da liga Ni-Mo controlando o transporte de massa através da rotação do eletrodo de disco rotatório. Foi possível propor um mecanismo de deposição para a liga em meio básico, onde se observou a formação do complexo intermediário  $[\text{NicitMoO}_2]^-_{\text{ads}}$ , e o Ni foi considerado o catalisador para a eletrodeposição de Mo metálico.

Com base nestes resultados, Podlaha e Landolt publicaram um terceiro trabalho<sup>12</sup>, no qual foi estudada a composição de ligas eletrodepositadas de Co-Mo, Ni-Mo e Fe-Mo em eletrodos de disco rotatório para banhos contendo uma pequena quantidade de molibdênio. Fazendo uma comparação entre as ligas, foi observada uma maior quantidade de Mo na liga com Co do que nas ligas com Fe e Ni. Este fato foi explicado por modelos matemáticos, onde foi estudada a adsorção de metais do grupo do ferro na superfície do eletrodo. Concluiu-se que estas espécies adsorvidas competem com os intermediários formados com Mo, diminuindo assim a quantidade de Mo no depósito.

Desde os trabalhos de Podlaha e Landolt muitos outros estudos foram publicados sobre a eletrodeposição de ligas de Mo e W. Mais recentemente os estudos das ligas eletrodepositadas contendo Mo e W estão prioritariamente baseados nas variáveis estudadas e apresentadas por Brenner em seu livro e nos trabalhos de Landolt.

Ligas contendo Mo têm sido avaliadas por Gómez *et al.*<sup>13</sup>, que estudaram a formação de óxidos de molibdênio na deposição da liga Co-Mo sobre eletrodo de carbono vítreo em pH 6. Foi identificada através de microscopia Raman e XPS a formação de um intermediário composto por óxido de molibdênio IV e cobalto metálico, sendo que, em potenciais mais negativos, ocorre a formação da

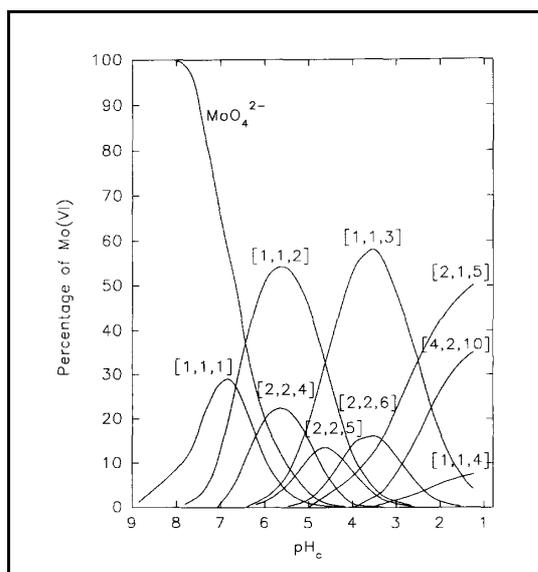
liga Co-Mo. Foi observado ainda que o potencial de formação da liga depende da quantidade de molibdênio no banho, sendo que um aumento na quantidade de Mo torna o potencial de formação da liga mais negativo.

Em 2003, Gómez *et al.*<sup>14</sup> ainda estudaram o mecanismo de deposição para ligas Co-Mo em pH 6,6 e pH 4. Observaram por espectroscopia Raman, e pelos potenciais de deposição nos diferentes meios, que o mecanismo em meio ácido é diferente do mecanismo em meio neutro, pois as espécies complexadas variam de acordo com o pH. Em meio ácido ocorre o favorecimento da deposição de óxido de Mo e não da espécie metálica.

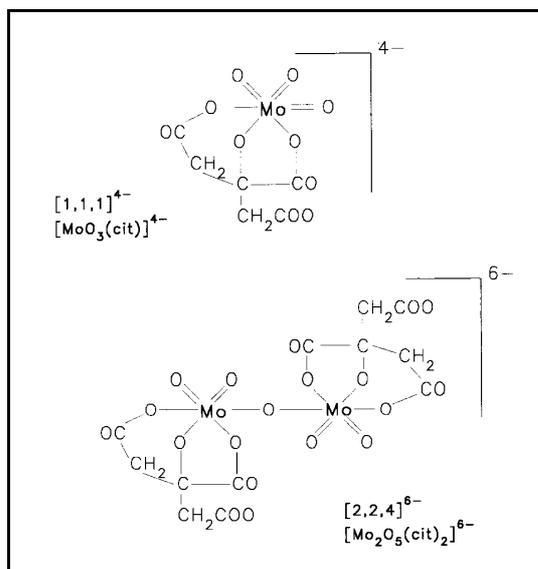
Sanches *et al.*<sup>15,16</sup> estudaram o perfil voltamétrico da eletrodeposição de ligas Fe-Mo e Ni-Mo em meio ácido e básico e também observaram picos de formação do óxido de molibdênio em potenciais mais positivos e a formação da liga em potenciais mais negativos. Em meio ácido o processo de eletrodeposição da liga foi favorecido, o que ocorreu devido à formação do óxido de molibdênio ser também favorecida neste pH e desse modo houve a formação de maior número de complexos intermediários.

Considerando as espécies complexadas de Mo em meio ácido e em meio básico é possível propor um mecanismo de deposição das ligas de Mo e W em diferentes pHs. Na Figura 1.4 apresenta-se a distribuição das espécies complexas de Mo e W com pH, onde em pH 6,6 a espécie predominante é o  $\text{MoO}_4^{2-}$ , e em meio ácido podem existir diferentes espécies protonadas. A indicação [x,y,z] corresponde a quantidade de íons [molibdato,citrato,próton] cujas estruturas dos complexos mono e bi nucleares com Mo são mostradas na Figura 1.5. As mesmas estruturas são propostas para os complexos com W<sup>17</sup>.

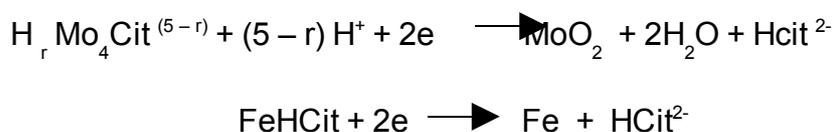
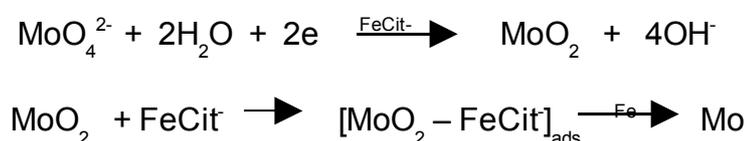
Com base nestas espécies foi possível propor mecanismo de reação para o meio ácido e para o meio básico para as ligas Co-Mo , Fe-Mo e Ni-Mo.



**FIGURA 1.4-** Distribuição das espécies de Mo (VI) e W (VI) em sistemas contendo citrato em função do pH para misturas equimolares 0,04 mol L<sup>-1</sup> <sup>17</sup>.



**FIGURA 1.5-** Estruturas propostas para complexos mono e dinucleares de Mo (VI) com citrato <sup>17</sup>.

**Meio Ácido****Meio Básico**

Para as ligas ternárias contendo Mo, não existem muitos trabalhos na literatura em relação a como as variáveis de deposição influenciam na composição dos depósitos. Em relação ao mecanismo de deposição para ligas ternárias foi encontrado apenas um trabalho em 2005 de Gómez *et al*<sup>18</sup> que fizeram um estudo para ligas Co-Ni-Mo em pH 4, variando a concentração dos metais nos banhos. Os autores observaram, por análises de XPS, que em meio ácido ocorre um favorecimento da deposição de óxidos de Mo, com a formação de uma pequena quantidade de Ni e Co metálico, sendo o depósito formado considerado um óxido de Mo dopado com Ni e Co, o que tornou difícil a proposta de um mecanismo.

Em relação às ligas binárias contendo tungstênio, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura são focados nas variáveis do processo e não no mecanismo de deposição, pois o mecanismo é o mesmo que para as ligas binárias contendo Mo. Entretanto, para as ligas ternárias não são encontrados muitos estudos, nem sobre a influência das variáveis nem sobre o mecanismo.

Trabalhos de caracterização dos depósitos de W, como de Krishnan *et al*.<sup>19</sup>, de 1995, no qual foi avaliado o efeito de variáveis de operação na composição de ligas eletrodepositadas de Ni-W, existem desde 1960 e até hoje são encontrados

na literatura. As variáveis avaliadas foram a composição do banho, densidade de corrente e temperatura. O trabalho relata como varia a quantidade de W nas ligas em função das variáveis citadas, tendo-se observado que a quantidade de W no depósito aumenta com o aumento da densidade de corrente e com o aumento de temperatura. A variável temperatura foi a que apresentou maior influência na composição, sendo que a 70 °C a composição da liga atingiu um máximo de 20,7% de W. Este material foi o que apresentou melhor resistência a corrosão.

No trabalho de Yamasaki *et al.*<sup>20</sup>, também para ligas Ni-W, foi feito um estudo da composição da liga em função da quantidade de tungstênio no banho. A porcentagem máxima de tungstênio no banho foi de 20% e neste caso observou-se uma maior quantidade de W no depósito com o aumento de W no banho de deposição. Para as diferentes composições das ligas, foram feitas análises de raios X, que mostraram uma maior cristalinidade para as ligas que continham maior quantidade de tungstênio.

Em 2000, Donten *et al.*<sup>21</sup> avaliaram o efeito de variáveis de operação para ligas eletrodepositadas de Fe-W, Ni-W e Fe-Ni-W sobre cobre e aço, porém em banhos contendo citrato de sódio e pH 5, para evitar a precipitação de tungstato de sódio. As variáveis estudadas foram a composição do banho e a densidade de corrente. Foram ainda feitas análises de difratometria de raios X e EDX para caracterizar o material. Os resultados mostraram que a liga ternária apresentou melhor homogeneidade e aderência sobre cobre do que aço.

O trabalho mais recente encontrado para ligas ternárias contendo W para variáveis de deposição foi o de Sriraman *et al.*<sup>22</sup>, que estudaram ligas Fe-Ni-W, em diferentes razões dos íons em solução e densidades de corrente as diferentes composições do material. Fazendo uma análise do tamanho de grão dos depósitos, foi observado que microcristalinidade do material diminuía com o aumento da densidade de corrente ou com o aumento da quantidade de W nos banhos. O material que apresentou menor tamanho de grão e melhor resistência à corrosão foi a liga composta de 23% de Fe e 1,3% de W, eletrodepositada a 100 mA cm<sup>-2</sup> e com tamanho de cristalito de 12 nm.

Desde os trabalhos de Brenner até 2006, todas as análises em relação às variáveis de deposição, independentemente do material utilizado, foram

realizadas de forma univariada, ou seja, sem levar em consideração as interações entre as variáveis. No entanto, o que se observa hoje é uma tendência ao estudo da influência das variáveis de deposição por Planejamento Fatorial e este assunto será mais amplamente discutido no capítulo 3.

Em 2006 e 2007 foram publicados dois trabalhos de otimização de variáveis de eletrodeposição para estes materiais. Sendo que em 2006, Santana *et al.*<sup>23</sup> relataram a otimização por planejamento fatorial da composição de ligas Ni-W-B, para quatro variáveis de deposição, sendo elas: densidade de corrente, temperatura, agitação mecânica e pH. A resistência à corrosão foi utilizada como resposta para otimização destes materiais. O material que apresentou melhor resistência à corrosão, foi a liga contendo 73% de Ni, 2% de W e traços de boro. Este material apresentou um  $E_{cor}$  de  $-0,3$  V e  $R_p$  de  $3,3 \times 10^4$  ohm  $cm^2$ . No ano seguinte, Santana *et al.*<sup>24</sup> otimizaram apenas a razão dos íons em solução como variáveis de deposição para ligas Fe-W-B. Observaram que o material que apresenta melhor resistência à corrosão foi a liga eletrodepositada a partir do banho contendo  $0,01$  mol  $L^{-1}$  de sulfato de ferro,  $0,10$  mol  $L^{-1}$  de tungstato de sódio e  $0,6$  mol  $L^{-1}$  de citrato de amônia. Este material apresentou  $E_{cor}$  de  $-0,8$  V e  $R_p$  de  $1,46 \times 10^4$  ohm  $cm^2$ .

#### **1.4- Algumas aplicações para ligas contendo Mo e W**

Atualmente existe um grande interesse na aplicação das ligas de Mo e W devido às suas características de composição e estrutura. Dentre as inúmeras aplicações, são as que apresentam o maior número de trabalhos as relacionadas com os estudos da RDH (produção eletrolítica de hidrogênio), a resistência à corrosão e as propriedades magnéticas. Vale destacar que existe um número muito maior de trabalhos relacionados a ligas fundidas do que a ligas eletrodepositadas e ainda um maior número de trabalhos com ligas contendo Mo do que W. Dentre os trabalhos mais recentes de aplicação para ligas eletrodepositadas contendo Mo e W, os eletrodepósitos são obtidos em combinação com metais do grupo do ferro juntamente com outros metais formando ligas binárias, ternárias e quaternárias.

Com o intuito de obter bons eletrocatalisadores, tem-se estudado a RDH sobre metais de transição não nobres, visando alcançar a atividade apresentada pelos metais nobres<sup>25</sup>. A transição para um cenário em que o hidrogênio tenha participação decisiva como opção energética dependerá tanto dos custos relativos dos diversos combustíveis como da evolução dos componentes – entre eles, os eletrodos – envolvidos na obtenção de hidrogênio eletrolítico. Alguns resultados com eletrodos contendo eletrodepósitos com Mo têm se mostrado promissores. Em geral as ligas eletrodepositadas contendo Mo apresentam melhor atividade catalítica para a RDH que as ligas fundidas.

Um exemplo foi relatado por Weikang<sup>26</sup> *et al.*, que estudaram ligas eletrodepositadas de Ni-Fe-Mo para RDH, os depósitos foram obtidos em pH 9,0 e banho de citrato. Foram depositadas ligas em diferentes composições, variando apenas a densidade de corrente. Foi feita análise da composição química das ligas por EDX e análise morfológica. A liga que apresentou melhor desempenho para RDH foi a Ni<sub>49,9</sub>Fe<sub>23,02</sub>Mo<sub>35,49</sub>, sendo que ela apresentou ainda boa estabilidade em testes de eletrólise contínua acompanhada de interrupção de corrente.

Crnkovic *et al.*<sup>27</sup> trabalharam no desenvolvimento de codepósitos de ligas de Ni-Fe-Mo-Zn, antes e depois do lixiviamento do Zn. As ligas apresentaram boa aderência depois do lixiviamento e um sobrepotencial para reação de desprendimento de hidrogênio a 135 mA cm<sup>-2</sup> de 0,083 V (vs. Hg/HgO/OH<sup>-</sup>). Este valor mudou para 0,157 V depois de 440 horas de eletrólise a corrente constante. Com estes valores de potencial, este material pode ser considerado um bom cátodo para aplicação industrial comparado com níquel e platina, que são materiais de referência para a RDH.

Os trabalhos mais recentes para RDH são para materiais contendo Mo e se tratam de ligas binárias. Elezovic *et al.*<sup>28</sup> avaliaram a RDH para ligas Fe-Mo eletrodepositadas em diferentes densidades de corrente e observaram que liga composta por 34% de Mo e 66% de Fe apresentou melhor atividade catalítica e maior rugosidade, sendo o coeficiente b de Tafel para região de altas densidades de corrente de 127 mV dec<sup>-1</sup> e j<sub>0</sub> de 1,8 x 10<sup>-6</sup> A cm<sup>-2</sup>.

Martinez *et al.*<sup>29</sup> avaliaram a atividade catalítica para RDH de ligas Ni-Mo contendo 15% de Mo em relação ao Ni policristalino. Eles observaram que a liga

Ni-Mo apresentou alta área superficial e apresentou o menor valor do coeficiente b de Tafel e maior valor de  $j_0$  sendo este de  $3,6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ .

Em busca de outras aplicações para estes materiais foi encontrada uma série de trabalhos desenvolvidos por Gómez *et al.* com ligas binárias eletrodepositadas contendo Co e Mo, visando suas características magnéticas. Em um primeiro trabalho, Gómez *et al.*<sup>30</sup> estudaram as respostas magnéticas das ligas variando a porcentagem de Mo no depósito em pH neutro sobre carbono vítreo. Foi observado que em geral as ligas apresentaram boas respostas magnéticas, mas que esta resposta diminui com o aumento da quantidade de Mo na liga. Em outro trabalho<sup>31</sup> foram feitos testes de resposta magnéticas para ligas Co-Mo com porcentagens de Mo de até 10% e eletrodeposição em pH 4 sobre cobre e carbono vítreo. Estes materiais apresentaram melhores respostas que os anteriores, pois neste pH os grãos eletrodepositados têm melhor orientação.

Em um trabalho mais recente, Gómez *et al.*<sup>32</sup> avaliaram a resposta magnética de ligas Co-Mo eletrodepositadas nas mesmas condições anteriores sobre silício modificado, que é um substrato que apresenta boa orientação (1 0 0). Estes materiais apresentaram as melhores respostas magnéticas para ligas Co-Mo devido ao elevado grau de orientação do eletrodepósito, que foi observada por microscopia de força atômica.

Os trabalhos mais recentes de Gómez *et al.*<sup>33,34</sup> estão relacionados a liga ternária de Co-Ni-Mo e suas propriedades estruturais, magnéticas e de resistência à corrosão. A liga, obtida em meio básico, apresentou além de alta cristalinidade, maior resistência à corrosão e melhores propriedades magnéticas que as ligas binárias Co-Mo e que Co puro.

### **1.5- Objetivos**

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o processo de eletr deposição de ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W de modo a se obter depósitos com características desejadas para aplicação específica (RDH, resistência a corrosão e dispositivo magnético) variando a razão dos íons metálicos no banho, pH e forma de deposição (potenciostática e galvanostática). Sendo a principal aplicação destas ligas na reação de desprendimento de hidrogênio. O processo de deposição será avaliado do ponto de vista de sua cinética e da influência das variáveis do processo por estudos univariado e multivariado e a composição dos depósitos deve ser correlacionada com estas variáveis.

***“...Existem apenas duas maneiras de ver a vida: Uma é pensar que não existem milagres e a outra é que tudo é um milagre”.***

**(Einstein)**

## **CAPÍTULO 2**

## **CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL**

Neste capítulo serão apresentados os detalhes experimentais utilizados para a realização deste trabalho como os materiais, as técnicas e a metodologia empregada. Desse modo, serão descritas as soluções utilizadas durante os experimentos, os eletrodos e ainda serão descritos os procedimentos experimentais adotados durante a realização do trabalho para cada técnica empregada.

### **2.1. Material**

#### **2.1.1- Soluções eletrolíticas**

Os reagentes utilizados para preparação dos banhos de deposição foram os sais de ferro, de níquel, de molibdênio, de tungstênio e citrato de sódio <sup>4</sup>. A concentração hidrogeniônica do banho foi corrigida, para meio ácido, com ácido cítrico e para meio básico, com carbonato de sódio, sendo as características destes reagentes especificadas na Tabela 2.1.

Os banhos de deposição foram preparados variando a razão entre os íons Fe:Ni:Mo e Fe:Ni:W conforme a Tabela 2.2. Sendo que os banhos de 1 a 4 foram utilizados apenas em meio ácido e os banhos de 5 a 8 foram estudados em meio ácido e básico por planejamento fatorial. A concentração de citrato de sódio foi de 0,24 mol L<sup>-1</sup> e os pHs foram ajustados para 5,0 e 8,0.

Para a realização dos experimentos de curvas de polarização foram utilizadas soluções de KOH 6 mol L<sup>-1</sup> (Merck, 99%) e para os experimentos de impedância eletroquímica foi utilizada uma solução de citrato de sódio em pH 8,0. Todas as soluções foram preparadas com água purificada obtida em um sistema Milli-Q.

**TABELA 2.1-** Especificação dos reagentes utilizados nos experimentos

nome	Sulfato Ferroso	Sulfato de Níquel	Tungstato de Sódio	Molibdato de Sódio	Citrato de Sódio	Carbonato de Sódio	Ácido Cítrico
fórmula	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O
Marca	Synth	Synth	Vetec	Vetec	Vetec	Vetec	Biotec
% Pureza	99	98	99,5	99,5	99	99,5	99,5
M g mol <sup>-1</sup>	278,01	262,85	241,95	241,95	294,10	105,99	210,14

**TABELA 2.2-** Composição e concentração dos íons nos banhos.

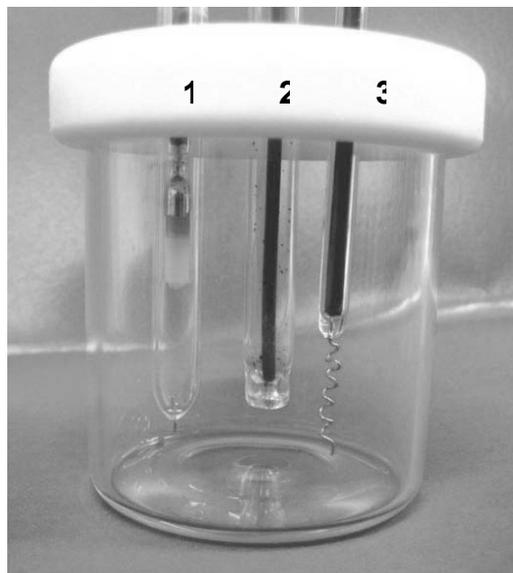
Banho	Fe(II):Ni(II):Mo(VI)	Fe(II):Ni(II):W(VI)	Ni (II)/ mol L <sup>-1</sup>	Fe (II)/ mol L <sup>-1</sup>	Mo (VI)/ mol L <sup>-1</sup>	W (VI)/ Mol L <sup>-1</sup>
1	1:1:1		0,01	0,01	0,01	
2	1:10:1		0,01	0,10	0,01	
3		1:1:1	0,01	0,01		0,01
4		1:10:1	0,01	0,10		0,01
5	10:10:1		0,10	0,10	0,01	
6	10:10:2		0,10	0,10	0,02	
7		10:10:1	0,10	0,10		0,01
8		10:10:2	0,10	0,10		0,02

### 2.1.2. - Células eletroquímicas e eletrodos

Os eletrodos utilizados eram de diferentes formas e materiais, dependendo da técnica a ser utilizada no estudo.

Voltametria Cíclica: Para realização das voltametrias, foi utilizada uma célula de vidro Pyrex com capacidade de 50 ml e com um único compartimento, contendo

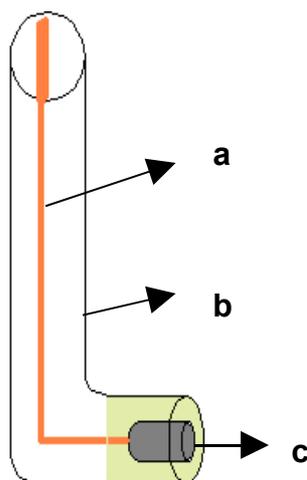
entrada e saída de água para termostatização e com tampa de Teflon (Figura 2.1). Neste caso os eletrodos utilizados foram: trabalho de platina (com área de  $0,196 \text{ cm}^2$ ), referência de calomelano saturado e auxiliar de fio de platina.



**FIGURA 2.1** - Esquema de uma célula eletrolítica, (1) eletrodo referência; (2) eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de auxiliar.

Eletrodeposição Galvanostática: Para a obtenção de eletrodepósitos a corrente constante, utilizados no estudo de planejamento fatorial, foi utilizada uma célula de vidro com tampa de teflon contendo três eletrodos em posição paralela. Dois eletrodos de Pt foram utilizados como contra eletrodos ( $2,5 \text{ cm}^2$ ) e o eletrodo central era o um disco de Pt com  $0,25 \text{ cm}^2$  onde eram feitos os eletrodepósitos.

Espectroscopia de Impedância eletroquímica: Para estas análises foi utilizado o mesmo sistema da voltametria cíclica, mas neste caso o eletrodo de trabalho utilizado foi um eletrodo de aço no formato de “cachimbo” ( $0,280 \text{ cm}^2$ ), Figura 2.2, para manter as linhas de campo entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar paralelas.



**FIGURA 2.2** – Esquema de montagem de eletrodos de trabalho na forma de cachimbo (a) fio de cobre (b) tubo de vidro em forma de cachimbo (c) barra de aço.

Curvas de Polarização: Para estas análises foi utilizada uma célula de três compartimentos, sendo um compartimento para o eletrodo de trabalho (uma chapa de aço de  $1,4 \text{ cm}^2$  recoberta pelo eletrodepósito da liga), outro compartimento para o contra eletrodo (fio de Pt) e um terceiro compartimento com capilar fixo que mantém sempre a mesma distância entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, como mostra a Figura 2.3. O eletrodo de referência utilizado neste caso foi o de  $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os eletrodos de aço foram polidos com lixa 600 e 1200 e os de Pt limpos em solução de sulfonítrica antes da deposição.

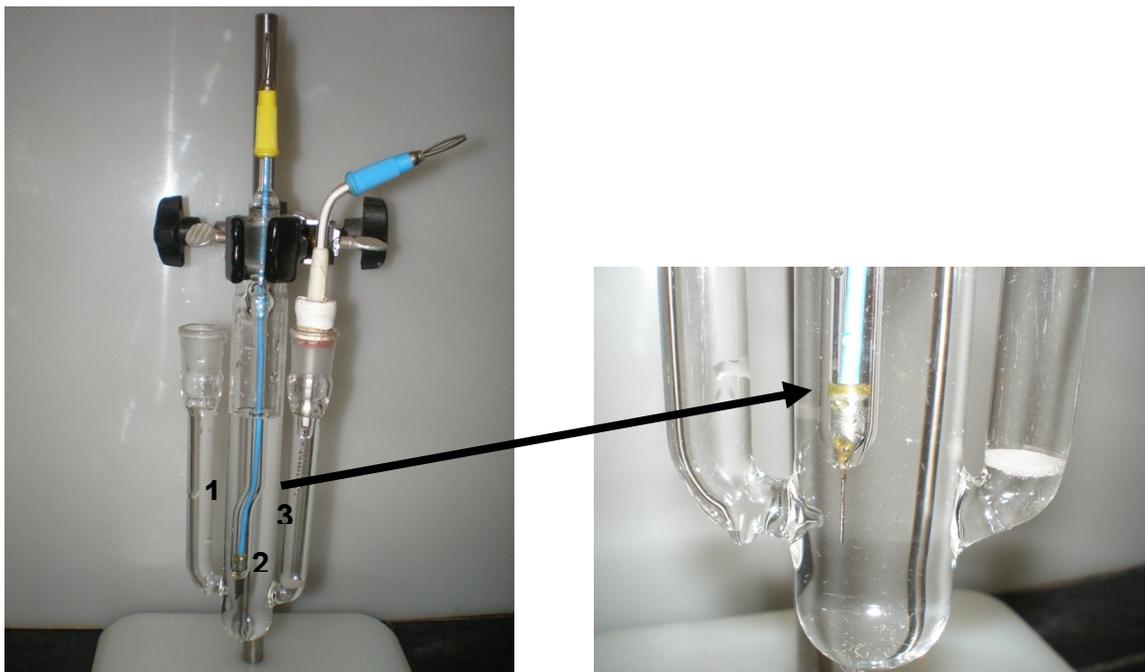
## 2.2. Equipamentos

As medidas voltamétricas foram obtidas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da EG&G PARC modelo 273, acoplado a um microcomputador e comandado via software M270 da EG&G PARC. As medidas de

impedância eletroquímica foram realizadas com o auxílio de um galvanostato/potenciostato Voltalab 300 e comando via software Voltalab.

Na deposição galvanostática foi utilizada uma fonte AC/DC MPS-303D Minipa e um multímetro digital ET-2040 Minipa.

Os eletrodepósitos foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X empregando-se o equipamento VG Microtech Multilab ESCA 3000 e por um microscópio eletrônico de varredura da Philips XZ-30. A composição dos filmes foi determinada por energia dispersiva de raios-X, com o auxílio em um equipamento EDS Microanalyser Link Analytical Modelo QX2000 e por espectroscopia de absorção atômica com um equipamento marca Perkin Elmer, modelo 4100.



**FIGURA 2.3-** Esquema de uma célula eletrolítica, (1) compartimento para eletrodo de referência; (2) eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de auxiliar.

## **2.3. Metodologia**

### **2.3.1-Voltametria Cíclica**

Para conhecer o potencial de deposição e dissolução das ligas de Mo e W e quantos e quais processos estão envolvidos na eletrodeposição destas espécies, foram feitas análises de voltametria cíclica em todos os banhos apresentados na Tabela 2.2 . Para os banhos de 1 a 4, as análises foram feitas somente em meio ácido (parte 1 do trabalho), e para os banhos de 5 a 8, as análises foram realizadas em meios ácido (pH 5,0) e básico (pH 8,0) devido à etapa de planejamento fatorial.O estudo foi realizado entre um potencial de 1,5 V e -1,5 V, sendo variado o potencial catódico de inversão (-0,5 V, -1,2 V e -1,5 V ), com uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> , regostrandose o primeiro ciclo.

### **2.3.2- Espectroscopia de impedância eletroquímica**

As análises de espectroscopia impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas após um estudo prévio dos parâmetros de frequência e amplitude, para se determinar as condições de linearidade, causalidade e estabilidade. A partir deste estudo foi utilizada uma amplitude de sinal de 10 mV, e a frequência foi variada de 100 kHz a 30 mHz. Este estudo foi realizado para os eletrodepósitos obtidos em diferentes condições de deposição e as medidas foram realizadas em meio de citrato de sódio no potencial de circuito aberto logo após a obtenção dos filmes.

### **2.3.3- Medidas do potencial de polarização dos depósitos frente à RDH**

Com o intuito de analisar a atividade catalítica para a RDH dos eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W obtidos em diferentes condições de

deposição (razão molar, pH, modo de deposição, etc.), foram realizadas alguns experimentos. Nestes experimentos os depósitos obtidos nas condições especificadas em cada caso eram colocados em uma solução KOH 6 mol L<sup>-1</sup> e polarizados em duas densidades de corrente diferentes, -50 e -135 mA cm<sup>-2</sup> e monitorado o potencial com o tempo de polarização, durante 30 minutos.

