

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

**“ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Fe-Mo A PARTIR
DE SOLUÇÕES LEVEMENTE ALCALINAS CONTENDO NTA –
NITRILÓ ACETATO DE SÓDIO”**

Elton Patrick Barbano*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de MESTRE
EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA
ANALÍTICA.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivani Aparecida Carlos
*Bolsista FAPESP

**São Carlos - SP
Fevereiro/2012**

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

B228ee

Barbano, Elton Patrick.

Estudo da eletrodeposição da liga Fe-Mo a partir de soluções levemente alcalinas contendo NTA – Nitrilo Acetato de Sódio / Elton Patrick Barbano. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
70 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Eletrodeposição. 2. Química de superfície. 3. Química analítica. I. Título.

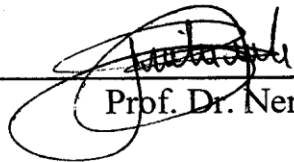
CDD: 543.0874 (20^a)

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

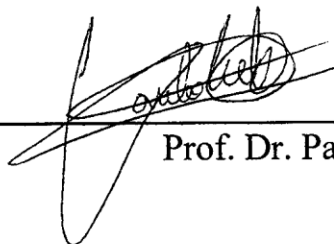
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Élton Patrick Barbano**, realizada em 29 de fevereiro de 2012:*



Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos



Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Paulo Cezar Tulio

AGRADECIMENTOS

Muito obrigado à Prof^a. Dr^a. Ivani Aparecida Carlos pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pela paciência nos períodos mais delicados, pela confiança, pelo compromisso, preocupação e responsabilidade na formação de seus alunos e, acima de tudo, por acreditar no meu esforço.

Agradeço aos meus familiares, Emerson C. Barbano (irmão para toda hora), José C. Barbano (pai), Ronaldo Ravasolli (tio), Anunciata M. B. Ravasolli (vovó, nosso tesouro), Rosa R. Barbano (mãe, meu exemplo de perseverança, humildade e dedicação à família), Lauro C. Rabelo e Maria L. Zamot pela confiança em meu caráter e à Laura Z. Rabelo minha companheira, cúmplice da minha vida e digna de todo o meu carinho.

Aproveito também para agradecer a todos os meus amigos e parceiros do Grupo de Eletroquímica e Polímeros (GEP) e, em especial, aos amigos do Laboratório de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Metais e Ligas (LEEMEL), pois, com a colaboração deles, a minha formação e a realização deste trabalho puderam ser melhor desenvolvidos .

Agradeço também às secretarias do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-UFSCar) pela disposição em nos ajudar sempre que necessitamos.

Gostaria muito de agradecer à Universidade Federal de São Carlos, ou melhor, a todos aqueles que fazem parte desta instituição, pela oportunidade de crescimento intelectual e pela formação acadêmica de qualidade. Agradeço muito a todos os Professores que fizeram parte da minha formação acadêmica até a conclusão desta etapa, principalmente aos professores do Departamento de Química.

Ademais, agradeço à *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP*, pelo apoio financeiro a este trabalho e pela bolsa de mestrado.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CE: eficiência de corrente

d : distância interplanar

DRX: espectroscopia de difração de raios X

EDR: eletrodo de disco rotatório

EDX: espectroscopia de dispersão de raios X

E : potencial de eletrodo contra uma referência

E_d : potencial de deposição

E_f : potencial final (potencial de corte)

E_i : potencial inicial

j_d : densidade de corrente

MEV: microscopia eletrônica de varredura

NTA: nitrilotriacetato de sódio

Q_a : densidade de carga anódica

Q_c : densidade de carga catódica

Q_d : densidade de carga de deposição

RDH: reação de desprendimento de hidrogênio

θ : ângulo do feixe de raios X

v : velocidade de varredura (mV s^{-1})

ω : velocidades de rotação (rpm)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. 1: Diagrama de Pourbaix para Fe (a) e Mo (b)	8
FIGURA 1. 2: Diagrama de fase da liga Fe-Mo	9
FIGURA 1. 3: Fórmula estrutural do NTA.	11
FIGURA 1. 4: (a) e (b) representam eletrodos de referência de calomelano comerciais típicos	15
FIGURA 1. 5: Sistema de eletrodo típico para medida de pH	16
FIGURA 1. 6: Variação triangular de potencial durante experimento de voltametria	17
FIGURA 1. 7: Voltamograma cíclico de um sistema redox $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reversível.	18
FIGURA 1. 8: Curvas características (a) Variação do potencial versus tempo e (b) variação da corrente versus tempo	20
FIGURA 1. 9: Emissões e processos de absorção que podem ocorrer após a incidência de um feixe de elétrons primário na amostra adaptado.	23
FIGURA 1. 10: Ilustração generalizada da interação dos volumes para as várias interações elétron-amostra.adaptado.....	24
FIGURA 1. 11: Representação esquemática de um espectrômetro de dispersão de energia e seus componentes eletrônicos associados	25
FIGURA 3. 1: Figura esquemática da célula e eletrodos utilizados nos experimentos de eletrodeposição e eletrodissolução.	28
FIGURA 4. 1: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina com inserto da região estudada, solução de: (a) $FeCl_3$ $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 8,0$ e (b)	

LISTA DE FIGURAS

FeCl ₃ 0,033 mol L ⁻¹ + NaMoO ₄ 0,022 mol L ⁻¹ + NTA 0,110 mol L ⁻¹ , pH = 8,0. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	32
FIGURA 4. 2: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em solução de FeCl ₃ 0,033 mol L ⁻¹ + Na ₂ MoO ₄ 0,022 mol L ⁻¹ + NTA 0,110 mol L ⁻¹ (linha sólida) e FeCl ₃ 0,033 mol L ⁻¹ + NTA 0,110 mol L ⁻¹ (linha pontilhada). Ambas em pH = 8,0. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	33
FIGURA 4. 3: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina para diferentes potenciais de corte (E_f (V)): (a) -0.50V; (b) -0.80V; (c) -1,20V; (d) -1,50V; (e) -1,80V; (f) -2,10V, (g) 2,40V: (h) -2,70V e (i) -3,00V. Solução de FeCl ₃ 0,033 mol L ⁻¹ + NTA 0,110 mol L ⁻¹ , pH = 8,0. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	36
FIGURA 4. 4: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina para diferentes potenciais de corte (E_f (V)), somente ramo anódico: (a) -0.50V; (b) -0.80V; (c) -1,20V; (d) -1,50V; (e) -1,80V; (f) -2,10V, (g) -2,40V: (h) -2,70V e (i) -3,00V. Solução de FeCl ₃ 0,033 mol L ⁻¹ + NTA 0,110 mol L ⁻¹ , pH = 8,0. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	37
FIGURA 4. 5: Relação de carga anódica / carga catódica (Q_a/Q_c) das voltametrias realizadas a vários potenciais finais: Solução FeCl ₃ 0,033 mol L ⁻¹ + Molibdato 0,022 mol L ⁻¹ + NTA 0,110 mol L ⁻¹ , pH = 8,0. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	39
FIGURA 4. 6: Curva voltamétrica característica do eletrodo de platina na solução S ₁ . (a) e (b) diferentes velocidades de varredura nas regiões c_1 e c_2 respectivamente.	42
FIGURA 4. 7: Curvas voltamétricas obtidas com várias velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório de Pt em solução de FeCl ₃ 0,033 mol L ⁻¹ + Molibdato 0,022 mol L ⁻¹ + NTA 0,110 mol L ⁻¹ , pH = 8,0. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	42
FIGURA 4. 8: MEV de eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos com solução de FeCl ₃ .6H ₂ O 0,033mol L ⁻¹ + NaMoO ₄ .2H ₂ O 0,022 mol L ⁻¹ + NTA 0,110 mol L ⁻¹ , pH = 8,0. Salto de potencial de 0,0 V à -1,30 V e $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$	44

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 4. 9: MEV dos eletrodepositos de Fe-Mo obtidos com solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. Salto de potencial de $0,0\text{V}$ à $-1,10 \text{ V}$ (a) e $-1,20 \text{ V}$ (b). $Q_d = 2,55 \text{ C cm}^{-2}$ 45
- FIGURA 4. 10: Transientes cronoamperométricos do eletrodo de Pt em solução de FeCl_3 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + Molibdato $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$; (a) - $1,30 \text{ V}$, (b) $-1,50 \text{ V}$, (c) $-2,10 \text{ V}$ e (d) $-2,70 \text{ V}$46
- FIGURA 4. 11: DRX dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos na solução FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $[\text{MoO}_4]^{2-}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, com diferentes E_d e $Q_d = 95,55 \text{ C cm}^{-2}$: (a) $-1,30 \text{ V}$ (JCPDS: 04-0802, 45-1230, 06-0622), (b) $-1,50 \text{ V}$ (JCPDS:04-0802, 45-1230), (c) $-2,10 \text{ V}$ (JCPDS: 04-0802, 45-1230, 15-0539, 06-0622) e (d) $-2,70 \text{ V}$ (JCPDS: 04-0802, 45-1230, 06-0622).49
- FIGURA 4. 12: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina com inserto da região estudada, solução de: (a) FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. (b) FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 51
- FIGURA 4. 13: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida) e FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ (linha pontilhada). Ambas em $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 53
- FIGURA 4. 14: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida) e FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ (linha pontilhada) e inserto da região inicial. Ambas em $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 54
- FIGURA 4. 15: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina para diferentes potenciais de corte (E_f (V)): (a) $-0,50 \text{ V}$; (b) $-0,80 \text{ V}$; (c) $-1,20 \text{ V}$; (d) $-1,50 \text{ V}$; (e) -

LISTA DE FIGURAS

1,80 V; (f) -2,10 V, (g) -2,40 V; (h) -2,70 V e (i) -3,00 V. Solução de FeCl_3 0,033 mol L^{-1} + NTA 0,055 mol L^{-1} , $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	56
FIGURA 4. 16: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina para diferentes potenciais de corte (E_f (V)), somente ramos anódicos: (a) -0.50V; (b) -0.80V; (c) -1,20V; (d) -1,50V; (e) -1,80V; (f) -2,10V, (g) -2,40V; (h) -2,70V e (i) -3,00V. Solução de FeCl_3 0,033 mol L^{-1} + NTA 0,055 mol L^{-1} , $\text{pH} = 8,0$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	57
FIGURA 4. 17: Relação de carga anódica / carga catódica (Q_a/Q_c) das voltametrias realizadas a vários potenciais finais (E_f): Solução FeCl_3 0,033 mol L^{-1} + Molibdato 0,022 mol L^{-1} + NTA 0,055 mol L^{-1} , $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	58
FIGURA 4. 18: Curva voltamétrica característica do eletrodo de platina na solução FeCl_3 0,033 mol L^{-1} + Molibdato 0,022 mol L^{-1} + NTA 0,055 mol L^{-1} , a diferentes velocidades de varredura, na regiões do pico c'	60
FIGURA 4. 19: Curvas voltametricas obtidas com várias velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório de Pt (EDR), em solução de FeCl_3 0,033 mol L^{-1} + Molibdato 0,022 mol L^{-1} + NTA 0,055 mol L^{-1} , $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$	61
FIGURA 4. 20: MEV dos eletrodepositos de Fe-Mo obtidos com solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,033 mol L^{-1} + $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,022 mol L^{-1} + NTA 0,055 mol L^{-1} , $\text{pH} = 8,0$. Salto de potencial de 0,0 V à (a)-1,30 V, (b) -1,50 V, (c) -2,10 V, (d) -2,10 V. Ambos com $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$	62
FIGURA 4. 21: MEV dos eletrodepositos de Fe-Mo obtidos com solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,033 mol L^{-1} + $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,022 mol L^{-1} + NTA 0,055 mol L^{-1} , $\text{pH} = 8,0$. Salto de potencial de 0,0 V à -1,10 V e $Q_d = 2,55 \text{ C cm}^{-2}$	63
FIGURA 4. 22: DRX dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos na solução FeCl_3 0,033 mol L^{-1} + Na_2MoO_4 0,022 mol L^{-1} + NTA 0,055 mol L^{-1} , com diferentes E_d e $Q_d = 95,55 \text{ C cm}^{-2}$: (a) -2.10 V (JCPDS: 25-1403, 45-1230, 15-0539, 06-0622) and (b) -2.70 V (JCPDS: 06-0622, 41-1223).....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 3. 1: Concentrações, e pH da soluções utilizada nos estudos de eletrodeposição.....	29
TABELA 4. 1: Coloração dos filmes obtidos por deposição voltamétrica para diferentes potenciais de corte	34
TABELA 4. 2: Densidades de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c), observadas durante a deposição e dissolução voltamétrica de Fe-Mo sobre platina.	40
TABELA 4. 3: Análise por EDX da composição química dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos na solução FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $[\text{MoO}_4]^{2-}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes potenciais de deposição (E_d).	47
TABELA 4. 4: Análise por EDX da composição química dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos na solução FeCl_3 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + $[\text{MoO}_4]^{2-}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes potenciais de deposição (E_d).	48
TABELA 4. 5: Coloração dos filmes obtidos por deposição voltamétrica para diferentes potenciais de corte	54
TABELA 4. 6: Densidades de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c), observadas durante a deposição e dissolução voltamétrica de Fe-Mo sobre platina	59
TABELA 4. 7: Resultados de composição química, EDX, dos depósitos de Fe-Mo obtidos a partir da solução FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ NTA em diferentes E_d e $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$	63

RESUMO

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Fe-Mo A PARTIR DE SOLUÇÕES LEVEMENTE ALCALINAS CONTENDO NTA – NITRILO ACETATO DE SÓDIO. Ligas de Fe-Mo foram eletroquimicamente depositadas sobre substrato de Pt a partir de uma solução levemente alcalina ($pH = 8,0$) contendo $FeCl_3$, Na_2MoO_4 e nitrilotriacetato de sódio (NTA). Os ions Fe^{3+} foram dissolvidos para formar os complexos $[Fe(OH)(NTA)]^-$, $[Fe(OH)_2(NTA)]^{2-}$, $[Fe(NTA)_2]^{3-}$ ou $[Fe_2O(NTA)_2]^{2-}$ para $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA em solução, respectivamente. Estudos voltamétricos das soluções para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, sobre substrato de Pt, levaram a sugerir que o complexo $[Fe(NTA)_2]^{3-}$ reduziu-se a $[Fe(NTA)_2]^{4-}$, e o $[Fe(OH)(NTA)]^{1-}$ a $[FeOH(NTA)]^{2-}$. Também, foi proposto que codeposição de Fe-Mo ocorre somente para potenciais mais negativos que $\sim -0,92 \text{ V}$, paralelamente à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). No entanto, para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ apenas um pico catódico foi visto, correspondendo à redução de $[Fe(OH)(NTA)]^{1-}$ a $[Fe(OH)(NTA)]^{2-}$ e, somente além de $\sim 0,88 \text{ V}$, Fe e Mo codepositam paralelamente a RDH. Deposição voltamétrica de Fe-Mo a diferentes velocidades de rotação (ω) do eletrodo de disco rotatório (EDR) mostrou que o processo de redução é controlado por transporte de massa.

O potencial de deposição (E_d) de Fe-Mo foi variado e a morfologia, a composição química, e a composição de fase dos depósitos foram investigadas. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos nos E_d de $-2,10 \text{ V}$ e de $-2,70 \text{ V}$, com $Q_d = 95,55 \text{ C cm}^{-2}$ e ambas concentrações de NTA, mostrou que os eletrodepósitos foram uniformes e formados por cristalitos globulares coalescidos, sendo que para E_d de $-2,70 \text{ V}$ os cristalitos globulares foram mais refinados. Também, para este E_d e $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ NTA, o depósito foi mais liso devido à intensa RDH neste caso. Análise por espectroscopia de dispersão de

LISTA DE FIGURAS

raios X (EDX) dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos na presença de NTA 0,110 mol L⁻¹, com $Q_d = 95,55 \text{ C cm}^{-2}$, mostrou que apenas para E_d mais negativos que -1,30 V Fe e Mo codepositam. No entanto, na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹, codeposição de Fe e Mo ocorreu a E_d mais negativos que -2,00 V, sendo que na presença de NTA 0,110 mol L⁻¹, codeposição já ocorre em E_d mais negativos que -1,20 V. Então, estes resultados indicam que a codeposição de Fe e Mo foi inibida na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹, devido a presença do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{NTA})_2]^{2-}$ no banho. Incorporação de oxigênio nos eletrodepósitos ocorreu para ambas às concentrações de NTA, independentemente do E_d , devido à precipitação de hidróxidos metálicos.

Análise por espectroscopia de difração de raios X (DRX) dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos em diferentes E_d e $Q_d = 95,55 \text{ C cm}^{-2}$, independentemente da concentração de NTA, mostrou, de modo geral, que eles são formados de uma mistura de fases. Também, os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹, apresentaram picos de difração alargados, os quais são característicos de estrutura de baixa cristalinidade. A presença de diferentes fases, para cada E_d , para ambas as concentrações de NTA, indicou que o processo de nucleação não foi similar.

ABSTRACT

“STUDY OF ELECTRODEPOSITION OF Fe-Mo ALLOY FROM SLIGHTLY ALKALINE SOLUTIONS CONTAINING NTA – NITRILE SODIUM ACETATE”. Fe-Mo alloys were electrochemically deposited on to a Pt substrate, from an alkaline solution containing FeCl_3 , Na_2MoO_4 , trisodium nitrilotriacetic (NTA), in which Fe^{3+} ions were dissolved to form $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{NTA})]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{3-}$ or $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{NTA})_2]^{2-}$ complexes, for NTA 0.110 mol L^{-1} or 0.055 mol L^{-1} in solution respectively. Voltammetric studies of Pt in the solution containing Fe and Mo salts and 0.110 mol L^{-1} NTA, led to suggest that $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{3-}$ complex reduced to $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{4-}$ and $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^{1-}$ to $[\text{FeOH}(\text{NTA})]^{2-}$. In addition it was proposed that the codeposition of Fe-Mo takes place only for more negative potentials than $\sim -0.92\text{V}$, in parallel to the hydrogen evolution reaction HER. However, in the presence of 0.055 mol L^{-1} NTA, only a cathodic peak c' was seen, which corresponds to reduction of $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^{1-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^{2-}$. Also, it was proposed that only beyond this peak Fe and Mo codeposited in parallel to HER. However, only a cathodic peak was seen for the system Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0.055 mol L^{-1} that corresponds to the reduction of $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^-$ to $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^{2-}$ and only beyond $\sim -0.88 \text{ V}$, Fe and Mo codeposit simultaneously to HER.

Voltammetric deposition of Fe and Mo at various rotating speeds of the Pt disk electrode showed that the reduction process was controlled by mass transport. Fe-Mo deposition potential (E_d) was varied and the morphology, chemical composition and phase composition of deposits were investigated.

Scanning electron microscope (SEM) images of Fe-Mo deposits obtained at $-E_d = -2.10 \text{ V}$ e -2.70 V , with $Q_d = 95.55 \text{ C cm}^{-2}$ and both NTA concentrations, showed that, they were uniform and formed by coalesced globular crystallites. Moreover, for $E_d = -2.10 \text{ V}$ the globular crystallites were more refined. Also, for the latter with

ABSTRACT

NTA 0.110 mol L^{-1} , the deposit was thinner than the other, due to more intense HER in this case.

Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis of Fe-Mo deposit produced in the presence of NTA 0.110 mol L^{-1} , with $Q_d = 95.55 \text{ C cm}^{-2}$, showed that only in a more negative E_d than -1.30 V Fe and Mo codeposited. Nevertheless, in the presence of NTA 0.055 mol L^{-1} , Fe and Mo codeposition occurred at E_d , more negative than -2.0 V . Furthermore, the presence of NTA 0.110 mol L^{-1} , the codeposition occurs at E_d , more negative than -1.20 V . Thus, these results indicate that Fe and Mo codeposition was inhibited in the presence of NTA 0.055 mol L^{-1} , due to the presence of the $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{NTA})_2]^{2-}$ complex in the bath. Oxygen incorporation in the electrodeposits occurred for both NTA concentrations, irrespective of the E_d , due to metallic hydroxide precipitation.