#### **2.3.4- Estudo da influência das variáveis do processo de deposição por planejamento fatorial**

Para o estudo de planejamento fatorial das variáveis de processo foram tomadas quatro variáveis em dois níveis, sendo estas: densidade de corrente de deposição (-15 e -30 mA/cm<sup>2</sup>), razão dos íons Fe:Ni:Mo e Fe:Ni:W no banho de deposição ( 10:10:1 e 10:10:2), concentração de citrato (0,02 mol L<sup>-1</sup> e 0,2 mol L<sup>-1</sup>) e pH do banho ( pH 5 e 8), conforme Tabela 2.3. Os depósitos foram obtidos com uma carga constante de -75 C cm<sup>-2</sup>, sendo o tempo de deposição de 80 minutos para os materiais depositados em -15 mA cm<sup>-2</sup> e 40 minutos para os depósitos obtidos em -30 mA cm<sup>-2</sup>. A resposta a ser analisada neste estudo foi o da composição do depósito, a qual foi determinada por EDS.

#### **2.3.5- Determinação da composição dos eletrodepósitos**

A composição dos depósitos obtidos a partir dos banhos de 1 a 4 foi determinada por XPS, sendo a deposição realizada potenciostaticamente em -0,9 V, -1,2 V e -1,5 V durante 60 min e galvanostaticamente durante 30 min a -30 mA cm<sup>-2</sup>. Já a composição dos depósitos obtidos a partir dos banhos de 5 a 8 foi determinada por EDS. Nesse caso a deposição foi galvanostática a -30 e -15 mA cm<sup>-2</sup> para uma densidade de carga de -75 C cm<sup>-2</sup>. Em todas estas análises os depósitos eram preparados e depois de retirados da solução de deposição, lavados, secos e armazenados em um dessecador sob atmosfera inerte até a análise.

Para os filmes obtidos a partir do banho 5 a composição das ligas de Fe-Ni-Mo, eletrodepositadas a -30 mA cm<sup>-2</sup>, em pH 5 e pH 8, foi determinada por

espectroscopia de absorção atômica (EAA). Para esta análise após, a obtenção dos depósitos as placas de Pt foram imersas em uma solução de 10% de ácido clorídrico e 1% ácido sulfúrico durante 48 horas, para dissolução dos metais e em seguida realizado a análise por (EAA).

**TABELA 2.3-***Variáveis utilizadas no planejamento fatorial.*

<b>pH</b>	<b>[citrato de sódio] (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Razão dos íons Fe:Ni:Mo ou Fe:Ni:W</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
5	0,02	10:10:1	-15
5	0,02	10:10:1	-30
5	0,02	10:10:2	-15
5	0,02	10:10:2	-30
5	0,2	10:10:2	-15
5	0,2	10:10:2	-30
5	0,2	10:10:1	-15
5	0,2	10:10:1	-30
8	0,02	10:10:1	-15
8	0,02	10:10:1	-30
8	0,02	10:10:2	-15
8	0,02	10:10:2	-30
8	0,2	10:10:2	-15
8	0,2	10:10:2	-30
8	0,2	10:10:1	-15
8	0,2	10:10:1	-30

### **2.3.6- Análise morfológica dos depósitos**

A morfologia dos eletrdeposítos foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura, com aumento de 500X e 5000X para todos os depósitos obtidos. Para este estudo os filmes foram crescidos sobre placas de aço 1020.

*“...A imaginação é mais importante que o conhecimento...”*  
*(Einstein)*

**CAPÍTULO 3 – PARTE I**  
**ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS FE-NI-MO E FE-NI-W: UM**  
**ESTUDO UNIVARIADO**

## ***CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO***

Como já discutido no Capítulo 1, as ligas eletrodepositadas podem ter composições e morfologia distintas dependendo das variáveis de operação e composição. Com base em resultados prévios, obtidos em nossa dissertação de mestrado sobre o processo de deposição de ligas binárias de Fe-Mo e Ni-Mo, inicialmente neste trabalho foi realizado um estudo do processo de deposição em diferentes razões molares dos íons metálicos. Entretanto, a partir dos primeiros resultados obtidos observou-se que para as ligas ternárias havia a necessidade de se avaliar outros parâmetros além da razão molar, tais como densidade de corrente e pH. Nesse caso, optou-se por realizar este estudo de forma multivariada utilizando o planejamento fatorial. Desse modo, este capítulo será dividido em duas partes sendo na primeira apresentados os resultados referentes à análise univariada e na segunda parte os resultados da análise multivariada com tratamento estatístico.

### ***Parte I – Eletrodeposição de Ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W: Um estudo univariado***

Nesta primeira parte do capítulo de resultados e discussões são apresentados os resultados obtidos para os sistemas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W investigado em pH 5,0 e nas razões molares de íons 1:1:1, 1:10:1 e 10:1:1. Serão apresentados os resultados de voltametria cíclica, MEV e XPS.

#### **3.1- Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica**

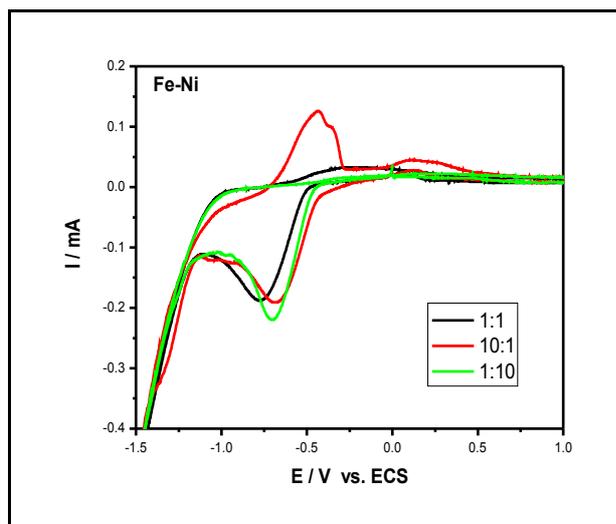
Neste item são apresentadas e discutidas as curvas voltamétricas obtidas para as ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W em diferentes razões molares dos íons em solução e em diferentes potenciais de inversão catódico. A finalidade deste estudo foi avaliar as possíveis espécies que serão depositadas nos diferentes potenciais

catódicos e, desse modo, inferir sobre um possível mecanismo de eletrodeposição destas ligas.

### 3.1.1- Análise do potencial de deposição dos íons Fe (II), Ni (II), Mo(VI) e W(VI)

Como já citado na revisão bibliográfica deste trabalho, no processo de eletrodeposição de ligas, um fator importante é determinar se as velocidades de codeposição dos metais são apreciáveis, isto é, se todas ocorrem em um mesmo potencial de deposição. Para verificar se esta condição estava sendo respeitada para os sistemas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W, foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes razões molares dos íons nos sistemas ternários e no sistema binário Fe-Ni, para comparação. Os outros sistemas binários com Mo e W (Fe-Mo, Ni-Mo, Fe-W e Ni-W) não foram avaliados porque já havia resultados prévios em nosso grupo ou na literatura.

Na Figura 3.1 apresenta-se os voltamogramas obtidos para soluções contendo íons Fe e Ni nas razões molares de 1:1, 10:1 e 1:10. Analisando-se a parte catódica das curvas, pode-se observar que, independentemente da razão molar dos íons em solução, um pico catódico bem definido aparece em torno de -0,7 V, o qual pode ser atribuído à deposição de uma mistura de óxido/hidróxido de Fe e Ni<sup>15,35,36</sup>, conjuntamente com a redução dos íons à forma metálica. Observando a parte anódica dos voltamogramas, apenas para a razão 10:1 observa-se um pico de dissolução em -0,5 V, o qual pode ser atribuído a uma fase da liga rica em ferro, uma vez que este potencial é similar ao de dissolução do ferro puro neste meio<sup>15</sup>. Nas curvas que representam as razões 1:1 e 1:10 não foram observados picos de dissolução, provavelmente devido a uma passivação do filme causado pelo maior teor de Ni<sup>37</sup>.



**FIGURA 3.1** – Voltamogramas para a liga Fe-Ni em diferentes razões molares dos íons e pH 5,0. Solução de citrato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os potenciais de deposição para o molibdênio<sup>15</sup> e tungstênio<sup>38</sup> neste meio já são conhecidos, sendo para o  $\text{MoO}_4^{2-}$   $-0,75 \text{ V}$  e para o  $\text{WO}_4^{2-}$   $-0,7 \text{ V}$ . Entretanto, segundo a literatura, estes metais não se depositam na forma metálica sem a presença de outros metais<sup>4</sup>; portanto, estes potenciais são característicos de formação de óxidos de Mo e W, que podem estar nos estados de oxidação (IV) e (V).

A partir dos resultados da Figura 3.1 e dos potenciais de deposição das espécies W e Mo, pode-se concluir que estes apresentam potenciais próximos o suficiente para que a codeposição das espécies Fe, Ni e Mo assim como a das espécies Fe, Ni e W possa ocorrer simultaneamente.

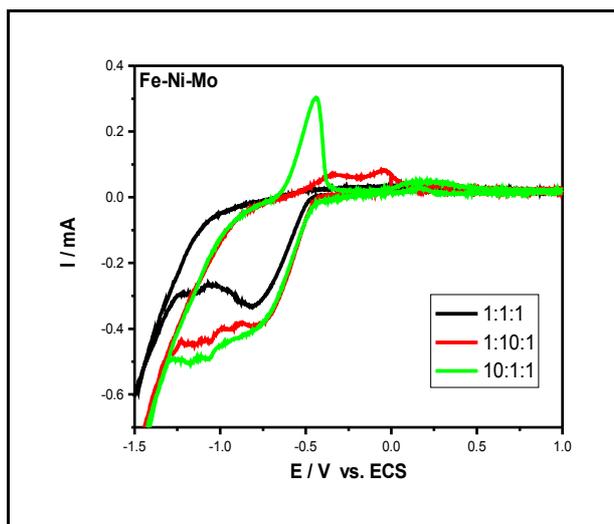
### 3.1.2- Influência da concentração dos íons no processo de deposição das ligas Fe-Ni-Mo

A Figura 3.2 apresenta os voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo em diferentes razões dos íons Fe(II), Ni(II) e Mo(VI) em solução. Analisando a região catódica dos voltamogramas pode-se observar independente da razão molar, um

pico em torno de -0,7 V (mais definido na curva que representa a razão 1:1:1) que pode ser atribuído à deposição simultânea do óxido de molibdênio e de uma mistura de óxidos/hidróxidos de Fe e Ni. Um ombro em -1,2 V aparece de forma mais definida na curva que representa a razão 1:1:1 dos íons, o qual pode ser atribuído a formação de óxido de Mo(IV), como será discutido posteriormente na análise de XPS. A formação da liga, pela redução dos íons à forma metálica, pode estar ocorrendo em potenciais mais negativos, juntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio, não sendo possível observar um pico catódico referente a este processo. Estas discussões sobre as espécies formadas em cada potencial catódico estão baseadas nos resultados obtidos anteriormente para as ligas binárias<sup>15</sup>.

Na Figura 3.2 também se pode observar que o aumento tanto da concentração de Fe quanto da de Ni implica em um aumento da corrente catódica, o que está de acordo com a afirmação anterior de que Fe e Ni estão se reduzindo em um mesmo potencial e que a deposição destas espécies é controlada pelo transporte de massa. Outro ponto importante é que a RDH se inicia em potenciais mais positivos quando se aumenta a concentração de Fe ou Ni, indicando que os filmes obtidos nesta condição apresentam maior atividade catalítica para a RDH.

Analisando a parte anódica dos voltamogramas, pode-se observar, para a curva que representa a razão 10:1:1, um pico bem definido em -0,5 V, que é característico da dissolução do ferro neste meio. A curva para a razão 1:10:1 apresenta dois picos, um em -0,4 V e outro em -0,1 V, os quais não correspondem à dissolução de nenhum dos metais individuais, o que indica que neste caso ocorreu a formação de um filme que não é simplesmente a deposição dos elementos individualmente e sim que se formou um outro material que pode ser uma liga de Fe-Ni-Mo<sup>39</sup>. A formação desta liga é favorecida pela maior quantidade Ni (II) no banho, pois, o Ni é melhor agente indutor que o Fe para a deposição de Mo. Para razão 1:1:1 não foram observados picos de dissolução, o que pode indicar que houve uma passivação do material depositado.



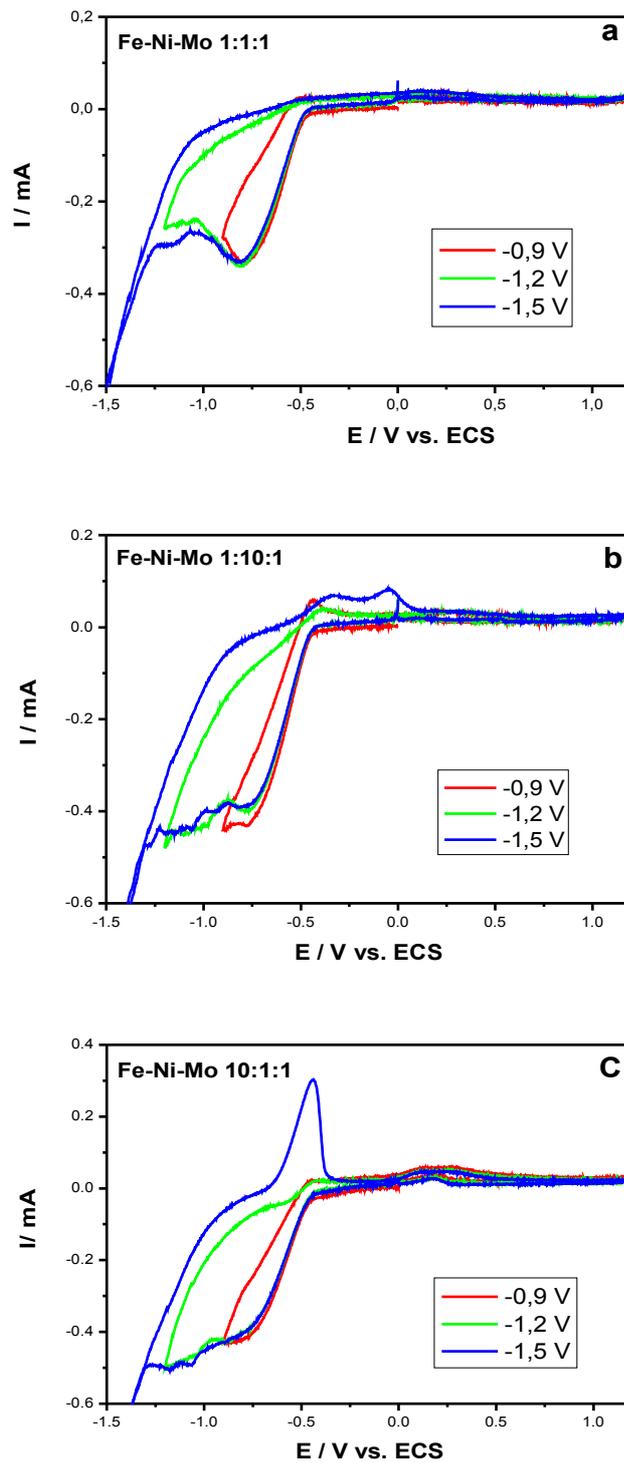
**FIGURA 3.2** - Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo em diferentes razões molares dos íons e pH 5,0. Solução de citrato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup> e 50 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.1.3 - Influência do potencial de inversão catódico para as ligas Fe-Ni-Mo

Na Figura 3.3 apresenta-se os voltamogramas obtidos para deposição e dissolução de Fe-Ni-Mo, em pH 5,0 e nas razões molares de 1:1:1, 1:10:1 e 10:1:1, para diferentes potenciais catódicos de inversão.

Analisando a parte catódica dos voltamogramas representados nas Figuras 3.3 a-c, observa-se que para todas as razões dos íons há a presença de um pico em -0,7 V e para potenciais de inversão mais negativos aparece um segundo pico em torno de -1,2 V, os quais já foram discutidos anteriormente.

Na Figura 3.3a (razão 1:1:1) não são observados picos de dissolução para nenhum dos diferentes potenciais de inversão; este fato indica que houve passivação do material depositado. Na Figura 3.3b (razão 1:10:1) são observados, a partir do potencial de reversão de -1,5 V, dois picos de dissolução que também já foram discutidos anteriormente, confirmando a hipótese de que a liga pode estar se formando em potenciais mais negativos. A Figura 3.3c também mostra a presença de um pico de dissolução somente a partir do potencial de reversão de -1,5 V, mostrando que para esta composição de banho a deposição desta fase rica em Fe está ocorrendo juntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio.



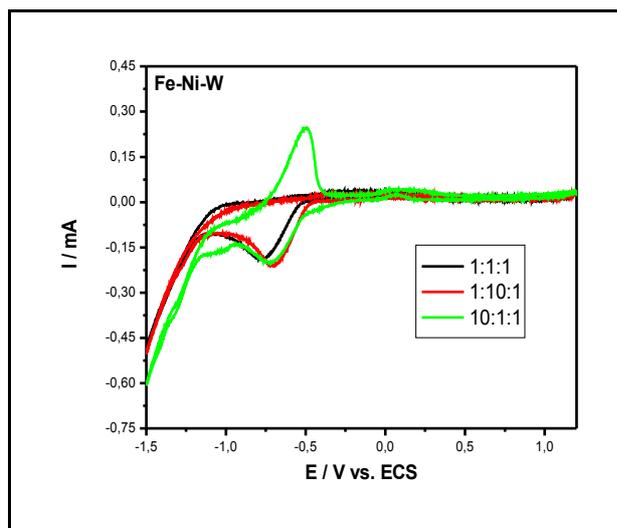
**FIGURA 3.3-** Voltamogramas para as ligas Fe-Ni-Mo em diferentes razões molares dos íons: (a) 1:1:1, (b) 1:10:1, (c) 10:1:1, pH 5,0,  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de citrato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.1.4 - Influência da concentração dos íons no processo de deposição das ligas Fe-Ni-W

A Figura 3.4 apresenta a sobreposição dos voltamogramas de deposição e dissolução de Fe-Ni-W nas razões molares de 1:1:1, 1:10:1 e 10:1:1. Pode-se observar nesta figura um comportamento muito similar ao apresentado para o Mo, pois observa-se um pico catódico definido em -0,7 V atribuído à deposição de óxido de W e de uma mistura de óxidos/hidróxidos de Fe e Ni. Entretanto, vale ressaltar as pequenas diferenças de comportamento entre estes sistemas. Por exemplo, no caso do W o aumento da concentração de Fe ou Ni não altera significativamente a corrente do pico em -0,7 V, mas há um leve deslocamento para potenciais mais positivos. Estes resultados indicam que o processo de redução não é controlado pelo transporte de massa como no caso de Fe-Ni-Mo. Outro ponto observado é que na presença de maior concentração de Fe há um segundo pico catódico pouco definido, em -1,1 V que está associado à redução do Fe, como será discutido posteriormente.

Comparando-se as correntes de pico catódica da Figura 3.2 com as da Figura 3.4 observa-se que para o Mo essa corrente é muito maior, sendo que a carga catódica total é o dobro (varia de 120 para 60 mC). Portanto, pode-se concluir que uma maior quantidade de material é depositada na presença de Mo do que W e que Ni e Fe parecem induzir melhor a deposição de Mo do que a de W.

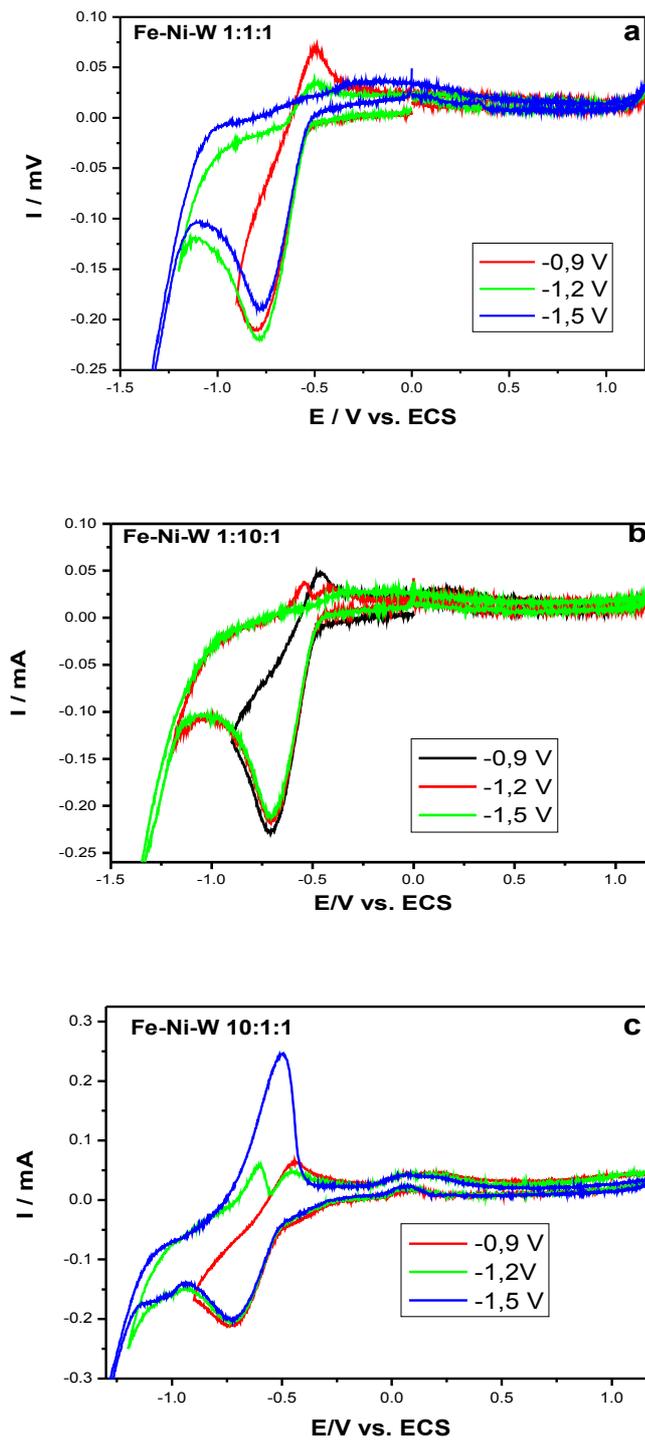
Analisando a região anódica dos voltamogramas da Figura 3.4 pode-se observar, apenas para a curva que representa a razão 10:1:1, um pico em -0,5 V característico da dissolução de uma fase rica em ferro. Para as outras razões não se observa picos de dissolução, mesmo para maior concentração de Ni, como ao contrário do caso envolvendo Mo, onde se observou 2 picos de dissolução, o que pode ser devido à passivação do depósito.



**FIGURA 3.4** - Voltamogramas para a liga Fe-Ni-W, variando a razão molar dos íons, pH 5,0,  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de citrato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.1.5 - Influência do potencial de inversão catódico para as ligas Fe-Ni-W

As Figuras 3.5a-c representam os voltamogramas obtidos em diferentes concentrações dos íons de Fe:Ni:W variando o potencial catódico de inversão. Analisando a região anódica dos voltamogramas pode-se observar curvas distintas para as diferentes razões molares dos íons. A curva que representa a razão molar 1:1:1 (Figura 3.5a), apresenta em -0,5 V um pico de dissolução, característico do óxido de W, que vai diminuindo com o aumento do potencial de inversão. Em potenciais mais negativos (-1,5 V), se observa apenas um pico alargado com uma corrente muito baixa em torno de -0,2 V, que pode ser atribuído à dissolução da liga. Neste potencial pode estar se formando uma liga que sofre passivação e não dissolve.



**FIGURA 3.5** - Voltamogramas para as ligas Fe-Ni-W em diferentes razões molarres dos íons: (a) 1:1:1, (b) 1:10:1 e (c) 10:1:1, pH 5, 50 mV/s em solução de citrato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura 3.5b pode-se observar para o potencial de inversão -1,2 V um pico em -0,6 V atribuído à dissolução de uma fase rica em ferro, que é melhor evidenciado na Figura 3.5c, a qual corresponde à razão com maior quantidade de ferro.

### **3.2- Análise dos eletrodepósitos por XPS**

A técnica de análise de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS), também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) e esta técnica é muito utilizada para determinar a composição química de superfícies. A técnica consiste na emissão de raios X monoenergéticos à superfície da amostra e como resposta ocorre o efeito fotoelétrico, onde elétrons escapam da superfície com uma determinada energia cinética. Os raios emitidos têm um poder de penetração na superfície da amostra de 0,5 a 3,0 nanômetros. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. Como referência foi utilizada a energia de ligação do carbono (C 1s) em 284,5 eV, para saber se houve algum deslocamento de energia dos elétrons emitidos. As amostras foram analisadas antes e após 5 minutos de bombardeamento iônico com argônio, para limpar a superfície.

#### **3.2.1 – Espectros obtidos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar 1:1:1**

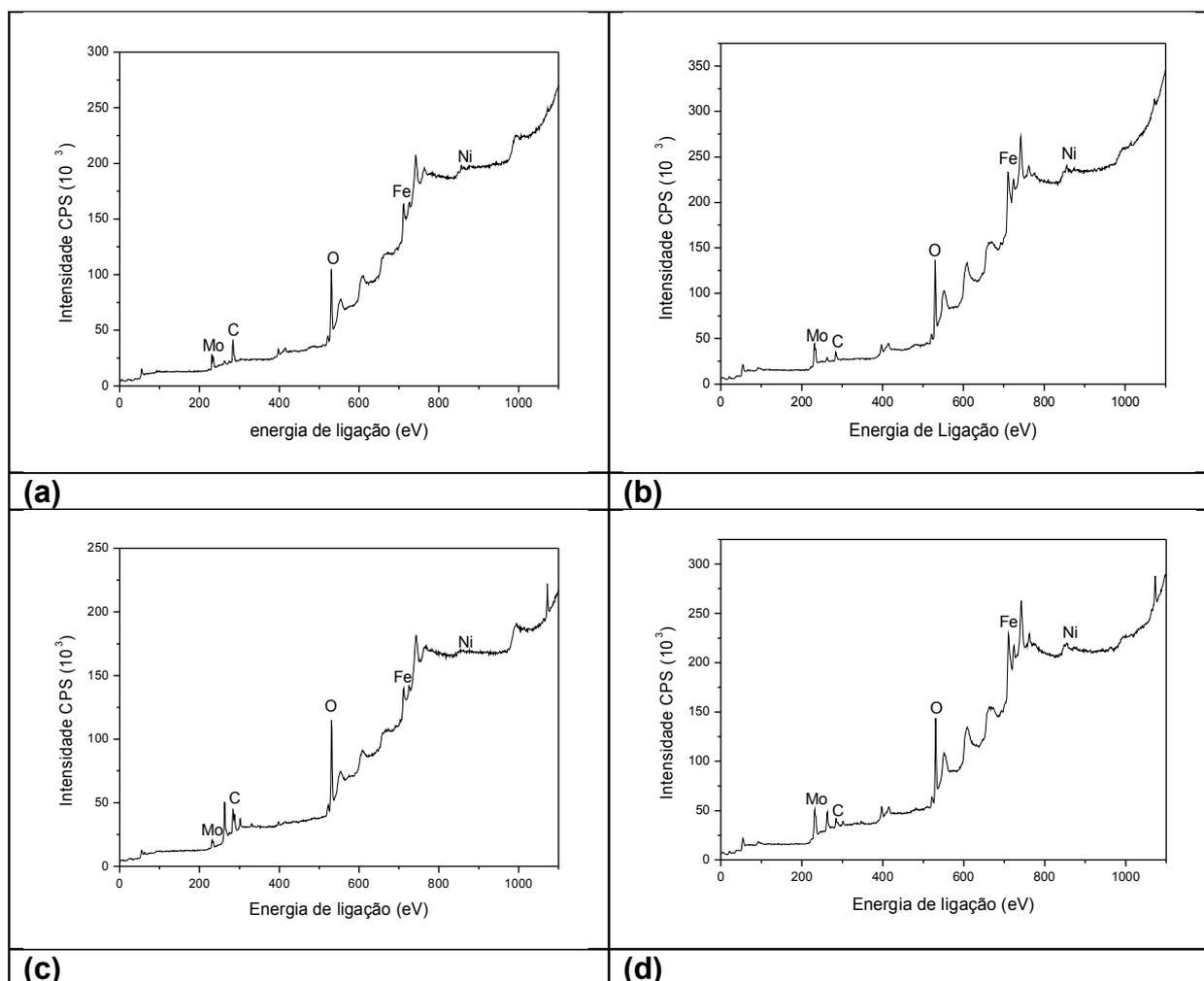
Foram feitas análises de XPS para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir do banho de deposição com razão molar de 1:1:1. A deposição foi feita potenciostaticamente, com o intuito de se identificar as espécies presentes nos eletrodepósitos obtidos em diferentes potenciais e associar estas espécies as respostas observadas nos voltamogramas. Já a deposição galvanostática foi feita

visando comparar com o resultado obtido para a deposição potencioestática em -1,5 V, onde se espera que esteja ocorrendo a formação da liga.

Na Figura 3.6 são apresentados os espectros completos de XPS para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo depositados em -1,5 V e a 30 mA cm<sup>-2</sup>. Na Figura 3.6a e Figura 3.6c estão representados os espectros das amostras como recebidas e nas Figuras 3.6b e 3.6d os espectros após a limpeza com argônio. Observa-se nas Figuras a e c a presença dos picos característicos de carbono (C 1s) em 284,5 eV, de molibdênio (Mo 3d) em 231,0 eV, de ferro (Fe 2p) em 710,0 eV e de níquel (Ni 2p) em 850,0 eV, além do pico de oxigênio (O 1s) em 230,0 eV característico de óxidos metálicos. Depois de 5 minutos de bombardeamento com argônio a intensidade do pico de C 1s reduz cerca de 80%, enquanto os picos característicos dos metais aumentam de intensidade, mostrando que o carbono presente na superfície da liga provém de impurezas. Pode-se observar que nos dois métodos de deposição ocorre a incorporação de Fe, Ni, e Mo.

Para os depósitos obtidos em -0,9 V e -1,2 V também foram feitas análises completas, antes e após a limpeza, e foram observados os mesmos picos citados acima, o que mostra que a incorporação de todas as espécies presentes no banho ao depósito ocorre simultaneamente a partir de -0,9 V, como proposto nas análises voltamétricas.

Para determinar os estados de oxidação das espécies presentes nos filmes, foram analisados os espectros individuais das regiões onde aparecem os picos característicos de cada uma das espécies presente nos depósitos.