X-ray diffraction spectroscopy (DRX) analyses of the Fe-Mo deposits produced at various E_d and with $Q_d = 95.55 \text{ C cm}^{-2}$, irrespective of NTA concentrations, showed, in general, that they were formed of a phase mixture. Also, the deposit diffractograms obtained in the presence of NTA 0.055 mol L^{-1} showed broad diffraction peaks, which are characteristics of low crystalline structures. The presence of different phases, at each E_d , for both NTA concentrations, indicated that the nucleation process was dissimilar.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
ABSTRACT.....	xi
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Aspectos gerais do processo de eletrodeposição de ligas	1
1.2 - Estado da arte do processo de eletrodeposição de ligas Fe-Mo	3
1.3 - Diagrama de Pourbaix para Mo e Fe	7
1.4 - Diagrama de fase da liga Fe-Mo.....	8
1.5 - Fundamentos teóricos.....	10
1.5.1 - A utilização de aditivos nos processos de eletrodeposição.....	10
1.5.2 – NTA como agente complexante.....	11
1.6 - Métodos eletroquímicos	12
1.6.1 - Técnicas eletroanalíticas utilizadas na caracterização dos banhos de deposição e do processo de eletrodeposição	12

SUMÁRIO

1.6.1.1 - Potenciometria	12
1.6.1.2 - Eletrodo de Calomelano	123
1.6.1.3 - Eletrodo de vidro para medidas de <i>pH</i>	125
1.6.1.4 - Técnica voltamétrica	126
1.6.1.5 - Cronoamperometria	129
1.6.1.6 - Técnica de varredura reversa	212
1.6.1.7 - Método hidrodinâmico	21
1.6.2 - Técnicas utilizadas na caracterização dos eletrodepósitos	22
1.6.2.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
1.6.2.2 - Espectroscopia por dispersão de raios X (EDX)	24
2 - OBJETIVOS	26
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 - Métodos eletroanalíticos.....	27
3.2 - Métodos físicos	27
3.3 - Célula eletroquímica e eletrodos	28
3.4 - Reagentes	28
3.5 - Limpeza do eletrodo de trabalho	29
3.6 - Soluções de deposição da liga Fe-Mo.....	29
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 - ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo NA PRESENÇA DE NTA 0,110 mol L ⁻¹	30
4.1.1 - Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de Fe-Mo.....	31

SUMÁRIO

4.1.2 - Estudo da dependência da relação carga anódica/catódica (Q_a/Q_c) com diferentes potenciais de corte (potenciais finais E_f) durante o processo de deposição voltamétrica.	38
4.1.3 - Análise do processo de redução para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,110 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (v) e frequências de rotação do eletrodo (ω).	41
4.1.4 - Estudo morfológico, de composição química e de composição de fase dos filmes de Fe-Mo. Sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,110 mol L ⁻¹	43
Para análise de DRX, os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em: -1,30 V, -1,50 V, -2,10 V e -2,70 V com carga de deposição de 95,50 C cm ⁻² sobre o substrato de platina.....	48
4.2 - ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo NA PRESENÇA DE NTA 0,055 mol L ⁻¹	50
4.2.1 - Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de Fe-Mo.....	50
4.2.2 - Estudo da dependência da relação carga anódica/catódica (Q_a/Q_c) com diferentes potenciais de corte durante o processo de deposição voltamétrica.	58
4.2.3 - Análise do processo de redução para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,055 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (v) e velocidades de rotação do eletrodo.	60
4.2.4 - Estudo morfológico, de composição química e de composição de fase dos filmes de Fe-Mo. Sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,055 mol L ⁻¹	61
5 - CONCLUSÕES	66
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

*“Não devemos permitir que alguém saia de nossa
presença sem se sentir melhor e mais feliz”*
Madre Teresa de Calcutá

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Aspectos gerais do processo de eletrodeposição de ligas

A eletrodeposição de metais puros e ligas metálicas sobre substratos metálicos não nobres e, conseqüentemente mais baratos, permitem que sejam empregados industrialmente com excelentes resultados. Revestimentos desse tipo conferem ao substrato novas propriedades físico-químicas, mecânicas, elétricas e eletroquímicas, boa aparência e, em muitas ocasiões, melhor resistência à corrosão [1].

Deste modo, existe um grande interesse econômico neste processo. As ligas eletrodepositadas possuem, em geral, melhor qualidade que os eletrodepósitos de metais puros, tendo, portanto maior aplicação industrial. Os estudos de eletrocristalização de ligas são bastante importantes, apesar de serem mais difíceis que os de metais puros, devido à necessidade de codeposição de pelo menos dois metais e também às várias estruturas cristalográficas observadas nos diagramas de fases. Além do mais, as fases presentes nos eletrodepósitos, determinadas por difração de raios X, são freqüentemente diferentes daquelas obtidas por equilíbrio térmico. Também, eletrodepósitos cristalinos com diferentes tipos de crescimento podem ser obtidos além de depósitos amorfos [1, 2].

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 deste processo, tais como: transporte e adsorção de íons, transferência de carga, nucleação e crescimento [1]. Isto faz com que diferentes técnicas analíticas e eletroquímicas sejam empregadas nestes estudos, acarretando em uma grande inter relação de diferentes áreas para estudar

as soluções de deposição, a cinética de formação de recobrimentos metálicos e a caracterização dos materiais formados.

Análise da pré-condição para a eletrodeposição de qualquer liga, a codeposição dos metais, a modificação de parâmetros como densidade de corrente (j_d), a concentração de íons metálicos e a alteração da composição das soluções pode levar à codeposição dos metais envolvidos na liga. Sendo assim, após a elaboração de um banho conveniente para a eletrodeposição, a próxima etapa a ser investigada é o efeito de todas as variáveis que influenciam a composição dos eletrodepósitos. Estas variáveis podem ser separadas em dois tipos: i) variáveis de composição, tais como a natureza dos complexos em solução, aditivos, acidez da solução, concentração e razão molar entre os íons metálicos e ii) variáveis de deposição, como j_d , temperatura e agitação [1].

Neste trabalho serão apresentados resultados experimentais de estudos realizados sobre os processos de eletrodeposição da liga Ferro-Molibdênio (Fe-Mo) a partir de soluções contendo sais de Fe^{3+} e MoO_4^{2-} e o sal nitrilotriacetato de sódio (NTA).

As ligas de molibdênio têm atraído atenção devido, por exemplo, à sua resistência à corrosão e a temperaturas elevadas [1]. O molibdênio tem a finalidade de elevar a resistência à corrosão. Esse efeito em uma liga ferrosa é explicado através do mecanismo da dissolução e precipitação [2]. De acordo com esse mecanismo, o molibdeênio se dissolve como íons molibdato MoO_4^{2-} em meio corrosivo, os quais reagem com os íons Fe^{2+} , dissolvidos a partir da superfície da liga, formando o composto FeMoO_4 , o qual atua como protetor superficial. Sendo assim, controlar o conteúdo de molibdênio na liga é uma maneira conveniente de controlar suas propriedades de modo que essas possam ser utilizadas da melhor maneira. Portanto, torna-se interessante a obtenção de ligas depositadas eletroquimicamente contendo esse elemento, como as ligas à base de ferro.

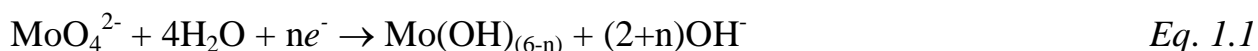
1.2 - Estado da arte do processo de eletrodeposição de ligas Fe-Mo

A eletrodeposição é um dos métodos para obtenção de ligas Fe-Mo. Este processo tem como vantagem o fato de se poder controlar a composição da mesma, espessura, estrutura, etc. As ligas de Fe-Mo eletrodepositadas sobre diferentes substratos têm sido objeto de muitas investigações [1-7]. Também, de acordo com a literatura [1,3] estas são obtidas tanto a partir de banho alcalino como a partir de banho ácido.

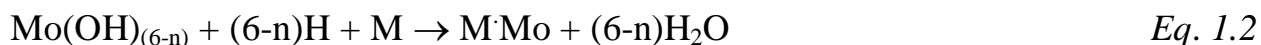
PODLAHA e LANDOLT [3] compararam a codeposição das ligas Ni-Mo, Co-Mo e Fe-Mo a partir de um eletrólito à base de amônia-citrato em $pH = 7,4$. Observaram que quando a concentração de molibdato é muito menor que a das espécies do grupo do ferro, mais Mo é depositado com Co nas ligas Co-Mo, quando comparado às ligas Fe-Mo e Ni-Mo. O modelo geral apresentado por estes autores mostra que há dois tipos de intermediários de adsorção, uma vez que a redução à Mo é determinada pela adsorção de intermediários. Um deles é responsável pela redução dos metais do grupo do Fe e o outro proveniente da mistura de espécies responsáveis pela redução do molibdato. Além disso, verificaram baixíssima velocidade de redução à Mo quando o Fe está presente na solução, isto se deve ao bloqueio na superfície do eletrodo pelas espécies intermediárias do ferro adsorvido. No entanto, os intermediários do Ni e Co exibiram baixo grau de recobrimento da superfície, tal que a velocidade de reação do molibdênio não é perturbada quando o níquel é substituído no eletrólito pelo cobalto.

ERNEST e HOLT [4] mediram os potenciais de eletrodeposição das ligas de Mo para explicar as reações catódicas resultantes deste processo. Estes potenciais foram medidos por método direto durante a eletrólise da solução aquosa de citrato amoniacal ($pH = 10,5$) contendo Na_2MoO_4 e sulfato de ferro, níquel ou

cobalto. Os resultados obtidos indicaram que a redução à Mo, neste tipo de banho, provavelmente não é acompanhada por seis elétrons, mas sim por um, dois ou três elétrons, dependendo do metal codepositante e do estado de oxidação do mesmo. Além disso, os resultados indicaram que o hidrogênio está envolvido no processo de redução do molibdato na presença do metal codepositante. Estes pesquisadores propuseram um mecanismo em duas etapas para a redução do íon MoO_4^{2-} na presença do metal codepositante (Equações 1 e 2, abaixo), ou seja, a alta sobrevoltagem do complexo citrato-molibdato e o fato que quantidades apreciáveis de Mo não são depositadas a partir deste banho pode ser descrito pela Eq. 1.1.



A segunda etapa descreve a necessidade de outro agente redutor, sendo proposto o hidrogênio (Eq. 1.2):



Os autores mencionaram que é difícil determinar se a redução é acompanhada por um elétron seguido pela redução de cinco átomos de hidrogênio (o qual requer cinco elétrons) ou por seis elétrons em uma única etapa. Pode ser que o hidrogênio esteja envolvido somente na quebra do hidróxido de molibdênio ou óxido. Continuando, ERNEST *et al* [5] investigaram a eletrodeposição das ligas Ni-Mo, Co-Mo e Fe-Mo em solução aquosa contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de sódio + $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ sulfato do metal codepositante e quantidades variadas de molibdatos de sódio e hidróxido de amônia ($\text{pH} = 10,5$). Observaram que a quantidade de Mo na liga eletrodepositada depende do metal codepositante, ou seja, a liga Fe-Mo foi a que apresentou maior porcentagem de Mo (50 %) seguida pela

liga Co-Mo (40 %) e por último a liga Ni-Mo (20 %). Também, verificaram que a principal função do íon citrato seria a de manter os íons metálicos de Fe, Ni ou Co livres e em baixa concentração, portanto quando o MoO_4^{2-} é adicionado este não deve estar necessariamente envolvido com o complexo metal-amino-citrato, mas pode manter sua identidade como MoO_4^{2-} (a espécie mais provável em soluções alcalinas). Os autores reportam que o ânion MoO_4^{2-} tem capacidade de assumir outra forma de complexo, ou seja, “complexo ponte” e ser reduzido, sendo esta redução acompanhada pela do hidrogênio. Em alguns depósitos, os autores verificaram a presença de um óxido preto; o qual pode ser decorrente de uma redução parcial do “complexo ponte” de molibdato. Também, notaram que quando a concentração de MoO_4^{2-} é elevada o cátodo é recoberto com um filme fino insolúvel contendo Mo em algum estado de oxidação ou estados intermediários entre o metal livre e Mo(IV).

ZHOU *et al* [6] estudaram através da espectroscopia Raman a eletrodeposição induzida da liga Fe-Mo sobre eletrodo de cobre a partir de um banho constituído por NaCl, ácido bórico e $\text{Na}_2(\text{MoO}_4)$ ($p\text{H} = 4$) e observaram que a principal dificuldade na redução de molibdato é devido a transferência “multi-electron”. O espectro Raman de filmes Fe-Mo, obtidos em vários potenciais, mostrou dois picos a 938 e 878 cm^{-1} , os quais foram atribuídos aos polimolibdatos melhor do que a MoO_4^{2-} devido a ausência dos picos MoO_4^{2-} ($\sim 896 \text{ cm}^{-1}$). Os autores mencionaram que isto é consistente com o fato que para $p\text{H} < 6,0$ as espécies predominantes em solução são os polimolibdatos. Também verificaram que as principais espécies na superfície do eletrodo a potencial menos negativos são os polimolibdatos e que estes podem ser reduzidos para o Mo(IV) num potencial mais negativo. Um pico em 730 cm^{-1} indicou a formação de uma nova espécie de Mo(IV) de coloração azul. As espécies do Mo(IV) podem ser facilmente

reduzidas para o molibdênio metálico somente quando o Fe^{2+} (ou outro íon do grupo do ferro) está presente no eletrólito.

Os estudos anteriormente apresentados mostram que a utilização de agentes complexantes para os íons metálicos é bastante comum, pois o intuito de formar complexos é o de obter uma eletrodeposição com maior qualidade quando se compara com uma obtida através de uma solução de sal simples. Além disso, são instrumentos para minimizar a diferença entre os potenciais de redução dos íons metálicos de interesse, levando à codeposição dos mesmos. Também, pôde-se verificar que os estudos de deposição de Fe-Mo são, na maior parte, realizados a partir de banhos ácidos ou básicos à base de citrato [7]. Além do mais, estes ânions são bastante suscetíveis a variações de pH do banho, levando a queda de solubilidade dos complexos formados o que torna a solução instável com o tempo de utilização; podem se reduzir no catodo [8, 9] decompondo o banho e podem formar substâncias orgânicas as quais deterioram a solução de deposição [8] e também se incorporam ao filme. Ademais, muitas vezes a formação de óxido de molibdênio foi observada nos eletrodepósitos obtidos a partir destes banhos [7].

Estudos realizados em nosso laboratório têm demonstrado que o EDTA é um excelente complexante, quando presente em banhos para deposição de Ag-Zn [10] ou de Fe-Zn sobre platina [11] e de Cu-Zn sobre aço [12]. Nestes casos os filmes são muito aderentes e a eficiência de deposição é alta. Também não se observou deposição por deslocamento do ferro dos substratos de aço, devido à complexação dos íons Cu^{2+} pelo EDTA. Além do mais, as ligas de Cu-Zn sobre aço [13] apresentam coloração dourada. No caso da deposição de Fe-Zn [11] os filmes obtidos a partir do banho contendo EDTA, mostraram cristalitos pequenos e coloração cinza escuro. Em relação à deposição de Ag-Zn [10], a partir de um banho contendo EDTA foi verificado que este aditivo não afetou significativamente os potenciais de deposição da Ag e do Zn, mas diminuiu a densidade de corrente

para deposição de Ag-Zn. A análise dos depósitos de Ag-Zn por MEV mostrou: que a melhor morfologia foi obtida com as mais altas concentrações de EDTA; EDX mostrou que a composição mudou como função das concentrações de EDTA e por DRX que os depósitos de Ag-Zn foram amorfos, independente de sua composição e morfologia.

Assim, os resultados obtidos em nosso laboratório a partir de estudos da eletrodeposição de ligas e metais puros têm mostrado a importância da utilização de compostos aminocarboxílicos, por ex. EDTA, NTA, não apenas na química dos banhos de deposição, mas também nas características físicas, químicas e morfológicas dos filmes obtidos.

Tendo em conta o anteriormente exposto, o estudo de um banho para eletrodeposição de Fe-Mo em $pH > 7$, usando o NTA como complexante do íon Fe^{3+} , nos parece bastante promissor. Vale mencionar que os íons Fe^{3+} estarão complexados com o NTA [13 - 16].

O estudo e desenvolvimento do banho anteriormente mencionado são relevantes do ponto de vista de que: o desenvolvimento de novos eletrólitos amplia a versatilidade de banhos para eletrodeposição de Fe-Mo e também será uma alternativa aos banhos alcalinos e ácidos.

1.3 - Diagrama de Pourbaix para Mo e Fe

O diagrama de Pourbaix, para o Fe (Fig.1.1 (a)) mostra que os íons de Fe^{3+} são estáveis até $pH \sim 1,5$. Então, para mantê-los em solução em meio alcalino, como é o caso deste trabalho, deve-se complexá-lo. A função do NTA é justamente complexar os íons Fe^{3+} . No entanto o pH não pode ser muito acima de 8,0 pois íons Fe^{3+} precipitam na forma de hidróxidos e óxidos de ferro.

Com relação aos íons molibdato estes são estáveis em meio alcalino,

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

como pode ser verificado na Fig.1.1 (b). Portanto, para o pH do banho de deposição (pH = 8) não haverá problemas de instabilidade do mesmo.

Sendo assim, mantendo o pH da solução em 8,0 esta será bastante estável, pois os íons complexos de Fe^{3+} e ânion MoO_4^{2-} permanecerão em solução.

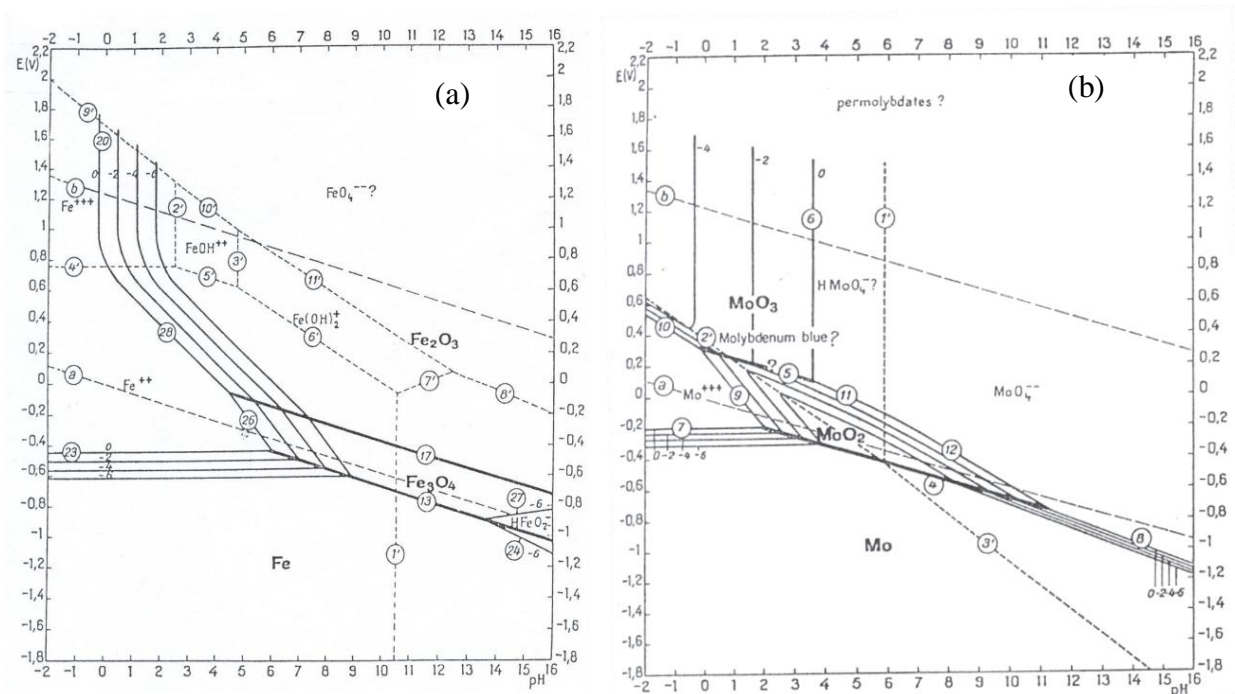


FIGURA 1. 1: Diagrama de Pourbaix para Fe (a) e Mo (b) [13].

1.4 - Diagrama de fase da liga Fe-Mo

A Fig. 1.2 mostra o diagrama de fases da liga Fe-Mo [17]. No diagrama pode ser verificado que diversas fases podem ser obtidas. A composição de fase rica em Mo corresponde à fase ϵ , cuja estrutura cristalina é caracterizada por Fe_3Mo_2 (~ 53 % Mo) e Fe_7Mo_6 (59 % Mo). A fase com alto percentual de Mo corresponde à fase σ , de estrutura cristalina FeMo (~ 61 % Mo). É reportado que esta fase é termicamente estável acima 1180° C como verificado na Fig. 1.2.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

HANSEN [17] relata que a liga Fe_2Mo (~ 46,21 % Mo), foi obtida por separação eletrolítica de um aço contendo Mo.

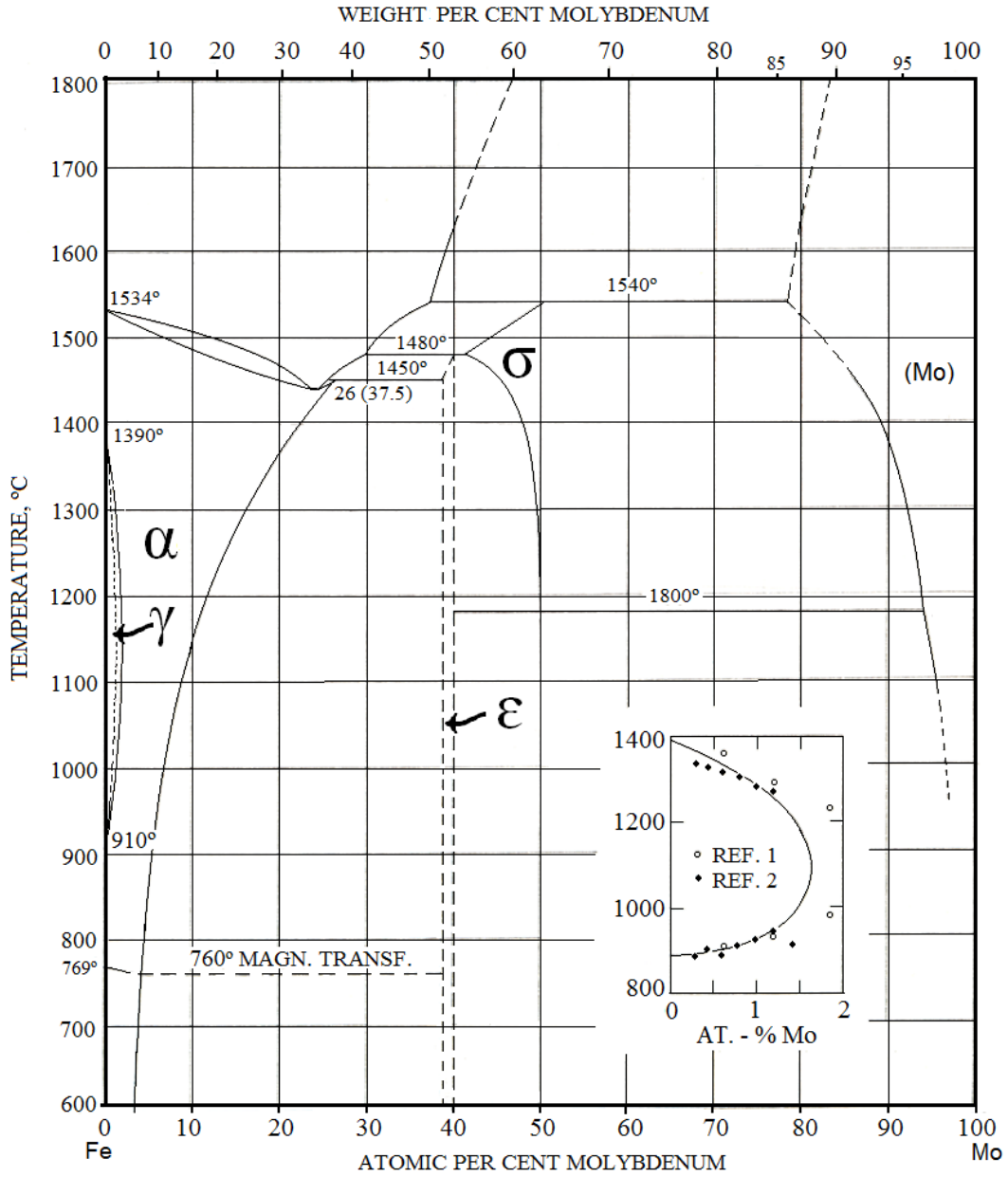


FIGURA 1. 2: Diagrama de fase da liga Fe-Mo [17]

1.5 - Fundamentos teóricos

1.5.1 - A utilização de aditivos nos processos de eletrodeposição

A adição de aditivos em banhos de deposição pode conduzir a impurezas co-depositadas com o eletrodepósito metálico e deste modo, influenciar determinadas propriedades do filme, tais como: dureza, microestrutura, resistência à corrosão etc. Os aditivos podem também apresentar propriedades de nivelamento e abrilhantamento dos filmes. Na maioria das vezes os aditivos são substâncias orgânicas que exercem uma grande influência na forma e estrutura do depósito.

Muitos aditivos produzem características específicas sobre o depósito, ou até mesmo podem exercer mais de uma função. Estas substâncias podem ser classificadas como:

- Abrilhantadores: Auxiliam na formação de depósitos de granulação mais uniforme e bem distribuída levando à depósitos brilhantes.

- Inibidores: Os inibidores são aditivos responsáveis por influenciar na velocidade dos processos de deposição ou aumentar a polarização do mesmo. Como resultado mais geral, os inibidores facilitam a formação de um novo núcleo e dificultam o crescimento daqueles já formados.

- Niveladores: Auxiliam na diminuição da rugosidade do substrato e evitam a formação de depósitos dendríticos.

- Agentes complexantes: Os complexantes são utilizados para que haja uma maior estabilidade dos íons metálicos em solução, impedindo assim, a formação de hidróxidos ou óxidos dos metais utilizados.

- Tensoativos: Utilizados para modificar certas características físico-químicas da interface metal/solução (por exemplo: tensão superficial, facilitando o processo de desprendimento de gases (principalmente hidrogênio)).

1.5.2 – NTA como agente complexante

O ácido nitrilotriacético (NTA), $C_6H_9NO_6$ (Fig.1.3), é um ácido carboxílico e é usado como um agente quelante que forma compostos de coordenação com íons metálicos (quelatos), tais como Ca^{2+} , Cu^{2+} ou Fe^{3+} . Quando um cátion metálico se liga a uma substância que possui dois ou mais grupos doadores de pares de elétrons (grupamentos contendo pares isolados de elétrons), de maneira que se forma uma ou mais estruturas em anel, o composto resultante é chamado de “quelato” ou “quelato do metal” e a substância doadora de elétrons é denominada de “agente quelante”. Assim sendo, alguns ligantes podem ser ligados ao átomo metálico central por mais de um ponto de ligação. Os complexos deste tipo são chamados de quelatos e os ligantes agentes quelantes ou ligantes de quelação [20].

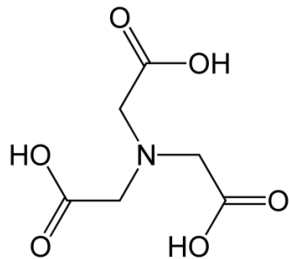


FIGURA 1. 3: Fórmula estrutural do NTA.

O uso do NTA é semelhante à do EDTA. No entanto, ao contrário do EDTA, é facilmente biodegradável e é quase totalmente removido durante o tratamento de águas residuais.

1.6 - Métodos eletroquímicos

1.6.1 - Técnicas eletroanalíticas utilizadas na caracterização dos banhos de deposição e do processo de eletrodeposição

1.6.1.1 - Potenciometria

Métodos potenciométricos de análise baseiam-se na medida do potencial de uma célula eletroquímica com corrente desprezível. Este método pode ser utilizado para detectar ponto final de titulações (titulações potenciométricas), ou para determinação direta de um constituinte em uma amostra, através da medida do potencial de um eletrodo íon-seletivo.

É um método que envolve a utilização de equipamentos simples e pouco dispendiosos:

- Eletrodo de referência
- Eletrodo indicador, como por exemplo, o eletrodo de vidro
- Potenciômetro

Na maioria das aplicações eletroanalíticas, é desejável que o potencial de meia-célula de um eletrodo seja conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução em estudo. Um eletrodo que se encaixa nessa descrição é chamado de *eletrodo de referência*.

Para poder correlacionar o potencial da célula com a concentração do íon a analisar é necessário que o potencial de um dos eletrodos (eletrodo de referência) seja conhecido com exatidão e que este seja constante e completamente independente da solução a analisar. Idealmente, um eletrodo de referência é construído com base em uma reação reversível que obedece à equação de Nernst (Eq.1 3).

$$E = E^0 + \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad \text{Eq. 1.3}$$

onde, F é a constante de *Faraday* ($F = eN_A$), Q é o quociente reacional, E^0 é a força eletromotriz padrão (potencial padrão).

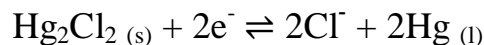
O potencial do eletrodo de referência deve ser constante ao longo do tempo, regressa ao seu potencial após ser sujeito a pequenas correntes e é relativamente independente da temperatura.

1.6.1.2 - Eletrodo de Calomelano

Eletrodos de referência de calomelano consistem de mercúrio com solução saturada de cloreto de mercúrio (I) (calomelano) e que também contém cloreto de potássio. Meias-células de calomelano podem ser representadas da seguinte forma:



onde x representa a concentração molar de cloreto de potássio na solução. O potencial de eletrodo para esta meia célula é determinado pela reação:



Os eletrodos de calomelano são sempre saturados em Hg_2Cl_2 . Se forem saturados em KCl chamam-se eletrodos de calomelano saturados (ECS).

O ECS é largamente utilizado entre os químicos analíticos. Porém, a utilização deste tipo de eletrodo apresenta desvantagens, como:

- A utilização de solução de KCl saturada, devido ao fácil preparo, pode acarretar elevação do coeficiente de temperatura variando a solubilidade do KCl (Tab.1. 1). Assim, só após um intervalo de tempo longo é restabelecido o equilíbrio de solubilidade do cloreto de potássio e do calomelano.

TABELA 1.1: Potenciais de eletrodos de referência em soluções aquosas [20]

Temperatura °C	Potencial do Eletrodo (V), vs. SHE				
	0.1 mol L ^{-1c} Calomelano ^a	3.5 mol L ^{-1c} Calomelano ^b	Saturada ^c Calomelano ^a	3.5 mol L ^{-1b,c} Ag/AgCl	Saturada Ag/AgCl
10		0.256		0.215	0.214
12	0.3362		0.2528		
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189
38	0.3338		0.2355		
40		0.244		0.193	0.184

Vários eletrodos de calomelano estão disponíveis comercialmente. A Fig. 1.4 apresenta dois tipos típicos. O corpo de cada eletrodo consiste de um tubo externo de plástico ou de vidro de 5 a 15 cm de comprimento e 0,5 a 1,0 cm de diâmetro.

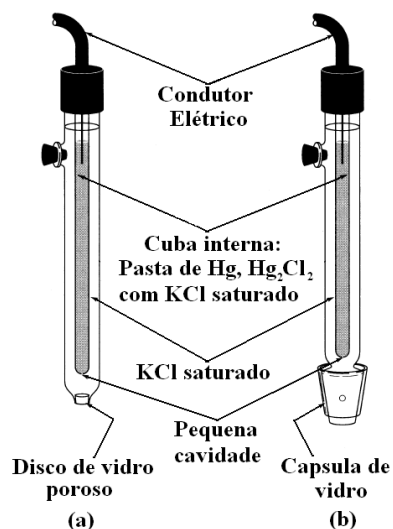


FIGURA 1. 4: (a) e (b) representam eletrodos de referência de calomelano comerciais típicos [12]

1.6.1.3 - Eletrodo de vidro para medidas de *pH*

O eletrodo indicador como, por exemplo, o eletrodo de vidro é seletivo para um determinado íon, tornando possível a obtenção da concentração desse íon através da acidez da solução (medida do *pH* do meio).

Desde os anos 1930, o modo mais conveniente de determinar o *pH* tem sido por medida de diferença de potencial através de uma membrana de vidro que separa a solução do analito de uma solução de referência. A Fig. 1.5 mostra uma célula típica para medida de *pH*.

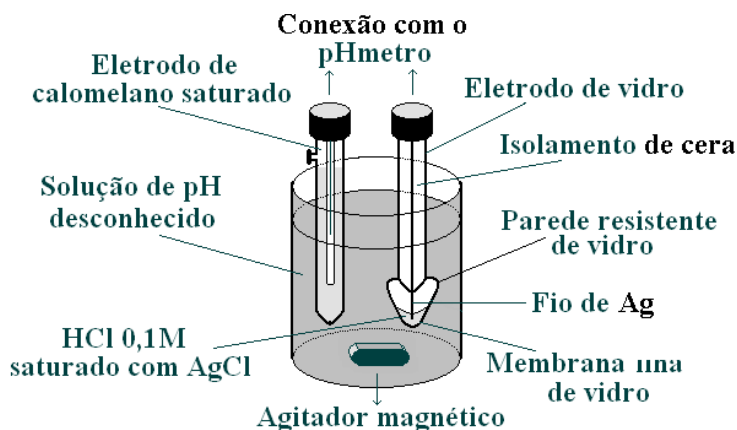


FIGURA 1. 5: Sistema de eletrodo típico para medição de *pH* [12]

1.6.1.4 - Técnica voltamétrica

A voltametria é largamente utilizada pelos químicos inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para finalidades não analíticas, incluindo estudos fundamentais de processos de redução e oxidação em vários meios, processos de adsorção em superfícies, mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificados [20]. A voltametria também serve para identificar as espécies presentes na solução e para determinar as concentrações destas espécies [23].

As técnicas potenciodinâmica ou voltamétrica, cronopotenciométrica e cronoamperométrica são muito úteis para a caracterização do processo de eletrodeposição.

Os métodos de varredura de potencial consistem na aplicação ao eletrodo de trabalho de um potencial variando continuamente com o tempo, o que conduz à ocorrência de reações de oxidação ou redução de espécies eletroativas, possivelmente à adsorção de espécies de acordo com o potencial, etc.

Na voltametria cíclica há uma varredura linear do potencial de um eletrodo estacionário imerso em uma solução. O potencial do eletrodo de trabalho é controlado por um potenciostato versus o potencial de um eletrodo de referência.

Um ciclo consiste de uma varredura linear de forma triangular (Fig. 1.6), entre dois valores de potenciais: inicial e final na varredura direta; e final e inicial na varredura reversa. Podem ser usados um ou vários ciclos [21].

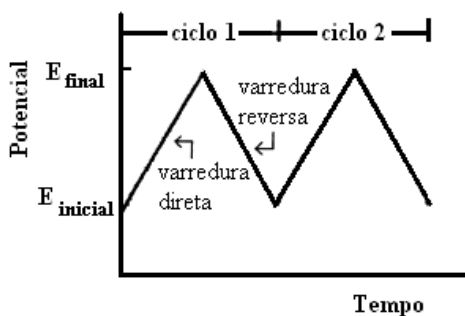


FIGURA 1. 6: Variação triangular de potencial durante experimento de voltametria [21]

Durante a varredura de potenciais, com o potenciostato, mede-se a corrente resultante entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, obtendo-se então o voltamograma cíclico (E vs i), com as ondas catódica (redução) e anódica (oxidação), como mostrado na Fig.1.7:

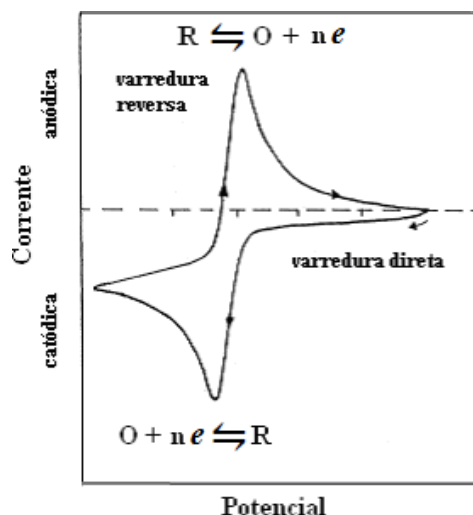


FIGURA 1. 7: Voltamograma cíclico de um sistema redox $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reversível [21].

Estes métodos são muito importantes nos estudos dos processos de eletrodeposição, pois permitem não apenas o estudo mecanístico dos mesmos, mas também permitem caracterizar alguns aspectos da cinética do processo de deposição, ou seja, se é controlado por transferência de carga ou por transporte de massa. Também permitem determinar os potenciais e densidades de corrente referentes aos processos de deposição, de metais ou ligas a partir de diferentes soluções eletrolíticas [12].

A caracterização do processo de eletrodeposição pode ser realizada pela determinação dos potenciais de redução correspondentes a diferentes ondas e/ou picos voltamétricos, pois o potencial de deposição da espécie de interesse dependerá da magnitude da constante de formação ($K_{\text{formação}}$) do íon complexo metálico presente no eletrólito e da composição do mesmo [12].

Utilizando-se a técnica voltamétrica pode-se caracterizar os estágios iniciais do processo de deposição, o que é muito importante, pois estes não apenas definem as características do depósito maciço como também auxiliam na

caracterização do banho de eletrodeposição, ou seja, se desde os instantes iniciais temos cristalitos de metal, por exemplo, cobre ou redução de Cu^{2+} a Cu^{1+} [12].

A corrente de pico de redução da espécie eletroativa de interesse para um sistema reversível é descrita pela equação de Randles-Sevcik (Eq.1.4) para varredura direta do primeiro ciclo [23]:

$$j_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Eq.1.4}$$

onde:

j_p : corrente de pico (A)

n : número de e^- envolvidos no processo

A : área do eletrodo (cm^2)

D : coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C : concentração (mol cm^{-3})

v : velocidade de varredura (V s^{-1})

A densidade de corrente de pico (j_p) aumenta com $v^{1/2}$ e é diretamente proporcional à concentração. A relação com a concentração é relativamente importante em aplicações analíticas e estudos de mecanismos.

1.6.1.5 - Cronoamperometria

Por meio da técnica cronoamperométrica pode-se estudar ou entender os estágios iniciais do processo de deposição, ou seja, se há nucleação instantânea ou progressiva.

A cronoamperometria é uma técnica de potencial controlado. Esta consiste em dar um pulso de potencial no eletrodo de trabalho a partir de um valor de potencial onde não ocorre reação faradaica para um potencial onde a concentração superficial da espécie eletroativa é praticamente zero. O eletrodo de trabalho é estacionário e a solução eletrolítica não é agitada. Nestas condições o transporte de massa é somente por difusão, desde que haja eletrólito suporte suficiente na solução para controlar o efeito migracional dos íons em solução. Sendo assim, o resultado destas condições é o monitoramento da corrente versus o tempo. Esta técnica é às vezes utilizada para se determinar o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ou a área de superfície do eletrodo de trabalho (Fig. 8) [12].

Quando é considerado um eletrodo planar a resposta corrente-tempo será dada pela equação de Cottrell (Eq.1.5) [23]:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad \text{Eq.1.5}$$

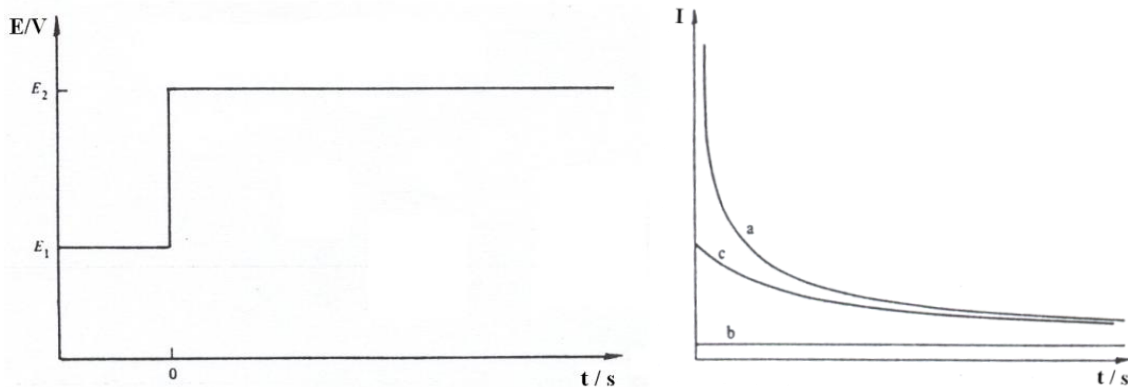


FIGURA 1. 8: Curvas características (a) Variação do potencial versus tempo e (b) variação da corrente versus tempo [12].

Estes estudos são bastante importantes, pois nos permitem entender a eletrodeposição maciça de metais.

1.6.1.6 - Técnica de varredura reversa

A técnica voltamétrica de varredura reversa permite verificar se há fenômenos de nucleação durante os processos de deposição e também confirmar os mecanismos de redução de espécies do íon metálico de interesse como será analisado no contexto deste trabalho [12].

1.6.1.7 - Método hidrodinâmico

O método hidrodinâmico envolve sistemas onde o eletrodo está em movimento ou onde a solução é forçada a fluir por um eletrodo estacionário. No estudo voltamétrico em condição hidrodinâmica geralmente utiliza-se o eletrodo de disco rotatório.

Uma vez determinado o perfil da velocidade, as relações convecção-difusão podem ser solucionadas para fornecer a corrente limite (Equação de Levich, Eq. 1.5) [23]:

$$I_{lim} = 0,620 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad Eq. 1.5$$

Na qual:

I_{lim} : corrente limite (A)

n : número de elétrons envolvidos no processo

F : constante de Faraday

A : área do eletrodo (cm²)

D : coeficiente de difusão (cm² s⁻¹)

C : concentração (mol cm⁻³)

ν : viscosidade cinemática (cm² s⁻¹)

ω : velocidade angular do disco (eletrodo) (rpm s^{-1})

Desvios da curva I_{lim} vs $\omega^{1/2}$ a partir de uma linha que intercepta a origem sugere, no caso de eletrodepósitos, que a área real do mesmo difere da área geométrica do eletrodo de trabalho [12].

Por meio desta curva é possível calcular o coeficiente de difusão (D) da espécie eletroativa presente em solução e, também, auxiliar na caracterização do banho.

1.6.2 - Técnicas utilizadas na caracterização dos eletrodepósitos [24]

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) permitem caracterizar a morfologia, superfície e a composição química dos eletrodepósitos, respectivamente.

1.6.2.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) [24]

Esta técnica permite analisar a morfologia dos eletrodepósitos e auxiliar no entendimento dos mecanismos propostos a partir de estudos de eletrodeposição voltamétrica e cronoamperométrica.