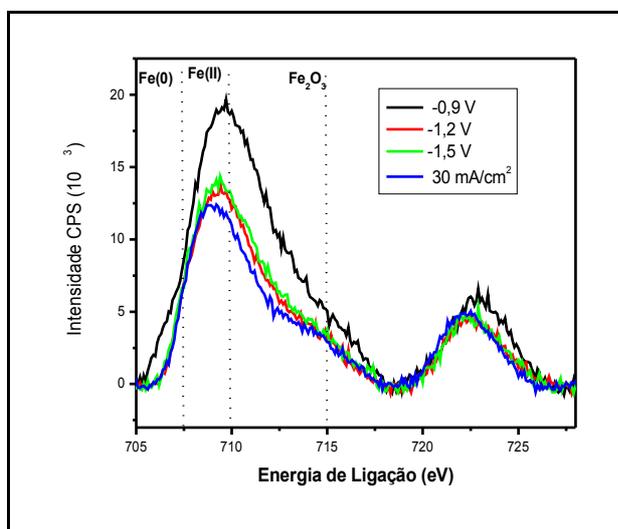


**FIGURA 3.6** - Espectros de XPS completos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 em  $-1,5$  V antes da limpeza (a) após da limpeza (b) e  $-30$  mA/cm<sup>2</sup> antes da limpeza (c) e após a limpeza (d).

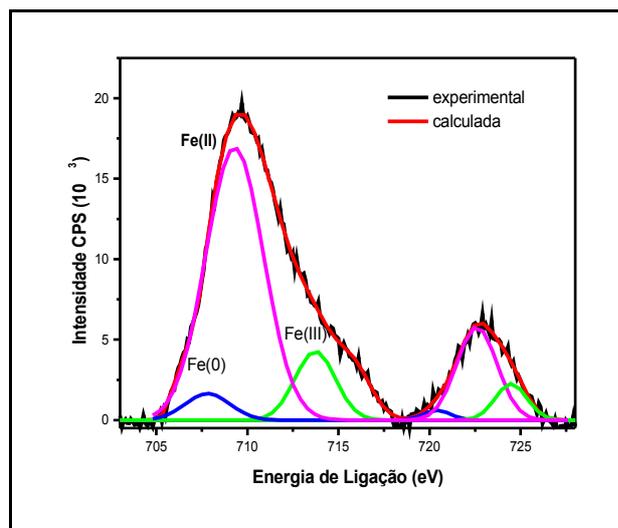
Os espectros obtidos para a região do ferro em diferentes condições de deposição estão apresentados na Figura 3.7. Nesta figura aparece, independente da condição de deposição, um duplete nítido sendo um pico em 710,0 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) e outro em 723,3 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) que correspondem ao Fe (II) do FeO e um pequeno ombro em 715,0 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A espécie Fe (0) não pode ser claramente detectada nestes espectros, mas o que pode estar ocorrendo é que os picos característicos desta espécie estejam encobertos, provavelmente, por esta espécie estar presente em menor quantidade. Tomando-se um espectro da Figura 3.7, pode-

se fazer uma deconvolução considerando os picos de Fe(0) em 707,0 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) e em 720,0 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>), como apresentado na Figura 3.8. Neste caso observa-se uma boa correlação entre a curva experimental (preta) e a curva obtida da deconvolução (vermelha) quando se considera as espécies Fe(0), Fe(II) e Fe(III) presentes; e realmente os picos correspondentes a Fe(0) apresentam uma baixa intensidade e podem estar mascarados pelos picos de FeO. O fato dos óxidos de ferro ser depositados preferencialmente pode estar relacionado com variação de pH na superfície do eletrodo, pois juntamente com a redução dos íons metálicos ocorre a redução da água, formando espécies OH<sup>-</sup> na superfície do eletrodo. Estas espécies favorecem a precipitação de uma mistura de óxido/hidróxido de ferro.

Na Figura 3.7 observa-se ainda de modo relativo que a quantidade de óxido de ferro formada em -0,9 V é maior que nas outras condições, ou seja, para potenciais mais negativos a quantidade de óxido de ferro presente no filme diminui. Assim, poderia-se considerar que o óxido formado em potenciais mais positivos se reduz a Fe(0) em potenciais mais negativos. Estes resultados confirmariam os obtidos nas análises voltamétricas e a sugestão de que a liga está sendo formada em potenciais mais negativos que -1,5 V.

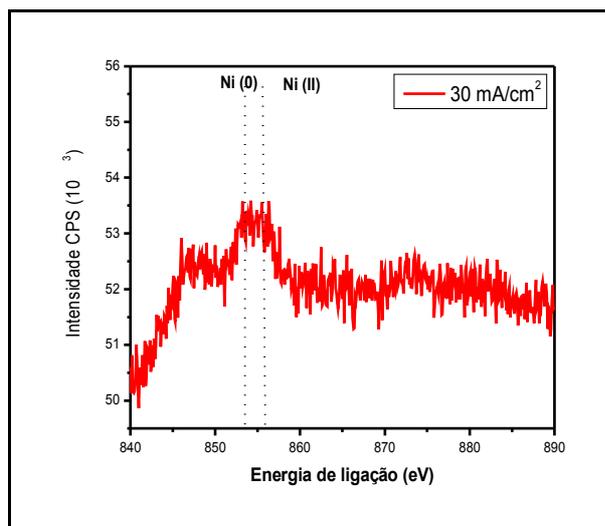


**FIGURA 3.7** - Espectros de XPS da região do Fe para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.



**FIGURA 3.8** - Espectros de XPS experimental e calculado pela deconvolução da região característica do Fe para o eletrodepósito de Fe-Ni-Mo obtido a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5, eletrodepositado em -0,9 V durante 60 minutos.

Para os espectros obtidos na região característica do níquel foi possível identificar duas espécies, como mostra a Figura 3.9. Uma espécie está presente na forma metálica Ni(0), o que foi evidenciado pelo pico em 852,9 eV (Ni 2p 3/2) e a outro de Ni(II) do NiO, evidenciada pelo pico em 856,0 eV. Pode-se observar, qualitativamente, que o níquel está se depositando em menor quantidade em relação ao ferro e molibdênio. Isto ocorre devido a composição da solução ser 1:1:1 e nestas condições ocorre deposição induzida de molibdênio, ou seja, o molibdênio se deposita preferencialmente<sup>15</sup>. O espectro de Ni está representado apenas pela liga eletrodepositada galvanostaticamente, pois devido a pequena quantidade de Ni presente em todas as condições de deposição os espectros apresentaram uma relação sinal ruído muito baixa o que dificultou a visualização dos picos nos espectros.



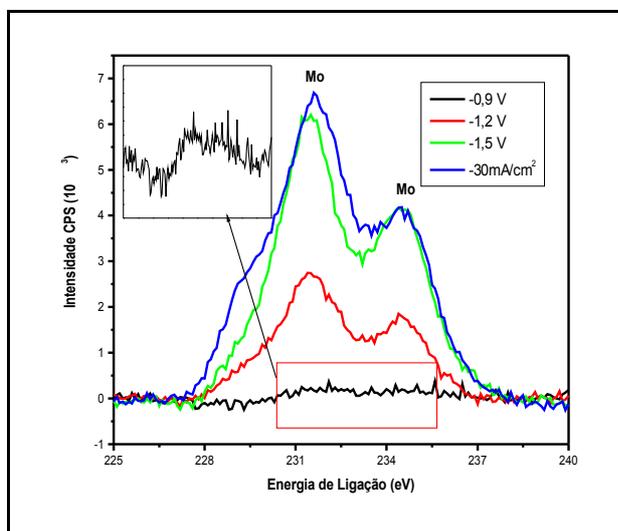
**FIGURA 3.9** - Espectros de XPS da região característica do Ni para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados em  $-30 \text{ mA/cm}^2$  por 30 minutos.

Os espectros da região característica do molibdênio estão representados na Figura 3.10, para diferentes potenciais de deposição e a  $-30 \text{ mA cm}^{-2}$ . Nesta figura observa-se um dubleto em 231,6 eV e 234,2 eV característico de óxido de Mo (V), entretanto, pode-se fazer a deconvolução destes espectros para investigar se há outras espécies de Mo presentes no filme, como mostra a Figura 3.11.

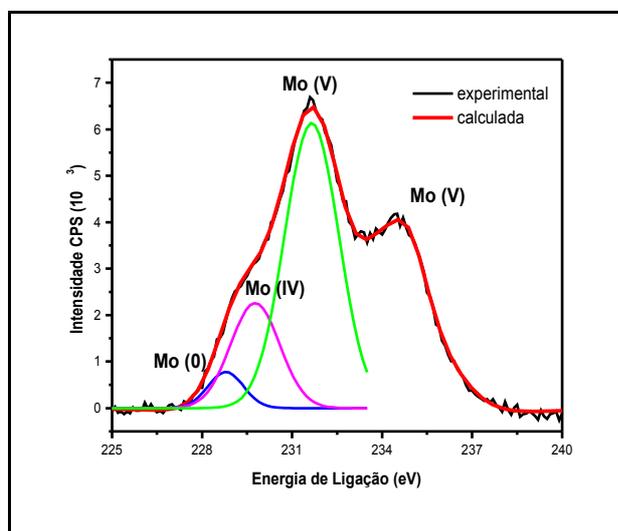
Na Figura 3.11, referente a um filme obtido a  $-30 \text{ mA cm}^{-2}$ , são apresentados os espectros deconvoluídos considerando Mo(0) e os óxidos de Mo(IV) e Mo(V) representados pelos picos em 229,0 eV, 230,2 eV e 231,6 eV, respectivamente. Desse modo, pode-se considerar que nesta condição de deposição o Mo foi depositado tanto na forma metálica como de óxido. Observa-se que independentemente do método de obtenção dos eletrodepósitos molibdênio está sendo incorporado ao filme.

Pode-se dizer também que a formação de Mo(0) é favorecida em potenciais mais negativos que  $-1,5 \text{ V}$ , uma vez que pode ser observado na Figura 3.10 que o ombro característico desta espécie só é observado para depósitos

obtido em -1,5 V. O depósito obtido em -0,9 V apresenta apenas Mo(V) e o depósito obtido em -1,2 V, Mo (IV) e Mo(V).



**FIGURA 3.10** - Espectros de XPS da região do Mo para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.



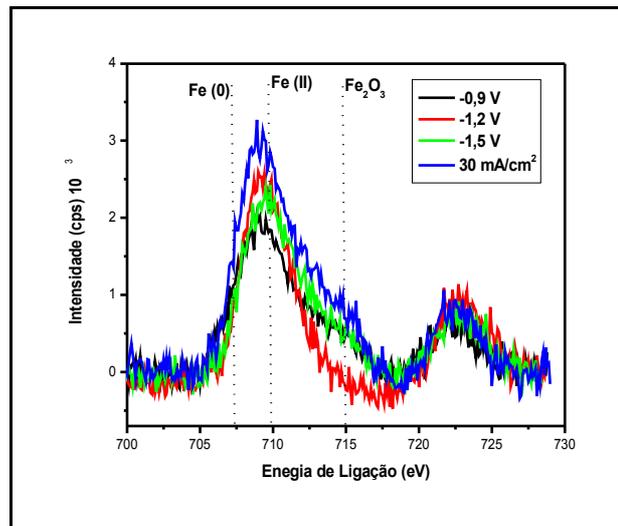
**FIGURA 3.11**- Espectros de XPS experimental e calculado pela deconvolução da região característica do Mo para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados em -30 mA cm<sup>-2</sup> por 30 minutos.

### 3.2.2- Espectros obtidos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1

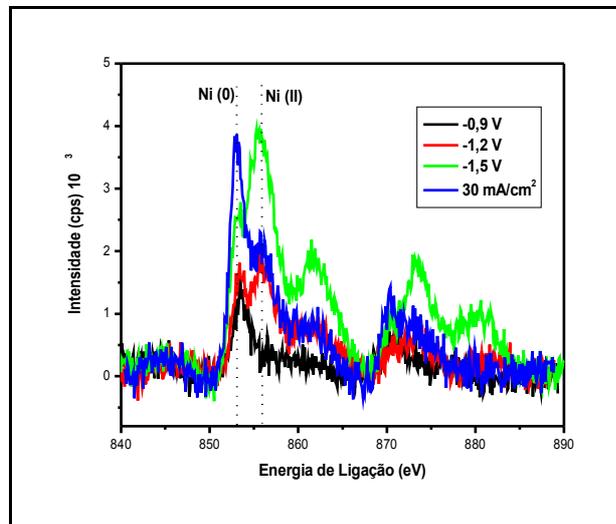
Foram realizadas as mesmas análises de XPS para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1. Os espectros completos de XPS para os filmes obtidos em -1,5 V e em 30 mA cm<sup>-2</sup> mostram o mesmo comportamento observado no caso anterior, antes e após o bombardeamento com argônio.

Os espectros obtidos para região do ferro em diferentes condições de deposição estão representados na Figura 3.12. Nesta figura aparece um dubleto nítido, independente da condição de deposição, sendo um pico em 710,0 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) e outro em 723,3 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) que correspondem ao Fe(II) do FeO, mas tanto a espécie Fe(0) como as espécie Fe(III) também pode estar presentes como na análise anterior. Para esta composição, contrário ao que se observa na razão 1:1:1, ocorre um aumento na quantidade de FeO quando o potencial de deposição é mais catódico, o que pode indicar que o aumento na quantidade de Ni(II) em solução inibe a deposição de óxidos de ferro em potenciais mais catódicos.

Os espectros obtidos na região do níquel são apresentados na Figura 3.13 e observa-se as espécies Ni(0) e Ni(II) do NiO. Um fato interessante é que estas espécies se alternam com o potencial e com a forma de deposição. Em -0,9 V apenas a espécie Ni(0) aparece, entretanto, a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo a espécie NiO começa a ser depositada e fica ainda mais evidenciada em -1,5 V. Este comportamento poderia ser explicado considerando que em potenciais mais negativos ocorre a redução da água conjuntamente com a redução do Ni(II), o que modifica o pH superficial e facilita a formação de óxidos-hidróxidos de Ni. Na deposição galvanostática ocorre a deposição preferencial do Ni(0) frente o (NiO). Isto pode ser porque a deposição galvanostática corresponde a um potencial de deposição mais negativo que -1,7 V e que parte do NiO formado pode ter sido reduzido a Ni(0), ocorrendo a formação da liga.

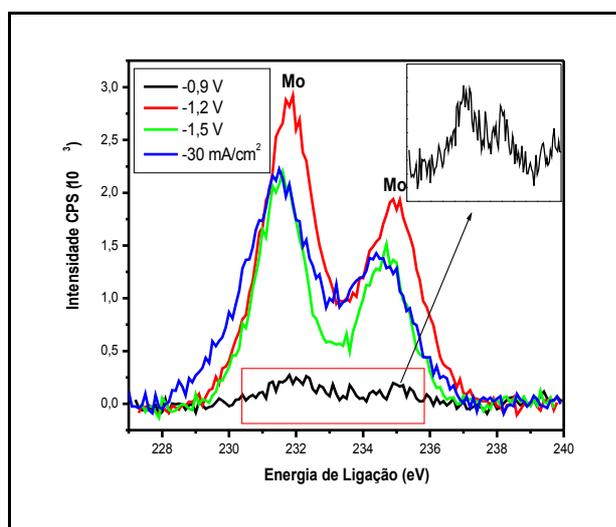


**FIGURA 3.12** - *Espectros de XPS da região do Fe para os eletrodépósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.*



**FIGURA 3.13** - *Espectros de XPS da região do Ni para os eletrodépósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.*

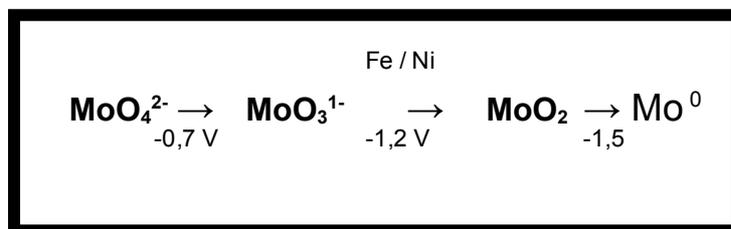
Para razão de deposição 1:10:1 os espectros da região característica do molibdênio estão representados na Figura 3.14. Pode-se observar para estes filmes o mesmo comportamento que o observado para os materiais depositados na razão 1:1:1 (Figura 3.10). Pode-se observar também, analisando os espectros do potencial menos catódico para o mais catódico, um deslocamento do espectro para região em torno de 228,0 eV característico do Mo(0). Este deslocamento pode ser melhor evidenciado no espectro que representa o material eletrodepositado em  $-30 \text{ mA cm}^{-2}$ , que corresponde a um potencial de deposição mais negativo do que  $-1,7 \text{ V}$ , indicando que a formação de Mo metálico pode estar ocorrendo em potenciais mais negativos que  $-1,2 \text{ V}$ .



**FIGURA 3.14** - Espectros de XPS da região do Mo para os eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo obtidos a partir da razão molar de 1:10:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos nas análises voltamétricas (Figura 3.2) onde foi observado um pico catódico em  $-0,7 \text{ V}$  atribuído a deposição simultânea de todas as espécies presentes no banho e um segundo pico em torno de  $-1,2$  atribuído a formação de Ni e Fe metálicos. A liga com presença de

Mo(0) ocorreu em potenciais mais negativos que -1,5 V, como mostra o esquema de deposição das espécies proposto abaixo.



Considerando os resultados de XPS para os depósitos obtidos nas razões molares de 1:1:1 e 1:10:1 pode-se observar que estes materiais apresentam oxigênio em sua composição e, portanto, que o filme se constitui de uma mistura de óxidos e material metálico. Como poderia haver uma grande variação na composição dos depósitos devido a esta mistura de óxidos foi realizada uma etapa de planejamento fatorial estudando outras variáveis com o intuito de diminuir a quantidade de oxigênio presente nos depósitos. A razão 10:1:1, nesta etapa do trabalho, não foi avaliada por apresentar, segundo as análises voltamétricas, grande quantidade de Fe em sua composição e conseqüentemente grande quantidade de óxido.

### 3.2.3 – Espectros obtidos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar 1:1:1

As análises de XPS foram realizadas sob as mesmas condições da liga Fe-Ni-Mo. Analisando-se a Figura 3.15, que representa os espectros completos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 e, em diferentes condições de deposição, pode-se observar, para os dois métodos de deposição, a presença das espécies Ni, Fe, W e O nos filmes.

Nas Figuras 3.15a e 3.15c observa-se os picos característicos de tungstênio (W 4f) em 34,5 eV, de carbono (C 1s) em 284,5 eV, de ferro (Fe 2p) em

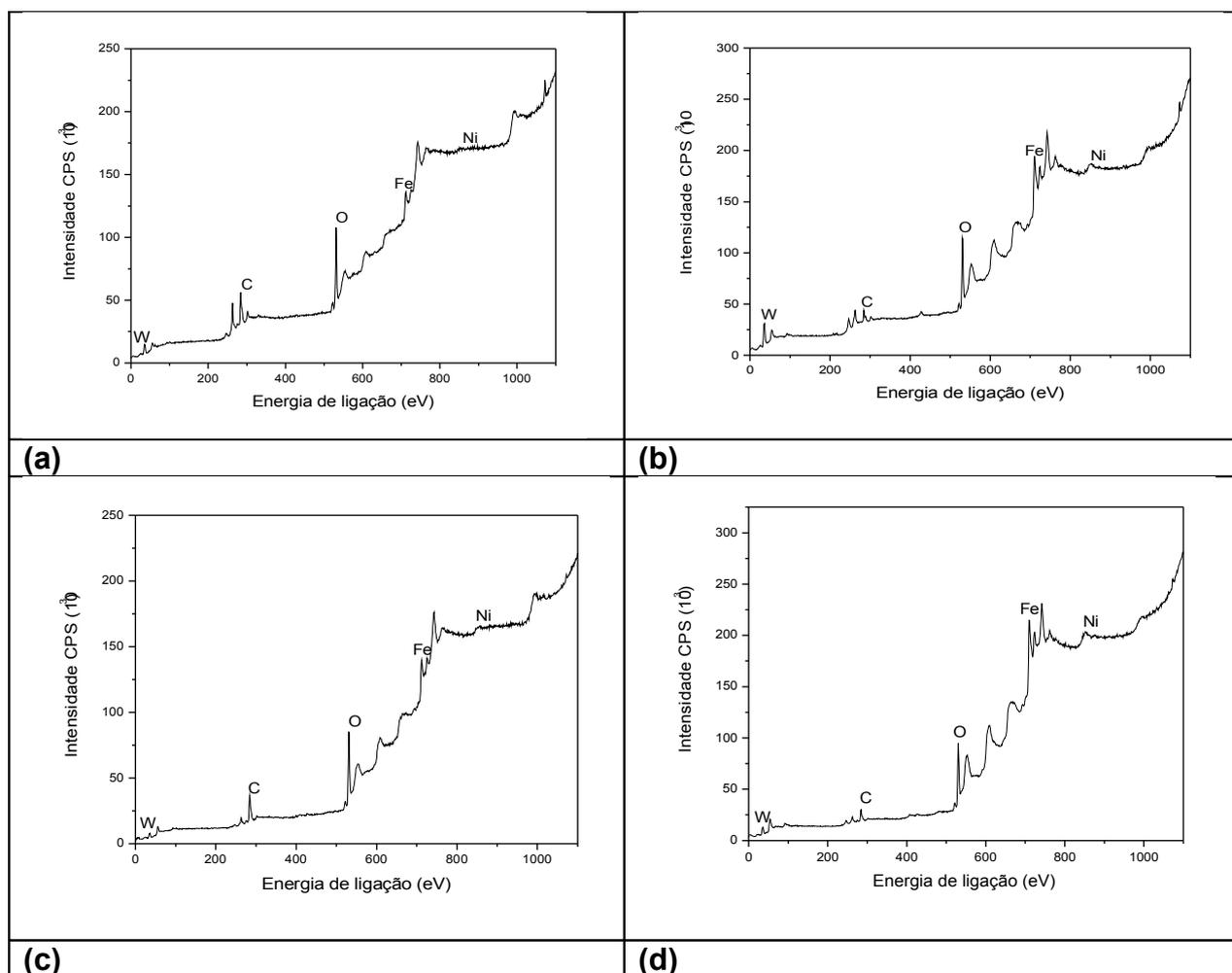
710,0 eV e de níquel (Ni 2p), além do oxigênio (O 1s) em 230,0 eV característico de óxido metálico. Depois de 5 minutos de bombardeamento com argônio, observando as Figuras 3.15b e 3.15d, a intensidade do pico de C 1s, diminui praticamente em 80%, enquanto os picos dos metais aumentam, mostrando que o carbono presente na superfície da liga provém de impurezas.

Para os depósitos obtidos em -0,9 V e -1,2 V também foram feitas análises completas, antes e após a limpeza, e foram observados os mesmos picos o que mostra que a deposição de todas as espécies ocorre simultaneamente a partir de -0,9 V, como proposto pelas análises voltamétricas.

As regiões características do espectro do Fe e do Ni apresentam um comportamento muito similar aquele observado para o Fe-Ni-Mo na mesma razão molar e não serão apresentados. Nesse caso cabem as mesmas discussões relatadas anteriormente, ou seja, a espécie Fe(II) do FeO é observada mais nitidamente e as espécies Fe(0) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem estar presente e em menor quantidade, segundo a deconvolução apresentada na Figura 3.8. Para os espectros obtidos para o níquel foram identificadas as espécies NiO e Ni(0). Também neste caso a relação sinal ruído nestas amostras é baixo o que dificulta a visualização dos picos.

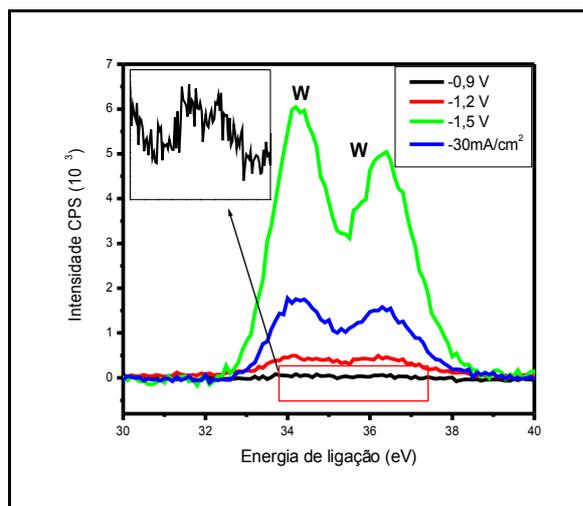
Os espectros da região do tungstênio, que estão representados na Figura 3.16, mostram um dubleto, sendo um pico em 34,5 eV (W 4f<sub>7/2</sub>) e outro em 36,6 eV (W 4f<sub>5/2</sub>), característico de óxido de tungstênio. Não foi possível determinar qual espécie de óxido está presente no depósito, pois a região dos óxidos de tungstênio ainda não é bem conhecida, sabendo-se apenas que entre 33,0 eV e 36,0 eV são picos de espécies de óxidos de tungstênio. Observa-se nestes espectros também que para todos os métodos de deposição empregados neste trabalho não houve a formação de W(0), pois o pico característico desta espécie fica em 31,5 eV e nesta região não foram observados picos.

Com base nestes resultados podemos concluir que o potencial de formação de W (0), para a liga depositada nesta razão, é mais negativo que para liga Fe-Ni-Mo na mesma razão, pois para esta última em -1,5 V já ocorre a formação de Mo (0), como mostra a Figura 3.10.



**FIGURA 3.15** - Espectros de XPS completos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 em -1,5 V antes da limpeza (a) após da limpeza (b) e -30 mA/cm<sup>2</sup> antes da limpeza (c) e após a limpeza (d).

Para esta razão de deposição, tanto para liga Fe-Ni-Mo, como para liga Fe-Ni-W, era esperado que não houvesse favorecimento na deposição de Mo (0) e W (0), pois é necessária uma maior quantidade de Fe e Ni, para que ocorra a deposição destes metais, que se depositam de forma induzida <sup>16</sup>.



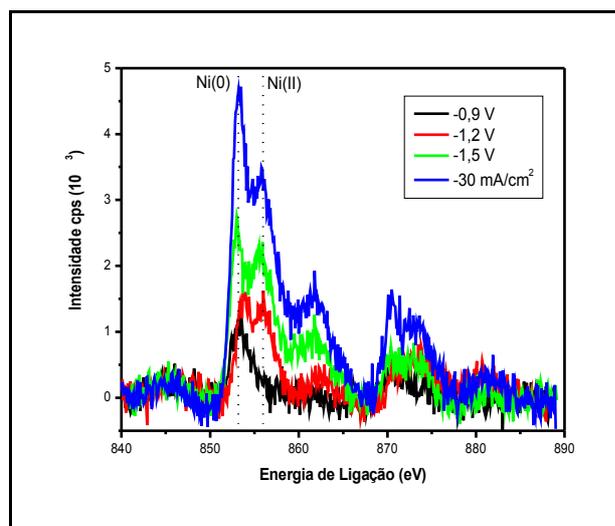
**FIGURA 3.16** - Espectros de XPS da região do W para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar de 1:1:1 em pH 5 eletrodepositados potenciostaticamente e galvanostaticamente.

### 3.2.4- Espectros obtidos para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar 1:10:1

Para estas ligas as análises de XPS foram realizadas sob as mesmas condições da liga Fe-Ni-W na razão 1:1:1. Nos espectros completos para liga Fe-Ni-W, na razão 1:10:1 em diferentes condições de deposição, pode-se observar a presença das três espécies no depósito, o que mostra que a deposição destas ocorre simultaneamente a partir de -0,9 V, como proposto nas análises voltamétricas.

Para região do espectro característico do ferro foram obtidos espectros similares aos observados para a liga Fe-Ni-Mo na mesma composição e as mesmas discussões são válidas, ou seja, há a presença de FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe(0).

Para os espectros obtidos para a região característica do níquel também foram encontradas as mesmas espécies (Ni(0) e Ni(II) do NiO) que para liga Fe-Ni-Mo, como mostra a Figura 3.17.



**FIGURA 3.17** - Espectros de XPS da região do Ni para os eletrodepósitos de Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar de 1:10:1 em pH 5 eletrodepositados *potenciostaticamente* e *galvanostaticamente*.

A comparação dos espectros da Figura 3.17 com os da Figura 3.13 mostram algumas diferenças quanto as espécies obtidas em maior quantidade para cada condição de potencial. Por exemplo, no potencial de -1.5 V observa-se que a proporção de NiO e Ni(0) é a mesma e no caso de depósitos de Fe-Ni-Mo o NiO se depositava preferencialmente. Nos depósitos obtidos galvanostaticamente observa-se uma quantidade de Ni(0) maior que para as ligas Fe-Ni-Mo eletrodepositadas nesta razão. O fato da deposição de Ni(0) ser facilitado neste meio pode estar relacionado com o mecanismo de deposição para estes metais que é de controle por transferência de carga, segundo as análises voltamétricas já discutidas.

Os espectros da região do tungstênio apresentam os mesmos resultados discutidos anteriormente e as mesmas conclusões são válidas, ou seja, há a presença de óxidos de W no filme, não sendo detectada a espécie W(0).

Para a razão molar de 1:10:1, tanto para liga Fe-Ni-Mo como para liga Fe-Ni-W, era esperado que houvesse um favorecimento na deposição de Mo(0) e W(0) nos materiais, pois segundo resultados prévios para ligas binárias contendo Mo

e W, para banhos que contém maior quantidade de Ni que Mo ou W, é favorecida deposição destas espécies na forma metálica, que ocorre de forma induzida <sup>16</sup>. No entanto, o que se observou para estes sistemas ternários, Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W, é que mesmo aumentando a quantidade de Ni(II) no banho não ocorre o favorecimento da deposição de Mo e W na forma metálica. E, segundo as análises de XPS, para a região características dos metais o oxigênio está presente em todos os eletrodepósitos na forma de óxido.

Estes resultados são similares aos publicados no último trabalho de Gomes *et al.*<sup>120</sup>, onde foi estudada a deposição da liga Ni-Co-Mo em diferentes condições. Com base nos resultados de XPS foi observado que o material obtido era constituído de uma mistura de óxidos de Mo(IV) e (V) dopado com Fe(0) e Ni(0). Portanto, pode-se dizer que o material depositado é uma espécie de compósito, onde se têm uma matriz de óxido dopada com Ni e Fe.

Para uma discussão mais aprofundada sobre os processos que estão ocorrendo na formação dos depósitos nas diferentes condições de deposição uma análise quantitativa foi realizada a partir dos dados de XPS.

### **3.3 - Análise quantitativa de Fe, Ni, Mo, W e O nos eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W**

O teor de Fe, Ni, Mo, W e O total nos depósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W obtidos a partir da razão molar 1:1:1 e 1:10:1 foi determinada através do *software* disponível no equipamento. Os resultados para a liga Fe-Ni-Mo estão apresentados na Tabela 3.1 e Tabela 3.2 e para as ligas Fe-Ni-W na Tabela 3.3 e Tabela 3.4.