Também se pode verificar, por exemplo, se o não recobrimento total do substrato pelo eletrodepósito se deve à existência, desde os instantes iniciais do processo de deposição, de fenômenos de nucleação. Este método é muito importante nos estudos dos processos de eletrodeposição e conseqüentemente para a caracterização dos banhos de eletrodeposição [12, 24]

O microscópio eletrônico de varredura é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para o exame e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Os elétrons utilizados pela técnica são gerados convencionalmente por um filamento de tungstênio, sob um potencial de 20-30 kV. Tais elétrons, forçados a passar por uma coluna, são colimados por lentes eletromagnéticas em um feixe de diâmetro final de aproximadamente 2nm. O princípio desta técnica consiste na emissão de feixes de elétrons de alta energia na superfície da amostra, ocorrendo então uma interação, sendo que parte do feixe é refletido (elétrons secundários de baixa energia (50 eV)) e coletado por um detector que converte este sinal em imagens topográficas de alta resolução. Todos os resultados podem ser monitorados separadamente ou simultaneamente por meio de detectores apropriados.

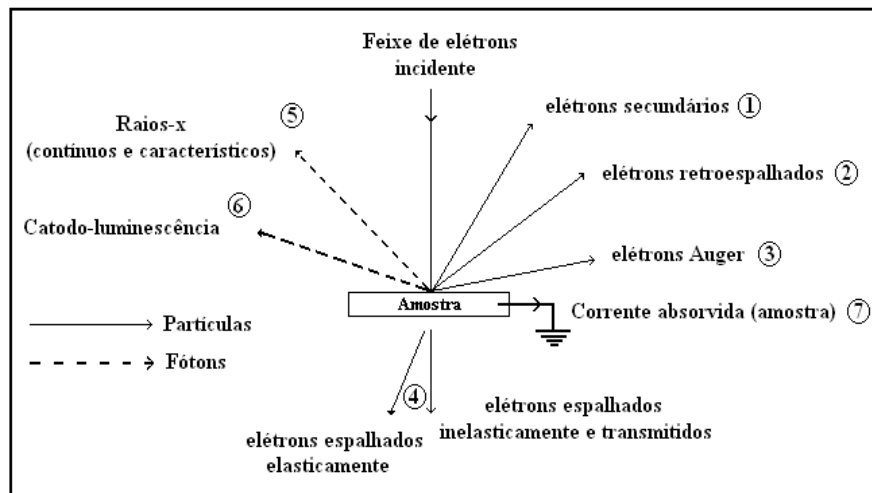


FIGURA 1. 9: Emissões e processos de absorção que podem ocorrer após a incidência de um feixe de elétrons primário na amostra [24] adaptado.

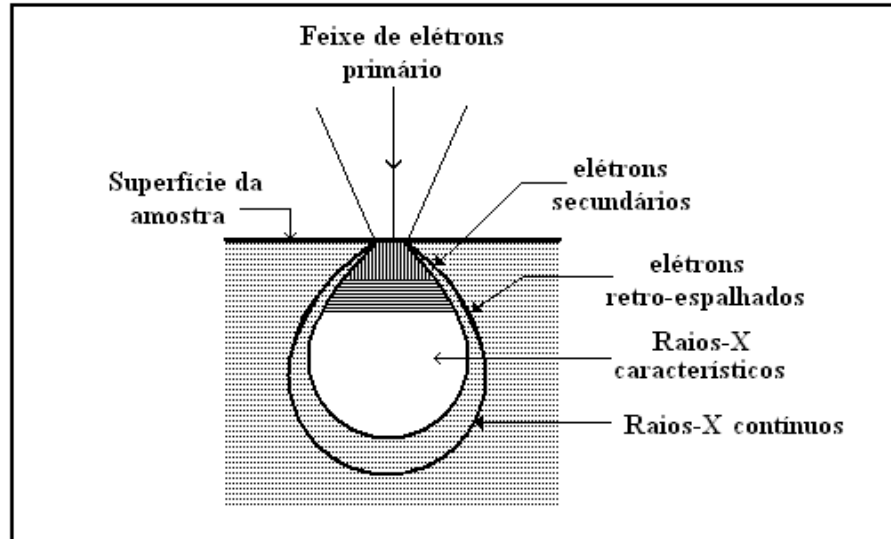


FIGURA 1. 10: Ilustração generalizada da interação dos volumes para as várias interações elétron-amostra. [24] adaptado.

A Fig.1.10 mostra esquematicamente o espalhamento que ocorre abaixo da superfície da amostra, decorrente da interação feixe de elétrons-amostra. Quanto maior for a voltagem de aceleração e menos densa a amostra, maior será a penetração do feixe.

1.6.2.2 - Espectroscopia por dispersão de raios X (EDX) [24]

EDX é uma técnica de microanálise associada ao MEV. O termo microanálise origina-se da capacidade da realização de análises químicas elementares em volumes muito pequenos, da ordem de um micrômetro cúbico. Na EDX os detectores utilizados são materiais semicondutores e possuem “softwares”, matematicamente bastante sofisticados, para processamento dos sinais de intensidade de raios X os quais advém de regiões mais profundas da amostra.

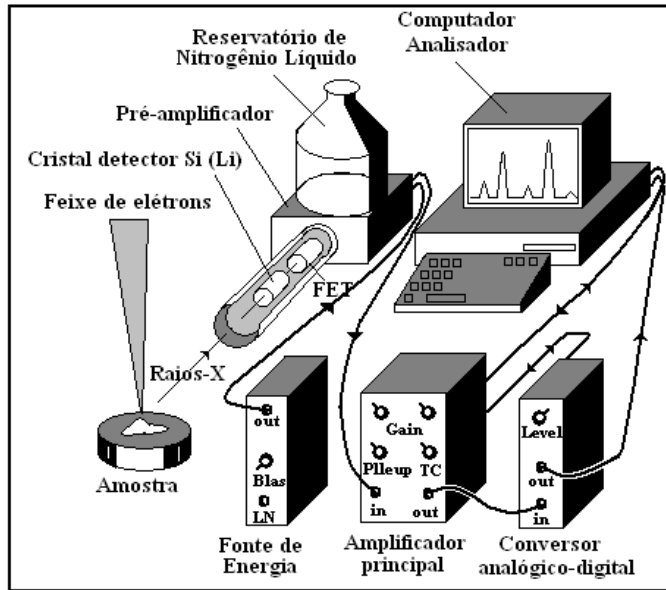


FIGURA 1. 11: Representação esquemática de um espectrômetro de dispersão de energia e seus componentes eletrônicos associados [24].

2 - OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram: (1) aprofundar o conhecimento sobre o processo de eletrodeposição de ligas metálicas, no caso a liga Fe-Mo, a partir do desenvolvimento de banhos alcalinos na presença nitrilitriacetato de sódio (NTA); (2) examinar se as características morfológicas dos filmes obtidos de Fe-Mo são aceitáveis para que possam ser utilizados nas mais diversas aplicações; (3) avaliar se houve a formação da liga Fe-Mo e; (4) adquirir subsídios para o descarte adequado dos banhos após uso intensivo.

Também se torna indispensável encontrar qual é a influência do NTA sobre: (a) o processo catódico de deposição de Fe-Mo, pois isto poderia afetar as características químicas, físicas e morfológicas destes filmes; (b) a estabilidade da solução para deposição de filmes de Fe-Mo em $pH > 7$.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os procedimentos experimentais utilizados, bem como a descrição dos equipamentos, células eletroquímicas, eletrodos, reagentes e materiais para a realização deste trabalho.

3.1 - Métodos eletroanalíticos

As titulações potenciométricas foram realizadas com um *pH*-metro micronal B 474, utilizando eletrodo de vidro combinado.

Os estudos potenciodinâmico e potenciostático foram feitos com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N. Para o estudo hidrodinâmico empregou-se um eletrodo de disco rotatório de platina com o sistema de rotação EG&G modelo 636.

3.2 - Métodos físicos

A análise morfológica dos eletrodepósitos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição química dos mesmos foi determinada por espectroscopia de dispersão de raios X (EDX). Para tanto foram utilizados um microscópio eletrônico XL 30 – FEG e ELX Oxford, respectivamente. A composição química de fase dos eletrodepósitos foi determinada por difração de raios X (DRX) com um difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B, a partir de radiações Cu K α filtrada (1,54050 Å), em 50 kV, 100 mA e varredura de 2θ (fixando $\omega = 2^\circ$). Para a análise dos resultados de difração de raios X foi consultada a ficha das linhas de difração disponíveis no JCPDS [25].

3.3 - Célula eletroquímica e eletrodos

Nas eletrodeposições com eletrodo estacionário foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro convencional com tampa de Teflon[®] para três eletrodos (Fig. 3. 1): eletrodo de trabalho, contra-eletrodo (placa de Pt) e eletrodo de referência de calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

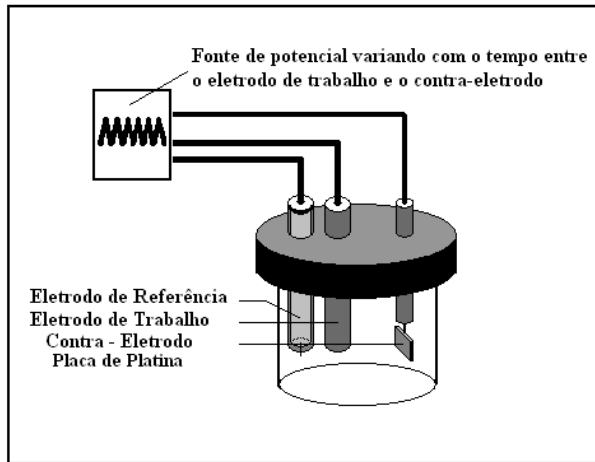


FIGURA 3. 1: Figura esquemática da célula e eletrodos utilizados nos experimentos de eletrodeposição e eletrodissolução.

3.4 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados no preparo dos banhos de deposição foram de grau P. A., marcas Merck e Sigma. A água empregada tanto no preparo de soluções e lavagem de materiais foi sempre deionizada. Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

1. Cloreto de ferro (III) (FeCl_3)
2. Molibdato de sódio ($\text{Na}_2(\text{MoO}_4)$)
3. Hidróxido de sódio (NaOH)
4. Nitrilotriacetato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6$)
5. Ácido clorídrico (HCl)

3.5 - Limpeza do eletrodo de trabalho

Os eletrodos de platina utilizados ($A = 0,196 \text{ cm}^2$) foram polidos, em tecido de veludo, com alumina de diâmetro $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ e $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ e lavados com água desionizada previamente às medidas eletroquímicas.

3.6 - Soluções de deposição da liga Fe-Mo

As soluções utilizadas tanto para as deposições voltamétricas da liga Fe-Mo quanto do Fe sobre o substrato de platina foram preparadas ajustando-se o *pH* do banho com solução de NaOH $0,95 \text{ mol L}^{-1}$. A Tab. 3.1 mostra as concentrações e os respectivos valores de *pH* das soluções utilizadas no andamento do presente trabalho.

TABELA 3. 1: Concentrações, e *pH* da soluções utilizada nos estudos de eletrodeposição.

Solução	FeCl ₃ (mol L ⁻¹)	Na ₂ MoO ₄ (mol L ⁻¹)	NTA (mol L ⁻¹)	<i>pH</i>
1	0,033	0,022	0,110	8,0
2	0,033	-	0,110	8,0
3	0,033	0,022	0,055	8,0
4	0,033	-	0,055	8,0
5	-	-	0,110	8,0
6	-	-	0,055	8,0

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos da eletrodeposição de Fe-Mo foram realizados para duas concentrações de NTA, ou seja, NTA 0,055 mol L⁻¹ e 0,110 mol L⁻¹, de modo a investigar a influência da concentração deste ligante no processo de eletrodeposição, nas características morfológicas, na composição química e de composição de fase dos eletrodepósitos.

4.1 - ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo NA PRESENÇA DE NTA 0,110 mol L⁻¹.

Para investigar a química da solução como função do *pH*, foram realizados estudos potenciométricos das soluções de deposição.

Titulação potenciométrica das soluções, 1, 2, 3 e 4 da Tab. 3.1 (sistema Pt/Fe(III), NTA 0,110 mol L⁻¹ e Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,110 mol L⁻¹), com NaOH 0,95 mol L⁻¹ foram conduzidas, a fim de se verificar a estabilidade das soluções em função da alcalinidade do banho. Pode ser verificado que as soluções 1 e 3, e 2 e 4 se mantiveram limpidas até *pH* 8,0 e 8,2. Assim, os banhos de deposição de Fe e Fe-Mo foram preparados a *pH* = 8,0.

O diagrama de distribuição das espécies como função do *pH* para o sistema Pt/Fe(III), NTA 0,110 mol L⁻¹ foi realizado. As espécies complexas para a razão metal/ligante 1:1,7 (0,033mol L⁻¹ Fe(III):NTA 0,055 mol L⁻¹) a *pH* = 8,0, foram [Fe₂O(NTA)₂]²⁻, [Fe(OH)NTA]⁻ e [Fe(OH)₂NTA]²⁻, enquanto que, para a razão metal/ligante 1:3,3 (0,033mol L⁻¹ Fe(III): NTA 0,110 mol L⁻¹) a *pH* = 8,0, foram [Fe(NTA)₂]³⁻, [Fe(OH)NTA]¹⁻ e [Fe(OH)₂NTA]²⁻. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por SANCHIZ *et al* [19].

4.1.1 - Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de Fe-Mo

A Figura 4.1 (a-b) mostra voltamogramas cíclicos do substrato de Pt em banhos contendo o sal de ferro (linha sólida (Fig. 4.1 (a)) ou ambos os sais de Fe(III) e MoO_4^{2-} (linha sólida Fig. 4.1 (b)), respectivamente, todos na presença de NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$.

Também, para comparação, voltametrias do eletrodo de Pt em NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ foram feitas a fim de se obter o sobrepotencial para desprendimento de H_2 na ausência dos sais de deposição (inserto Fig. 4.1 (a) e 4.1 (b), (linha tracejada). O voltamograma para o substrato de Pt mostra que a densidade de corrente (j_d) aumenta significativamente a partir de $-0,70 \text{ V}$, sugerindo que a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) se torna importante para além deste potencial (como poderá ser confirmado no gráfico da relação carga anódica/carga catódica (Q_a/Q_c)).

Pode-se verificar na varredura catódica de deposição do sistema Pt/Fe(III), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.1 (a)), três ondas catódicas c_1 ($-0,30 \text{ V}$ a $-0,72 \text{ V}$), c_2 ($-0,72 \text{ V}$ a $-0,92 \text{ V}$), e c_3 ($-0,92 \text{ V}$ a $-1,05 \text{ V}$). As constantes de estabilidade dos complexos $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})\text{NTA}]^{1-}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NTA}]^{2-}$ são $10^{22,93}$, $10^{24,90}$ e $10^{31,10}$ respectivamente [19]. Assim, o primeiro complexo é menos estável do que os outros. A onda catódica c_1 corresponde a redução de $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{4-}$, a onda c_2 à redução de $[\text{Fe}(\text{OH})\text{NTA}]^{1-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})\text{NTA}]^{2-}$ em paralelo à RDH (inserto Fig. 4.1 (a) linha tracejada), e a onda c_3 à redução de $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NTA}]^{2-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NTA}]^{3-}$ paralelamente à RDH (H_2O a H_2). Para potenciais mais negativos que $-1,05 \text{ V}$ complexos de ferro reduzem-se a ferro.

Para a curva catódica de deposição de Fe-Mo (Fig. 4.1 (b)), também pode-se observar dois picos c_1 (de $-0,30 \text{ V}$ a $\sim -0,72 \text{ V}$) e c_2 (de $-0,72 \text{ V}$ a $\sim -1,05 \text{ V}$) os quais podem ser melhor observados no inserto da Fig. 4.1 (b). O pico c_1 corresponde à redução de $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{4-}$, e o pico c_2 à redução de

$[\text{Fe}(\text{OH})\text{NTA}]^{1-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})\text{NTA}]^{2-}$ em paralelo à RDH (inserto Fig. 4.1 (b) linha tracejada).

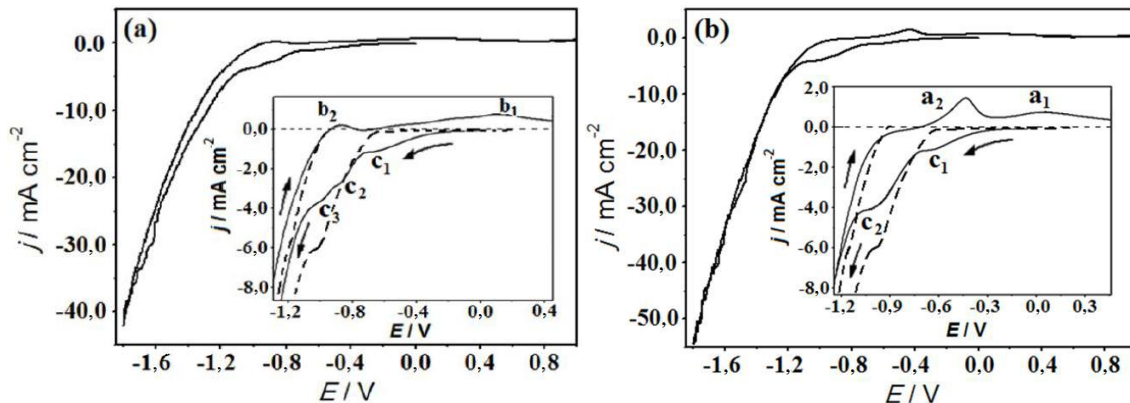


FIGURA 4. 1: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina com inserto da região estudada, solução de: (a) FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$ e (b) FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Após o pico c_2 , o aumento na densidade de deposição (j_d) a potenciais mais negativos do que $\sim -1,10 \text{ V}$ pode estar relacionado com significativa RDH e possível redução dos complexos $[\text{Fe}(\text{NTA})_2]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})\text{NTA}]^-$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NTA}]^{2-}$ a Fe (melhor visto nos resultados de EDX) simultaneamente a RDH, até que o potencial de $-1,30 \text{ V}$ é atingido (resultados de EDX e Tab. 4.1). Neste potencial ânions molibdato são reduzidos em paralelo às espécies complexas de ferro e RDH. Estes resultados implicam que, após o pico c_2 , ou seja, $\sim -1,30 \text{ V}$ (Fig. 4.1 (b), linha tracejada) depósitos de Fe-Mo de várias composições podem estar sendo formados.

Deve ser enfatizado que a formação do eletrodepósito foi investigada durante a deposição voltamétrica de Fe-Mo em diferentes potenciais finais (E_f). Foi verificado, visualmente, que na região dos picos c_1 e c_2 não havia depósito (Tab. 4.1).

Na varredura anódica da curva voltamétrica para o sistema Pt/Fe(III), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.1 (a)), pode-se observar a formação de um pico anódico b_2 ($-0,86 \text{ V}$) e uma onda b_1 ($-0,65 \text{ V}$ a $0,70 \text{ V}$), os quais correspondem à dissolução/passivação do filme de ferro. No ramo anódico para a Fig. 4.1 (b) (sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$), um pico a_2 ($-0,43 \text{ V}$) e uma onda a_1 ($-0,20 \text{ V}$ a $0,40 \text{ V}$) foram observados, os quais podem

corresponder à dissolução/passivação de depósitos de Fe-Mo. Para ambos os casos (sistemas Pt/Fe(III), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ e Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$), foi possível observar a olho nu a formação de depósitos no final da varredura anódica.

A Fig. 4.2 mostra voltamogramas cíclicos para o substrato Pt em banhos contendo sal de Fe (linha pontilhada) ou ambos os sais, Fe e $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (linha sólida), todos na presença de NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$.

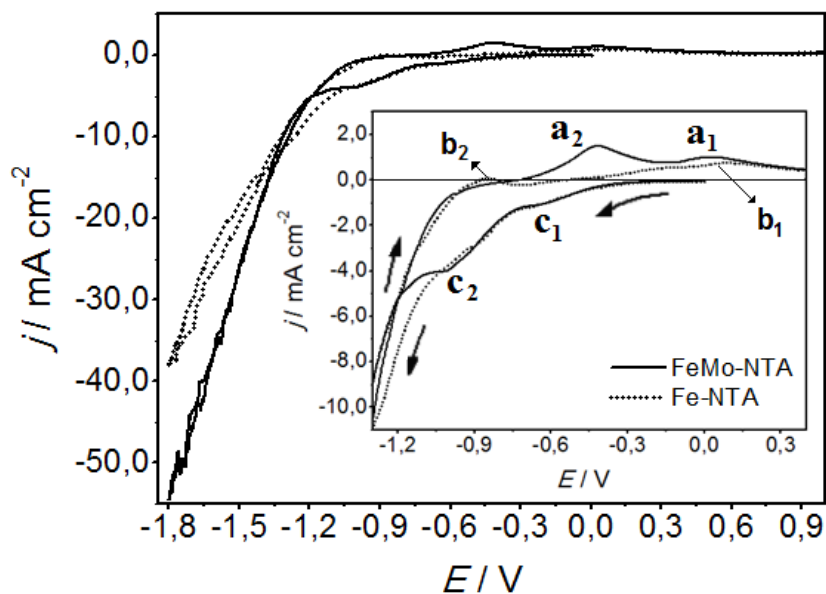


FIGURA 4. 2: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + Na_2MoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida) e FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ (linha pontilhada). Ambas em $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Comparando os processos anódicos da Fig. 4.2 pode-se verificar que os picos a_1 e a_2 foram deslocados para potenciais mais positivos em relação aos picos b_1 e b_2 , sugerindo que molibdenio foi codepositado com ferro.

Analisando as curvas voltamétricas catódicas das Fig. 4.1 e Fig. 4.2, pode-se verificar que, para além do potencial de $\sim -1,30 \text{ V}$, a j_d para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ é maior do que para o Pt/Fe(III), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ e também foi despolarizada. BELTOWSKA-LEHMAN [26] reporta que a presença de Mo nos eletrodepósitos resulta em um sobrepotencial

mais baixo para a RDH, então, este fato poderia explicar o aumento na j_d para potenciais mais negativos que $\sim -1,30$ V.

MOHANTY *et al* [27] relatam que a despolarização do cátodo ocorre em menores concentrações de Mo^{6+} ($0,0021 - 0,42 \text{ mol L}^{-1}$) durante a eletrodeposição de níquel. Também, FUKUSHIMA *et al.* [28], durante a eletrodeposição de níquel a partir de soluções de tartarato amoniacal na presença de $[\text{MoO}_4]^{2-}$, verificaram a despolarização do catodo e sugeriram que isso pode ser devido à adsorção de íons molibdato na superfície a qual catalisa a deposição de níquel. Além do mais, verificaram a polarização do catodo em concentrações mais elevadas de molibdato a qual foi atribuída à formação de óxidos. Então, estes fatos poderiam explicar a despolarização do processo de redução e o aumento da j_d a potenciais mais negativos que $\sim -1,20$ V (Fig. 4.2 linha sólida), levando à codeposição de Fe-Mo.

A Tabela 4.1 mostra a coloração dos eletrodepósitos obtidos em diferentes E_f da curva de deposição voltamétrica. Pode ser observado que a coloração dos eletrodepósitos depende do potencial de deposição.

TABELA 4. 1: Coloração dos filmes obtidos por deposição voltamétrica para diferentes potenciais de corte

E_f / V	Coloração
-0,50	Não há depósito visual
-0,80	Não há depósito visual
-1,20	Não há depósito visual
-1,50	Dourado, fino, com coloração metálica
- 1,80	Amarelo tendendo a grafite
-2,10	Marrom tendendo a grafite brilhante
-2,40	Grafite muito brilhante, metálico
-2,70	Metálico, grafite, brilhante
-3,00V	Metálico, grafite, brilhante

Destes resultados pode-se sugerir que existe um potencial crítico para a obtenção de depósitos com aspecto visual bastante brilhante, ou seja, para E_f mais negativos que $-1,80$ V.

Para melhor caracterizar o processo catódico de deposição de Fe-Mo (Fig. 4.1 (b)), a varredura foi revertida a vários E_f , ou seja, no intervalo de potencial de $-0,30$ V a $-3,00$ V (Fig. 4.3 (a-i)). Além do mais, a Fig. 4.4 mostra somente a varredura anódica da curva de deposição.

Para os E_f de $-0,50$ V e $-0,80$ V (Fig. 4.3 (a-b)) ocorreu redução das espécies complexas de Fe(III) a espécies complexas de Fe(II). Como foi mencionado anteriormente, até o potencial de $\sim -1,30$ V, não há filme aparente (inspeção visual) sobre o substrato de platina e que, a partir deste potencial, há uma mudança significativa na coloração da superfície da Pt devido à formação de um filme (Tabela 4.1).

Para potenciais menos negativos que $-1,80$ V (Fig 4.3 (a-e)) a j_d diminuiu após a inversão do potencial, indicando que o processo de redução é controlado por transporte de massa [23]. Além do mais, para E_f mais negativos que $\sim -1,80$ V (Fig. 4.3 (f-i)), um aumento na j_d catódica após o potencial reverso foi observado, o qual sugere que ocorreram processos de nucleação [29].

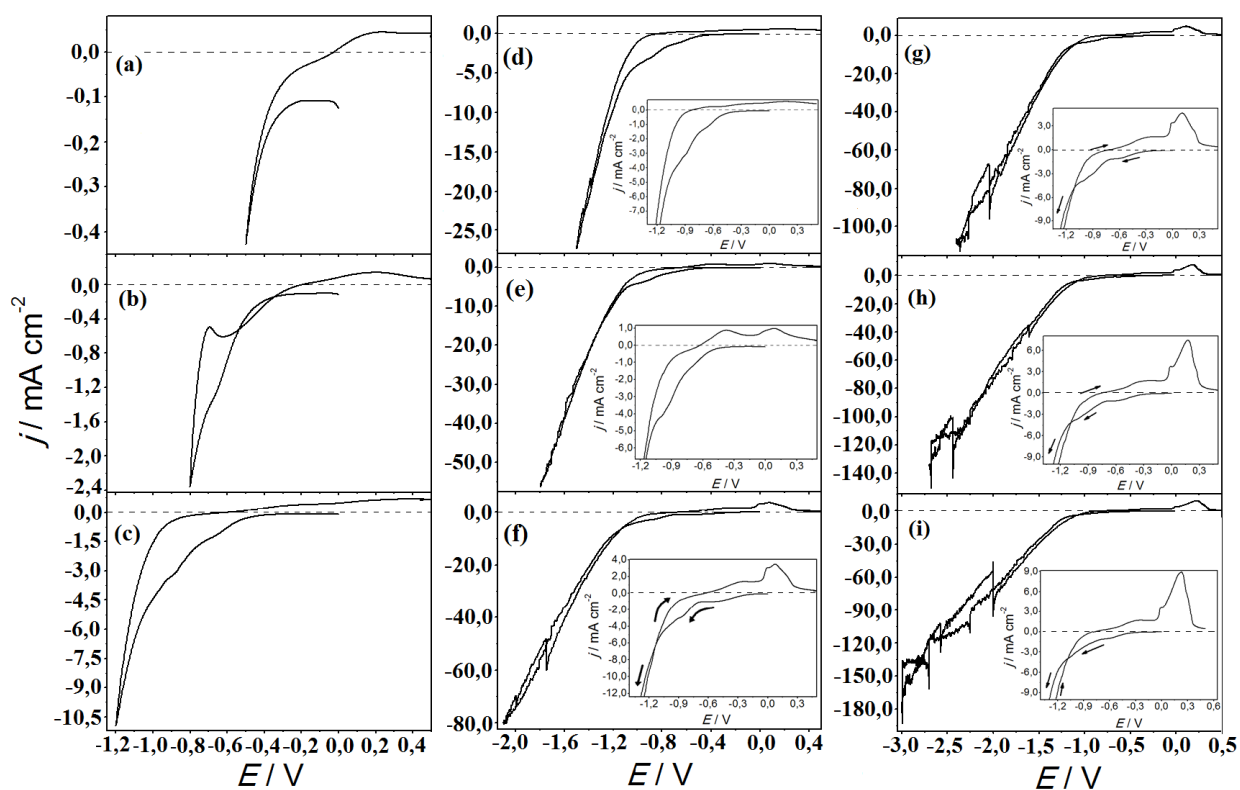


FIGURA 4. 3: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina para diferentes potenciais de corte (E_f (V)): (a) -0,50V; (b) -0,80V; (c) -1,20V; (d) -1,50V; (e) -1,80V; (f) -2,10V, (g) 2,40V; (h) -2,70V e (i) -3,00V. Solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Na varredura anódica da curva de deposição para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ pode ser visto uma onda anódica (Fig. 4.3 (a-b)), duas ondas anódicas (Fig. 4.3 (c)), dois picos anódicos (Fig. 4.3 (d)), uma onda, um ombro e um pico (Fig. 4.3 (f-i)), quando E_f tornou-se cada vez mais negativo, como pode ser melhor visto na Fig. 4.4.

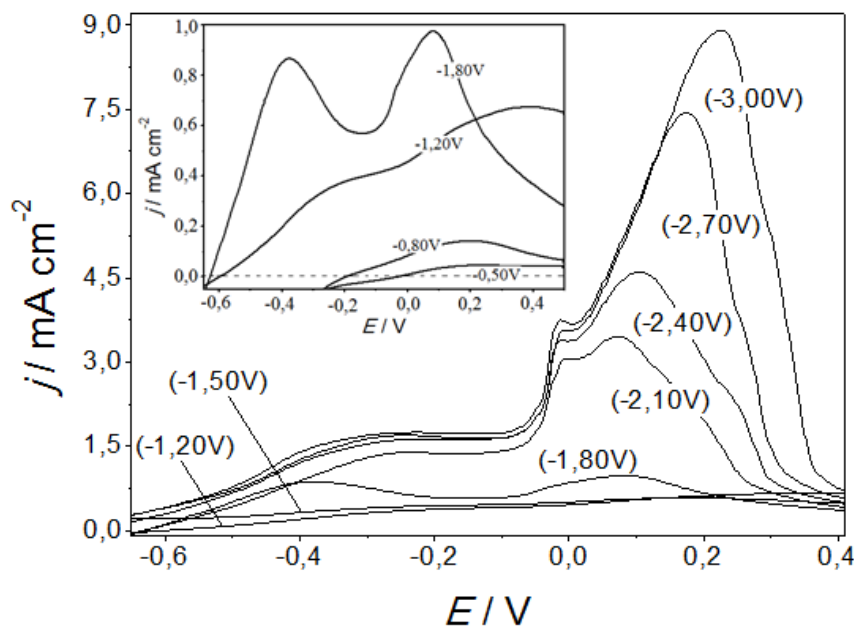


FIGURA 4. 4: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina para diferentes potenciais de corte (E_f (V)), somente ramo anódico: (a) -0,50V; (b) -0,80V; (c) -1,20V; (d) -1,50V; (e) -1,80V; (f) -2,10V, (g) -2,40V; (h) -2,70V e (i) -3,00V. Solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Estes processos anódicos são possivelmente correlacionados com a dissolução/passivação do Fe em $\text{pH} = 8$ [14]. Também, deve-se ressaltar que a precipitação de hidróxido de ferro pode ocorrer devido a RDH, paralelamente à redução do ferro, levando a um aumento do pH na interface metal/solução. Assim, os eletrodepósitos podem estar contaminados com hidróxidos ou óxidos de ferro, os quais podem dificultar a dissolução dos eletrodepósitos.

Como poderá ser verificado nos resultados de EDX, para potenciais de deposição mais negativos que -1,20 V e carga de deposição (Q_d) de $95,50 \text{ C cm}^{-2}$, ocorreu a codeposição de Fe e Mo. É importante mencionar que quando o potencial foi revertido, cada vez a potenciais mais negativos, o processo catódico persistiu por um período de tempo mais longo (levou mais tempo para atingir o potencial mais negativo), durante o qual diferentes fases de Fe-Mo poderiam ser formadas. No entanto, não é possível afirmar, para as densidades de carga de deposição obtidas durante a voltametria, que codeposição de Fe e Mo ocorreu (por exemplo, $E_f = -1,20 \text{ V}$, $Q_d = 0,358 \text{ C cm}^{-2}$ e $E_f = -3,00 \text{ V}$, $Q_d = 28,12 \text{ C cm}^{-2}$). Então, os processos anódicos da Fig. 4.3 (a-i), podem estar

relacionados com a dissolução/passivação de Fe pois, como pode ser visto na Fig. 4.4, o intervalo de potencial destes processos anódicos ($\sim -0,60$ V a $0,40$ V) está na região do intervalo de potencial para a dissolução/passivação de Fe ($\sim -0,86$ V a $\sim -0,70$ V) (Fig. 4.1 (a)).

O potencial de redução de Fe(III) é $E^{\circ} = -0,036$ V *vs* Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) [23] e $0,304$ V *vs* eletrodo de calomelano (EC) KCl $1,0$ mol L⁻¹. Assim, a complexação do Fe(III) por NTA é benéfica, uma vez que o potencial de redução dos complexos de Fe (além de $-1,05$ V, Fig. 4.2 (b)) foi deslocado para potenciais mais próximos ao potencial de redução do íon molibdato, tal que codeposição de ferro e molibdênio ocorreu, como poderá ser melhor visto nos resultados de EDX.

4.1.2 - Estudo da dependência da relação carga anódica/catódica (Q_a/Q_c) com diferentes potenciais de corte (potenciais finais E_f) durante o processo de deposição voltamétrica.

Os efeitos da RDH e a formação de hidróxidos de ferro óxidos de ferro ocorrendo em paralelo à deposição/dissolução de Fe-Mo, respectivamente, podem ser melhor vistos no gráfico da razão carga anódica/carga catódica (Q_a/Q_c) *vs* E_f (Fig 4.5) e Tabela 4.2.

A Fig. 4.5 mostra que, em geral, no intervalo de potenciais de $-0,30$ V até $-3,00$ V, a relação de Q_a/Q_c decresce devido à RDH tornar-se significativa. Também, pode ser verificado que após $E_f = -1,50$ V, esta relação decresce mais lentamente.

Para E_f no intervalo de potencial de $-0,30$ V a $-0,80$ V deposição de Fe não ocorreu, somente redução das espécies complexas de Fe(III) a Fe(II) e RDH (ver Tab.4.1 (coloração) e Fig. 4.1 (b)). Também, neste intervalo de E_f , a razão Q_a/Q_c decresce significativamente (de 25 % a $7,5$ %), devido a que os íons complexos de Fe(II) formados na interface metal/solução podem se difundir para

o seio da solução, não contribuindo, portanto, com a Q_a , sendo assim, a relação Q_a/Q_c decresce.

Para $E_f = -1,20$ V a razão Q_a/Q_c atinge um alto valor, o qual leva a sugerir possível formação de cristalitas de ferro, embora a olho nu não se verificou a formação de filme depositado.

No entanto, para E_f mais negativos que $-1,20$ V a relação Q_a/Q_c decresceu significativamente devido à RDH em paralelo ao processo de redução de complexos de Fe, entre outros fatores mencionados a seguir.

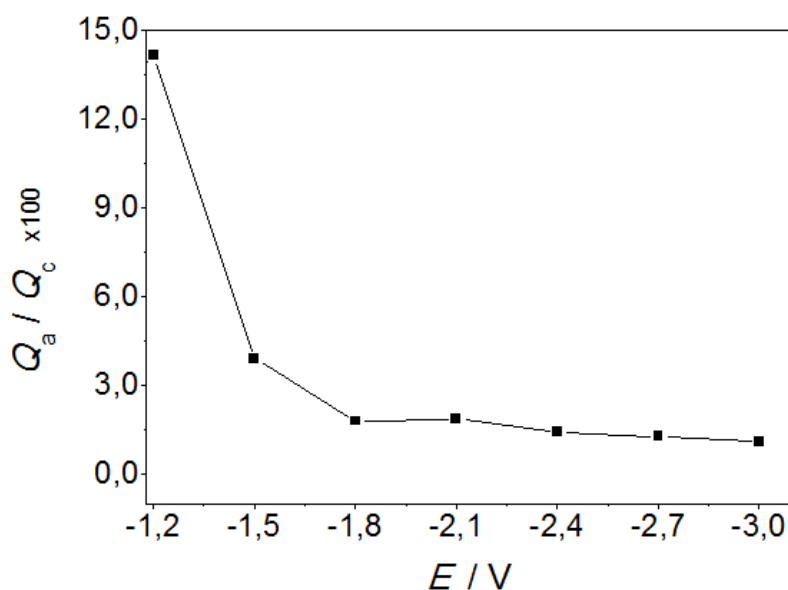


FIGURA 4. 5: Relação de carga anódica / carga catódica (Q_a/Q_c) das voltametrias realizadas a vários potenciais finais: Solução $FeCl_3$ $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + Molibdato $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

O decréscimo da relação Q_a/Q_c para E_f mais negativos que $\sim -1,20$ V se deve, também, ao fato do Fe depositado não se dissolver totalmente em $pH = 8,0$, como foi verificado por inspeção visual, restando filme sobre o substrato de platina ao final da varredura anódica. Além do mais, possível precipitação de hidróxido pode ocorrer durante a deposição [14], devido à RDH, a qual eleva o pH na interface metal/solução, contribuindo para a baixa relação de Q_a/Q_c . POURBAIX [13] mostra que a $pH = 8,0$ passivação do ferro pode ocorrer, o que pode, também, contribuir para a baixa razão Q_a/Q_c . Como reportado cima, a análise de EDX dos eletrodepósitos obtidos a E_f mais negativos que $\sim -1,20$ V e $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$ mostrou codeposição de Fe-Mo. Então, se isto ocorreu

durante a deposição voltamétrica para E_f mais negativos que $\sim -1,20$ V, o decréscimo na eficiência de corrente também poderia ser devido à presença de Mo nos depósitos.

TABELA 4. 2: Densidades de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c), observadas durante a deposição e dissolução voltamétrica de Fe-Mo sobre platina.

E_f / V	$Q_a / mC \text{ cm}^{-2}$	$Q_c / mC \text{ cm}^{-2}$	$Q_a / Q_c \times 100$
-0,20	0,615	-2,344	26,24
-0,50	1,919	-12,581	15,25
-0,80	6,406	-71,510	8,95
-1,20	50,836	-358,576	14,17
-1,50	52,285	-1335,106	3,910
-1,80	71,770	-3965,152	1,800
-2,10	151,414	-8153,589	1,861
-2,40	197,322	-13870,459	1,422
-2,70	264,291	-20773,431	1,272
-3,00	313,510	-28122,804	1,114

Como reportado anteriormente [26], a presença de Mo nos eletrodepósitos resulta em um menor sobrepotencial para RDH e, conseqüentemente, as ligas de Mo são depositadas com uma eficiência de corrente (EC) muito mais baixa do que para a eletrodeposição somente de Fe.

A EC de deposição de Fe-Mo foi investigada por várias pesquisadores. ERNEST *et al* [5] investigaram a electrodeposição de Fe-Mo a partir de um banho de amonía-citrato de sódio ($pH = 10,5$) e verificaram que a EC do banho de Fe-Mo variou no intervalo $\sim 6\%$ a 16% em massa, quando a temperatura diminuiu de $75^\circ C$ para $30^\circ C$.

ERNEST e HOLT [4] estudaram a electrodeposição de Fe-Mo a partir de em banho de amônia-citrato, $pH = 10,5$ a $25^\circ C$, e verificaram que a EC do banho de deposição de Fe-Mo variou de 14% a 18% e o conteúdo de Mo foi de 47 átomos $\%$.

FUKUSHIMA *et al* [28] estudaram a eletrodeposição de Fe-Mo a partir de um banho de amonia-tartarato de sódio, $pH = 10,5$ a $30^\circ C$, e

verificaram que a EC catódica para a deposição de liga decresce com o aumento do percentual de Mo no depósito, por exemplo, a EC decresceu de ~ 40 % a ~ 5 % quando o conteúdo de Mo aumentou de ~ 25 % a ~ 75 % em massa

ELEZOVIC *et al* [30] investigaram a deposição de Fe-Mo a partir de um banho à base de pirofosfato- NaHCO_3 , a 60° C, e verificaram que a EC variou no intervalo de 45 % - 5 % quando o conteúdo de Mo no depósito aumentou de ~ 42 % para 75 % em massa.

CASE e KROHN [31] investigaram o processo de deposição de Fe-Mo a partir de um banho à base de pirofosfato- NaHCO_3 , a 50°C, e verificaram que a EC foi de 44 %, e o conteúdo de Mo no depósito foi de 61 % em massa, para concentração de MoO_4^{2-} 0,036 mol L⁻¹ e Fe^{3+} 0,017 mol L⁻¹.

BELTOWSKA-LEHMAN [26] investigou a deposição de Fe-Mo a partir de um banho à base de citrato, $\text{pH} = 4,2$ a 25°C, e verificou que quando Mo codeposita com Fe, a EC catódica do Mo diminui com o aumento da velocidade de transferência junto ao cátodo e com a queda do potencial catódico de - 1,2 V a -1,8 V. Para baixa velocidade de rotação do eletrodo de disco rotatório (ω) o intervalo de EC foi de ~2 % ~ a 5 %, enquanto que para ω elevada, foi de ~ 1,5 % para ~ 3,5 %. Depósitos de Fe-Mo continham de 12-40 % de Mo dependendo das condições de eletrólise.

Referências [26-31] mostram que, em geral, a EC decresceu com o aumento do conteúdo de Mo nos eletrodepósitos. Os resultados obtidos aqui corroboram àqueles da literatura.

4.1.3 - Análise do processo de redução para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,110 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (ν) e frequências de rotação do eletrodo (ω).

As Figuras 4.6 (a-b) mostram curvas voltamétricas para a deposição de Fe-Mo a diferentes ν , nas regiões dos picos c_1 e c_2 . Pode ser visto que a j_d dos

picos c_1 e c_2 aumenta com o aumento da velocidade de varredura. Estes resultados sugerem que os processos de redução, na região dos picos c_1 e c_2 , podem, possivelmente, ser controlados por transporte de massa [23].