Uma análise das Tabelas abaixo mostra que o efeito indutor do Ni na deposição de W e Mo é melhor observado em potenciais mais positivos, ou seja, nestes potenciais aumenta a quantidade de Mo ou W no depósito quando se aumenta a concentração de Ni(II) no banho. Para potenciais mais negativos e na deposição galvanostática a concentração de Ni(II) não influencia na quantidade de Mo depositado e tem efeito inibidor sobre a deposição de W.

**TABELA 3.1 – Composição atômica da liga Fe-Ni-Mo 1:1:1**

	Análise por XPS Liga Fe Ni Mo 1:1:1 (%)			
	Fe	Ni	Mo	O
-0,9 V	33,8	6,5	3,0	56,6
-1,2 V	22,0	5,4	12,3	60,1
-1,5 V	19,6	10,6	19,6	50,1
-30 mA/cm <sup>2</sup>	29,4	3,5	21,0	45,9

**TABELA 3.2 - Composição atômica da liga Fe-Ni-Mo 1:10:1**

	Análise por XPS Liga Fe Ni Mo 1:10:1 (%)			
	Fe	Ni	Mo	O
-0,9 V	24,1	6,6	7,5	61,7
-1,2 V	6,4	6,9	24,9	61,6
-1,5 V	6,4	7,1	20,2	66,2
-30 mA/cm <sup>2</sup>	9,0	8,1	23,9	58,9

**TABELA 3.3 - Composição atômica da liga Fe-Ni-W 1:1:1**

	Análise por XPS Liga Fe Ni W 1:1:1 (%)			
	Fe	Ni	W	O
-0,9 V	12,1	0,4	0,54	86,8
-1,2 V	22,4	1,1	1,4	75,0
-1,5 V	20,4	0,3	17,1	62,4
-30 mA/cm <sup>2</sup>	26,9	0,9	7,0	63,2

**TABELA 3.4 - Composição atômica da liga Fe-Ni-W 1:10:1**

	Liga Fe Ni W 1:10:1 (%)				
	Análise por XPS	Fe	Ni	W	O
-0,9 V		31,5	4,5	2,6	61,4
-1,2 V		19,0	4,3	7,1	69,4
-1,5 V		18,9	7,7	5,6	67,8
-30 mA/cm <sup>2</sup>		13,3	13,0	1,8	71,8

O aumento de Mo e W no depósito com o aumento da quantidade de Ni(II) no banho era esperado, pois a deposição do Mo e W ocorre de maneira induzida<sup>4</sup>. A diminuição de W nos potenciais mais negativos deve ocorrer pela precipitação de óxidos/hidróxidos de Ni, a qual parece ocorrer em maior proporção nos potenciais mais negativos no caso da deposição de Fe-Ni-W. Este ato é confirmado quando analisamos a quantidade de Ni presente nos depósitos e observamos que esta é maior para a liga Fe-Ni-W 1:10:1 obtidas em -1,5 V e -30 mAcm<sup>-2</sup>.

Uma comparação entre as quantidades de Mo e W depositadas mostra que independentemente do modo de deposição a quantidade de Mo é maior do que a de W nos depósitos ternários, ou seja, mesmo na forma de óxido é mais fácil depositar Mo do que W.

Pode-se observar ainda que independente do modo de deposição e do material (Fe-Ni-Mo ou Fe-Ni-W), a quantidade de oxigênio presente nos eletrodepósitos foi superior a quantidade dos metais, indicando que grande parte do material é constituída de óxidos. Este comportamento está de acordo com as análises de XPS da região característica de cada metal, onde se observou a presença Fe(II), Fe(III), Ni(II) além de Mo(V) e (IV) e óxidos de W, ou seja, o oxigênio presente nos materiais está relacionado a deposição de óxidos de Fe, Ni, Mo e W juntamente com Fe e Ni na forma metálica, e para as ligas contendo Mo, também pode estar ocorrendo a deposição de Mo metálico.

Estes resultados mostram que os sistemas ternários contendo Mo e W, são mais complexos que os sistemas binários e apresentam certa tendência em formar uma maior quantidade de óxidos nos depósitos que os sistemas binários, para as condições de deposição estudadas. Como o comportamento destas espécies, frente as variáveis de deposição, já está bem estabelecido na literatura <sup>16</sup> as condições de deposição foram inicialmente escolhidas de acordo com os dados de trabalhos já publicados e em resultados prévios de nossas pesquisas com ligas Fe-Mo e Ni-Mo. Entretanto, no sentido de diminuir a quantidade de óxidos presente nestes depósitos um novo estudo foi realizado com novas variáveis de deposição.

Ainda assim, o que é observado, é que todos os estudos em relação ao comportamento da deposição destas espécies, mesmo para as ligas binárias, foram feitos de maneira univariada, ou seja, onde a influência de cada variável foi analisada independentemente das outras. Para estes sistemas que apresentaram uma maior complexidade que os sistemas binários, não há como não levar em consideração a influência entre as variáveis, e neste caso optamos por realizar um estudo por planejamento fatorial de algumas variáveis, selecionadas pelo que já é conhecido dos sistemas envolvendo deposição de Mo e W. Este estudo será apresentado em detalhes na parte II deste capítulo.

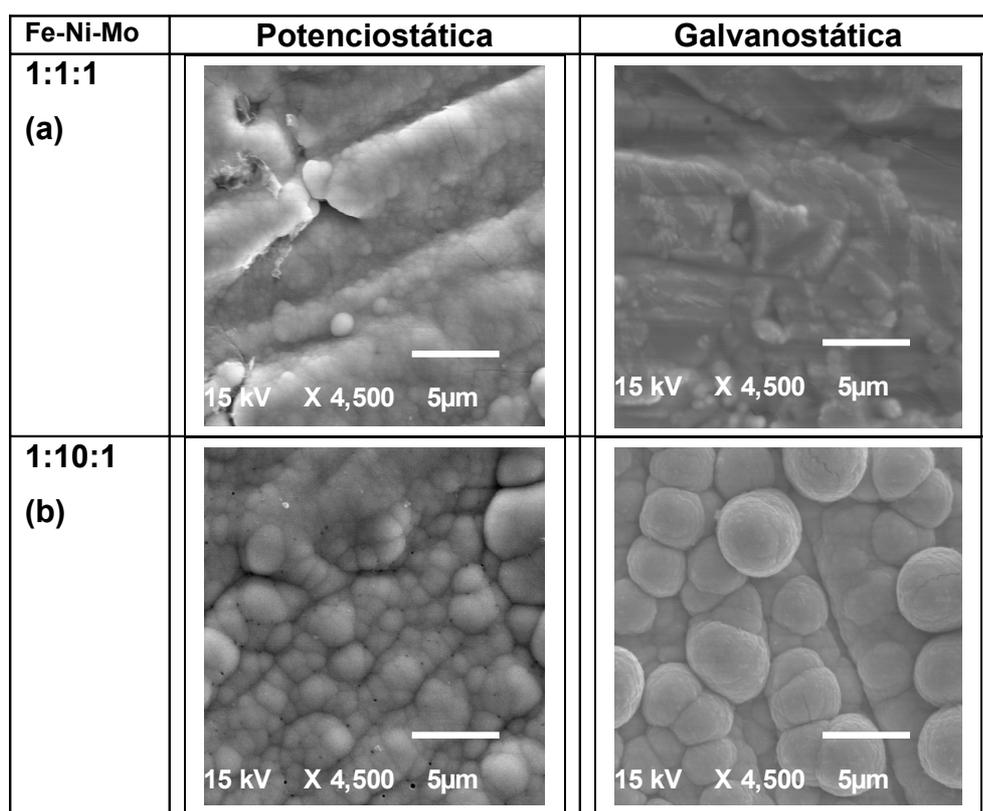
### **3.4 – Análise morfológica dos depósitos de *Fe-Ni-Mo* e *Fe-Ni-W***

A análise morfológica dos depósitos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as ligas de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W obtidos a partir dos banhos em pH 5 e na razão molar de 1:1:1 e 1:10:1, em -1,5 V e -30 mA cm<sup>-2</sup>, sendo o substrato de aço.

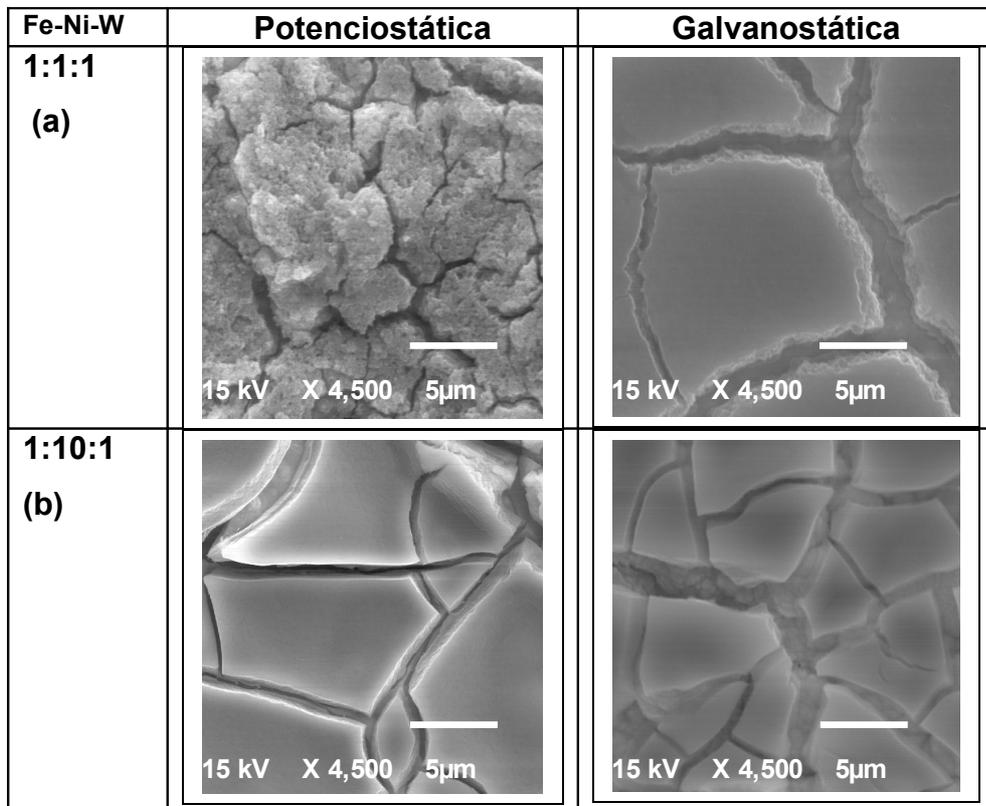
A Figura 3.18 apresenta as micrografias para os depósitos de Fe-Ni-Mo e a Figura 3.19 os de Fe-Ni-W. Nestas figuras pode-se observar que a morfologia dos dois tipos de eletrodepósitos é muito distinta. A liga com Mo apresenta uma estrutura mais compacta e com formação globular, enquanto, a liga com W apresenta estrutura do tipo barro rachado com uma superfície bastante lisa, exceto

para a Figura 19a. Pode-se observar ainda que a morfologia praticamente não se altera quando se modifica a técnica de deposição, exceto para o caso de Fe-Ni-W 1:1:1 onde a deposição potencioestática mostra uma superfície muito distinta das outras. Esta morfologia é característica do óxido de W e ocorre neste caso pela alta concentração de W presente no filme como indicado pelos dados da Tabela 3.3.

A influência da composição do banho na morfologia dos eletrodepósitos é mais acentuada na caso das ligas Fe-Ni-Mo onde ocorre um aumento no tamanho de grãos a medida que a concentração do íon em solução aumenta. Esta variação na morfologia pode ser associada ao aumento da quantidade de Fe nos depósitos que ocorre para estas condições de deposição, pois estas micrografias são muito semelhantes às observadas para outras ligas contendo Fe como Fe-Mo<sup>40</sup> Fe-Co<sup>36</sup>, etc.



**FIGURA 3.18** – Micrografias de MEV para as ligas eletrodepositadas durante 60 min em -1,5 V e -30 mA/cm<sup>2</sup> durante 30 min.



**FIGURA 3.19** – Micrografias de MEV para ligas eletrodepositadas durante 60 min em -1,5 V e a  $-30 \text{ mA/cm}^2$  durante 30 min.

***“...Se os fatos não se encaixam na teoria, modifique os fatos.”***

***(Einstein)***

**CAPÍTULO 3 – PARTE II**  
**ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS FE-NI-MO E FE-NI-W: UM**  
**ESTUDO MULTIVARIADO**

Para as ligas ternárias uma análise do tipo univariada, onde cada variável do banho como pH e composição eram modificados de forma independente, não se mostrou eficiente para que fosse possível propor as etapas envolvidas na reação de redução dos íons metálicos nos diferentes potenciais avaliados. Isso ocorreu porque não se observou uma variação do tipo linear entre a variável de estudo, que foi a razão dos íons em solução e a composição do depósito. Como há um grande número de variáveis que podem influenciar na composição e propriedades dos depósitos consideramos que uma análise multivariada poderia nos auxiliar no presente estudo, pois daria indicação de quais variáveis de processo teriam um papel mais importante na composição dos depósitos ou em suas propriedades. Outro ponto importante é que ainda não existem muitos estudos que expliquem este fenômeno e um estudo por meio de um planejamento fatorial se torna indispensável. Deste modo, pode-se determinar o quanto cada variável influencia no sistema de maneira multivariada, ou seja, levando em consideração a interação que pode ocorrer entre as variáveis.

## ***Parte II – Eletrodeposição de Ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W: Um estudo multivariado***

### ***3.5 - Algumas Considerações***

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentem influência significativa na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Este tipo de análise tem se mostrado uma ferramenta importante para estudo de variáveis no processo de eletrodeposição de ligas<sup>41</sup>.

A otimização de experimentos relativos à eletrodeposição de ligas Fe-Ni-Mo tem sido feita tradicionalmente usando a técnica univariada. Entretanto, esta técnica apresenta como desvantagens o tempo gasto para otimização e a falta de avaliação acerca das interações entre as variáveis que afetam o processo em estudo, resultando assim em uma otimização ineficiente<sup>42</sup>. Sendo assim, o planejamento fatorial foi utilizado neste trabalho para avaliar a influência das variáveis de deposição na composição dos eletrodepósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W, tendo como parâmetro de resposta avaliado a composição em que estes materiais apresentassem melhor atividade catalítica para Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH).

Em um primeiro momento para este estudo foram selecionadas quatro variáveis de deposição, sendo um total de 16 experimentos. Estes experimentos foram selecionados com a finalidade de estabelecer a influência de algumas variáveis envolvidas no processo de eletrodeposição de ligas na composição destes materiais, levando em consideração a interação entre as variáveis através de cálculos estatísticos.

Em um segundo momento, após o estudo da influência destas quatro variáveis, uma das variáveis foi eliminada, sendo então avaliada a influência de três principais variáveis, somando um total de 8 experimentos. Para determinados experimentos foram realizados três tipos distintos de análise, sendo a primeira a análise voltamétrica, onde se avaliou as mudanças observadas nos voltamogramas nas diferentes composições dos banhos de eletrodeposição utilizados no planejamento fatorial. Em uma segunda análise foi medido o potencial estacionário quando os sistemas eletrodepósitos/ KOH/ ER eram polarizados em duas diferentes densidades de corrente catódicas de 50 e 135 mA/cm<sup>2</sup>. Neste caso se avaliava a propriedade catalítica de cada depósito para a RDH. Por último foram realizados experimentos utilizando Impedância Eletroquímica para caracterizar estes materiais quanto as suas propriedades elétricas.

### 3.6 – Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que consiste em se realizar experimentos com a finalidade de conhecer o quanto cada variável em estudo influencia na resposta do sistema, buscando uma condição experimental ótima para se obter um determinado resultado.

Para este tipo de estudo é de fundamental importância escolher adequadamente as variáveis a serem estudadas e que tipo de resposta vai ser analisada. Portanto, neste item serão apresentadas apenas as variáveis e as respostas escolhidas para realizar os experimentos.

Na escolha das variáveis foi utilizada uma revisão bibliográfica dos trabalhos mais recentes publicados para materiais contendo Mo e W. Por meio de alguns dos trabalhos<sup>3,4,15 e 16</sup> apresentados nesta revisão foi possível fazer um mapeamento das variáveis mais estudadas, sendo as escolhidas:

- pH;
- concentração de citrato de sódio;
- razão dos íons em solução;
- densidade de corrente.

Como resposta para o sistema, foi escolhida a quantidade de cada espécie presente nos depósitos, com a finalidade de estabelecer em que condições a deposição de cada metal é favorecida. A fim de realizar um estudo prévio sobre os sistemas, a técnica escolhida para determinar a quantidade de cada elemento foi EDS, onde se realiza uma análise semi-quantitativa.

Na Tabela 3.5 apresenta-se as condições nas quais os experimentos foram realizados. Para facilitar os cálculos estatísticos, o planejamento foi feito com nível 2, ou seja, são dois valores de cada variável em estudo. Como são quatro as variáveis escolhidas, o número total de experimentos para cada liga é de  $2^4$ , ou seja, 16 experimentos para cada tipo de liga, somando um total de 32 experimentos.

Os valores atribuídos a cada variável foram escolhidos de acordo com o que já é conhecido na literatura a respeito de sistemas envolvendo eletrodeposição dos metais Fe, Ni, Mo e W.

**TABELA 3.5** – Condições experimentais nas quais foi realizado o planejamento fatorial.

amostra	pH	[citrato de sódio] (mol.L <sup>-1</sup> )	Razão dos íons Fe:Ni:Mo ou Fe:Ni:W	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )
1	5	0,02	10:10:1	15
2	5	0,02	10:10:1	30
3	5	0,02	10:10:2	15
4	5	0,02	10:10:2	30
5	5	0,2	10:10:2	15
6	5	0,2	10:10:2	30
7	5	0,2	10:10:1	15
8	5	0,2	10:10:1	30
9	8	0,02	10:10:1	15
10	8	0,02	10:10:1	30
11	8	0,02	10:10:2	15
12	8	0,02	10:10:2	30
13	8	0,2	10:10:2	15
14	8	0,2	10:10:2	30
15	8	0,2	10:10:1	15
16	8	0,2	10:10:1	30

Em relação à variável pH, foi escolhido um valor em meio ácido (pH 5) e um valor em meio básico (pH 8), pois os complexos formados em cada meio são distintos, e assim podemos determinar a influência da complexação dos metais na composição do material eletrodepositado.

As densidades de correntes escolhidas foram -15 e -30 mA cm<sup>-2</sup> e a carga de deposição constante e de -75 C/cm<sup>2,43</sup>, para manter a espessura dos filmes constante. Sendo assim, para eletrodepositar um filme com densidade de corrente de -30 mA cm<sup>-2</sup> são necessários 40 minutos e para eletrodepositar um filme com densidade de corrente de -15 mA cm<sup>-2</sup> são necessários 80 minutos. Os valores de

densidade de corrente escolhidos foram valores limites, sendo que para valores maiores que  $-30 \text{ mA/cm}^2$  os filmes eletrodepositados se tornam irregulares devido ao alto desprendimento de hidrogênio que ocorre simultaneamente com a reação de eletrodeposição dos metais, e para valores menores que  $-15 \text{ mA cm}^{-2}$  o processo consome um longo período de tempo para deposição dos metais.

A concentração dos íons Fe(II) e Ni(II) nos banhos foi mantida, constante e superior a concentração de Mo e W, favorecendo a indução da deposição destes metais. Mantendo a força iônica dos banhos constante, foram escolhidas concentrações de Fe(II) e Ni(II) dez vezes maiores ( $100:100:10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e cinco vezes maiores que as de Mo e W ( $100:100:20 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Em relação ao agente complexante, citrato de sódio, foi escolhido um nível onde as espécies estivessem totalmente complexadas ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) e um nível inferior onde às espécies não estivessem totalmente complexadas ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) para avaliar a influência do agente complexante na composição dos materiais.

### **3.6.1- Análise das respostas**

Como resposta, para avaliar a influência das variáveis no sistema de deposição das ligas, foi escolhida a quantidade de cada uma das espécies presentes nos depósitos. Dentre as técnicas que podem possibilitar este estudo, foi escolhida a Análise por Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS). Esta técnica nos permite uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos metais presentes nos filmes bem como da homogeneidade dos mesmos quanto a sua composição.

Como se trata de uma técnica que nos permite avaliar os metais presentes em diferentes regiões dos depósitos, a princípio foi realizado um estudo da homogeneidade do material depositado, onde foram realizadas medidas de EDX em diferentes regiões das amostras, minimizando a possibilidade de erros. Para este primeiro estudo, os experimentos não foram realizados em duplicata, por se tratar de uma investigação prévia das variáveis e da homogeneidade do sistema.

A Tabela 3.6 mostra os resultados obtidos para os 16 experimentos realizados para liga Fe-Ni-Mo em porcentagem atômica dos metais presentes em

uma área de 3,2 mm<sup>2</sup> na borda e no centro das amostras. O substrato utilizado para este estudo foi a platina, para evitar a superposição de picos do metal/substrato com picos dos metais presentes no filme (material eletrodepositado), considerando devido a resultados prévios<sup>44</sup> de que a composição deste tipo de materiais não varia com o substrato e sendo que posteriormente a platina ser substituída por aço sem problemas.

**TABELA 3.6** – *Porcentagens dos metais presentes em diferentes regiões das amostras.*

Variáveis e experimentos					Regiões Analisadas					
					Centro			Borda		
amostra	pH	[citrato] mol/l	[íons]	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Fe (at%)	Ni (at%)	Mo (at%)	Fe (at%)	Ni (at%)	Mo (at%)
1	5	0,02	10:10:1	-15	74,26	15,37	10,37	80,20	11,88	7,90
2	5	0,02	10:10:1	-30	73,78	15,63	10,59	71,46	19,23	9,31
3	5	0,02	10:10:2	-15	52,70	40,04	7,25	40,8	38,78	20,42
4	5	0,02	10:10:2	-30	79,50	11,64	8,85	74,79	17,49	7,72
5	5	0,2	10:10:2	-15	92,99	1,70	5,31	96,23	1,41	2,36
6	5	0,2	10:10:2	-30	90,91	2,14	6,95	89,27	1,81	8,92
7	5	0,2	10:10:1	-15	84,15	4,87	10,99	83,39	2,62	13,99
8	5	0,2	10:10:1	-30	92,58	2,24	5,18	92,35	2,42	5,23
9	8	0,02	10:10:1	-15	61,65	33,46	4,90	54,86	38,31	6,83
10	8	0,02	10:10:1	-30	60,94	35,40	3,66	60,95	35,18	3,88
11	8	0,02	10:10:2	-15	59,01	32,45	8,54	57,43	35,65	6,91
12	8	0,02	10:10:2	-30	64,78	29,44	5,78	63,57	29,75	6,68
13	8	0,2	10:10:2	-15	64,85	9,49	25,66	57,52	17,47	25,02
14	8	0,2	10:10:2	-30	35,66	30,38	33,96	52,07	16,87	31,06
15	8	0,2	10:10:1	-15	51,10	31,66	17,25	56,05	27,06	16,89
16	8	0,2	10:10:1	-30	38,87	30,56	30,97	53,40	19,32	27,28

Pode-se observar comparando a porcentagem dos metais presentes no centro da amostra com a porcentagem dos metais presentes na borda, uma mesma

tendência na porcentagem dos metais depositados, ou seja, quando o Fe está presente em maior quantidade no centro, também se apresenta em maior quantidade na borda assim como para Ni e Mo. Os desvios dos resultados obtidos, considerando a porcentagem de metais presentes no centro e na borda das amostras, estão representados na Tabela 3.7. Pode-se observar que apenas três amostras apresentaram uma menor homogeneidade em relação às outras, apresentando valores de desvio padrão relativamente mais altos, acima de 3%. Levando em consideração os erros envolvidos, que podem ser de ordem experimental ou de ordem sistemática, e ainda considerando a sensibilidade do equipamento em identificar cada metal presente nos depósitos e mesmo o próprio erro do equipamento, pode-se considerar que de modo geral todas as amostras são homogêneas.

**TABELA 3.7-** Desvio padrão da porcentagem dos metais presentes nas ligas eletrodepositadas.

amostra	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
	(borda/centro) Fe (at%)	padrão(S) Fe	(borda/centro) Ni (at%)	padrão(S) Ni	(borda/centro) Mo(at%)	padrão(S) Mo
1	77,23	2,97	13,62	1,74	9,13	1,23
2	72,62	1,16	17,43	1,80	9,95	0,64
3	46,75	5,95	39,41	0,63	13,83	6,58
4	77,14	2,35	14,56	2,92	8,28	0,56
5	94,61	1,62	1,55	0,14	3,83	1,47
6	90,09	0,82	1,97	0,16	7,93	0,98
7	83,77	0,38	3,74	1,12	12,49	1,50
8	92,46	0,11	2,33	0,09	5,20	0,02
9	58,25	3,39	35,88	2,42	5,86	0,96
10	60,94	0,01	35,29	0,11	3,77	0,11
11	58,22	0,79	34,05	1,60	7,72	0,81
12	64,17	0,60	29,59	0,15	6,23	0,45
13	61,18	3,60	13,48	3,99	25,34	0,32
14	43,86	8,20	23,62	6,75	32,51	1,45
15	53,57	2,47	29,36	2,30	17,07	0,18
16	46,13	7,26	24,94	5,62	29,12	1,84

A Tabela 3.8 mostra os resultados obtidos para 8 experimentos realizados para liga Fe-Ni-W em porcentagem atômica dos metais presentes em uma área de 3,2 mm<sup>2</sup> na borda e no centro das amostras. O substrato utilizado para este estudo assim como para ligas Fe-Ni-Mo foi a platina. Para esta liga foram realizados experimentos com uma variável a menos, pois o estudo para estes materiais foi feito após o estudo das variáveis para liga Fe-Ni-Mo, onde foi decidido eliminar a variável concentração de citrato de sódio, como será discutido na seqüência.

Analisando a Tabela 3.8, que representa os as porcentagens de cada elemento presente na liga Fe-Ni-W na borda e no centro da amostra, pode-se observar assim como as ligas que contem Mo, que os valores obtidos para borda e para o centro das amostras não apresentam diferenças consideráveis, ou seja, os materiais se mostram uniformes em sua composição o que indica que a distribuição de corrente por toda superfície do eletrodo também foi uniforme, não ocorrendo efeito de borda.

**TABELA 3.8-** Porcentagens dos metais presentes em diferentes regiões das amostras.

Variáveis e experimentos					Regiões Analisadas					
					Centro			Borda		
amostra	pH	[citrato] mol/l	[íons]	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Fe (at%)	Ni (at%)	W (at%)	Fe (at%)	Ni (at%)	W (at%)
1	5	0,2	10:10:2	-15	90,01	3,70	6,29	83,01	4,00	12,98
2	5	0,2	10:10:2	-30	90,66	1,41	7,94	90,33	1,29	8,38
3	5	0,2	10:10:1	-15	91,47	2,31	6,22	91,69	2,78	5,53
4	5	0,2	10:10:1	-30	92,42	1,53	6,05	91,33	1,96	6,72
5	8	0,2	10:10:2	-15	88,28	7,58	4,14	88,89	7,50	3,60
6	8	0,2	10:10:2	-30	81,59	10,91	7,50	86,16	9,70	4,14
7	8	0,2	10:10:1	-15	85,04	9,34	5,62	84,91	9,99	5,10
8	8	0,2	10:10:1	-30	79,69	15,60	4,70	77,13	18,54	4,33

A Tabela 3.9 apresenta o desvio padrão calculado para os resultados referentes a deposição na borda e no centro das amostras. Analisando os resultados, apenas a amostra 1 apresenta um maior desvio, considerando que o erro da técnica é de 5%, pode-se considerar todas amostras homogêneas.

Um segundo fator analisado em relação à homogeneidade das amostras foi a proporção da região analisada em relação à superfície total amostra, sendo assim as análises foram realizadas na região central, mas em áreas diferentes, sendo estas, 3,2 mm<sup>2</sup> e 0,2 mm<sup>2</sup>. Como a área total da superfície das amostras era em média de 25 mm<sup>2</sup>, em um aumento de 50X que corresponde a uma área de análise de 3,2 mm<sup>2</sup>, 13% da superfície das amostras foram analisadas e para um aumento de 200X que corresponde a uma área de análise de 0,2 mm<sup>2</sup>, 1% da superfície das amostras foi analisada.

**TABELA 3.9-** Desvio padrão da porcentagem dos metais presentes nas ligas eletrodepositadas.

amostra	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
	(borda/centro)	padrão(S)	(borda/centro)	padrão(S)	(borda/centro)	padrão(S)
	Fe (at%)	Fe	Ni (at%)	Ni	W(at%)	W
1	86,51	3,50	3,85	0,15	9,60	3,30
2	90,49	0,16	1,35	0,06	8,16	0,22
3	91,58	0,11	2,54	0,23	5,80	0,34
4	91,77	0,54	1,74	0,21	6,38	0,33
5	88,58	0,30	7,54	0,04	3,87	0,27
6	83,87	2,28	10,3	0,60	5,82	1,68
7	84,97	0,06	9,66	0,32	5,36	0,26
8	78,41	1,28	17,07	1,47	4,50	0,18

Para este estudo foram realizados apenas oito experimentos, pois somente três variáveis foram analisadas, ou seja, a fim de minimizar o tempo de preparo das amostras a variável densidade de corrente não foi variada, sendo os experimentos realizados em uma densidade de corrente de -30 mA/cm<sup>2</sup>.

Na Tabela 3.10 são apresentados os resultados obtidos nos diferentes experimentos. Os desvios dos resultados obtidos, considerando a porcentagem de metais presentes em 13% da superfície das amostras e em 1% da superfície das amostras, estão representados na Tabela 3.11.

**TABELA 3.10 - Porcentagens dos metais presentes em diferentes áreas das amostras.**

Variáveis e experimentos				Áreas analisadas					
				3,2 mm <sup>2</sup>			0,2 mm <sup>2</sup>		
Amostr a	pH	[citrato] mol/l	[íons]	Fe (at%)	Ni (at%)	Mo (at%)	Fe (at%)	Ni (at%)	Mo (at%)
1	5	0,02	10:10:1	76,15	9,81	14,04	76,28	9,39	14,33
2	5	0,02	10:10:2	75,89	6,10	18,02	75,67	6,04	18,29
3	5	0,2	10:10:1	86,87	2,35	10,78	86,96	2,09	10,95
4	5	0,2	10:10:2	86,78	3,26	9,97	86,02	2,92	11,06
5	8	0,02	10:10:1	56,74	40,55	2,71	56,74	40,71	2,55
6	8	0,02	10:10:2	47,53	48,22	4,24	46,57	50,18	3,35
7	8	0,2	10:10:1	75,51	8,21	16,28	76,48	7,68	15,84
8	8	0,2	10:10:2	52,22	17,70	30,08	52,34	18,22	29,44

**TABELA 3.11- Desvio padrão da porcentagem dos metais presentes nas ligas eletrodepositadas.**

amostra	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
	Fe (at%)	padrão(S)	Ni (at%)	padrão(S)	Mo (at%)	padrão(S)
		Fe		Ni		Mo
1	76,21	0,06	9,60	0,21	14,18	0,14
2	75,78	0,11	6,07	0,03	18,15	0,13
3	86,91	0,04	2,22	0,13	10,86	0,08
4	86,40	0,38	3,09	0,17	10,51	0,54
5	56,74	0,0	40,63	0,08	2,63	0,08
6	47,05	0,48	49,2	0,98	3,79	0,44
7	75,99	0,48	7,945	0,26	16,06	0,22
8	52,28	0,06	17,96	0,26	29,76	0,32

Analisando os resultados obtidos para estes experimentos pode-se observar que, independentemente da área analisada, as ligas eletrodepositadas são homogêneas. Com base nos resultados obtidos foi escolhida a região central das amostras para análise de EDS em uma área de 3,2 mm<sup>2</sup>, que representa 13% da superfície total das amostras.