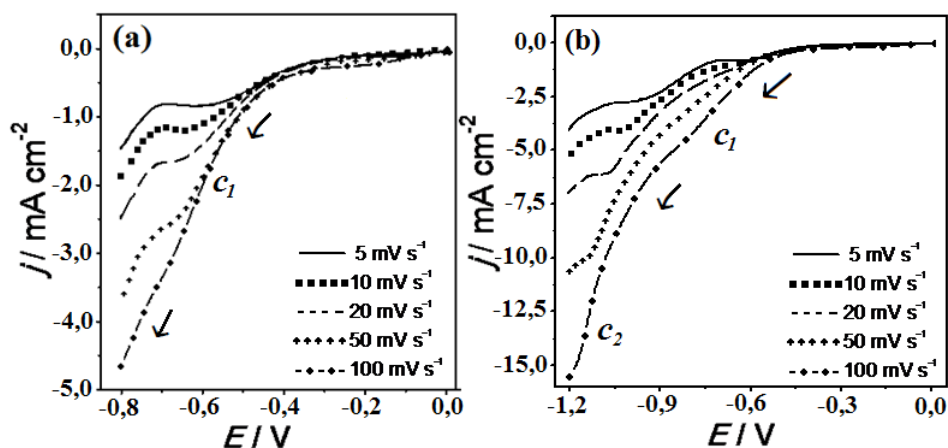


FIGURA 4. 6: Curva voltamétrica característica do eletrodo de platina na solução S₁. (a) e (b) diferentes velocidades de varredura nas regiões c_1 e c_2 respectivamente.

A Fig 4.7 mostra as curvas de eletrodeposição de Fe-Mo a partir do banho alcalino NTA com diferentes velocidades de rotação (ω) do eletrodo de disco rotatório. Pode ser verificado que a densidade de corrente aumenta com a velocidade de rotação indicando que o processos de redução é controlado por transporte de massa.

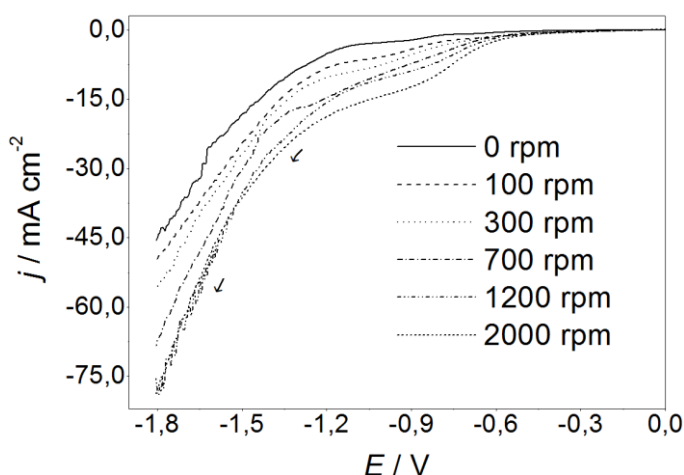


FIGURA 4. 7: Curvas voltametricas obtidas com várias velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório de Pt em solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + Molibdato $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

4.1.4 - Estudo morfológico, de composição química e de composição de fase dos filmes de Fe-Mo. Sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,110 mol L⁻¹.

4.1.4.1 - Caracterização dos depósitos de Fe-Mo por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um estudo morfológico foi conduzido por MEV para analisar os efeitos dos diferentes potenciais de deposição e estabelecer a relação entre o E_d e a morfologia.

As Figuras 4.8 (a-d) mostram micrografias dos depósitos obtidos potentiostaticamente em diferentes potenciais de deposição (E_d) e com densidade de carga (Q_d) de 95,50 C cm⁻². Pode ser visto que o eletrodepósito obtido em -1,30 V (Fig. 4.8 (a)) foi formado por uma camada lisa e sobre esta alguns cristais irregulares de diferentes tamanhos podem ser vistos. Micrografia do eletrodepósito obtido em -1,50 V (Fig. 4.8 (b)) mostrou que ele foi formado por regiões contendo cristalitas irregulares ou cristalitas similares a agulhas. No entanto, para $E_d = -2,10$ V (Fig. 4.8 (c)), o eletrodepósito foi uniforme e recobriu totalmente o substrato com cristalitas globulares coalescidas. Para $E_d = -2,70$ V (Fig. 4.8 (d)), o eletrodepósito foi formado de cristalitas globulares coalescidas, as quais foram menores do que aquelas obtidas em -2,10 V.

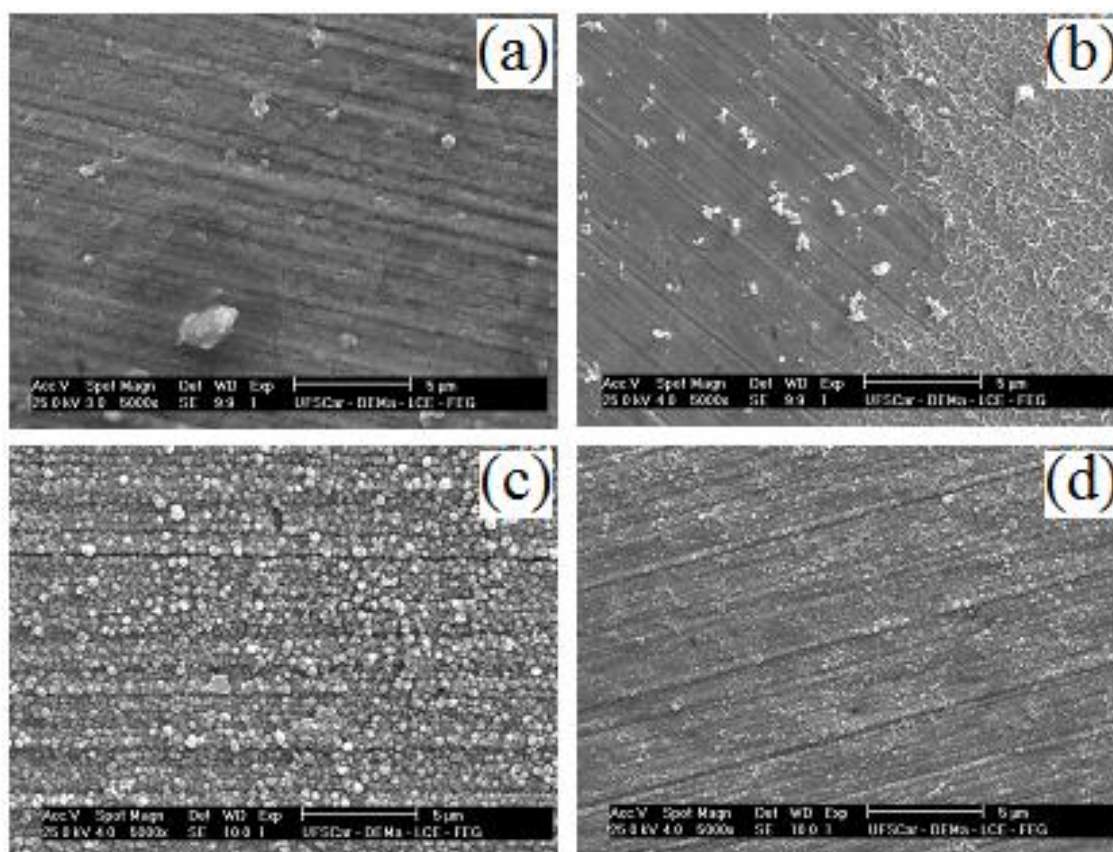


FIGURA 4. 8: MEV de eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos com solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. Salto de potencial de $0,0 \text{ V}$ à $-1,30 \text{ V}$ e $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$.

Também, este depósito foi fino, pois riscos devido o polimento do substrato podem ser vistos. Além do mais, o depósito foi liso devido ao menor tamanho das cristalitas. Na literatura é reportado que a RDH em paralelo à deposição do metal de interesse pode levar ao refinamento do depósito [32].

Foi sugerido das curvas voltamétricas da Fig. 4.1 (a-b) e da razão Q_a/Q_c (Fig 4.5), que para $E_f = -1,20 \text{ V}$ cristalitas de Fe foram formadas. Então, MEV, dos eletrodepósitos obtidos potenciostaticamente em E_d igual a $-1,10 \text{ V}$ e $-1,20 \text{ V}$, ambos com $Q_d = 2,55 \text{ C cm}^{-2}$ foram realizada para verificar se deposição poderia ocorrer já a estes potenciais. Pode ser visto na Fig. 4.9, que os eletrodepósitos foram formados por algumas cristalitas irregulares de diferentes tamanhos dispersas sobre o substrato. Portanto, estes resultados confirmam as sugestões feitas anteriormente a partir das Figs. 4.1 (a-b) e Fig. 4.5, isto é,

deposição de Fe ocorreu em $E_f = -1,20$ V e mesmo já em $E_f = -1,10$ V (ver, também, resultados de EDX).

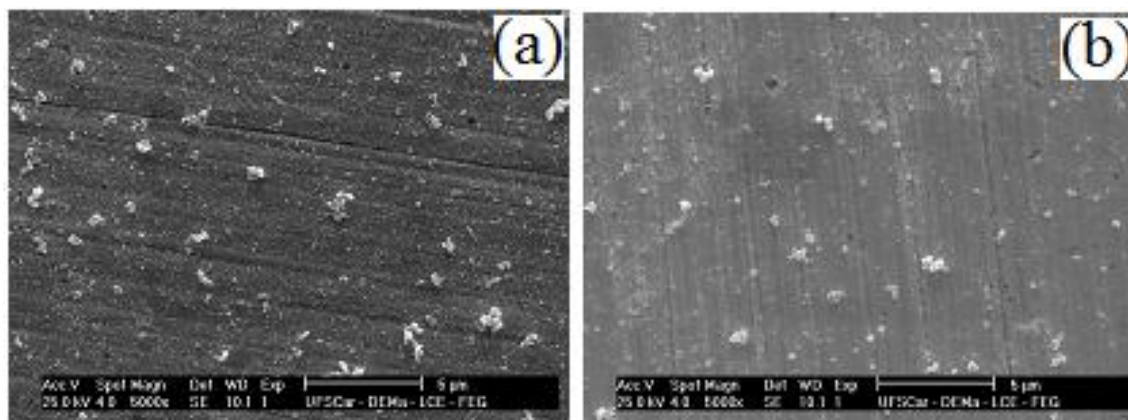


FIGURA 4. 9: MEV dos eletrodepositos de Fe-Mo obtidos com solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. Salto de potencial de $0,0\text{V}$ à $-1,10$ V (a) e $-1,20$ V (b). $Q_d = 2,55 \text{ C cm}^{-2}$

ERNEST *et al* [5] relataram que ligas de Fe-Mo eletrodepositadas em banho de amônia-citrato ($\text{pH} = 10,5$) a 30°C tinham a aparência de ferro fundido cinzento e que nenhum depósito brilhante foi obtido. Além disso, os depósitos de Fe-Mo continham trincas

ELEZOVIC *et al* [30] investigaram a eletrodeposição de Fe-Mo em banho alcalino-pirofosfato a 60°C e verificaram que a morfologia das ligas de Fe-Mo foi caracterizada pela presença de micro trincas.

CASE e KROHN [36] reportaram que os depositos de Fe-Mo obtidos foram brilhantes. Também, análise morfológica dos mesmos mostrou que eles continham numerosas trincas.

A coloração dos eletrodepósitos obtidos em banho levemente alcalino de NTA a 25°C foi cinza, no intervalo de potencial de $-1,30$ V a $-2,70$ V com $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$. Os depósitos obtidos a partir deste banho não mostraram trincas, devido possivelmente ao conteúdo de Mo abaixo de 60 % em massa. Como reportado anteriormente, depósitos contendo 60 % em massa de Mo apresentaram qualidade ruim [4, 5, 30, 31].

Finalmente, o fato que estes eletrodos obtidos aqui foram produzidos à temperatura ambiente, e não mostraram trincas, foi uma vantagem relativa àquelas reportadas em referências acima [4, 5, 30, 31].

A Fig. 4.10 (a-d) mostra transientes cronoamperométricos para a deposição de Fe-Mo. Pode-se verificar que, a partir do potencial de -1,50V (Fig. 4.10 (b), (c) e (d)), o perfil cronoamperométrico mostrou-se muito irregular devido ao elevado desprendimento de hidrogênio que ocorre em paralelo ao processo de deposição. Este comportamento irregular, observado na j_d , não é significativo para o potencial de -1,30V, Fig. 4.10 (a).

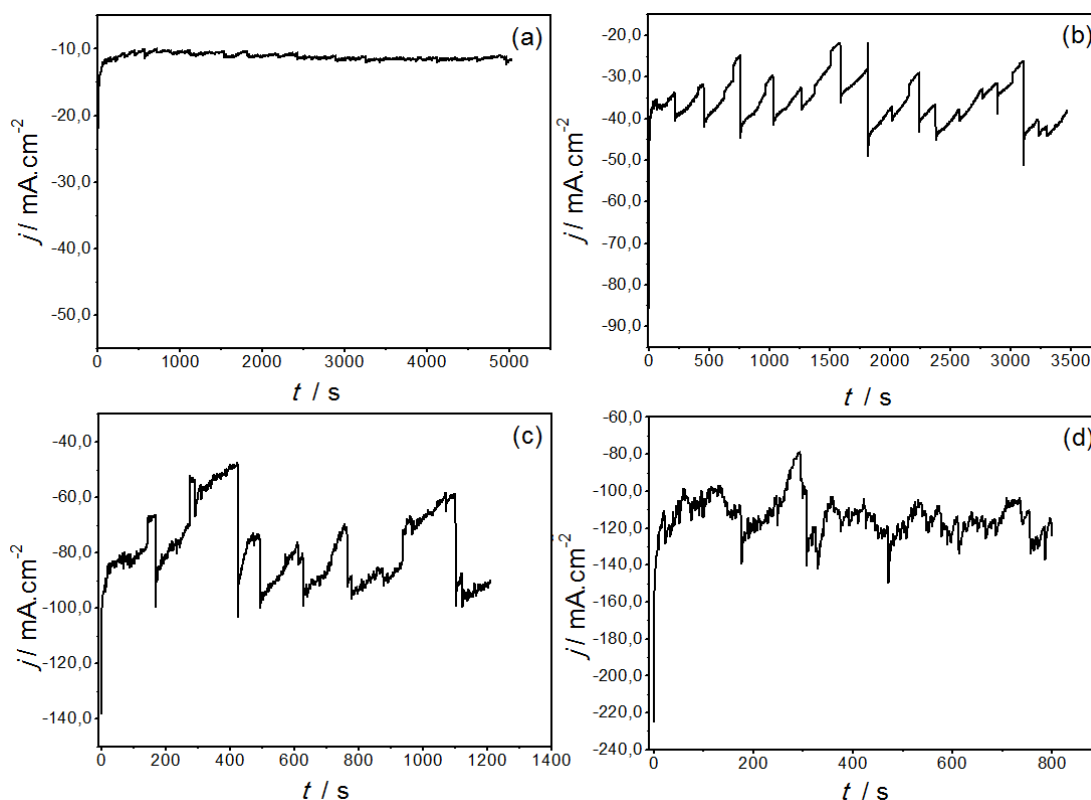


FIGURA 4. 10: Transientes cronoamperométricos do eletrodo de Pt em solução de FeCl_3 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + Molibdato $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$; (a) -1,30 V, (b) -1,50 V, (c) -2,10 V e (d) -2,70 V.

4.1.4.2 - Caracterização dos depósitos de Fe-Mo por espectroscopia de dispersão de raios X (EDX)

A técnica de espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepósitos obtidos potentiostaticamente em diferentes E_d e com $Q_d =$ de $95,50 \text{ C cm}^{-2}$. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

A Tabela 4.3 mostra a presença de ambos os metais, Fe e Mo, nos depósitos obtidos com diferentes E_d , indicando a codeposição destes elementos. O conteúdo de Mo variou em uma faixa de 35 % a 48 % em massa, dependendo do E_d . Além disso, pode ser verificado que incorporação de oxigênio nos eletrodepósitos ocorreu, independentemente do E_d , devido provavelmente à precipitação de hidróxido metálico, em consequência da alcalinização da interface metal/solução, a qual ocorre devido à RDH.

TABELA 4. 3: Análise por EDX da composição química dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos na solução FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $[\text{MoO}_4]^{2-}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes potenciais de deposição (E_d).

E_d / V	$Q_d / \text{C cm}^{-2}$	O (%)	Fe (%)	Mo (%)	Na (%)
-1,30	95,50	9,88	49,38	39,72	1,00
-1,50	95,50	44,78	20,30	34,90	-
-2,10	95,50	15,65	36,61	47,73	-
-2,70	95,50	17,92	27,17	46,71	-

É reportado na literatura que o conteúdo de Mo nos eletrodepósitos foi de: 42 % a 75 % em massa [5], 61 % em massa [30], 47 átomos % [4], 60 % em massa [31] e de ~ 25 % a ~ 75 % em massa [28], dependendo das condições de eletrólise e da composição química do banho.

Deve ser enfatizado que o alto conteúdo de Mo nos depósitos foi obtido a partir de banhos contendo alta concentração de Mo ($\sim 0,20 \text{ mol L}^{-1}$) o qual é mais alto do que o banho levemente alcalino com NTA ($\sim 0,020 \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{MoO}_4]^{2-}$)

Como relatado anteriormente, o teor de Mo nos depósitos de Fe-Mo obtidos a partir de banho levemente alcalino com NTA, variou em uma faixa de 35 % a 48 % em massa dependendo do potencial de deposição à temperatura ambiente.

Análise de EDX dos eletrodepósitos obtidos potentiostaticamente em E_d igual a -1,10 V e -1,20 V, ambos com $Q_d = 2,55 \text{ C cm}^{-2}$ foi realizada. A Tabela 4.4 mostra que o conteúdo de ferro nos eletrodepósitos está dentro do limite de detecção da técnica. Deve-se enfatizar que uma análise de EDX em uma região pontual do eletrodepósito mostrou que o conteúdo de Fe foi 47,70 % em massa e o de oxigênio de 52,30 % em massa. Então, possivelmente, deposição de ferro já ocorre nestes potenciais. Além do mais, a MEV destes depósitos mostrou cristalitas de Fe (Fig.4.9).

TABELA 4. 4: Análise por EDX da composição química dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos na solução $\text{FeCl}_3 \text{ } 0,33 \text{ mol L}^{-1} + [\text{MoO}_4]^{2-} \text{ } 0,022 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA } 0,110 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes potenciais de deposição (E_d).

E_d / V	$Q_d / \text{C cm}^{-2}$	O (%)	Fe (%)	Pt (%)
-1,10	2,55	10,58	0,32*	89,10
-1,20	2,55	12,33	0,11*	87,56

* indicativo de que o resultado está dentro do limite de detecção da técnica.

4.1.4.3 - Resultados de espectroscopia de difração de raios X (DRX). Estudo da composição de fases dos eletrodepósitos de Fe-Mo sobre Pt.

Para análise de DRX, os eletrodepósitos foram obtidos potentiostaticamente em: -1,30 V, -1,50 V, -2,10 V e -2,70 V com carga de deposição de $95,50 \text{ C cm}^{-2}$ sobre o substrato de platina

As distâncias cristalográficas observados, d (hkl), foram comparados com os valores esperados, nas fichas JCPDS [25]. A maioria dos picos são devidos ao substrato de Pt sobre o qual o filme foi depositado.

As Figuras. 4.11 (a-d) mostram difratogramas de depósitos obtidos potenciostaticamente com E_d diferentes e com $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$. Os difratogramas dos depósitos obtidos a $-1,30 \text{ V}$ e $-2,70 \text{ V}$ mostraram uma mistura de fases de Fe_2Mo e Fe_7Mo_3 , sendo que o obtido a $-2,10 \text{ V}$ mostrou também a fase FeMo . No entanto, o difratograma do depósito obtido em $-1,50 \text{ V}$ mostrou apenas a fase Fe_7Mo_3 .

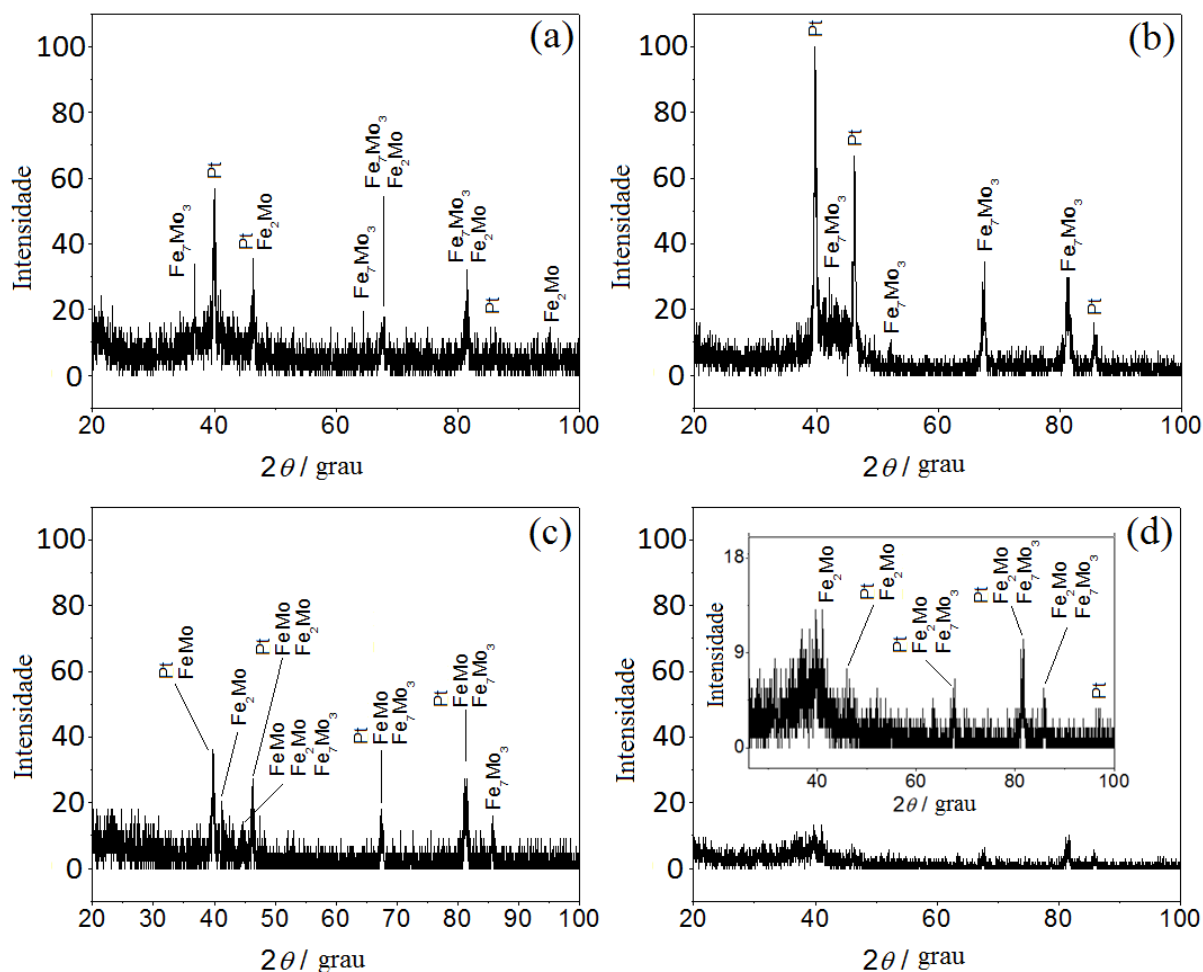


FIGURA 4. 11: DRX dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos na solução FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $[\text{MoO}_4]^{2-}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, com diferentes E_d e $Q_d = 95,55 \text{ C cm}^{-2}$: (a) $-1,30 \text{ V}$ (JCPDS: 04-0802, 45-1230, 06-0622), (b) $-1,50 \text{ V}$ (JCPDS:04-0802, 45-1230), (c) $-2,10 \text{ V}$ (JCPDS: 04-0802, 45-1230, 15-0539, 06-0622) e (d) $-2,70 \text{ V}$ (JCPDS: 04-0802, 45-1230, 06-0622).

HANSEN [17] mostra que a fase FeMo é termicamente estável acima 1180° C . Portanto, a liga de ferro-molibdênio obtida a partir do banho levemente alcalino de NTA a $-2,10 \text{ V}$ e $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$ pode provavelmente

ser metaestável. De acordo com a análise de EDS, os eletrodepósitos mostraram a presença de oxigênio (Tab.4.3). No entanto, análise de DRX não mostrou compostos contendo oxigênio. Portanto, estes compostos eram provavelmente de baixa cristalinidade (tal como algum hidróxido metálico precipitado).

SANCHES *et al* [33] relatam que difratogramas dos depósitos de Fe-Mo obtidos galvanostaticamente sobre Pt apresentaram pequenos picos característico de estruturas cristalinas. Estes autores também investigaram a eletrodeposição galvanostática de Fe-Mo sobre o aço e a análise de DRX do depósito mostrou que alguns picos podem ser atribuídos à liga Fe₃Mo e outros picos podem ser atribuídos ao substrato ou FeMoO₃ [34].

CASE e KROHN [31], levando em conta a composição dos depósitos, sugeriram a formação da fase sigma (FeMo), a qual seria metaestável sob as condições de deposição usadas, pois FeMo é termicamente estável acima de 1180° C [35]

ELEZOVIC *et. al.* [30] reportaram que considerando o diagrama de fase do Fe-Mo, o depósito contendo 60 % em massa de Mo na liga está na região de composição de liga onde o composto intermetálico FeMo é predominante.

4.2 - ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo NA PRESENÇA DE NTA 0,055 mol L⁻¹.

4.2.1 - Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de Fe-Mo

A Fig. 4.12 (a-b) mostra voltamogramas cíclicos para o substrato de Pt obtidos em banhos contendo o sal de Fe (linha sólida (Fig 4.12 (a)) ou ambos os sais Fe e [MoO₄]²⁻ (linha sólida (Fig. 4.12 (b))), respectivamente, todos na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹. Além disso, para comparação voltametrias do

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

eletrodo de Pt em NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$, foram feitas a fim de se obter o sobrepotencial para a RDH na ausência dos sais de deposição (inserto Figs. 4.12 (a) e Fig. 4.12 (b), linha tracejada).

O voltamograma catódico para o substrato de Pt (inserto Figs. 4.12 (a) e 4.12 (b), linha tracejada), como aquele obtido na presença de NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ mostrou que a RDH é bastante significativa para além de $\sim -0,70 \text{ V}$, isto é, além da região do pico *c*. Então, o sobrepotencial para a RDH foi o mesmo, independente da concentração de NTA. Além disso, os insertos na Fig. 4.12 (a-b), linha tracejada, indicam que RDH ocorre em paralelo a deposição, o que pode ser confirmado através dos resultados de Q_a/Q_c .

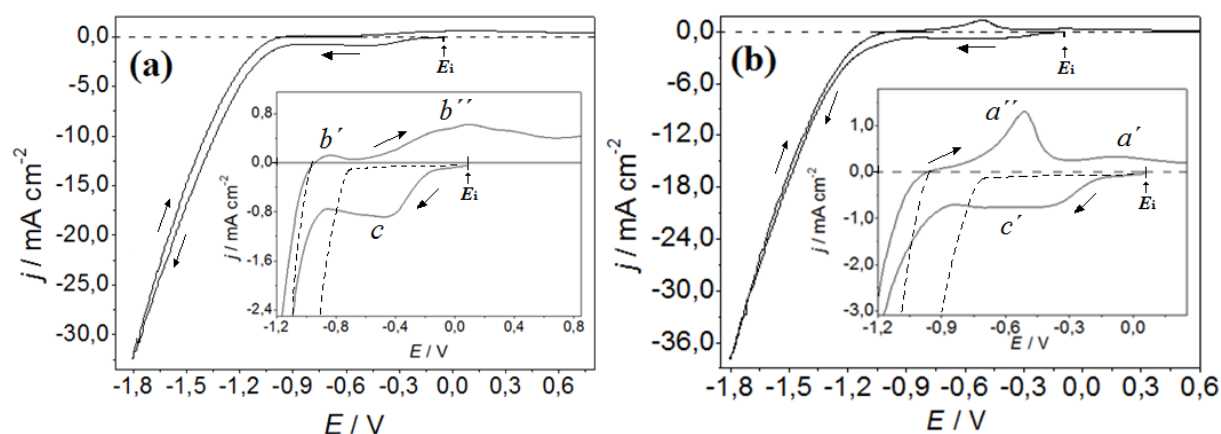


FIGURA 4. 12: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina com inserto da região estudada, solução de: (a) FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. (b) FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode ser verificado, na curva catódica para o sistema Pt/Fe(III), NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.12 (a)), um pico catódico *c* ($-0,10 \text{ V}$ a $-0,88 \text{ V}$). A constante de estabilidade de $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{NTA})_2]^{2-}$ é $10^{51,72}$, então este complexo é mais estável do que os complexos $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^-$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NTA}]^{2-}$. O pico catódico *c* corresponde à redução de $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^-$ a $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^{2-}$, em paralelo à RDH (H^+ para H_2) (inserto na Fig. 4.12 (a), linha tracejada) e, após o pico *c*, a densidade de corrente aumenta devido à redução de espécies complexas de ferro em paralelo à reação de evolução de H_2O a H_2 .

O voltamograma de deposição para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.12 (b)) é caracterizado por um pico catódico c' ($\sim -0,10 \text{ V}$ a $-0,88 \text{ V}$, inserto na Fig. 4.12 (b)), que corresponde à redução de $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^-$ a $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NTA})]^{2-}$ e, após o pico c' , redução de espécies complexas de ferro em paralelo à RDH ocorreu (inserto Fig. 4.12 (b) linha tracejada). Como poderá ser visto, nos estudos de varredura reversa (diferentes E_f) e, resultados de EDX, codeposição de Fe e Mo ocorreu para valores mais negativos que $-2,00 \text{ V}$.

Na varredura anódica da curva voltamétrica para o sistema Pt/Fe(III), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.12 (a)), pode ser visto a formação de um pico anódico b' ($-0,86 \text{ V}$) e uma onda b'' ($-0,65 \text{ V}$ a $0,70 \text{ V}$), os quais correspondem à dissolução/passivação de Fe. No entanto, no ramo anódico da Fig. 4.12 (b), um pico a'' ($-0,51 \text{ V}$) e uma onda a' ($-0,30 \text{ V}$ a $0,50 \text{ V}$) foram observados, ambos correspondendo à dissolução/passivação do depósito de Fe, pois, como mencionado acima, codeposição de Fe e Mo ocorreu a potenciais mais negativos que $\sim -2,00 \text{ V}$.

A Fig. 4.13 mostra dois voltamogramas obtidos para o substrato de Pt utilizando apenas o sal de Fe (linha tracejada), ou ambos os sais Fe e $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (linha sólida), todos na presença de NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ nas soluções de deposição.

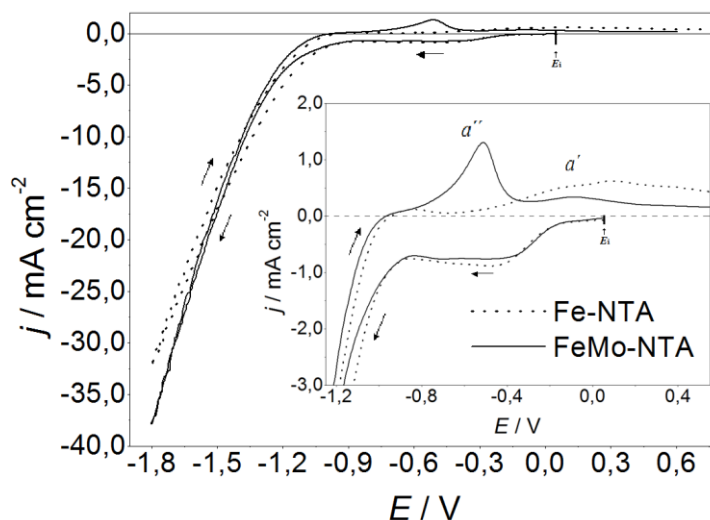


FIGURA 4. 13: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida) e FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ (linha pontilhada). Ambas em $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Comparando os ramos catódicos da Fig. 4.13, pode ser visto que eles foram semelhantes. Além do mais, como na presença de NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, e a j_d para E_d além $\sim -1,75 \text{ V}$ a partir dos banhos de deposição contendo sais de ferro e molibdênio, foi mais alta do que para o de banho contendo somente o sal de Fe, e também, o processo de redução foi despolarizado, indicando, possivelmente, que adsorção de íons MoO_4^{2-} pode estar catalisando a deposição de Fe, como proposto por MOHANTY *et al* [27] e FUKUSHIMA *et al* [28].

Comparando a eletrodeposição de Fe-Mo na presença de NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ e NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.14), pode ser visto que a j_d , nos momentos iniciais, para o processo de redução no primeiro caso ($0,91 \text{ mA cm}^{-2}$) foi mais alta que no segundo caso ($0,26 \text{ mA cm}^{-2}$). No entanto, para potenciais mais negativos que $-0,65 \text{ V}$ a j_d , na presença de NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ foi mais alta que para NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ e, também, o processo de redução foi significativamente despolarizado, o que pode influenciar a codeposição de Fe-Mo. Como poderá ser visto adiante, no gráfico da razão Q_a/Q_c vs E_f , a RDH em paralelo ao processo de redução para NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ no banho foi muito significativa.

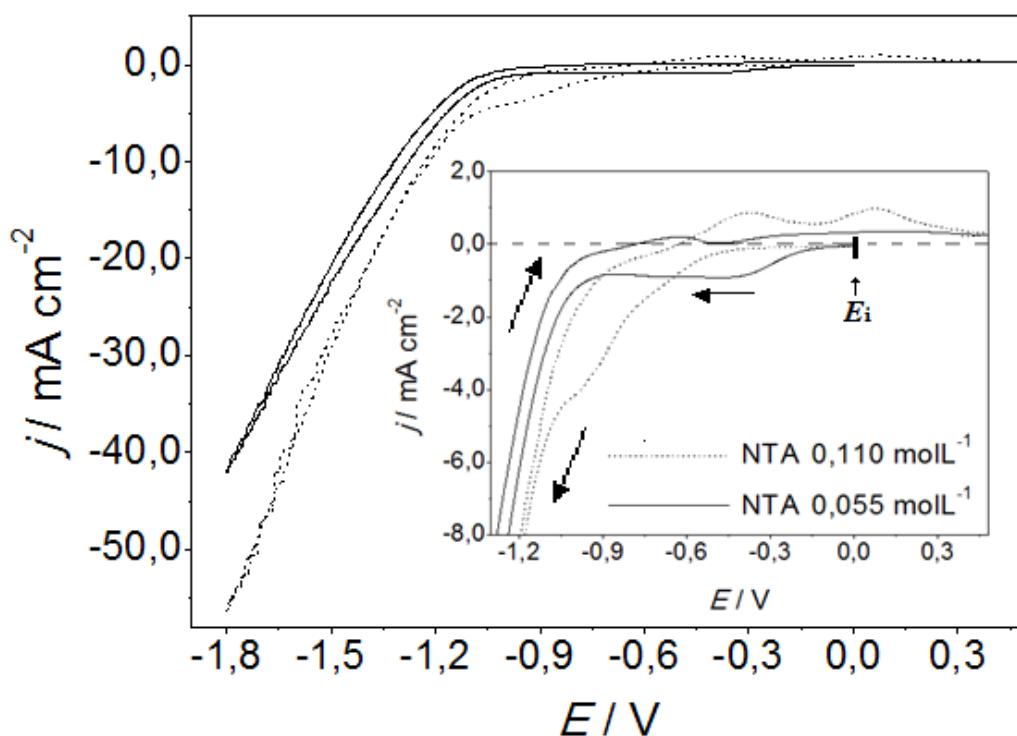


FIGURA 4. 14: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida) e FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ (linha pontilhada) e inserto da região inicial. Ambas em $\text{pH} = 8,0$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

A Tabela 4.5 mostra a coloração dos eletrodepósitos para diferentes potenciais finais (E_f) da curva voltamétrica de deposição de Fe-Mo. Contrariamente aos eletrodepósitos obtidos na presença de NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, a coloração dos depósitos produzidos na presença de NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ não foi uniforme, com exceção para o potencial de deposição de $-3,00 \text{ V}$. Estes resultados podem sugerir que há um potencial crítico para a obtenção de depósitos com aspecto visual grafite brilhante, isto é, a partir de E_f mais negativos que $-2,10 \text{ V}$ para os E_d analisados.

TABELA 4. 5: Coloração dos filmes obtidos por deposição voltamétrica para diferentes potenciais de corte

E_f / V	Coloração
-0,50	Não há depósito visual
-0,80	Não há depósito visual
-1,20	Não há depósito visual

-1,50	Dourado, fino, com coloração metálica
- 1,80	Amarelo tendendo a grafite
-2,10	Depósito não uniforme, amarelo com regiões de cor grafite
-2,40	Depósito não uniforme, grafite com pequenas regiões amareladas
-2,70	Depósito não uniforme, grafite com regiões mais claras
-3,00V	Grafite brilhante

As várias características dos processos de deposição e dissolução de Fe-Mo são mostrados na Fig. 4.15, na qual a varredura de potencial é invertida a vários E_f . Na varredura catódica (Fig. 4.15 (a-i)) a j_d decresceu após o potencial reverso indicando que o processo de redução está sob controle de transporte de massa. Deve-se ressaltar que aumento na j_d após o potencial reverso não foi observado, indicando que a área do filme formado foi similar à do substrato. [barbosa]. Na varredura anódica (como poderá ser melhor visto na Fig. 4.16), para E_f de -0,50 a -0,80 V (Fig. 4.15 (a-b)), apenas um pico anódico foi formado, que é devido à oxidação de complexos Fe(II) a complexos de Fe(III). Para E_f de -1,20 V a -1,80 V (Fig. 4.15 (c-e)), na varredura anódica, um pico e uma onda devido à dissolução/passivação de Fe podem ser vistos. Além disso, a Tab. 4.5 mostra que, para esta faixa de potencial depósito foi visto por inspeção visual. Quando E_f foi -2,10 V (Fig. 4.15 (f)), pode ser visto que além do pico anódico e da onda, um ombro foi formado (sobre o pico anódico). No entanto, quando E_f foi mais negativo do que $\sim -2,10$ V (Fig. 4.15 (g-i)), o pico anódico (-0,55 V) desloca-se para potenciais mais negativos (-0,75 V).

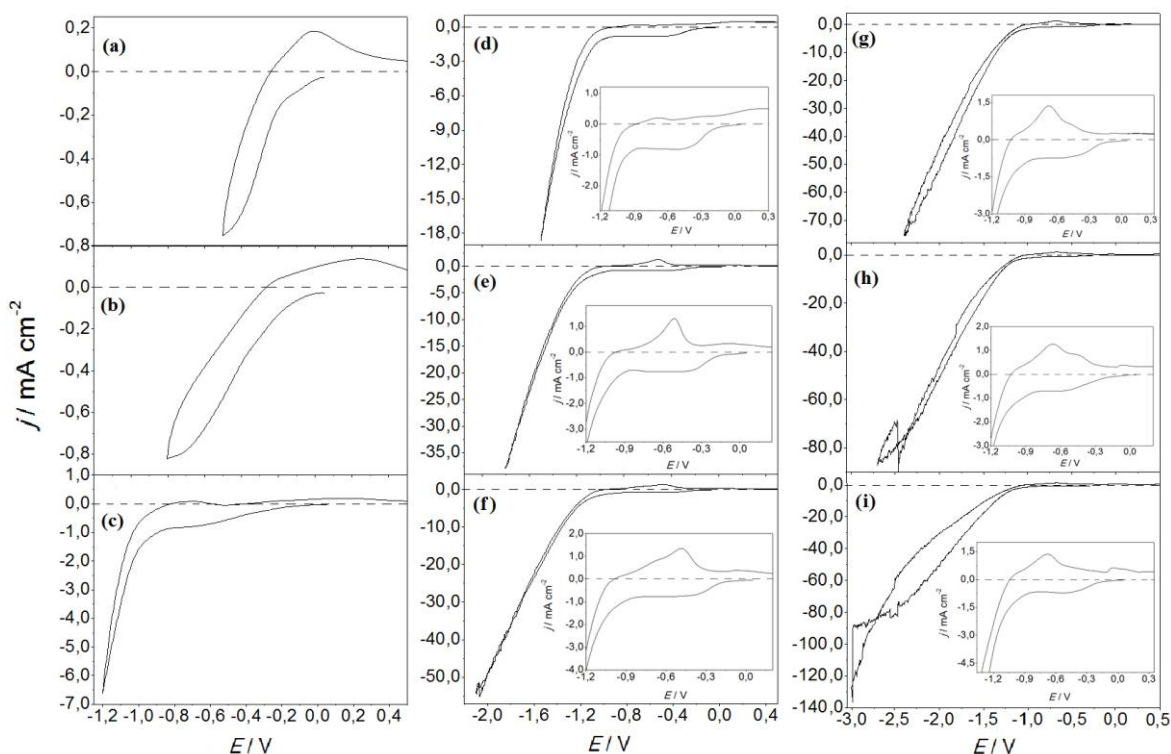


FIGURA 4. 15: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina para diferentes potenciais de corte (E_f (V)): (a) -0,50 V; (b) -0,80 V; (c) -1,20 V; (d) -1,50 V; (e) -1,80 V; (f) -2,10 V, (g) -2,40 V; (h) -2,70 V e (i) -3,00 V. Solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Como poderá ser visto nos resultados de EDX para potenciais de deposição mais negativos do que -2,10 V, e com carga de deposição de $95,50 \text{ C cm}^{-2}$, codeposição de Fe e Mo ocorreu. No entanto, também neste caso, não é possível afirmar que para as cargas de deposição obtidas durante a voltametria, codeposição de Fe e Mo ocorreu, embora as características anódicas apontam para isso.