### 3.6.2- Influência das variáveis de deposição para a liga Fe-Ni-Mo

Uma vez escolhidas as variáveis de interesse no estudo do sistema e a resposta a ser analisada, pode-se então determinar o valor do efeito de cada variável nas respostas e a interação entre as variáveis.

Os resultados obtidos nos experimentos estão apresentados na Tabela 3.6, considerando apenas a quantidade dos metais presentes no centro das amostras, pode-se calcular quinze efeitos: quatro efeitos principais, seis interações de duas variáveis, quatro interações de três variáveis e uma interação envolvendo as quatro variáveis.

Os efeitos foram calculados de acordo com método proposto por Benício de Barros Neto, Ieda Spacino Scarminio e Roy Edward Bruns<sup>42</sup>, onde através de uma combinação linear entre as variáveis e respostas, chega-se a uma matriz de planejamento fatorial. Para obter os sinais algébricos necessários para resolver a matriz e analisar os resultados, as variáveis são separadas em nível superior, com sinal algébrico positivo (+) e nível inferior com sinal algébrico negativo (-).

	Variáveis	Níveis	
		(+)	(-)
1	pH	8	5
2	Razão molar dos íons Fe:Ni:Mo (mmol/l)	10:10:1	10:10:2
3	Concentração de citrato de sódio (mol/l)	0,02	0,2
4	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	-30	-15

Os efeitos das variáveis foram calculados utilizando como resposta a quantidade de Ni presente nos depósitos. Considerando que esta primeira avaliação dos efeitos tem como finalidade uma análise preliminar das variáveis, os experimentos não foram realizados em duplicata.

A Tabela 3.12 apresenta os valores obtidos para os efeitos e interações entre as variáveis, onde se pode observar, que das variáveis principais, apenas o pH e a concentração de citrato de sódio apresentam um efeito significativo sobre o sistema, o sinal positivo nos valores destes dois efeitos significa que quando se passa de um nível negativo para um nível positivo destas variáveis ocorre um aumento na quantidade de Ni presente no depósito. Sendo assim pode-se concluir que nas condições descritas acima, quando se trabalha com um banho de eletr deposição em pH 8, a deposição de Ni na liga é favorecida em torno de 17,44% em relação ao banho em pH 5. Considerando os efeitos das interações de duas variáveis apenas a interação entre as variáveis 3 e 4 não foi significativa.

Com base nestes valores de efeitos para as variáveis escolhidas, sendo este um estudo preliminar do sistema, pode-se concluir que as variáveis principais são pH e concentração de citrato de sódio, podendo-se desconsiderar a influência das outras duas variáveis no sistema.

No entanto, para este tipo de sistema é conhecido que trabalhando com todas as espécies complexadas, ou seja, com concentrações de citrato de sódio equivalentes à concentração total dos íons em soluções, pois o complexo possui estequiometria 1:1 em relação aos íons metálicos, se favorece a deposição destes metais (Fe, Ni e Mo) na forma metálica nas ligas eletr depositadas. Por outro lado, se as espécies estiverem não complexadas a deposição do óxido dos metais é favorecida, e somente em altos potenciais as espécies são reduzidas à forma metálica na liga. Desse modo, apesar da concentração de citrato ser uma variável importante, se sabe que a baixas concentrações ela pode levar a depósitos com composição e propriedades muito distintas daquela que se busca neste trabalho. Portanto, com o intuito de minimizar a deposição de óxidos nos materiais independentemente das outras variáveis em questão, foram realizados estudos da influência das outras três variáveis selecionadas mantendo um valor fixo da

concentração de citrato de sódio, respeitando a estequiometria dos íons metálicos nos banhos.

O planejamento fatorial completo para um estudo envolvendo três variáveis tem  $2^3=8$  experimentos. Os ensaios realizados em ordem aleatória e em duplicata, bem como os seus resultados, estão apresentados na Tabela 3.13.

**TABELA 3.12-** Efeitos calculados para o planejamento com quatro variáveis em relação à porcentagem de Ni presente no depósito.

<b>Efeitos Principais</b>			
1 (pH)			<b>17,44</b>
2 ([citrato])			<b>12,44</b>
3 ([Fe:Ni:Mo])			<b>1,56</b>
4 (Densidade de corrente)			<b>-1,52</b>
<b>Interações de duas variáveis</b>			
12	<b>-5,31</b>	13	<b>5,76</b>
14	<b>6,20</b>	23	<b>-4,84</b>
24	<b>-5,92</b>	34	<b>1,14</b>
<b>Interações de três variáveis</b>			
123	<b>0,99</b>	234	<b>7,40</b>
124	<b>0,69</b>	134	<b>-5,44</b>
<b>Interações de quatro variáveis</b>			
	<b>1234</b>		<b>-1,423</b>

Considerando os níveis superiores e inferiores, e as médias e os desvios dos resultados aTabela 3.13 pode ser reescrita no formato da Tabela 3.14.

Com esses resultados os efeitos foram calculados em relação à porcentagem de cada metal presente nos depósitos. Tem-se agora além dos três efeitos principais, 1 (pH), 2 (razão dos íons) e 3 (densidade de corrente), três interações de duas variáveis e uma interação de três variáveis. Os valores dos efeitos estão apresentados na Tabela 3.15.

**TABELA 3.13** – *Porcentagens dos metais presentes em diferentes ensaios.*

Amostra	pH	[ions]	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Fe (at%)	Fe (at%)	Ni (at%)	Ni (at%)	Mo (at%)	Mo (at%)
1	8	10:10:1	15	35,21	54,12	24,91	20,99	39,88	31,09
2	8	10:10:1	30	57,74	42,50	11,06	7,96	31,20	36,42
3	8	10:10:2	15	53,81	75,08	21,61	24,29	24,58	16,96
4	8	10:10:2	30	40,21	42,91	24,20	14,79	32,59	32,80
5	5	10:10:1	15	87,48	97,01	1,59	1,56	10,93	12,14
6	5	10:10:1	30	90,51	90,15	0,94	0,85	8,55	8,14
7	5	10:10:2	15	92,55	92,25	2,16	3,47	5,29	4,28
8	5	10:10:2	30	94,95	93,06	0,81	0,94	4,24	5,99

Analisando a Tabela 3.14 e a Tabela 3.15 pode-se observar que a única variável que influenciou diretamente no sistema independente do valor do desvio dos resultados foi a variável 1 (pH). As outras variáveis só apresentam alguma influência sobre o sistema quando o valor do desvio observado nos resultados for menor que o valor do efeito, caso contrario o valor do efeito está dentro do erro previsto para o sistema.

**TABELA 3.14** – *Média e desvio da porcentagem dos metais presentes nas amostras.*

amostra	1	2	3	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
				Fe (at%)	Fe (at%)	Ni (at%)	Ni (at%)	Mo (at%)	Mo (at%)
1	+	+	-	64,44	10,63	22,95	1,34	20,77	3,81
2	+	+	+	41,56	1,35	19,49	4,70	32,69	0,10
3	+	-	-	44,66	9,45	22,95	1,96	35,48	4,39
4	+	-	+	50,12	7,62	9,51	1,55	33,81	2,61
5	-	+	-	92,40	0,15	2,81	0,65	4,78	0,50
6	-	+	+	94,00	0,94	0,87	0,06	5,11	0,87
7	-	-	-	92,24	4,76	1,57	0,01	11,53	0,60
8	-	-	+	90,33	0,18	0,89	0,04	8,34	0,20

**TABELA 3.15-** Valores dos efeitos das variáveis em relação à porcentagem de Fe, Ni e Mo.

<b>Efeitos Principais</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>
<b>1 ( pH)</b>	<b>-42,04</b>	<b>17,18</b>	<b>33,6</b>
<b>2 ([razão dos íons])</b>	<b>3,76</b>	<b>2,80</b>	<b>5,96</b>
<b>3 (densidade de corrente)</b>	<b>-4,24</b>	<b>-4,80</b>	<b>-9,6</b>
<b>Interação de duas variáveis</b>			
<b>12</b>	<b>1,84</b>	<b>-2,18</b>	<b>-4,38</b>
<b>13</b>	<b>-4,28</b>	<b>-3,56</b>	<b>-7,5</b>
<b>23</b>	<b>-6,20</b>	<b>2,16</b>	<b>4,18</b>
<b>Interação de três variáveis</b>			
<b>123</b>	<b>-6,12</b>	<b>2,8</b>	<b>5,86</b>

Analisando a Figura 3.20 pode-se observar geometricamente a influência do sinal negativo no efeito de pH, mostrando que quando se passa do nível inferior (-) para o nível superior (+) a quantidade de Fe no depósito diminui, enquanto a quantidade de Ni e Mo aumenta.

### 3.6.3 - Influência das variáveis de deposição para liga Fe-Ni-W.

Assim como para as ligas Fe-Ni-Mo, com o intuito de minimizar a deposição de óxidos nos materiais independente das outras variáveis em questão, foram realizados estudos da influência apenas de três variáveis e mantendo um valor fixo da concentração de citrato de sódio, respeitando a estequiometria dos íons metálicos nos banhos.

O planejamento fatorial completo para um estudo envolvendo três variáveis tem  $2^3=8$  experimentos. Os ensaios realizados em ordem aleatória e em duplicata, bem como os resultados estão apresentados na Tabela 3.16.

Considerando os níveis superiores e inferiores, e as médias e os desvios dos resultados a Tabela 3.16 pode ser reescrita no formato da Tabela 3.17.

Com esses resultados os efeitos foram calculados em relação à porcentagem de cada metal presente nos depósitos. Tem-se agora além dos três efeitos principais, 1 (pH), 2 (razão dos íons) e 3 (densidade de corrente), três interações de duas variáveis e uma interação de três variáveis. Os valores dos efeitos estão apresentados na Tabela 3.18.

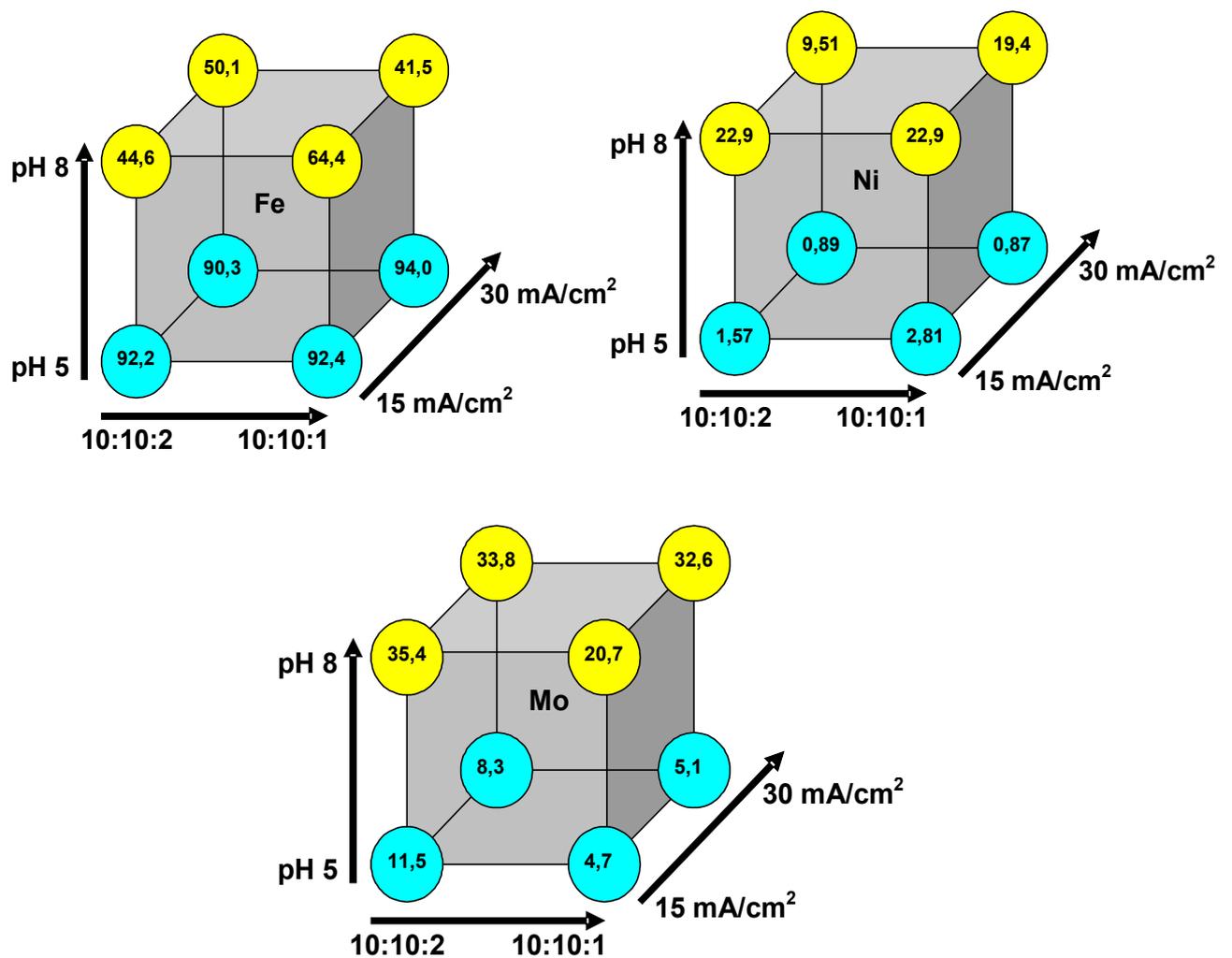


FIGURA 3.20- Interpretação geométrica dos efeitos em um planejamento  $2^3$

**TABELA 3.16-** *Porcentagens dos metais presentes em diferentes ensaios.*

Amostra	pH	[ions]	Densidade de corrente (-mA/cm <sup>2</sup> )	Fe (at%)	Fe (at%)	Ni (at%)	Ni (at%)	W (at%)	W (at%)
1	8	10:10:1	15	85,04	84,26	9,34	10,39	5,62	5,35
2	8	10:10:1	30	79,69	81,45	15,60	14,23	4,70	4,32
3	8	10:10:2	15	88,28	87,66	7,58	7,65	4,14	4,69
4	8	10:10:2	30	81,59	81,05	10,91	12,48	7,5	6,47
5	5	10:10:1	15	91,47	92,07	2,31	2,78	6,22	5,15
6	5	10:10:1	30	92,42	91,06	1,53	2,10	6,05	6,94
7	5	10:10:2	15	90,01	91,54	3,7	2,89	6,29	5,57
8	5	10:10:2	30	90,66	92,56	1,41	1,98	7,94	5,49

Analisando a Tabela 3.17, podemos observar que os valores dos desvios referentes a porcentagem de cada metal presente nos depósitos são pequenos, indicando que os experimentos são reprodutivos. A quantidade de Fe presente nos depósitos foi superior a quantidade dos outros dois elementos, independentemente do experimento, ou seja das variáveis. Em meio básico foi observado um favorecimento na deposição de Ni, enquanto o W independente do experimento manteve-se em quantidades praticamente iguais em todos os depósitos.

**TABELA 3.17-** *Média e desvio da porcentagem dos metais presentes nas amostras.*

amostra	1	2	3	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
				Fe (at%)	Fe (at%)	Ni (at%)	Ni (at%)	W (at%)	W (at%)
1	+	+	-	84,65	0,39	9,86	0,52	5,48	0,13
2	+	+	+	80,57	0,88	14,91	0,68	4,51	0,19
3	+	-	-	87,97	0,31	7,61	0,03	4,41	0,27
4	+	-	+	81,32	0,27	11,69	0,78	6,98	0,51
5	-	+	-	91,77	0,3	2,54	0,23	5,68	0,53
6	-	+	+	91,74	0,68	1,81	0,28	6,49	0,44
7	-	-	-	90,77	0,76	3,29	0,40	5,93	0,36
8	-	-	+	91,61	0,95	1,69	0,28	6,71	1,22

Na Tabela 3.18, que mostra os valores dos efeitos para cada variável analisada, pode-se observar que a variável pH apresenta maior efeito sobre os sistemas independentemente do metal analisado. A variável densidade de corrente apresentou o segundo valor de efeito mais significativo para todos os metais em questão. Em relação aos valores dos efeitos das variáveis para o W, pode-se observar que nenhuma apresentou valor significativo, como já era esperado, pois a quantidade de W nos depósitos foi praticamente constante independente do experimento.

A Figura 3.21, que apresenta a interpretação geométrica dos efeitos em planejamento fatorial  $2^3$ , onde os efeitos principais são representados pelo contraste entre as faces opostas do cubo, pode-se observar geometricamente a influência do sinal positivo no efeito pH para o Fe, mostrando que se passa do nível inferior (-), pH 5, para um nível superior (+) pH 8 a quantidade de Fe diminui, enquanto a quantidade de Ni aumenta.

**TABELA 3.18-** Valores dos efeitos das variáveis em relação à porcentagem de Fe, Ni e W.

<b>Efeitos Principais</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>
<b>1 ( pH)</b>	<b>-7,95</b>	<b>8,68</b>	<b>-0,85</b>
<b>2 ([razão dos íons])</b>	<b>0,73</b>	<b>1,21</b>	<b>-0,46</b>
<b>3 (densidade de corrente)</b>	<b>-2,29</b>	<b>1,7</b>	<b>0,79</b>
<b>Interação de duas variáveis</b>			
<b>12</b>	<b>-1,3</b>	<b>1,52</b>	<b>-0,23</b>
<b>13</b>	<b>-2,88</b>	<b>2,86</b>	<b>1,37</b>
<b>23</b>	<b>0,42</b>	<b>6,3</b>	<b>-0,87</b>
<b>Interação de três variáveis</b>			
<b>123</b>	<b>0,86</b>	<b>0,02</b>	<b>-0,99</b>

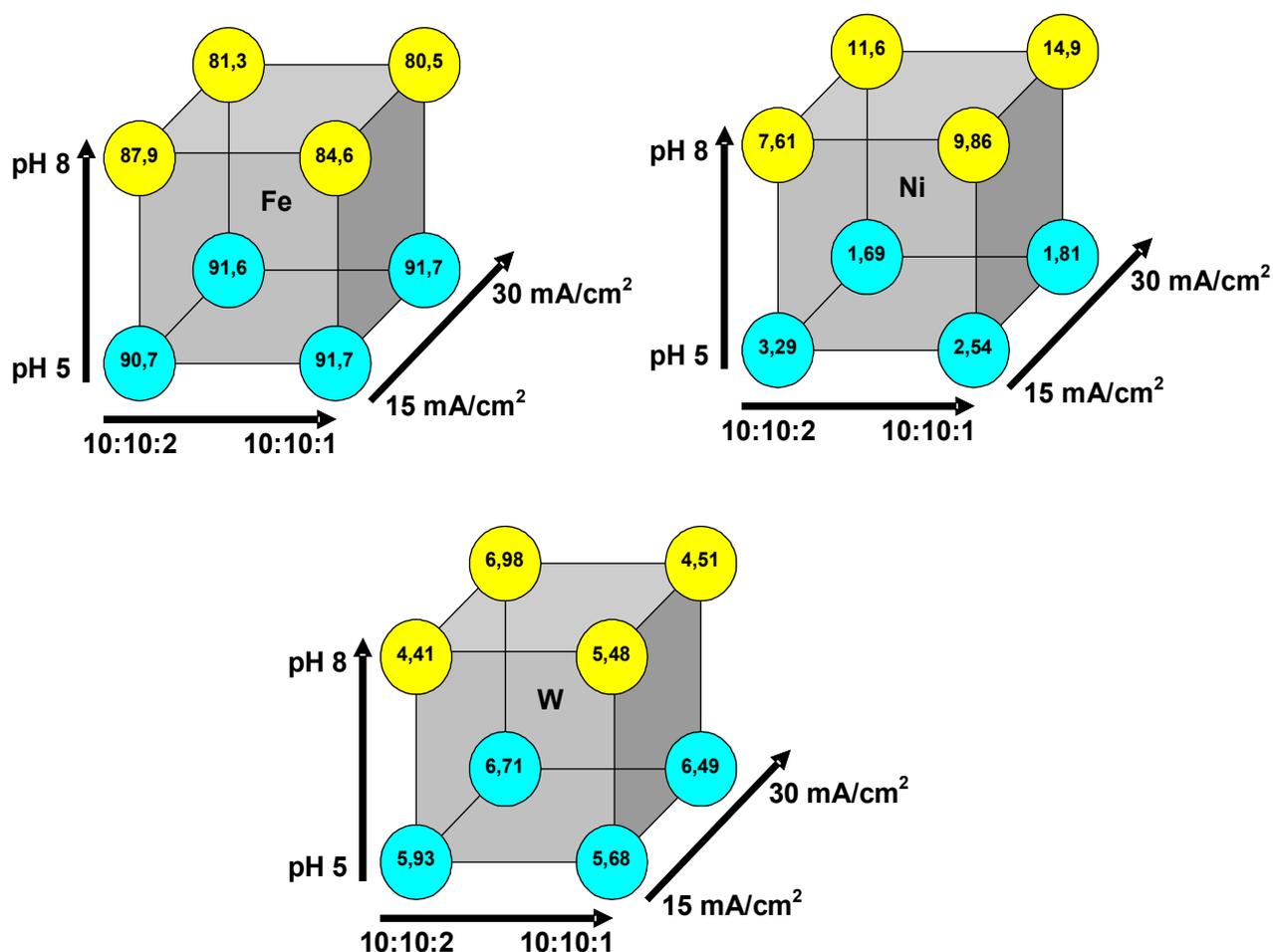


FIGURA 3.21- Interpretação geométrica dos efeitos em um planejamento  $2^3$ .

### 3.7 - Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica dos banhos estudados no planejamento fatorial.

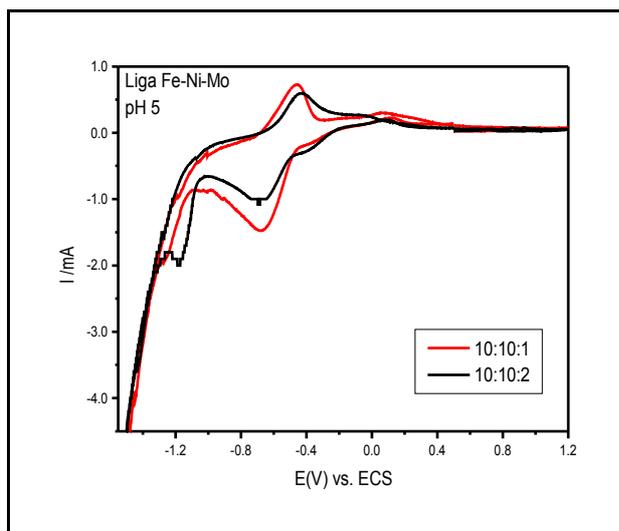
Neste item serão apresentadas e discutidas as curvas voltamétricas obtidas para ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W em diferentes razões dos íons em solução, e também em diferentes potenciais de inversão catódico. A finalidade deste estudo foi de inferir sobre possíveis espécies presentes nos eletrodepósitos a partir do

potencial de deposição e, desse modo, propor um mecanismo para a eletrodeposição das ligas estudadas neste trabalho.

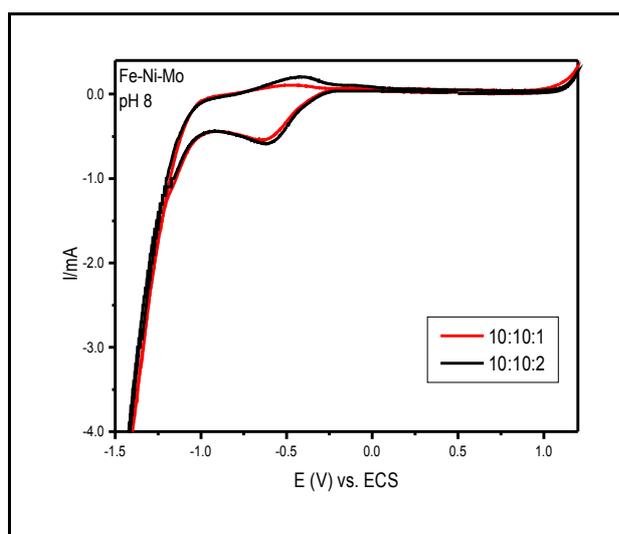
### 3.7.1 - Influência da concentração de Mo(VI) na deposição de Fe-Ni-Mo

Na Figura 3.22 apresenta-se os voltamogramas obtidos para a liga Fe-Ni-Mo em pH 5,0 variando a concentração de íons Mo(VI) no banho. Os perfis voltamétricos observados são similares aos apresentados anteriormente para estas ligas e podem ser analisados da mesma forma. O primeiro pico catódico, atribuído à formação de óxidos e hidróxidos diminui e ocorre um pequeno deslocamento para potenciais mais positivos do segundo pico catódico quando a concentração de Mo(VI) é aumentada, o que pode indicar um favorecimento da deposição de Mo metálico. A formação da liga pela redução dos íons a metal, pode estar ocorrendo em potenciais mais negativos, juntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio, não sendo possível observar o seu pico de formação.

A Figura 3.23 apresenta os voltamogramas para liga Fe-Ni-Mo para as mesmas condições que a Figura 3.22, mas para pH 8,0. Pode-se observar que para este pH não há qualquer influência da concentração de Mo no perfil voltamétrico, o que indica que o processo catódico não é controlado pelo transporte de massa ou que a concentração da espécie complexada que participa da reação não variou nas condições analisadas. Observa-se ainda apenas um pico catódico em torno de  $-0,5$  V, que foi atribuído à deposição de óxido de Mo e de uma mistura de óxido/hidróxido de Fe e Ni. Este fato indica que em pH 8,0 o mecanismo de deposição é diferente daquele em pH 5,0 e que neste pH deve estar envolvido um menor número de etapas, pois se tem apenas um pico catódico. Este comportamento se deve aos complexos presentes que variam com o pH do meio, como já discutido. Também pode-se considerar que a deposição do Mo metálico na liga ocorre em potenciais mais negativos juntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio.



**FIGURA 3.22** – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo, variando a razão dos íons Mo, pH 5, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

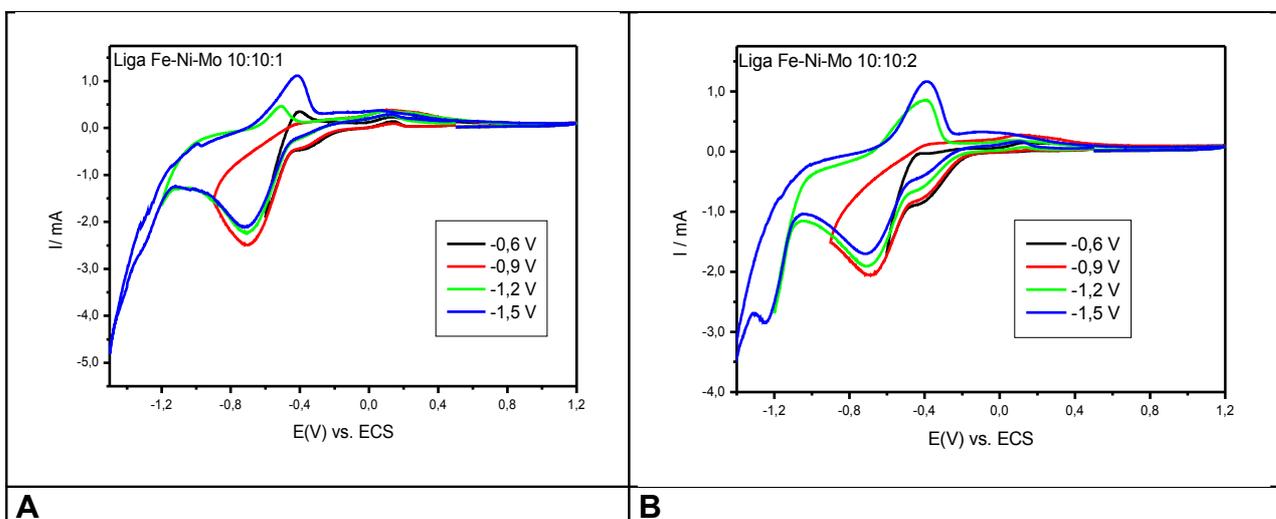


**FIGURA 3.23** – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo, variando a razão dos íons Mo, pH 8, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.7.2 - Influência do potencial catódico de inversão para as ligas de Fe-Ni-Mo

A Figura 3.24 apresenta os voltamogramas obtidos em diferentes potenciais catódicos de inversão para a liga Fe-Ni-Mo em pH 5. Pode-se observar a

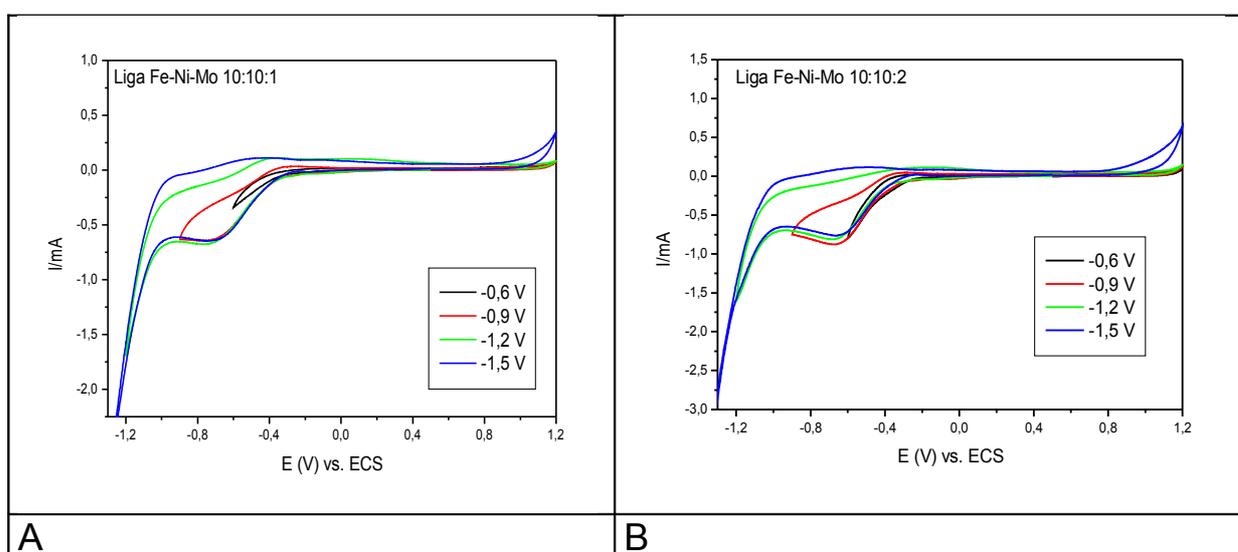
formação de um pico anódico em torno de  $-0,4$  V independentemente da concentração de Mo(VI) no banho. Este pico pode ser atribuído à dissolução de uma fase da liga rica, pois está relacionado com o segundo pico catódico, ou seja, só aparece a partir de potenciais de inversão mais negativos que  $-1,2$  V e a sua corrente aumenta para potenciais de inversão mais negativos. Pode-se observar ainda que com o aumento de Mo no banho ocorre um aumento na corrente de dissolução em  $-0,4$  V o que se deve a um favorecimento da deposição de Mo.



**FIGURA 3.24** – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo, variando a razão dos íons Mo e o potencial de inversão catódico, pH 5, 50 mV/s em solução de citrato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura 3.25 representa os voltamogramas para liga Fe-Ni-Mo em diferentes potenciais de inversão para banho em pH 8. Comparando estes voltamogramas com os obtidos em pH 5, pode-se concluir que se trata da eletrodeposição de espécies distintas, como já esperado devido à complexação do Mo em meio básico ser diferente de em meio ácido. Independentemente da concentração de Mo(VI) no banho, não se observa picos de dissolução, o que se justifica, considerando que nestas condições houve a formação de um depósito que sofre passivação.

Foi realizado um estudo por XPS para conhecer os estados de oxidação das espécies presentes nos depósitos obtidos em pH 5 e pH 8, pois o esperado é que em pH 8 ocorra um favorecimento na deposição de Mo metálico na liga, pois o complexo intermediário formado neste meio se reduz mais facilmente.

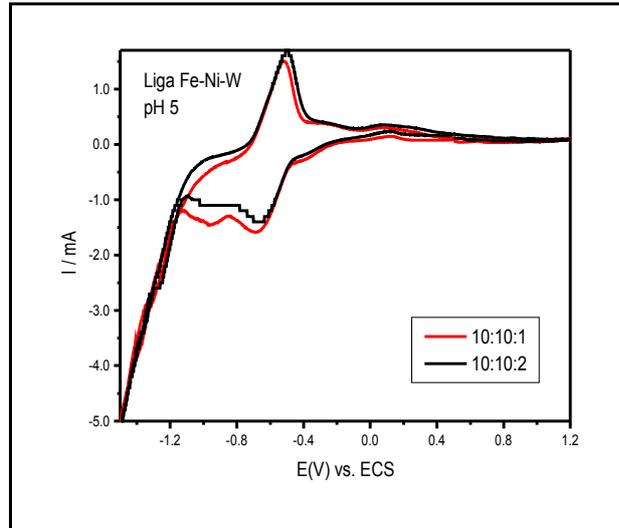


**FIGURA 3.25** – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-Mo, variando a razão dos íons Mo e o potencial de inversão catódico, pH 8, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

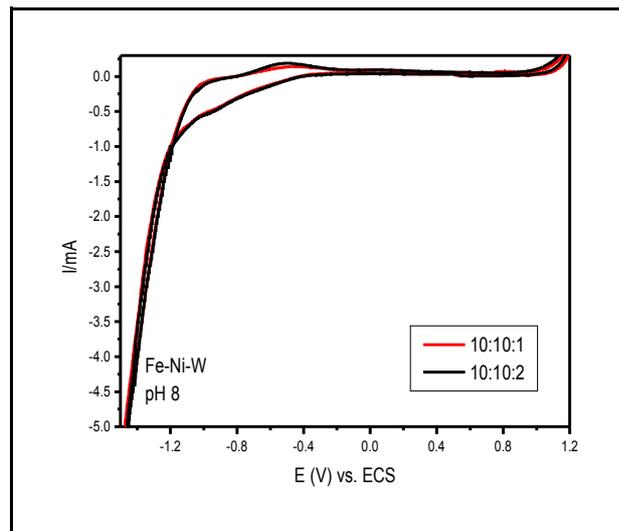
### 3.7.3 - Influência da concentração de W(VI) na deposição de Fe-Ni-W

A Figura 3.26 e a Figura 3.27 representam os voltamogramas obtidos em diferentes concentrações de W no banho em pH 5 e 8, respectivamente. Pode-se observar independente do pH que aumentando a concentração de W no banho não há uma variação significativa no perfil voltamétrico obtido, ou seja, um aumento na concentração de W no banho não favorece sua deposição.

O comportamento voltamétrico das duas ligas é muito semelhante quando se varia o pH e a mesma discussão da ligas Fe-Ni-Mo cabe para a Fe-Ni-W.



**FIGURA 3.26** – Voltamogramas para a liga Fe-Ni-W, variando a razão dos íons W, pH 5, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup>.



**FIGURA 3.27**– Voltamogramas para a liga Fe-Ni-W, variando a razão dos íons W, pH 8, 50 mV/s em solução de citrato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup>

### 3.8 – Avaliação da atividade dos eletrodepósitos para a RDH

Com base nos resultados obtidos para os efeitos das variáveis no sistema de deposição de Fe-Ni-Mo (Tabela 3.15), foram realizados experimentos de polarização em KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup> para avaliar a atividade catalítica dos depósitos frente a RDH. As variáveis de deposição analisadas foram pH e razão dos íons, enquanto a densidade de corrente foi mantida fixa em -30 mA cm<sup>-2</sup>.

Neste experimento foi feita uma polarização galvanostática em densidades de corrente catódicas de -50 mA cm<sup>-2</sup>, -135 mA cm<sup>-2</sup> e novamente em -50 mA cm<sup>-2</sup> e medidos os potenciais alcançados para os diferentes depósitos. Os dados obtidos estão representados na Tabela 3.19 para ligas Fe-Ni-Mo e na Tabela 3.20 para ligas Fe-Ni-W.

**TABELA 3.19-** Potenciais obtidos para os depósitos de Fe-Ni-Mo polarizados em diferentes densidades de corrente em meio de KOH 6 mol L<sup>-1</sup>.

pH	Razão Fe:Ni:Mo	E (V) / 50 mA/cm <sup>2</sup>	E (V) / 135 A/cm <sup>2</sup>	E (V) / 50 mA/cm <sup>2</sup>	Composição Fe:Ni:Mo (%)
8	10:10:1	-1,135	-1,193	-1,142	41,6: 19,5: 32,7
8	10:10:2	-1,132	-1,155	-1,113	50,1 : 9,5: 33,8
5	10:10:1	-1,198	-1,279	-1,209	94,0 : 0,9 : 5,1
5	10:10:2	-1,172	-1,222	-1,140	90,3 : 0,9 : 8,3

Pode-se observar, de maneira qualitativa, que os depósitos que apresentam menor potencial para RDH são os obtidos em pH 8, os quais correspondem aos depósitos com maior quantidade de Ni e Mo na sua composição para o caso das ligas Fe-Ni-Mo e com maior quantidade de Ni para o caso das ligas Fe-Ni-W. Quando se aumenta a densidade de corrente de -50 mA/cm<sup>2</sup> para

-135 mA cm<sup>-2</sup> o potencial aumenta e quando se retorna a densidade de corrente de -50 mA cm<sup>-2</sup> o potencial decai a um valor próximo ao da primeira polarização para alguns depósitos, o que mostra que o material é estável e não sofre alterações na sua atividade catalítica para RDH. Para a razão 10:10:2 na liga Fe:Ni:Mo o segundo potencial medido em -50 mA cm<sup>-2</sup> é menos negativo do que na primeira, o que pode ser devido a uma redução dos óxidos formados durante o processo de deposição que melhora a atividade desta ligas para a RDH.

Os valores de em potencial para RDH das ligas ternárias contendo Mo a -135 mA cm<sup>-2</sup> mostram que estes materiais apresentam melhor potencial para RDH que as ligas binárias. O melhor potencial encontrado para ligas Fe-Mo contendo cerca de 70 % at/at de Fe e 30% at/at de Mo foi de -1,304 V e para liga Ni-Mo contendo cerca de 40% at/at de Ni e 60% at/at de Mo foi de -1,302 V.<sup>16</sup>

**TABELA 3.20-** Potenciais obtidos para os depósitos Fe-Ni-W polarizados em diferentes densidades de corrente em meio de KOH 6 mol L<sup>-1</sup>.

pH	Razão Fe:Ni:W	E (V) / 50 mA/cm <sup>2</sup>	E (V) / 135mA/cm <sup>2</sup>	E (V) / 50 mA/cm <sup>2</sup>	Composição Fe:Ni:W (%)
8	10:10:1	-1,108	-1,185	-1,131	80,6 : 14,9 : 4,5
8	10:10:2	-1,113	-1,251	-1,181	81,5 : 11,7 : 7,0
5	10:10:1	-1,131	-1,143	-1,109	91,7 : 1,8 : 6,5
5	10:10:2	-1,178	-1,142	-1,112	91,6 : 1,7 : 6,7

Pode-se observar que os sistemas não apresentam uma linearidade em relação à quantidade dos metais presentes nos materiais e o potencial para RDH. O que se observa é que adicionando Ni às ligas binárias Fe-Mo ou Fe às ligas binárias Ni-Mo, o sobrepotencial para a RDH diminui mais de 100 mV em relação aos para as ligas binárias Fe-Mo e Ni-Mo. Devido a complexidade destes sistemas não se pode afirmar que apenas um metal influência diretamente no sistema, e sim

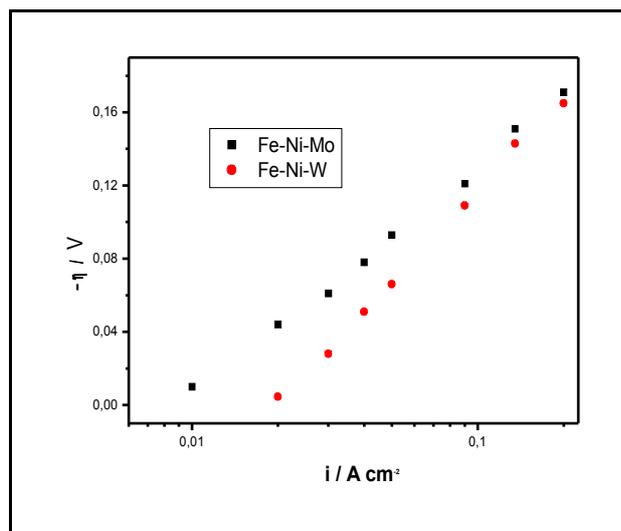
que existe uma interação entre estes materiais tornando a superfície das ligas ternárias Fe-Ni-Mo mais catalíticas para RDH que as binárias.

### 3.9 – Determinação dos parâmetros de Tafel para a RDH

Para avaliar comparativamente a atividade catalítica destes depósitos frente à RDH alguns experimentos de curvas de polarização foram realizados para a liga Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W eletrodepositadas na razão 10:10:1 e pH 8, que segundo os resultados de polarização apresentam os menores potenciais para RDH. As curvas de polarização foram obtidas galvanostaticamente e a partir delas foram construídos os diagramas para calcular os parâmetros de Tafel.

A Figura 3.28 apresenta o diagrama de Tafel para estes materiais para regiões de altos sobrepotenciais, que é a região de interesse para aplicação em eletrolisadores industriais, apesar dos diagramas para estes materiais apresentarem em geral duas inclinações<sup>45</sup>. Os dados obtidos para estes experimentos foram coletados manualmente através de potenciostato/galvanostato da PAR, modelo 273, que permite fazer a correção do valor da queda ôhmica do sistema, por compensação de corrente, pelo modo interrupção de corrente. Os valores encontrados para o parâmetro b de Tafel e o sobrepotencial a  $135 \text{ mA cm}^{-2}$  estão apresentados na Tabela 3.21.

Os resultados da Tabela 3.21 não permitem uma discussão sobre o mecanismo da RDH, mas permitem uma análise comparativa entre as duas ligas. Observa-se que a liga Fe-Ni-W tem melhor atividade catalítica para a RDH do que a liga Fe-Ni-Mo com um baixo sobrepotencial a  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$ . O valor de b indica um mecanismo controlado por Volmer-Heyrosky.<sup>46</sup>



**FIGURA3.28-** Diagramas de Tafel das ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W eletrodepositadas na razão 10:10:1 e pH 8 em solução KOH 6,0 mol L<sup>-1</sup>.

Os valores obtidos para as ligas são, tanto para sobrepotencial quanto para inclinação da reta, menores que os valores obtidos para o aço puro, que foi de 186 mV dec<sup>-1</sup> e  $\eta_{135} = 663,0$  mV. Comparando os resultados obtidos para as ligas estudadas neste trabalho, com valores encontrados para as ligas Ni-Fe-Co de alta área<sup>47</sup> e o Ni metálico ( $\eta_{135} = 489,0$  mV), que é considerado um bom agente catalítico para RDH, pode-se constatar que estes materiais apresentam valores de sobrepotencial e coeficientes angulares menores. Estes valores também são bem menores que os valores encontrados para as ligas binárias Fe-Mo ( $\eta_{135} = 362,0$  mV) e Ni-Mo ( $\eta_{135} = 360,0$  mV)<sup>121</sup>.

**TABELA 3.21-** Parâmetros de Tafel para os depósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W.

Liga	Coeficiente angular ( mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta_{135}$ (mV)
Fe-Ni-Mo	120,0	-150
Fe-Ni-W	165,0	-142

### **3.10 – Análise do conteúdo de oxigênio e da composição dos eletrodepósitos**

Na análise anterior da composição dos depósitos no planejamento fatorial não havia sido considerada a porcentagem de oxigênio presente nos depósitos por uma limitação do equipamento utilizado; assim algumas novas análises foram realizadas considerando agora a porcentagem de oxigênio na liga.

As análises para determinar a quantidade de oxigênio presente nos materiais, foram realizadas por Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS). A Tabela 3.22 apresenta os resultados obtidos para liga Fe-Ni-Mo e a Tabela 26 os resultados obtidos para liga Fe-Ni-W, para composição dos depósitos obtidos variando pH e razão dos íons em solução.

Analisando a Tabela 3.22, pode-se observar que a quantidade de oxigênio presente nos depósitos de Fe-Ni-Mo obtidos em pH 5 é maior que a quantidade de oxigênio presente nos depósitos obtidos em pH 8, provavelmente, pelo fato de que as espécies complexadas em meio ácido apresentam mais oxigênio em sua estrutura do que as espécies presente em meio básico<sup>4</sup> como está descrito na introdução. O que mostra que em meio básico existe um favorecimento da deposição das espécies na forma metálica. A quantidade de Fe e Ni varia muito pouco em relação à mudança de pH, entretanto, a quantidade de Mo aumenta consideravelmente de meio ácido para meio básico.

Estes resultados mostram que quando se considera a quantidade de oxigênio presente nos depósitos na determinação da composição global da liga há uma maior variação na no conteúdo de Mo quando se varia pH e composição do banho. Este resultado é diferente da análise feita anteriormente onde considerava-se que a havia uma variação no conteúdo dos três metais.

Pode-se observar ainda na Tabela 3.22 que aumentando a quantidade de Mo presente no banho, a quantidade de oxigênio presente nos depósitos diminui independente do pH, assim como a quantidade de Mo aumenta.

Os resultados apresentados na Tabela 3.23, para os materiais contendo W, mostram as mesmas tendências que para os materiais contendo Mo. Em meio básico ocorre a deposição de materiais com quantidades de oxigênio menores do que em meio ácido. Comparando estes resultados com os das ligas Fe-Ni-Mo, observa-se que estes materiais apresentam em meio ácido uma maior quantidade de oxigênio em sua composição, pois em meio ácido o W mesmo na presença de Ni e Fe se depositou preferencialmente na forma de óxido, como mostram as análises de XPS na parte 1 deste trabalho, enquanto o Mo em potenciais mais negativos tende a se reduzir a forma metálica. Diferente das ligas Fe-Ni-Mo, considerando a quantidade de oxigênio presente nos depósitos, houve um aumento considerável das espécies Fe e Ni nos depósitos de meio ácido para meio básico, enquanto a quantidade de W não variou muito.

**TABELA 3.22-** Porcentagens dos metais e oxigênio presentes na liga Fe-Ni-Mo em diferentes ensaios.

<i>Elemento</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 5 (%)</i>	<i>FeNiMo 10:10:2 pH 5 (%)</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 8 (%)</i>	<i>FeNiMo 10:10:2 pH 8 (%)</i>
<i>O K</i>	44,23	34,36	30,72	27,19
<i>Fe K</i>	48,88	55,67	49,61	47,07
<i>Ni K</i>	4,29	6,47	4,6	5,28
<i>Mo L</i>	2,59	3,48	15,01	20,46

As análises de absorção atômica foram realizadas com intuito de estabelecer a quantidade total de cada elemento presente nos depósitos. Foram realizadas análises apenas para as ligas Fe-Ni-Mo eletrodepositadas na razão 1:1:1, a  $-30 \text{ mA/cm}^2$  em pH 5 e pH 8, que correspondem aos experimentos 2 e 4 do planejamento fatorial (Tabela 3.13). Estas análises foram feitas em duplicata e apenas para ligas Fe-Ni-Mo devido à falta de disponibilidade de equipamentos que fizessem a leitura de W.

**TABELA 3.23-** Porcentagens dos metais e oxigênio presentes em diferentes ensaios.

<i>Elemento</i>	<i>FeNiW 10:10:1 pH 5 (%)</i>	<i>FeNiW 10:10:2 pH 5 (%)</i>	<i>FeNiW 10:10:1 pH 8 (%)</i>	<i>FeNiW 10:10:2 pH 8 (%)</i>
<i>O K</i>	66,29	61,42	34,00	27,17
<i>Fe K</i>	31,19	33,02	46,80	56,57
<i>Ni K</i>	1,05	2,80	9,56	12,85
<i>W L</i>	1,51	2,76	2,81	3,41

Mesmo não sendo possível determinar o conteúdo de oxigênio presente nos depósitos, os resultados de absorção atômica indicam a confiabilidade dos resultados de EDS obtidos no planejamento fatorial e a quantidade em massa dos metais presentes nos depósitos, o que possibilita o cálculo aproximado da espessura dos filmes.

As amostras foram preparadas por eletrodeposição galvanostática durante 40 minutos, nas condições estabelecidas pelos experimentos 2 e 6 da Tabela 3.13, os filmes foram feitos sobre placas de Pt medindo 0,25 cm<sup>2</sup> de área cada lado. Para dissolução dos eletrodepósitos, as placas foram imersas em 25 ml de uma solução 10% ácido clorídrico e 1% ácido sulfúrico durante 48 horas. Após este tempo de dissolução, em cada placa foi feita uma varredura anódica de -1,8 a 1,5 V, para verificar se todo material foi dissolvido. Os resultados obtidos em duplicata estão apresentados na Tabela 3.24, e foram calculados de acordo com os dados apresentados nos certificados das análises, que se encontram no apêndice 1A.

Analisando a Tabela 3.24, que apresenta a composição em massa dos metais presentes nos depósitos, pode se observar que em pH 5 a quantidade total dos metais depositados nos filmes é maior que em pH 8, ou seja, os filmes obtidos

a partir de banhos ácidos são mais espessos que os obtidos em meio básico. Estes resultados são coerentes com as análises voltamétricas realizadas para estes banhos de deposição, que mostram que a corrente de pico catódica para deposição dos metais em  $-0,7$  V é maior em meio ácido do que em meio básico. A Figura 3.24, que representa os voltamogramas para liga Fe-Ni-Mo na razão 10:10:1 em pH 5, mostra que a corrente de pico em  $-0,7$  V fica em torno de  $-2,0$  mA, enquanto os voltamogramas que representam a mesma razão de deposição mas em pH 8 (Figura 3.25) apresentam corrente de pico em  $-0,8$  V em torno de  $-0,7$  mA.

Tendo isso por base e fazendo uma comparação entre os voltamogramas que representam a razão 10:10:1 de Fe-Ni-W, em meio ácido e meio básico, pode se observar que a corrente de pico catódica em  $-0,7$  V é em torno de  $-2,5$  mA para meio ácido (Figura 3.26) enquanto para meio básico esta corrente diminui para  $-1,0$  mA (Figura 3.27). Este resultado indica que os filmes contendo W podem apresentar a mesma tendência de espessura que os filmes contendo Mo, ou seja, os filmes eletrodepositados em meio ácido são mais espessos que os eletrodepositados em meio básico.

**TABELA 3.24-** Resultados em massa obtidos por absorção atômica para ligas Fe-Ni-Mo em pH 5 e 8.

<i>Elemento</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 5 (mg)</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 5 (mg)</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 8 (mg)</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 8 (mg)</i>
<i>Fe</i>	10,60	8,96	3,95	3,06
<i>Ni</i>	0,64	0,35	0,49	0,57
<i>Mo</i>	<b>1,08</b>	<b>1,04</b>	<b>1,24</b>	<b>1,14</b>
<i>Total</i>	12,32	10,36	5,69	4,78

A espessura dos filmes foi determinada por um cálculo aproximado, que leva em consideração somente a densidade do Fe, que é o metal presente

maior quantidade nos depósitos, e a área do eletrodo depositado. Sendo a área de cada lado da placa de Pt utilizada como substrato foi de  $0,25 \text{ cm}^2$ , sendo um total de área recoberta de  $0,5 \text{ cm}^2$  e a densidade do Fe de  $7,8 \text{ g/cm}^3$ , pode-se calcular a espessura, ou seja:

$7,8 \text{ g de Fe} - 1 \text{ cm}^3$
$12,29 \times 10^{-3} \text{ g de Fe} - 0,5 \text{ cm}^2 \times (\mathbf{X}) \text{ cm}$
Onde $\mathbf{X}$ é a espessura do filme

Fazendo esta relação para todos os experimentos de absorção atômica, chega-se a uma espessura média de  $29,0 \text{ }\mu\text{m}$  para liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada em meio ácido, e uma espessura média de  $13,3 \text{ }\mu\text{m}$  para liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada em meio básico, estes valores de espessura para estes materiais estão coerentes com os resultados obtidos na literatura<sup>48</sup>. Levando em consideração que a quantidade de oxigênio em meio ácido é maior que a quantidade em meio básico, pode-se afirmar que a espessura dos filmes formados em meio ácido é aproximadamente o dobro da espessura dos filmes formados em meio básico.

A Tabela 3.25 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos por absorção atômica (valores médios) e os resultados obtidos por EDS para os mesmos experimentos, considerando a porcentagem de cada metal presente nos filmes.

**TABELA 3.25-** *Composição em porcentagem dos metais presentes na liga Fe-Ni-Mo por absorção atômica e por EDS.*

<i>Elemento</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 5 AA (%)</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 5 EDS (%)</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 8 AA (%)</i>	<i>FeNiMo 10:10:1 pH 8 EDS (%)</i>
<i>Fe</i>	<b>86,3</b>	<b>94,0</b>	<b>66,7</b>	<b>41,5</b>
<i>Ni</i>	<b>4,2</b>	<b>0,9</b>	<b>15,7</b>	<b>19,4</b>
<i>Mo</i>	<b>9,4</b>	<b>5,1</b>	<b>22,8</b>	<b>32,6</b>

Analisando os resultados da Tabela 3.25 e comparando os valores dos metais presentes nos filmes obtidos por absorção atômica com os valores dos metais obtidos por EDS, observa-se que as proporções entre os metais é sempre a mesma, ou seja, em meio ácido e básico Fe está presente em maior quantidade e Ni em menor quantidade que o Mo.

### **3.11 - Caracterização dos depósitos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.**

A partir dos resultados de XPS apresentados na Parte I deste trabalho, que foram obtidos para as ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W eletrodepositadas em meio ácido, foi possível observar que, independente do material, a quantidade de óxido presente nos eletrodepósitos diminui para materiais obtidos em potenciais mais catódicos. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas com o intuito de determinar os parâmetros elétricos dos materiais eletrodepositados em meio básico e verificar se a composição destes materiais apresentam a mesma tendência dos materiais obtidos em meio ácido. As análises foram realizadas para as ligas eletrodepositadas em diferentes potenciais catódicos em uma densidade de corrente de  $-30 \text{ mA/cm}^2$  na razão 10:10:1 dos íons Fe:Ni:Mo e Fe:Ni:W, a fim de estabelecer uma relação entre os materiais obtidos em diferentes pHs e suas propriedades.

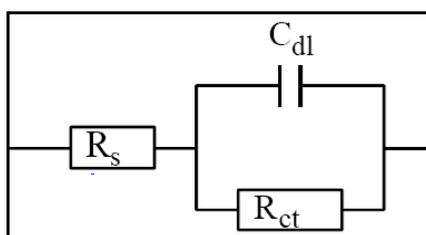
Os parâmetros elétricos destes materiais, foram determinados a partir das medidas de impedância eletroquímica, foram: a resistência ôhmica ou resistência não compensável da solução ( $R_s$ ); a resistência de polarização do sistema ( $R_p$  / $R_{ct}$ ) e a capacitância do sistema na interface filme/solução ( $C_s$ / $C_{dl}$ ). Estes foram determinados pela representação do sistema eletroquímico em estudo em termos de um circuito elétrico equivalente. O circuito utilizado foi o de Randles, que é um circuito simples, que combina um resistor e um capacitor em paralelo, como mostra a Figura 3.29, e que se ajusta a muitos sistemas eletroquímicos.

Antes de realizar os experimentos de impedância para os materiais obtidos em diferentes potenciais de deposição, foram realizadas medidas de impedância eletroquímica para verificar se o sistema eletroquímico em estudo apresenta boa linearidade, estabilidade e causalidade em relação à técnica, o que proporciona uma análise com segurança dos resultados obtidos posteriormente.

Estas análises foram feitas em potencial de circuito aberto para as ligas Fe-Ni-Mo eletrodepositadas na razão 10:10:1, pH 8 a  $-30 \text{ mAcm}^{-2}$  em solução de citrato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 8,0. Para verificar se o sistemas apresenta boa linearidade foram feitas medidas de impedância em diferentes amplitudes de potencial (10, 20 e 30 mV)<sup>49</sup>. Espectros obtidos em diferentes amplitudes apresentam o mesmo perfil e pontos sobrepostos, mostrando que o sistema não se altera com a perturbação, indicando que o sistema mantém a linearidade nas condições impostas. O segundo fator analisado foi a estabilidade do sistema em relação ao tempo, sendo assim foram realizadas medidas consecutivas com o mesmo material, ou seja, logo após o término do experimento foi realizada uma nova medida. O espectro apresentado do apêndice 1A mostra os espectros obtidos também apresentam o mesmo perfil e pontos sobrepostos, mostrando que o sistema se mantém inalterado com a perturbação, o que indica que o sistema é estável. O terceiro fator analisado foi a causalidade do sistema, este fator esta relacionado aos processos envolvidos no sistema em estudo. Para que o sistema apresente boa causalidade é necessário verificar se os espectros obtidos nos experimentos representam realmente todos os processos envolvidos, para verificar se esta condição esta sendo respeitada foram feitas medidas em diferentes intervalos de frequência. O espectro obtido no intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz

apresenta o mesmo perfil e pontos sobrepostos ao espectro obtido no intervalo de frequência de 100 kHz a 30 MHz. O fato do espectro obtido até 30 MHz de frequência apresentar as mesmas características que o espectro obtido até 100 MHz, indica que nestes intervalos de frequência todos os processos envolvidos no sistema já ocorreram. Não foram realizados experimentos para frequências menores que 30 MHz, pois nestas condições (baixas frequências) o ruído apresenta influência em relação ao sinal observado<sup>49</sup>.

Com base nestes resultados as medidas de impedância foram realizadas para filmes Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W obtidos na razão 10:10:1 e pH 8, em -0,9 V, -1,2 V, -1,5 V e -30 mA/cm<sup>2</sup>, no potencial de circuito aberto em solução de citrato de sódio 0,2 mol/l e pH 8, para um intervalo de frequência de 100 kHz a 30 MHz e amplitude de 10 mV.

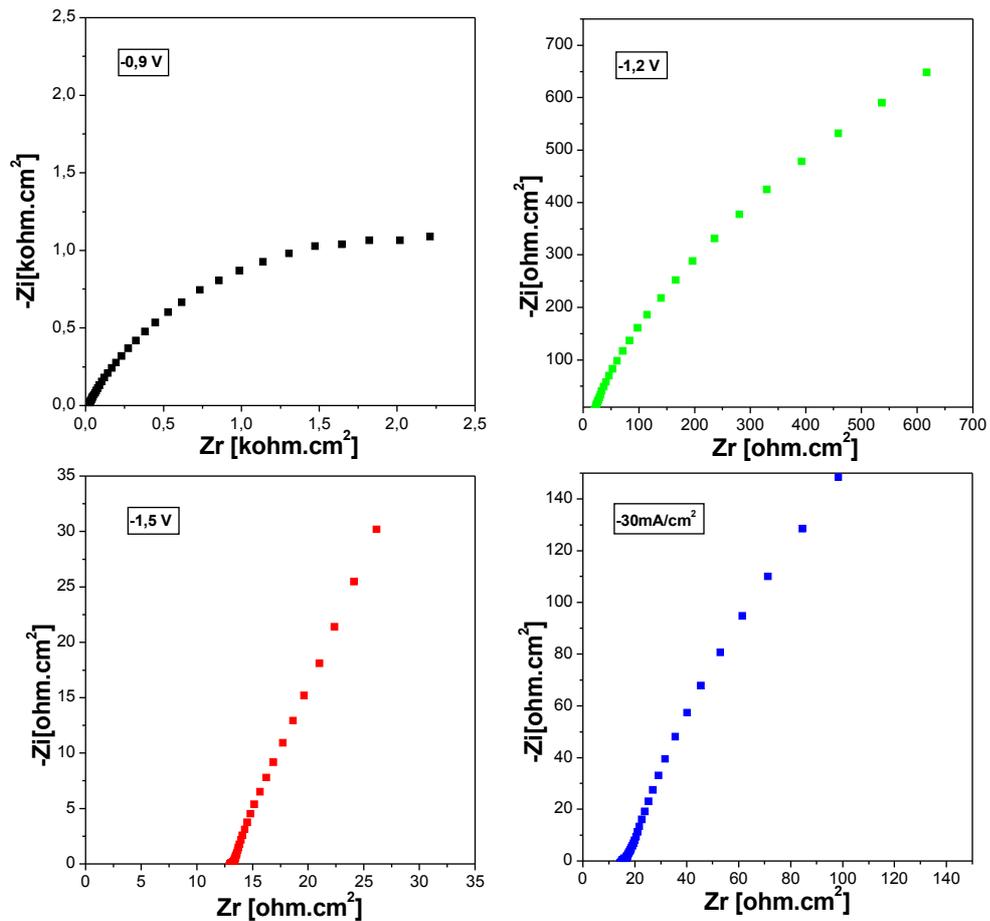


**FIGURA 3.29** - Circuito de Randles, proposto para um sistema eletroquímico

Existem duas principais maneiras de representar graficamente os dados de impedância, uma delas é o diagrama do plano complexo (ou Nyquist). A Figura 38 mostra os espectros de impedância no plano complexo, para filmes Fe-Ni-Mo, obtidos nas quatro diferentes condições de deposição após 60 minutos de polarização em -1,5 V. Neste tipo de gráfico se representa a componente imaginária da impedância ( $Z_i$ ) pela componente real ( $Z_r$ ) a cada intervalo de frequência selecionado. A análise deste tipo de espectro nos mostra diretamente os valores de  $R_s$  e  $R_p$ , onde a extrapolação interceptando o eixo  $Z_r$  para região de altas frequências (região de menores valores de  $Z_r$ ) representa o valor de  $R_s$  e para baixas frequências (região de maiores valores de  $Z_r$ ) a  $(R_p+R_s)$ . Mas o diagrama do

plano complexo apresenta algumas desvantagens como à frequência, que não aparece explicitamente no gráfico, embora a resistência ôhmica ( $R_s$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ) possam ser obtidas diretamente do diagrama e também, a capacitância do eletrodo somente pode ser calculada após o conhecimento do valor da frequência. Além disso, os dados a altas frequências ficam agrupados à esquerda do gráfico, dificultando sua análise.

Uma análise apenas da magnitude dos valores representados pelo eixo Zr, pode indicar a tendência que os sistemas apresentam em relação a resistência  $R_p$ . Analisando a Figura 3.30 pode-se observar para os materiais obtidos potenciostaticamente, um aumento da magnitude do valor máximo representado no eixo Zr para liga eletrodepositada em -0,9 V (2,5 kohm cm<sup>2</sup>) em relação a liga eletrodepositada em -1,5 V (150 ohm cm<sup>2</sup>). Indicando que os materiais obtidos em -0,9 V são mais resistivos que os obtidos em -1,5 V. A liga depositada galvanostaticamente, que apresenta aproximadamente à mesma composição que a liga eletrodepositada em -1,5 V, mostra um eixo Zr com valor máximo de 150 ohm cm<sup>2</sup> e portanto uma tendência a ser menos resistivo que o material obtido em -0,9 V.



**FIGURA 3.30-** Espectros de Impedância no plano complexo para ligas Fe-Ni-Mo na razão 1:1:1 pH 8, obtidas em diferentes potenciais catódicos de eletr deposição e a  $-30\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Uma segunda maneira de representar os dados de impedância é pelo diagrama de Bode, onde são graficados o módulo de impedância ( $|Z|$ ) e ângulo de fase ( $\theta$ ) em função da frequência. Este diagrama apresenta uma grande vantagem em relação ao diagrama do plano complexo, pois a frequência está representada diretamente no gráfico (eixo x do gráfico), e como este é representado de forma logarítmica, a visualização dos valores é facilitada em relação ao diagrama do plano

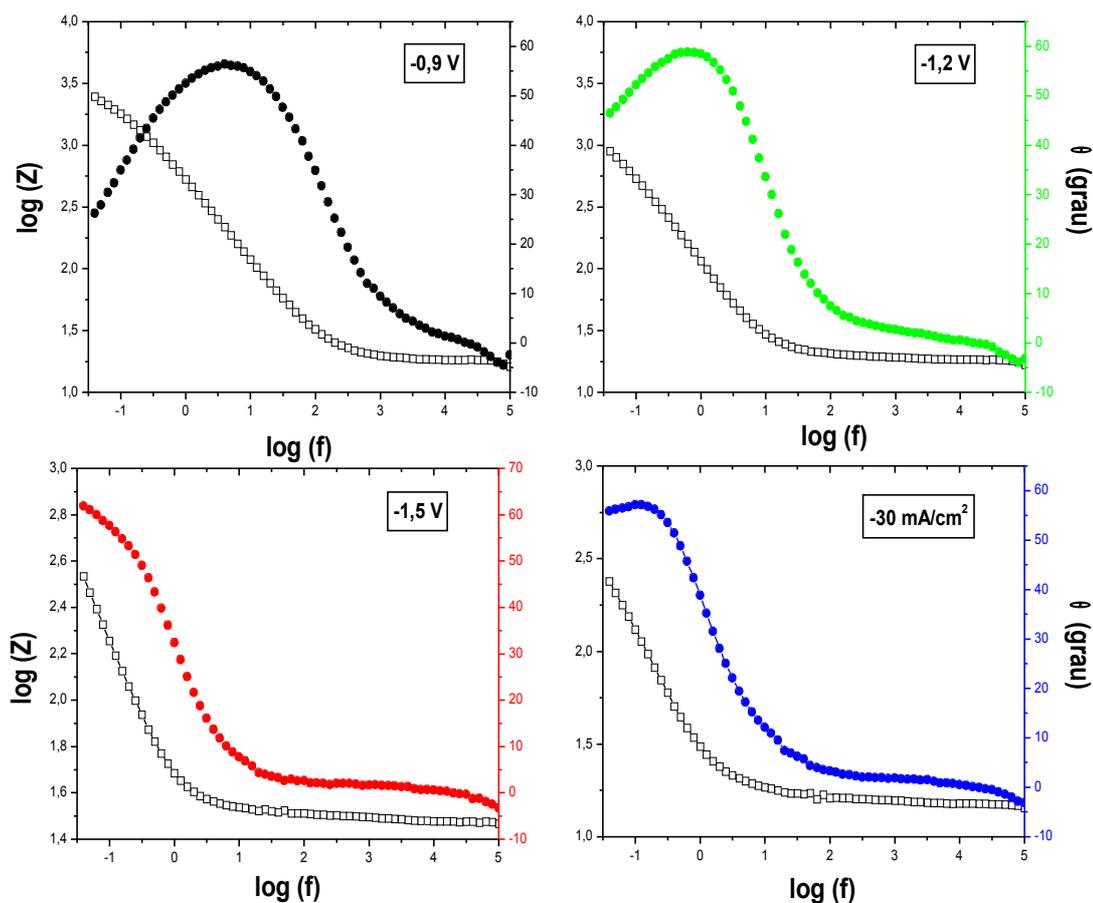
complexo, sendo assim o diagrama de Bode foi utilizado para determinar os valores de  $R_s$ ,  $R_p$  e  $C_s$  seguindo método proposto pela Nota de Aplicação AC-1 da PAR <sup>50</sup>.

Analisando a Figura 3.31, que representa os dados de impedância pelo diagrama de Bode para ligas Fe-Ni-Mo eletrodepositadas nas mesmas condições da Figura 3.30, pode-se observar que independente do método de deposição, em altas frequências, um patamar bem definido que extrapolado ao eixo  $\log |Z|$ , fornece o valor da  $R_s$  do sistema. Para frequências intermediárias observa-se uma inclinação de aproximadamente -1 que representa presença de um capacitor  $C_s$ . Para valores de baixa frequência, não foi observado um patamar de forma definida como para os altos valores, o que é característico de sistemas reais, e fazendo a extrapolação dos pontos até o eixo  $\log |Z|$  pode-se determinar  $R_p+R_s$ . Em relação ao ângulo de fase, pode-se observar para todos os espectros, em regiões de frequência intermediária, a formação de um máximo em aproximadamente 60 graus, que pode corresponder a um capacitor ou elemento de fase constante (CPE).

Os valores  $R_s$ ,  $R_p$  e  $C_s$  para os diferentes eletrodepósitos Fe-Ni-Mo, estão apresentados na Tabela 3.26 para a liga eletrodepositada galvanostaticamente e na Tabela 3.27 para as ligas eletrodepositadas potenciostaticamente. Os experimentos de impedância foram realizados logo após a deposição destes materiais e após 60 min de polarização em  $-1,5$  V, para verificar a estabilidade dos materiais.

Pode-se observar na Tabela 3.26, que a liga eletrodepositada galvanostaticamente, não apresenta alteração considerável para os valores de  $R_s$ ,  $R_p$  e  $C_s$  após polarização, o que mostra que o material é estável. Comparando o valor de  $R_p$  do material obtido galvanostaticamente com o valor de  $R_p$  dos materiais obtidos potenciostaticamente que estão representados na Tabela 3.27, observa-se que a liga obtida em  $-0,9$  V apresenta uma  $R_p$  de  $3162 \text{ ohm.cm}^2$ , muito superior ao valor de  $R_p$  da liga eletrodepositada galvanostaticamente que foi de  $289 \text{ ohm.cm}^2$  e da liga eletrodepositada em  $-1,5$  V que foi de  $250 \text{ ohm.cm}^2$ . Através destes resultados pode-se confirmar as tendências sugeridas através dos resultados observados pelo diagrama do plano complexo, de que os materiais eletrodepositados em potenciais menos catódicos são mais resistivos que os materiais eletrodepositados em potenciais mais catódicos.

Estas análises sugerem que as ligas Fe-Ni-Mo obtidas em meio básico, assim como as análises de XPS demonstraram em meio ácido, que a deposição dos elementos na forma metálica é favorecida em potenciais mais negativos, justificando assim o fato dos materiais eletrodepositados em  $-1,5\text{ V}$  e em  $-30\text{mA}\cdot\text{cm}^2$  serem menos resistivos que os eletrodepositados em  $-0,9\text{ V}$  e  $-1,2\text{ V}$ .



**FIGURA 3.31** - Diagrama de Bode para ligas Fe-Ni-Mo na razão 1:1:1, pH 8, obtidas em diferentes potenciais catódicos de eletrodeposição e a  $-30\text{mA/cm}^2$ .

**TABELA 3.26** - Resultados de impedância para Liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada galvanostaticamente a 30 mA/cm<sup>2</sup> durante 40 min.

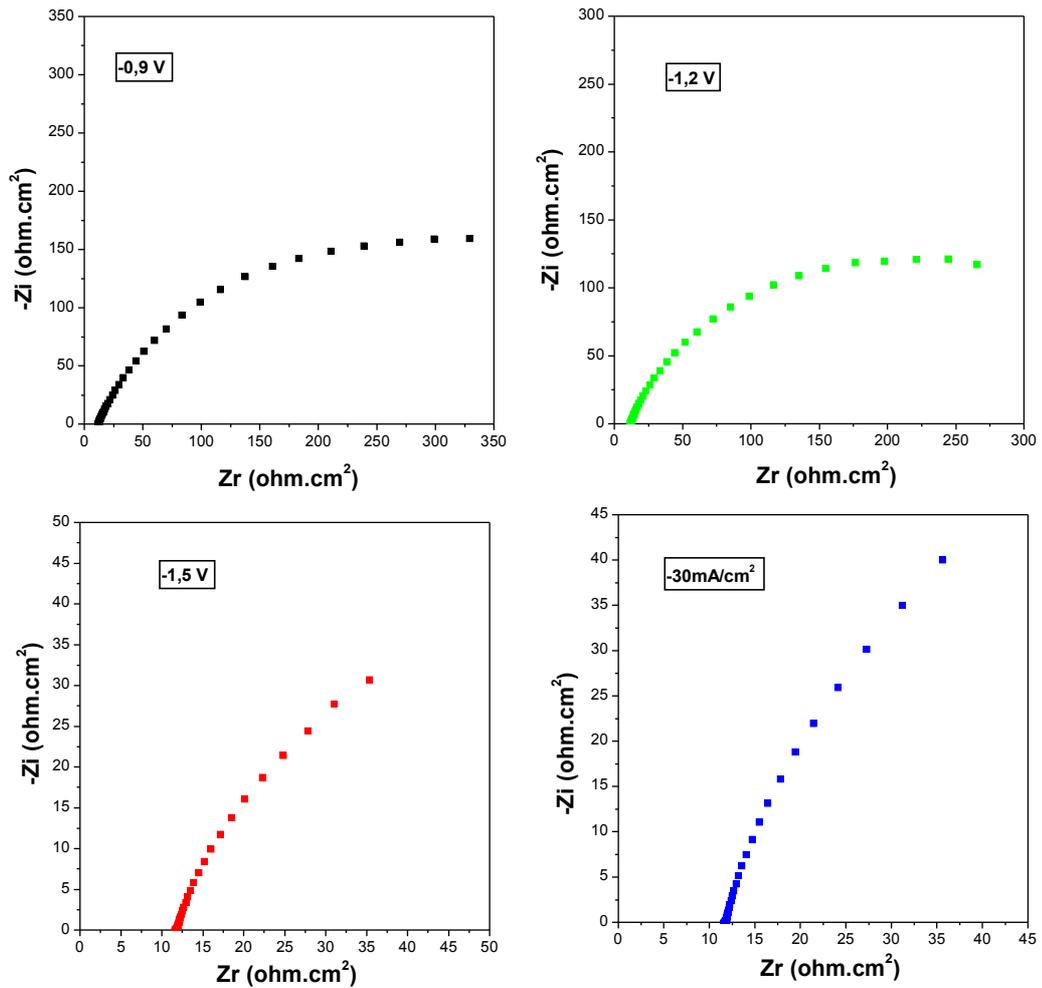
<b>FeNiMo 10:10:1 pH 8</b>	<b>Bode</b>		
	<b>R (s) ohm.cm<sup>2</sup></b>	<b>R (p) ohm.cm<sup>2</sup></b>	<b>C (s) mF/cm<sup>2</sup></b>
<b>-30mA.cm<sup>2</sup> sem polarização</b>	<b>10</b>	<b>262</b>	<b>7</b>
<b>-30mA.cm<sup>2</sup> 60 min pol. -1,5 V</b>	<b>14</b>	<b>289</b>	<b>10</b>

**TABELA 3.27** - Resultados de impedância para Liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada potenciostaticamente durante 60 min.

<b>FeNiMo 10:10:1 pH 8</b>	<b>Bode</b>		
	<b>R (s) ohm.cm<sup>2</sup></b>	<b>R (p) ohm.cm<sup>2</sup></b>	<b>C (s) mF/cm<sup>2</sup></b>
<b>-0,9 V sem polarização</b>	<b>15</b>	<b>2238</b>	<b>0,7</b>
<b>-0,9 V 60 min pol. -1,5 V</b>	<b>15</b>	<b>3162</b>	<b>0,6</b>
<b>-1,2 V sem polarização</b>	<b>15</b>	<b>977</b>	<b>2</b>
<b>-1,2 V 60 min pol. -1,5 V</b>	<b>15</b>	<b>1000</b>	<b>2</b>
<b>-1,5 V sem polarização</b>	<b>19</b>	<b>251</b>	<b>12</b>
<b>-1,5 V 60 min pol. -1,5 V</b>	<b>18</b>	<b>250</b>	<b>12</b>

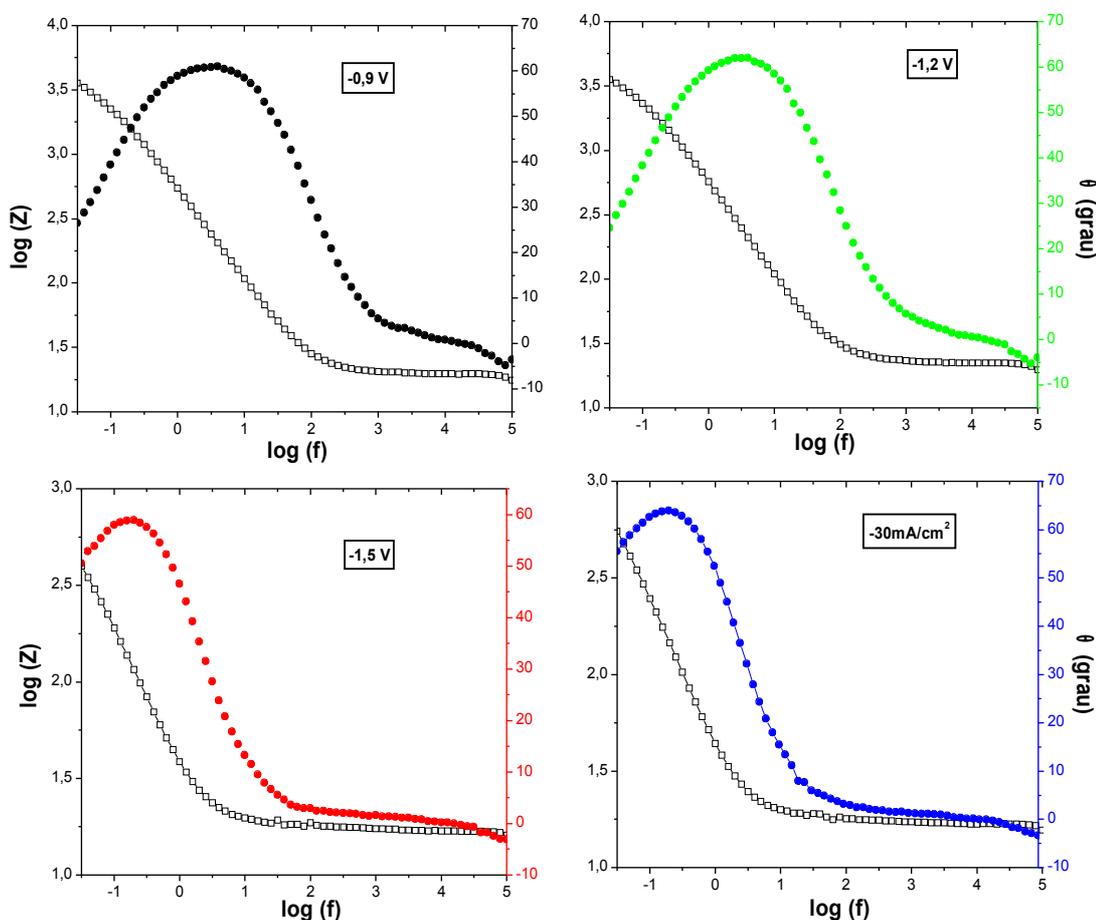
Para as ligas Fe-Ni-W foram realizadas as mesmas análises que para as ligas Fe-Ni-Mo. A Figura 3.32 mostra os diagramas do plano complexo, para os materiais obtidos em -0,9 V, -1,2 V, -1,5 V e -30 mA cm<sup>-2</sup>.

Analisando a Figura 3.32, observa-se que assim como para as ligas Fe-Ni-Mo, para as ligas de Fe-Ni-W, os materiais obtidos em -0,9 V apresentam uma tendência a serem mais resistivos que os eletrodepositados em -1,5 V e a -30mA.cm<sup>2</sup>.



**FIGURA 3.32-** Espectros de Impedância no plano complexo para ligas Fe-Ni-W na razão 1:1:1, pH 8, obtidas em diferentes potenciais catódicos de eletrodeposição e a -30mA/cm<sup>2</sup>.

Para os diagramas de Bode dos materiais contendo W, que estão representados na Figura 3.33, observa-se a mesma característica dos materiais contendo Mo, onde  $R_s$  está bem definida em altas frequências e  $R_p$  não apresenta boa definição nas regiões de baixa frequência. Independente do modo de deposição os materiais apresentam um máximo referente ao ângulo de fase em 60 graus, que pode ser característico de um capacitor ou CPE.



**FIGURA 3.33-** Diagrama de Bode para ligas Fe-Ni-W, na razão 1:1:1, pH 8, obtidas em diferentes potenciais catódicos de eletrodeposição e a  $-30\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Os valores de  $R_s$ ,  $R_p$  e  $C_s$  para as ligas Fe-Ni-W estão apresentados na Tabela 3.28 para liga obtida galvanostaticamente e na Tabela 3.29 para as ligas obtidas potenciostaticamente.

Os valores confirmam as tendências observadas no diagrama do plano complexo para todos os materiais, ou seja, os materiais obtidos em  $-1,5$  V e  $-30$  mA  $\text{cm}^{-2}$  apresentam menor resistência, sendo a  $R_p$  do material obtido galvanostaticamente de  $549$  ohm. $\text{cm}^2$  e do material obtido potenciostaticamente de  $389$  ohm. $\text{cm}^2$  enquanto o material obtido em  $-0,9$  V apresentou uma  $R_p$  de  $3548$  ohm. $\text{cm}^2$ , estes valores confirmam a magnitude dos valores observados no plano complexo e que os materiais obtidos em potenciais mais catódicos são menos resistivos que os materiais obtidos em potenciais menos catódicos. Assim como para as ligas Fe-Ni-Mo, para as ligas Fe-Ni-W, em potenciais mais negativos ocorre um favorecimento da deposição das espécies na forma metálica.

**TABELA 3.28** - Resultados de impedância para Liga Fe-Ni-W eletrodepositada galvanostaticamente a  $-30$  mA/ $\text{cm}^2$  durante 40 min.

FeNiW 10:10:1 pH 8	Bode		
	R (s) ohm. $\text{cm}^2$	R (p) ohm. $\text{cm}^2$	C (s) mF/ $\text{cm}^2$
-30mA. $\text{cm}^2$ sem polarização	15	480	6
-30mA. $\text{cm}^2$ 60 min pol. -1,5 V	16	549	5

**TABELA 3.29** - Resultados de impedância para Liga Fe-Ni-W eletrodepositada potenciostaticamente durante 60 min.

FeNiW 10:10:1 pH 8	Bode		
	R (s) ohm.cm <sup>2</sup>	R (p) ohm.cm <sup>2</sup>	C (dc) m/Fcm <sup>2</sup>
-0,9 V sem polarização	17	3337	0,5
-0,9 V 60 min pol. -1,5 V	17	3548	0,5
-1,2 V sem polarização	17	3363	0,5
-1,2 V 60 min pol. -1,5 V	16	3467	0,6
-1,5 V sem polarização	15	334	8
-1,5 V 60 min pol. -1,5 V	15	389	7

Pode-se observar ainda, que dos materiais obtidos galvanostaticamente em  $-30 \text{ mA cm}^{-2}$  em meio básico, o material contendo W, é mais resistivo que o material contendo Mo. Este fato deve estar relacionado com o Gap de energia do óxido de W ( $3,2 \text{ eV}$ )<sup>51</sup> que é maior que o Gap do Mo ( $2,8 \text{ eV}$ )<sup>52</sup>, já que as análises de absorção atômica indicam que estes materiais (liga Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W 10:10:1) apresentam praticamente mesma espessura.

O *fitting* dos dados experimentais com os teóricos mostrou os pontos superpostos, indicando que o circuito de Randles pode ser utilizado como circuito equivalente ao sistema eletroquímico para estas análises.

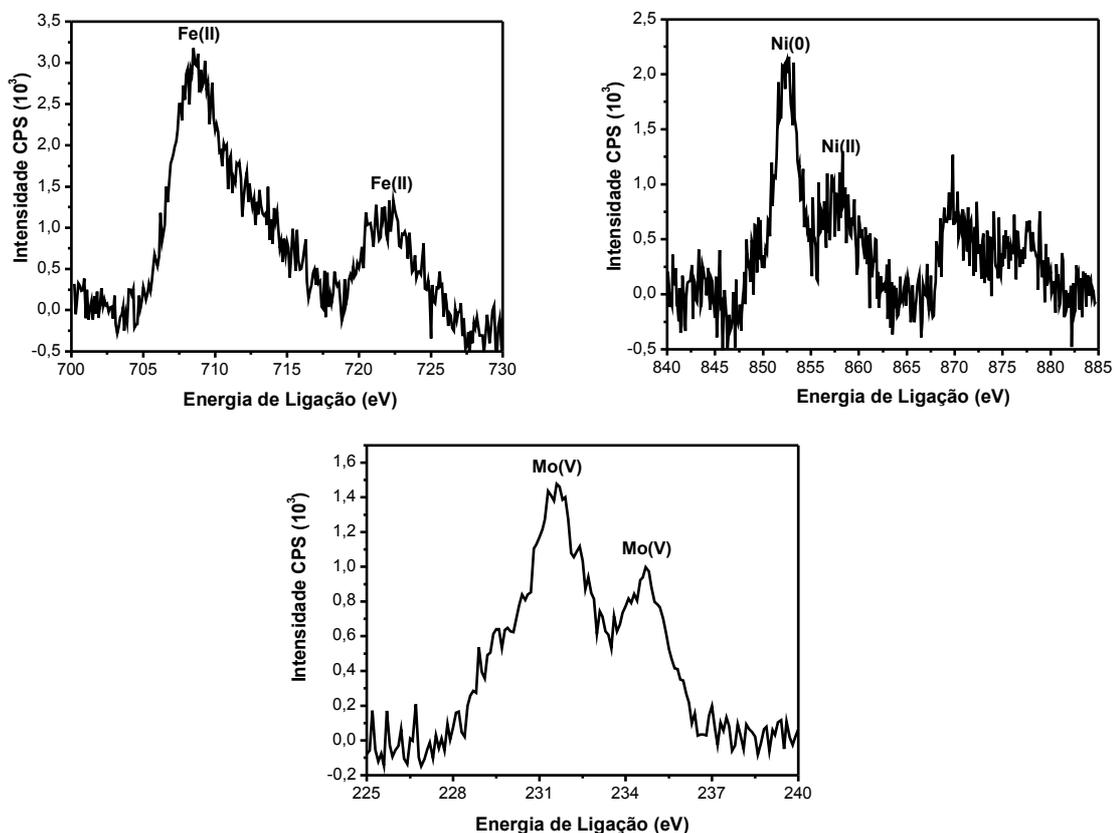
### **3.12 – Análise de XPS para as ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W eletrodepositadas em pH 8,0**

Como os resultados de impedância tanto para as ligas Fe-Ni-Mo quanto para as ligas Fe-Ni-W, indicam que os materiais obtidos em potenciais mais negativos apresentam menor quantidade de óxido em sua composição, e que os resultados de EDS indicam que os materiais eletrodepositados em meio básico apresentam menor quantidade de oxigênio em sua composição, foram realizadas análises de XPS para os materiais obtidos em  $-30 \text{ mAcm}^{-2}$ .

Afigura 3.34 apresenta os espectros de XPS para região do Fe, Ni e Mo para liga Fe-Ni-Mo, e a Figura 3.35 apresenta os espectros de XPS para região do Fe, Ni e W, para as ligas Fe-Ni-W. Todos os espectros foram obtidos após bombardeamento por 5 min com argônio.

Pode-se observar na Figura 3.34 que os espectros obtidos em meio básico, para os materiais contendo Mo, apresentam a mesma estrutura que a dos espectros obtidos em meio ácido (Figura 3.12), como discutido na parte 1 deste trabalho. Onde o espectro obtido para região do ferro, mostra um dubleto nítido, sendo um pico em 710,0 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) e outro em 723,3 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) que correspondem ao Fe(II) do FeO. Como na análise anterior a espécie Fe(0) pode estar presente nos depósitos, como mostra a Figura 3.8 e se observa os picos em 707,0 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) e em 720,0 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) que correspondem ao Fe(0), os quais estão encobertos, provavelmente por esta espécie estar presente em menor quantidade. Quanto à região do Ni, pode-se observar que uma espécie está presente na forma metálica Ni(0), o que foi evidenciado pelo pico em 852,9 eV (Ni 2p<sub>3/2</sub>) e a outra de Ni(II) do NiO, evidenciada pelo pico em 856,0 eV. O espectro da região característica do molibdênio, mostra as mesmas espécies de Mo presentes nos eletrodepósitos obtidos em meio ácido, em 231,0 eV e 234,1 eV picos referentes ao Mo(V) que indicam uma maior quantidade do óxido, em 229,9 eV e 232,0 eV encontra-se o óxido de Mo(IV), em menor quantidade, com os picos encobertos. Pode-se observar também, analisando o espectro para região em torno de 228,0 eV

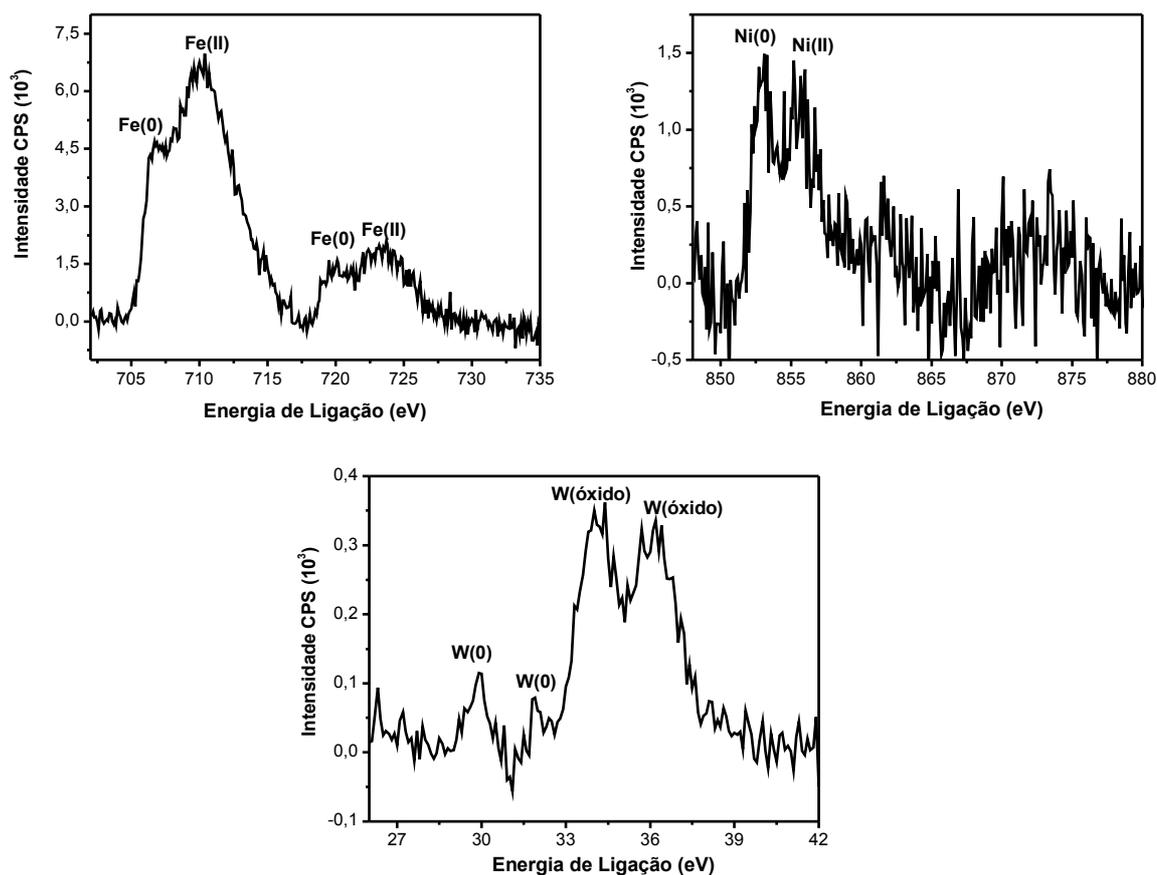
um pico encoberto, característico do Mo(0), como mostra a deconvolução apresentada na Figura 19.



**FIGURA 3.34** – Espectros da região do Fe, Ni e Mo, para ligas Fe-Ni-Mo, eletrodepositadas na razão 10:10:1, pH 8 a - 30mA/cm<sup>2</sup>.

Na Figura 3.35, que representa o espectro da liga Fe-Ni-W eletrodepositada em meio básico, observa-se para a região do Fe um pico bem definido na região do Fe(0), que não foi observado nas análises em meio ácido. Para região do Ni, o espectro observado foi similar aos obtidos em meio ácido. Em relação ao W, observou-se além dos picos característicos do óxido de W, o pico característico de W (0) em 30 eV, que não foi observado em nenhuma análise anterior em meio ácido.

Estes resultados mostram nitidamente que para as ligas Fe-Ni-W, as análises de XPS comprovam as indicações sugeridas pelas análises de impedância e EDS, de que em potenciais mais negativos e em meio ácido, ocorre um favorecimento na deposição das espécies na forma metálica, diminuindo assim a quantidade de óxido nos filmes.

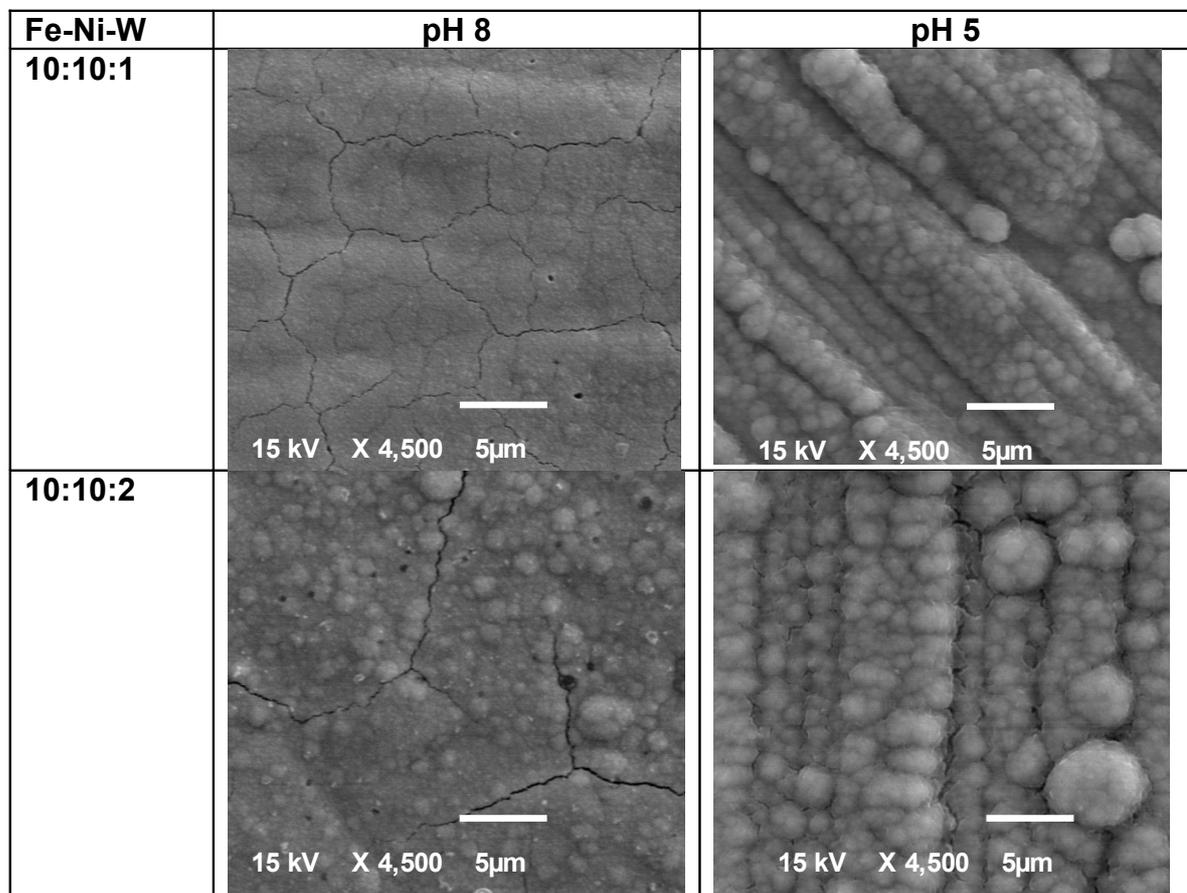


**FIGURA 3.35** – Espectros da região do Fe, Ni e W, para ligas Fe-Ni-W, eletrodepositadas na razão 10:10:1, pH 8 a - 30mA/cm<sup>2</sup>.

### 3.13 – Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura.

A análise morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para os depósitos de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W obtidos a partir dos banhos em pH 5 e pH 8 na razão molar de 1:1:1 e 1:10:1, a  $-30 \text{ mA/cm}^2$ , sendo o substrato de aço.

A Figura 3.36 apresenta as micrografias para os depósitos de Fe-Ni-W e a Figura 3.37 os de Fe-Ni-Mo. Nestas figuras pode-se observar que a morfologia dos dois tipos de eletrodepósitos é muito distinta.

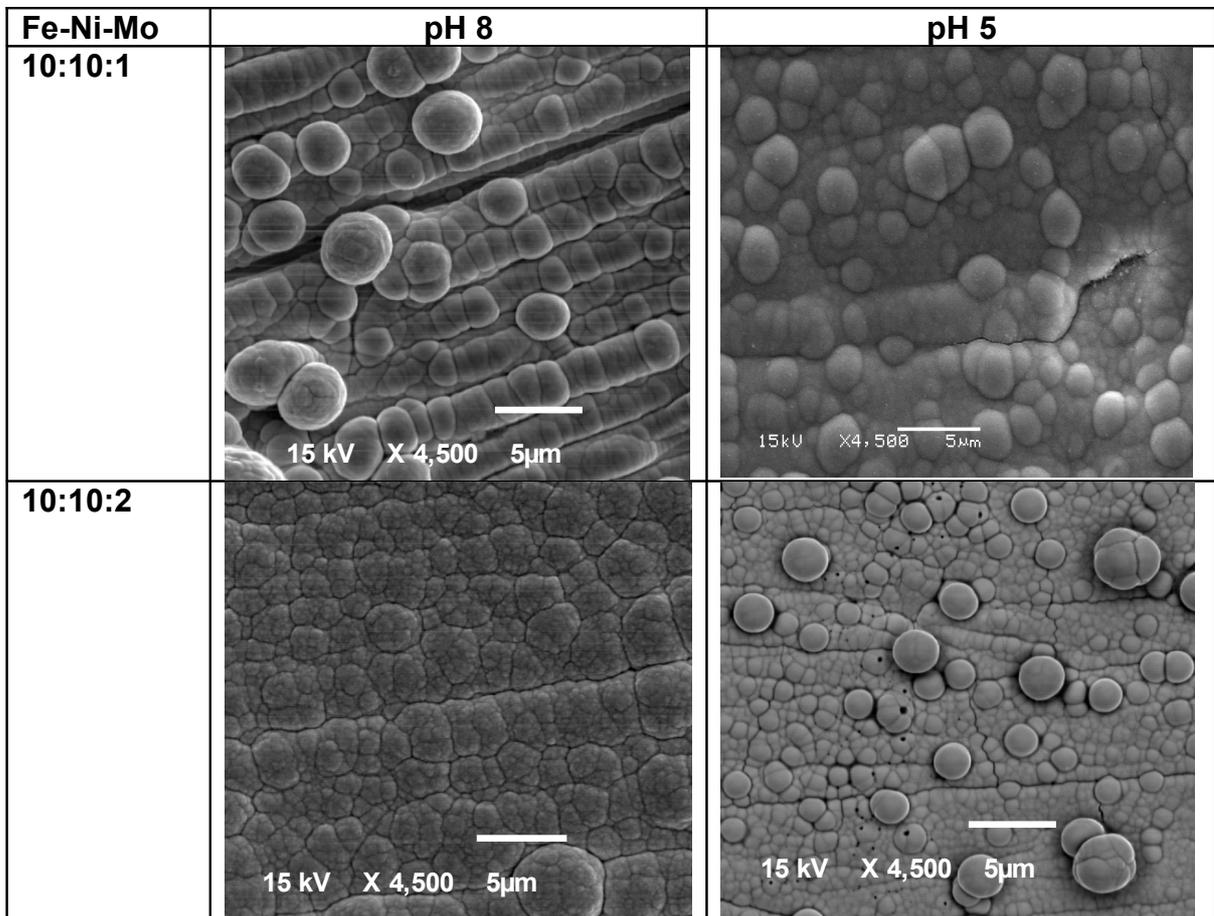


**FIGURA 3.36-** Micrografias de MEV para ligas Fe-Ni-W eletrodepositadas a  $-30 \text{ mA/cm}^2$  durante 30 min.

Na figura 44 que representa a liga contendo W, pode-se observar uma formação globular, com tamanho de grão pequeno, para todos os depósitos, exceto

para o filme obtido em pH 8 na razão 10:10:1, que apresenta uma estrutura lisa e uniforme. Vale a pena ressaltar que este material é que apresenta menor sobrepotencial para RDH, o que significa que a atividade catalítica deste material não está relacionada com um efeito de área superficial.

As ligas com Mo apresentam uma conformação globular em todos os casos e esta morfologia é característica do Fe, que está presente nestes materiais em maior quantidade que nas ligas contendo W. Pode-se observar ainda que o tamanho de grão destes materiais variam com a quantidade de Mo no depósito, quanto maior a quantidade de Mo, menor o tamanho de grão.



**FIGURA 3.37-** Micrografias de MEV para ligas Fe-Ni-Mo eletrodepositadas a  $-30 \text{ mA/cm}^2$  durante 30 min.

***“...Eu quero saber como Deus criou este mundo. Não estou interessado neste ou naquele fenômeno, no espectro deste ou daquele elemento. “Eu quero conhecer os pensamentos Dele, o resto são detalhes...”***

***(Einstein)***

## **CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES**

## **CAPÍTULO 4 : CONCLUSÕES**

Em relação ao estudo univariado, realizado em pH 5 para solução de citrato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pode-se concluir através dos resultados obtidos nas análises voltamétricas, que tanto para as ligas Fe-Ni-Mo como para as Fe-Ni-W, independentemente da razão dos íons em solução (1:1:1, 10:1:1 ou 1:10:1) ocorre a codeposição dos íons Fe (II), Ni(II), Mo (VI) e W (VI) a partir de  $-0,7 \text{ V}$ . A formação das ligas de Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W na razão 1:1:1 ocorrem em potenciais mais negativos que  $-1,5 \text{ V}$ , sendo que a liga Fe-Ni-W se forma em potenciais mais negativos que a liga Fe-Ni-Mo. Por outro lado as ligas com as espécies na forma metálica estão sendo formadas provavelmente juntamente com a Reação de Desprendimento de Hidrogênio em potenciais mais negativos. Com estas análises também foi possível mostrar que a deposição de Mo nas ligas é favorecida em relação a de W, pois os banhos contendo Mo em sua composição apresentam em  $-0,7 \text{ V}$  corrente de pico de  $-0,4 \text{ mA}$ , enquanto para os banhos contendo W neste mesmo potencial a corrente de pico foi de  $-0,2 \text{ mA}$ .

Os espectros completos de XPS mostram que a deposição dos íons Fe, Ni e Mo para as ligas Fe-Ni-Mo e Fe, Ni e W para as ligas Fe-Ni-W ocorrem simultaneamente, tanto para deposição potenciostática como para galvanostática, comprovando os resultados observados na voltametria cíclica de que esta ocorrendo a codeposição das espécies. Os espectros característicos de cada região dos metais mostraram tanto para os materiais contendo Mo como para os contendo W, que os eletrodepósitos são formados por uma mistura de espécies de Ni(II) e Ni(0), de Fe(II), Fe(III) e Fe(0) e ainda uma grande quantidade de óxidos de Mo(V) e Mo(IV), além de uma pequena quantidade de Mo(0), enquanto o W só se deposita na forma de óxidos, concluindo que os materiais são compostos na sua maior parte por uma mistura de óxidos dopados com Ni e Fe metálico.

A análise de composição por XPS mostra que aumentando a quantidade de Ni no banho ocorre um favorecimento na deposição de Ni nos depósitos, tanto para as ligas contendo Mo quanto W. Por outro lado os materiais contendo W apresentam mais oxigênio em sua composição que os contendo Mo. Em relação à morfologia conclui-se que esta não se altera com o modo de

deposição tanto para Fe-Ni-Mo quanto para Fe-Ni-W, e que estes materiais apresentam estruturas distintas, sendo globular para os que contêm Mo e de barro rachado para os que contêm W.

Em relação à segunda parte do trabalho, a análise por planejamento fatorial indica que, das variáveis densidade de corrente, pH e razão dos íons a que apresenta maior efeito na composição do depósito, tanto para ligas Fe-Ni-Mo quanto para as Fe-Ni-W, é a variável pH. Independente dos materiais, os eletrodepósitos obtidos em meio básico apresentam menor quantidade de oxigênio em sua composição que os obtidos em meio ácido. Também em meio básico foram obtidos materiais contendo W na forma metálica e maior quantidade de Mo, Fe e Ni no estado de oxidação (0).

As ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W eletrodepositadas em meio básico apresentaram os menores sobrepotenciais para a RDH. A liga com 80,6% de Fe, 14,9% de Ni e 4,5% de W foi a que apresentou a melhor atividade catalítica para a RDH, tendo um sobrepotencial a  $-135 \text{ mA cm}^{-2}$  de  $-142 \text{ mV}$ , que é um valor bem menor que os valores encontrados para as ligas binárias Fe-Mo ( $\eta_{135} = 362 \text{ mV}$ ) e Ni-Mo ( $\eta_{135} = 360 \text{ mV}$ ). Este material apresentou melhor atividade que o Ni puro, mostrando-se promissor para ser utilizado como eletrolisador para RDH.

As ligas Fe-Ni-Mo eletrodepositadas em meio ácido apresentam maior espessura que as ligas eletrodepositadas em meio básico, sendo uma espessura média de  $28,5 \mu\text{m}$  para a liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada em meio ácido, e uma espessura média de  $13,3 \mu\text{m}$  para liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada em meio básico. Estima-se que as ligas Fe-Ni-W apresentem espessuras compatíveis, uma vez que as densidades de corrente observadas nos voltamogramas em meio ácido e meio básico para os processos de deposição em  $-0,9 \text{ V}$  dos materiais contendo Mo são similares aos dos contendo W.

Os materiais obtidos galvanostaticamente contendo Mo, apresentam menor resistência de polarização que os materiais contendo W, sendo  $R_p$  da liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada em pH 8 na razão 10:10:1 de  $262,1 \text{ ohm cm}^2$  e para liga Fe-Ni-W nas mesmas condições a  $R_p$  de  $480,1 \text{ ohm cm}^2$ .

A morfologia dos materiais contendo Mo e W apresenta em geral estrutura globular, com exceção da liga Fe-Ni-W obtida na razão 10:10:1 e pH 8 que

é lisa. Ocorre mudança não linear, no tamanho de grão destes materiais com a variação do pH de eletrodeposição.

### ***Perspectivas futuras***

Para se poder ter uma melhor avaliação das propriedades eletrocatalíticas das ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W eletrodepositadas em pH 8, frente a RDH sugere-se fazer a determinação da rugosidade das ligas, para poder relacionar a atividade catalítica do material com a área superficial dos depósitos. Além disso, fazer testes de eletrólise contínua para verificar como se comporta o potencial dos eletrodos, caracterizar os depósitos por difração de raios X, para se ter idéia do grau de cristalinidade destas ligas e se possível determinar as fases presentes.

*“...Triste época! É mais fácil desintegrar um átomo do que um preconceito...”*

*(Einstein)*

## **CAPÍTULO 5 : REFERÊNCIAS**

### **BIBLIOGRÁFICAS**

- <sup>1</sup> WINAND, R. "Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives". *Electrochimica Acta*, **39**:1091, 1993.
- <sup>2</sup> BARD, J.A. & FAULKNER, L.R. "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". **Canadá**, *John Wiley & Sons*, 1980, 345p.
- <sup>3</sup> LANDOLT, D. "Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition". *Electrochimica Acta*. **39**:1075, 1994.
- <sup>4</sup> BRENNER, A. "Electrodeposition of alloys – Principles and Practice". vol. 1 e 2, New York, *Academic Press*, 1964, 556p.
- <sup>5</sup> INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. "Molybdenum". *London*, BSC Print Ltd, 1998, 45p.
- <sup>6</sup> DONTEN, M.; GROMULSKI, T. & STOJEK, Z. "The interface between metallic substrates and layers of electrodeposited Co–W amorphous alloys". *Journal of Alloys and Compounds*. **279**:272, 1998.
- <sup>7</sup> GAO, Y.; ZHENG, Z.J.; ZHU, M. & LUO, C.P. "Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni–P and Ni–W–P alloys with various structures". *Materials Science and Engineering A*. **381**:98, 2004.
- <sup>8</sup> WAGNER, C. & TRAUD, W. *Journal Electrochemical Society*. **44**:391, 1938.
- <sup>9</sup> BRETT, A. M. O. & BRETT, C. M. A. "Electroquímica- Princípios, Métodos e Aplicações". Coimbra, *Livraria Almedina*, 1996, 221p.
- <sup>10</sup> PODLAHA, E.J. & LANDOLT, D. "Induced codeposition 1: an experimental investigation of ni-mo alloys". *Journal of the Electrochemical Society*, **143**:885, 1996.
- <sup>11</sup> PODLAHA, E.J. & LANDOLT, D. "Induced codeposition 2: a mathematical model describing the electrodeposition of ni-mo alloys". *Journal of the Electrochemical Society*, **143**:893, 1996.
- <sup>12</sup> PODLAHA, E.J. & LANDOLT, D. "Induced codeposition 3: molybdenum alloys with nickel, cobalt, and iron". *Journal of the Electrochemical Society*, **144**:1672, 1997.
- <sup>13</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS, E. "Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt-molybdenum electrodeposition". *Journal Applied Electrochemistry*, **33**:245, 2003.

- <sup>14</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS, E. " Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **556**:137, 2003.
- <sup>15</sup> SANCHES, L.; DOMINGUES, S.; CARUBELLI, A. & MASCARO, L. "Electrodeposition of Ni–Mo and Fe-Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions". *Journal Brazilian Chemical Society*, **14**:556, 2003.
- <sup>16</sup> SANCHES, L.; DOMINGUES, S.; MARINO, C. E.B. & MASCARO L.H. "Characterisation of electrochemically deposited Ni–Mo alloy coatings". *Electrochemistry Communications*, **6**:543, 2004.
- <sup>17</sup> CRUYWAGEN, J. J.; ROHWER, E. A. & WESSELS, G. F. S. " Molybdenum (VI) complex formation – 8. Equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with citrate." *Polyedron*. **14**: 3481, 1995.
- <sup>18</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS E. " Intermediate molybdenum oxides involved in binary and ternary induced electrodeposition." *Journal Electroanalytical Chemistry*. **580**:238, 2005.
- <sup>19</sup> KRISHNAN, R. M.; KENEEDY, J. & JAYAKRISHNAN, S. "Electrodeposition of Nickel-Tungsten Alloys". *Metal Finishing*, **93**:33, 1995.
- <sup>20</sup> YAMASAKI, T.; SCHLOBMACHER, P.; EHRLICH, K. & OGINO Y. "Formation of amorphous electrodeposited ni-w alloys and their nanocrystallization". *Nanostructured Materials*, **10**:375, 1998.
- <sup>21</sup> DONTEN M.; CESIULIS H. & STOJEK, Z. "Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study". *Electrochimica Acta*, **45**:3389, 2000.
- <sup>22</sup> SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. S. & SESHADRI, S. K. " Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-Fe-W alloys". *Materials Science and Thecnology*. **22**:14, 2006.
- <sup>23</sup> SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; CAMPOS A.R.N.; ARAUJO, F.O. DA SILVA, G.P. & DE LIMA-NETO, P. " Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy". *Journal Applied Electrochemistry*. **36**:105, 2006.

- <sup>24</sup> SANTANA, R.A.C.; CAMPOS A.R.N.; PRASAD, S.; & LEITE, V.D. "Optimization of the electrolytic bath for electrodeposition of corrosion resistant Fe-W-B alloys. *Quimica Nova*. **30**:360, 2007.
- <sup>25</sup> BROWN, D.E.; MAHMOOD, M.N.; TURNER, A.K.; HALL, S.M. & FOGARTY, P.O. "Low overvoltage electrocatalysts for hydrogen evolving electrodes". *International Journal Hydrogen Energy*, **7**:405, 1982.
- <sup>26</sup> WEIKANG, H.; ZHANG, Y.; SONG, D.; ZHOU, Z. & WANG Y. "Electrode properties of amorphous nickel-iron-molybdenum as a hydrogen electrocatalyst in alkaline solution". *Materials chemistry and physics*, **41**:141, 1995.
- <sup>27</sup> CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S. & AVACA L.A. "Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy* , **29**:249, 2004.
- <sup>28</sup> ELEZOVIC, N.R.; JOVIC, V.D. & KRSTAJIC, N.V. "Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe-Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution". *Electrochimica Acta*. **50**: 5594, 2005.
- <sup>29</sup> MARTINEZ, S.; METIKOS-HUKOVIC, M. & VALEK, L. "Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni-15Mo cathodes for HER in acid solutions: Synergistic electronic effect". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **245**:114, 2006.
- <sup>30</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS, E. "Electrodeposited Cobalt-Molybdenum Magnetic Materials". *Journal Electroanalytical Chemistry*, **517**:109, 2001.
- <sup>31</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS, E. "Electrodeposition of soft-magnetic cobalt-molybdenum coatings containing low molybdenum percentages". *Journal Electroanalytical Chemistry*, **568**:29, 2004.
- <sup>32</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS E. "Microstructures of soft-magnetic cobalt-molybdenum alloy obtained by electrodeposition on seed layer/silicon substrates". *Electrochemistry Communications*, **6**:853, 2004.
- <sup>33</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS E." An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **580**:222, 2005.
- <sup>34</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS E."Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt-nickel-molybdenum alloys". *Electrochemistry communications*. **7**:275, 2005.

- <sup>35</sup> GÓMEZ, E.; PELLICER, E. & VALLÉS E. " Electrodeposition of zinc-iron alloys I. Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition". *Journal Electroanalytical Chemistry*, **469**:139,1999.
- <sup>36</sup> BERTAZZOLI, R. & PLETCHER, D. "Studies Of The Mechanism For The Electrodeposition of Fe-Co Alloys". *Electrochimica Acta*, **38**:616, 1993.
- <sup>37</sup> AFSHAR, A.G. & DOLATI, M. "Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions". M. Ghorbani. *Materials Chemistry Physical*, **77**:352, 2002.
- <sup>38</sup> FRANÇA, R. A ; FERNANDES, V. C. ; MASCARO, L.H. . Estudo voltamétrico da codeposição de Co-Mo e Co-W em solução de citrato de sódio. In: XIV Simpósio de Eletroquímica e Eletroanalítica, Teresópolis. A eletroquímica na interface da nanociência e nanotecnologia, 2004.
- <sup>39</sup> ZENG, Y.; LI, Z.; MA, M. & ZHOU, S." In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys". *Electrochemistry Communications* **2**:36,2000.
- <sup>40</sup> NIU, Z. J.; YAO, S.B. & ZHOU, S. M." In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of an Fe-Mo alloy". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **455**:205, 1998.
- <sup>41</sup> EIRAS, S.P., CUELBAS, C. J. & DE ANDRADE, J.C., "Um Estudo Comparativo sobre a Eficiência de Estratégias Quimiométricas de Otimização", *Química Nova*, **16**:216, 1994.
- <sup>42</sup> NETO, B.B., SCARMINIO, I.S. & BRUNS,R.E. "Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria". *Editora Unicamp*, Campinas, 2003.
- <sup>43</sup> DELLA NOCE, R. "Caracterização de ligas de cobalto com propriedades magnéticas obtidas por eletrodeposição". Tese de Doutorado em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, São Paulo, 2005.
- <sup>44</sup> SANCHES, L. S. "Estudo da Eletrodeposição de Ligas Fe-Mo E Ni-Mo e sua Aplicação na Reação de Desprendimento de Hidrogênio". Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2004.
- <sup>45</sup> SANCHES, L.S.; MARINO, C.E.B.; GORMBONI, M. & MASCARO, L.H. "Estudo do de eletrodeposição da liga Fe-Ni-Mo" In: XVII Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica – SIBAE, La Plata , Argentina 2006.

<sup>46</sup> CHIALVO, M. R. G & CHIALVO, A. C. "Hydrogen Evolution Reaction: Analysis Of The Volmer-Heyrovsky-Tafel Mechanism With A Generalized Adsorption Model". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **372**:209, 1994.

<sup>47</sup> CRNKOVIC, F. C. "Desenvolvimento e Caracterização de Ligas Ternárias de Níquel para Utilização como Materiais Catódicos na Reação de Desprendimento de Hidrogênio". Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2001.

<sup>48</sup> CHASSAING, E.; QUANG. K.VU. ; BAUNGARTNER, M.E.; FUNK, M.J & RAUB, CH. J."Properties of electrodeposited Ni-Mo alloy coatings". *Surface and Coatings*. **53**:257,1992.

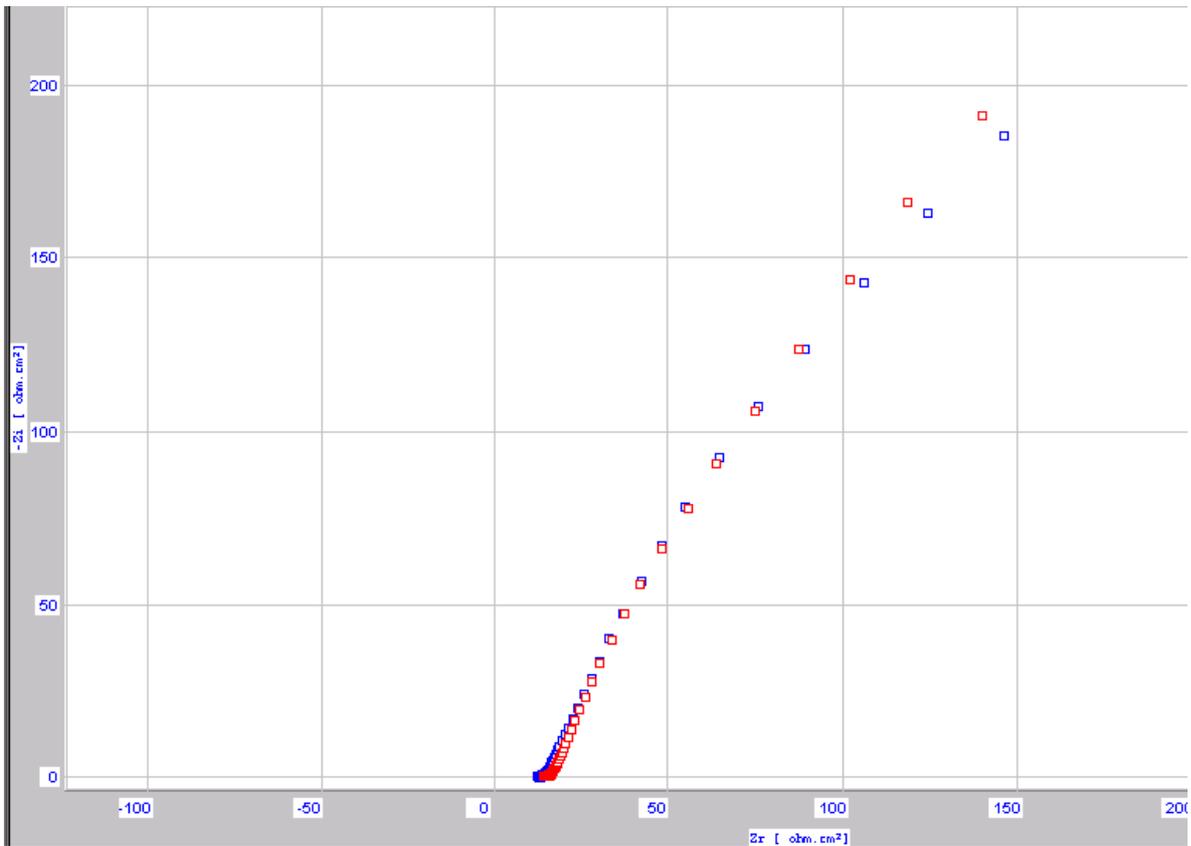
<sup>49</sup> LLOYD, A.C.; NOEL,N;S.; MCINTYRE, N.S. & SHOESMITH, D.W."The open-circuit Ennoblement of alloy c-22 and other Ni-Cr-Mo alloys.*Journal of Metals*. **1**:31, 2005.

<sup>50</sup> PRINCETON APPLIED RESEARCH. "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Application Note AC-1.

<sup>51</sup> INGHAM, B.; CHONG, S. V. & TALLON, J. L. "Novel materials based on organic tungsten oxide hybrid systems II: electronic properties of the W–O framework" *Current Applied Physics*. **4**:202, 2004.

<sup>52</sup> PATIL, R.S.; UPLANE, M.D. & PATIL, P.S. "Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films". *Applied Surface Science*. **30**:8050, 2006.

## APÊNDICE 1A



Medidas consecutivas para liga Fe-Ni-Mo eletrodepositada na razão 10:10:1, pH 8 a  $-30 \text{ mAcm}^{-2}$  e em potencial de circuito aberto em solução de citrato de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 8,0. Amplitude de 10 mV de 100kHz a 30 mHz.