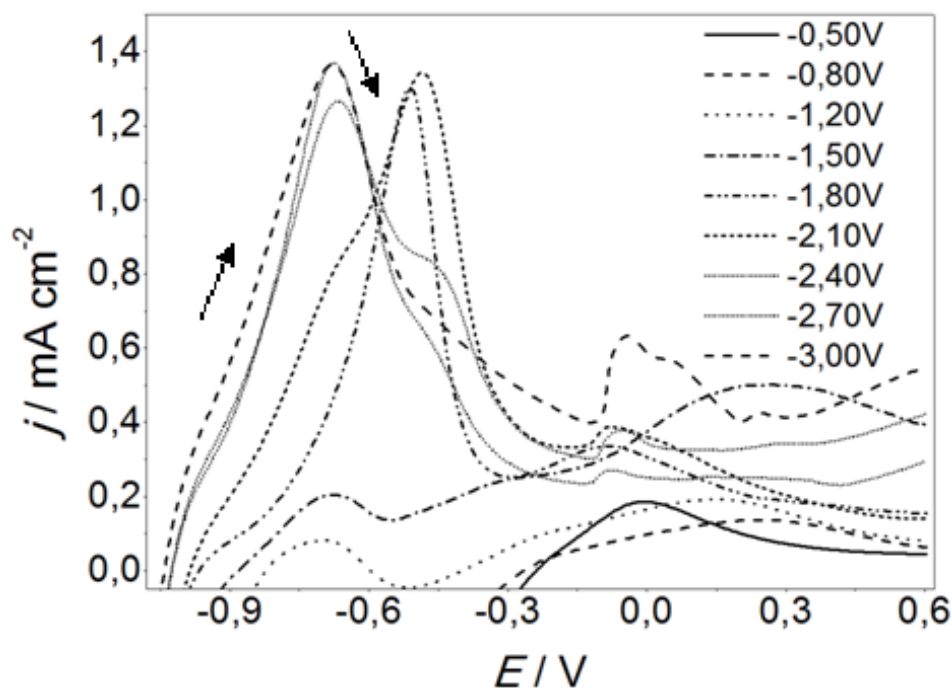


FIGURA 4. 16: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina para diferentes potenciais de corte (E_f (V)), somente ramos anódicos: (a) -0.50V; (b) -0.80V; (c) -1.20V; (d) -1.50V; (e) -1.80V; (f) -2.10V, (g) -2.40V; (h) -2.70V e (i) -3.00V. Solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

As características dos processos de deposição/dissolução na presença de NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ não foram semelhantes às aquelas na presença de NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, levando a inferir que a concentração de NTA afetou os processos catódicos.

Deve ser enfatizado que, também, para NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, a complexação de Fe(III) por NTA é benéfica, uma vez que o potencial de redução dos complexos de Fe(III) a Fe (além $-1,00 \text{ V}$ Fig. 4.15 (c)) é trazido para mais próximo ao do ion molibdato (para além $\sim -2,00 \text{ V}$), de modo que a codeposição de ferro e molibdênio ocorreu a E_d mais negativos do que $\sim -2,00 \text{ V}$ (ver resultados de EDX).

4.2.2 - Estudo da dependência da relação carga anódica/catódica (Q_a/Q_c) com diferentes potenciais de corte durante o processo de deposição voltamétrica.

A Tab. 4.6 mostra a razão Q_a/Q_c vs diferentes E_f . Pode ser visto que no intervalo de potenciais de -0,50 V a -0,80 V a razão Q_a/Q_c diminuiu, pois não somente o íon complexo Fe(II) formado na interface metal/solução difundiu para o seio da solução, mas também a RDH tornou-se significativa a partir de -0,70V. No entanto, para potenciais mais negativos que -1,20 V (Fig. 4.17) a razão Q_a/Q_c aumentou, o que leva a inferir a possível formação de cristalitas de Fe (Tab. 4.5 mostra que um filme muito fino foi visto a olho nu).

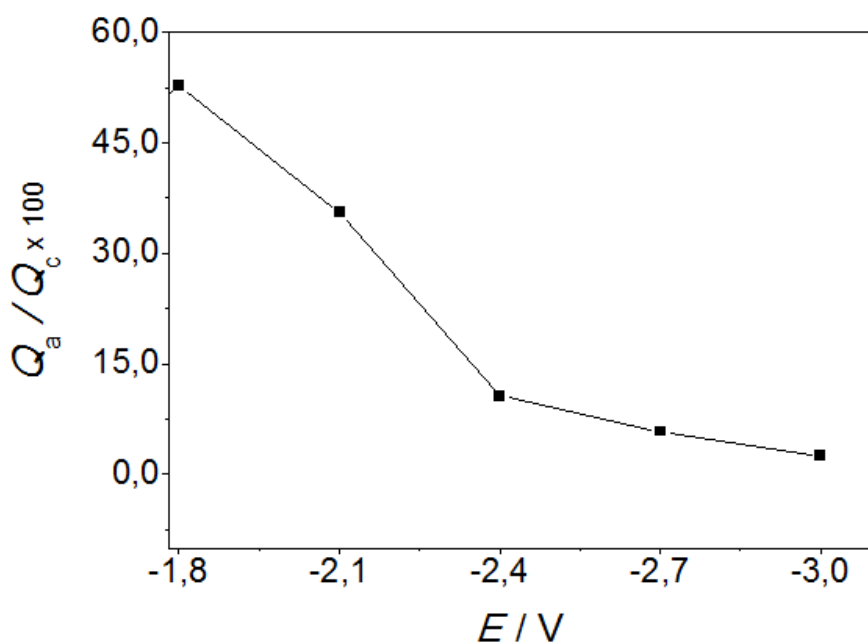


FIGURA 4. 17: Relação de carga anódica / carga catódica (Q_a/Q_c) das voltametrias realizadas a vários potenciais finais (E_f): Solução FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + Molibdato $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Para E_f mais negativo do que $\sim -2,10 \text{ V}$ a codeposição de Fe e Mo possivelmente ocorreu, em paralelo à significativa RDH, como sugerido na Fig. 4.15 (diferentes E_f).

A análise de EDX para os depósitos obtidos em potenciais mais negativos do que -2,10 V e com $Q_d = 95.50 \text{ C cm}^{-2}$ mostrou codeposição de Fe-Mo (como poderá ser visto nos resultados de EDX).

Deve ser enfatizado que além da RDH em paralelo à redução de Fe ou Fe-Mo, dependendo do E_f , também, dissolução incompleta destes depósitos a $\text{pH} = 8,0$ contribui com valores de Q_a/Q_c mais baixos do que 100 % (Fig. 4.17 e Tab. 4.6). Além do mais, possível precipitação de hidróxido de ferro durante a deposição pode também contribuir para a baixa razão da relação Q_a/Q_c [13].

TABELA 4. 6: Densidades de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c), observadas durante a deposição e dissolução voltamétrica de Fe-Mo sobre platina

E_f / V	$Q_a / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_c / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_a/Q_c \times 100$
-0,50V	7,3033	9,0491	80,70
-0,80V	7,9724	14,9444	53,34
-1,20V	13,8011	63,9038	21,59
-1,50V	33,6999	96,9529	34,77
-1,80V	61,2833	116,2728	52,70
-2,10V	61,2262	171,7618	35,64
-2,40V	76,6784	718,6617	10,66
-2,70V	66,2894	1140,47688	5,81
-3,00V	82,9442	3397,9817	2,44

Comparando a Fig. 4.5 e a Tab. 4.2, para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, com a Fig. 4.17 e Tab. 4.6, para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, pode ser visto que para o mesmo intervalo de E_f as razões Q_a/Q_c obtidas a partir do banho contendo NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$ foram mais baixas que aquelas obtidas a partir de banhos contendo NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$. Para o intervalo de potencial de 0,20 V a -0,80 V a j_d nos momentos iniciais do processo de redução, na presença de NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, foi mais alta que para NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, então isto pode explicar que no primeiro caso a razão Q_a/Q_c foi mais alta que no último caso.

Os resultados de Q_a/Q_c , para E_f mais negativos que -0,80V, indicam que a RDH foi muito mais significativa na presença de NTA $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, e

sugerem que o conteúdo de Mo no depósito obtido na presença de NTA 0,110 mol L⁻¹ foi mais alto do que na presença de 0,055 mol L⁻¹. BELTOWSKA-LEHMAN [26] reporta que quanto maior o conteúdo de Mo no depósito, mais intensa a RDH.

4.2.3 - Análise do processo de redução para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,055 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (ν) e velocidades de rotação do eletrodo.

Figura 4.18 mostra voltamogramas de deposição de Fe-Mo a diferentes velocidades de varredura (ν) na região do pico c' . Pode ser visto que a densidade de corrente do pico c' aumenta com o aumento de ν , sugerindo que o processo de redução é controlado por transporte de massa.

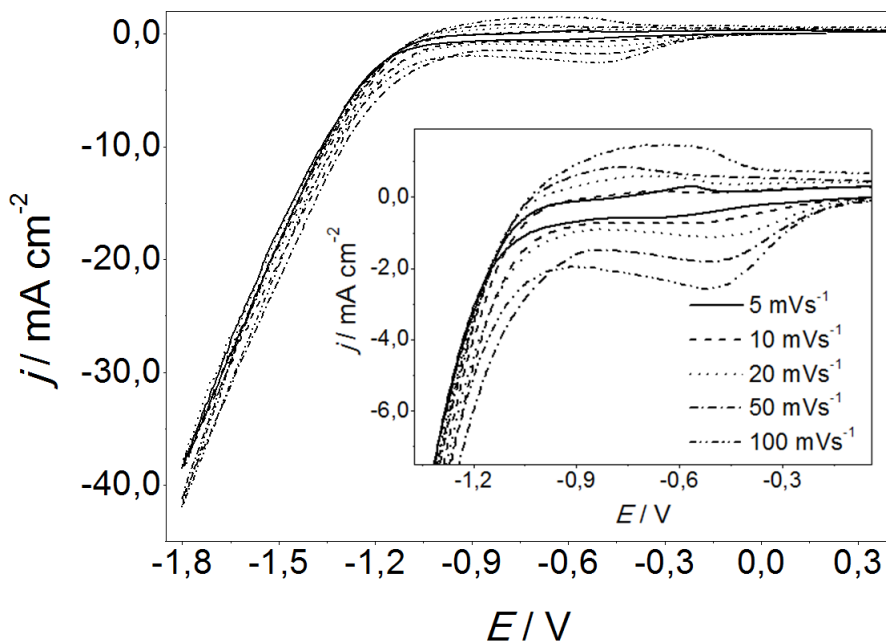


FIGURA 4. 18: Curva voltamétrica característica do eletrodo de platina na solução FeCl₃ 0,033 mol L⁻¹ + Molibdato 0,022 mol L⁻¹ + NTA 0,055 mol L⁻¹, a diferentes velocidades de varredura, na regiões do pico c' .

A Fig. 4.19 mostra curvas voltamétricas do banho de eletrodeposição de Fe-Mo com diferentes frequências de rotação (ω) do eletrododo e disco rotatório do (RDE). Pode ser verificado que a j_d aumentou

com a velocidade de rotação. Assim, bem como, na presença de $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, o processo de deposição é controlado por transporte de massa [23].

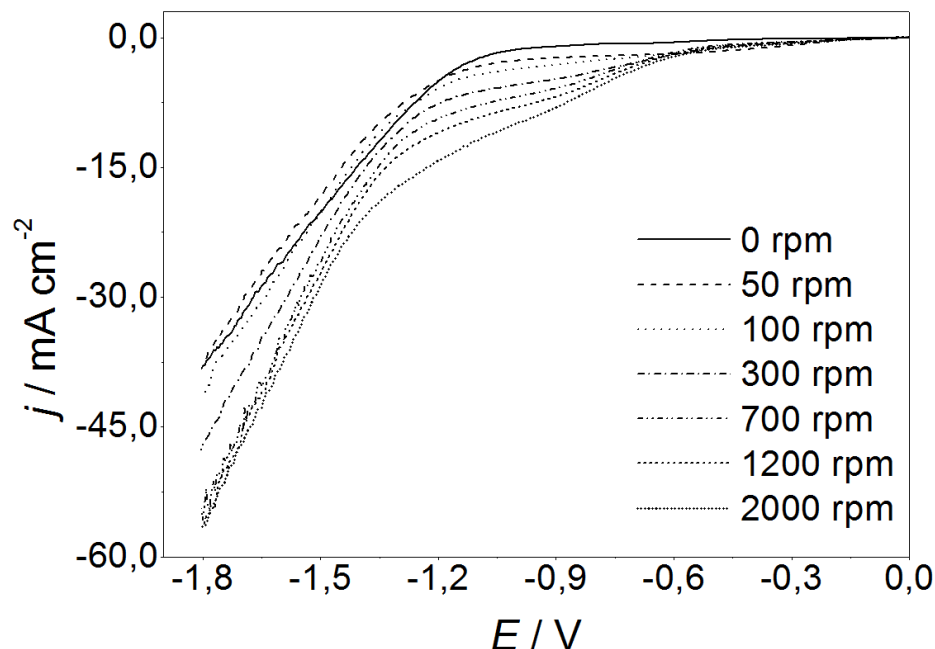


FIGURA 4. 19: Curvas voltamétricas obtidas com várias velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório de Pt (EDR), em solução de FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + Molibdato $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$

4.2.4 - Estudo morfológico, de composição química e de composição de fase dos filmes de Fe-Mo. Sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.4.1 - Caracterização dos depósitos de Fe-Mo por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Fig. 4.20 (a-d) mostra micrografias para os eletrodepósitos de Fe-Mo obtidas potenciostaticamente em diferentes potenciais de deposição (E_d) e com Q_d de $95,50 \text{ C cm}^{-2}$. Pode-se observar que os depósitos obtidos a $-1,30 \text{ V}$ e $-1,50 \text{ V}$ (Fig. 4.20 (a-b)) foram formados por aglomerados de cristalitos que não recobrem completamente o substrato. No entanto, para $E_d = -2,10 \text{ V}$ e $-2,70 \text{ V}$ (Fig. 4.20 (c-d)), os depósitos foram formados por cristalitos globulares coalescidos, os quais recobriram completamente o substrato de Pt.

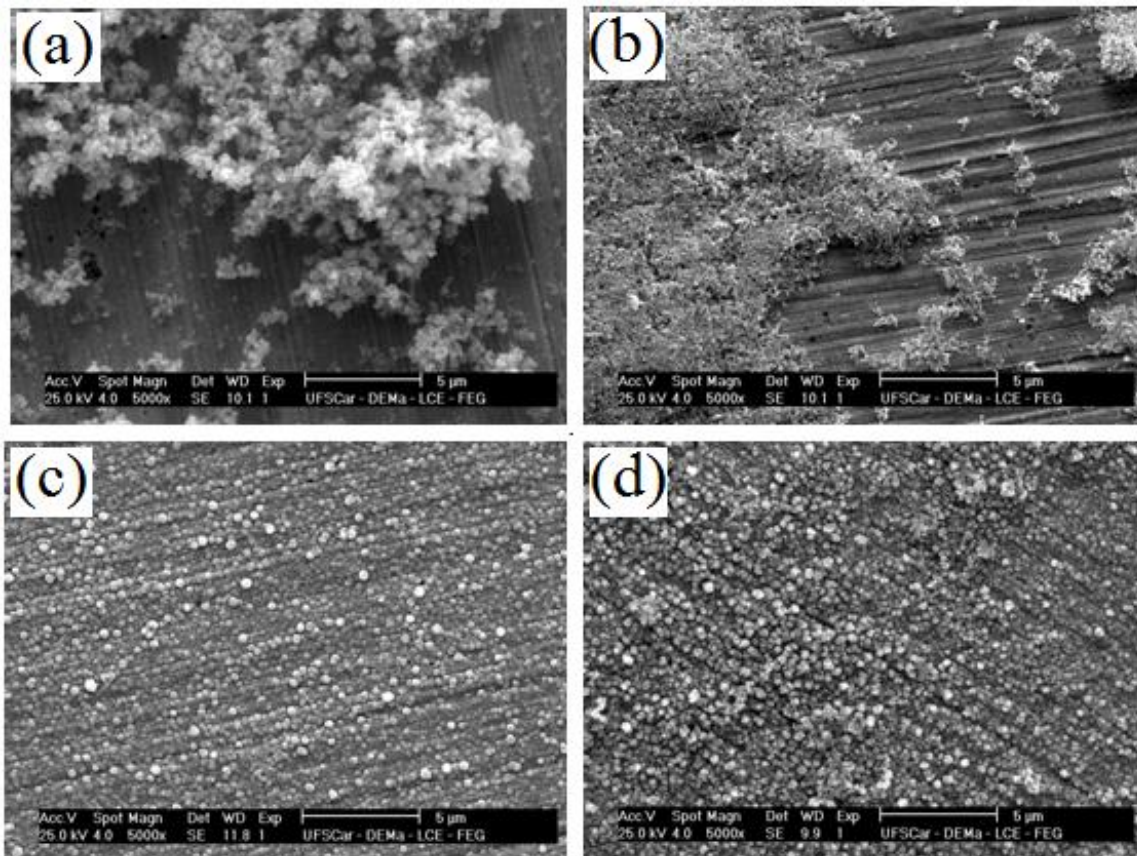


FIGURA 4. 20: MEV dos eletrodepositos de Fe-Mo obtidos com solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. Salto de potencial de $0,0 \text{ V}$ à (a) $-1,30 \text{ V}$, (b) $-1,50 \text{ V}$, (c) $-2,10 \text{ V}$, (d) $-2,10 \text{ V}$. Ambos com $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$.

Análise por MEV do eletrodepósito obtido potencisticamente, em $E_d = -1,10 \text{ V}$ com $Q_d = 2,55 \text{ C cm}^{-2}$, foi realizada para verificar se a deposição pode ocorrer já neste E_d . A Fig. 4.21 mostra que o eletrodepósito obtido em $-1,10 \text{ V}$ foi bastante fino, não uniforme e com alguns aglomerados de cristalitas irregulares coalescidas.

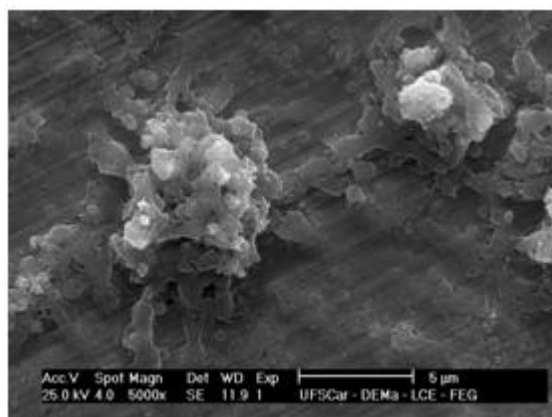


FIGURA 4. 21: MEV dos eletrodepositos de Fe-Mo obtidos com solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,055 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$. Salto de potencial de $0,0 \text{ V}$ à $-1,10 \text{ V}$ e $Q_d = 2,55 \text{ C cm}^{-2}$.

Os resultados obtidos a partir da Fig. 4.15 e Tab. 4.5 indicam que a deposição de Fe ocorreu a partir de $\sim -1,20 \text{ V}$. No entanto, a Fig. 4.21 mostra a deposição de Fe já em $-1,10 \text{ V}$.

4.2.4.2 - Caracterização dos depósitos de Fe-Mo por espectroscopia de dispersão de raios X (EDX)

A técnica de EDX foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepositos obtidos potenciostaticamente em diferentes E_d e com Q_d de $95,50 \text{ C cm}^{-2}$. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4. 7: Resultados de composição química, EDX, dos depósitos de Fe-Mo obtidos a partir da solução FeCl_3 $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ + NaMoO_4 $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ NTA em diferentes E_d e $Q_d = 95,50 \text{ C cm}^{-2}$.

E_d/V	$Q_d/\text{C cm}^{-2}$	O (%)	Fe (%)	Mo (%)
-1,30	95,50	60,69	39,31	-
-1,50	95,50	57,21	42,79	-
-2,10	95,50	22,21	76,94	0,86*
-2,70	95,50	26,78	52,56	20,66

A Tab. 4.7 mostra que a -2,10 V o conteúdo de Mo (0,86 % em massa) está dentro do limite de detecção da técnica. Então, não é possível assegurar que codeposição de Fe e Mo ocorreu. No entanto, para $E_d = -2,70$ V, Fe codepositou com Mo.

Além disso, pode ser visto que ocorreu incorporação de oxigênio nos eletrodepósitos, independentemente do E_d .

A coloração dos eletrodepósitos, obtidos a $E_d = -2,10$ V e -2,70 V, a 25° C, foi acinzentada e o teor de Mo variou na faixa de ~ 0,86 % a 20 % em massa.

Como foi visto na Tab. 4.3, na presença de NTA 0,110 mol L⁻¹, codeposição de Fe e Mo ocorreu já em -1,30 V e, também, o conteúdo de Mo nos depósitos foi maior do que na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹. Estes resultados levaram a inferir que, possivelmente, a presença do dímero $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{NTA})_2]^{2-}$ (0,055 mol L⁻¹) inibiu a codeposição de Fe e Mo. Análise de EDX dos eletrodepósitos obtidos potentiostaticamente em $E_d = -1,10$ V, com $Q_d = 2,55$ C cm⁻² mostrou que o conteúdo de Fe foi 0,82 % em massa, Na 6,68 % em massa, O 21,95 % em massa e Pt 70,55 % em massa. Este resultado mostrou que o conteúdo de Fe está no limite de detecção do EDX. Vale mencionar que, MEV do depósito obtido a este E_d e Q_d mostrou cristallita de Fe.

4.2.4.3 - Resultados de espectroscopia de difração de raios X (DRX). Estudo da composição de fases dos eletrodepósitos de Fe-Mo sobre Pt.

Para análise de DRX, os eletrodepósitos foram obtidos potentiostaticamente em: -2,10 V e -2,70 V com carga de deposição de 95,50 Ccm⁻² sobre o substrato de platina.

A Fig. 4.22 (a-d) mostra padrões de difração de raios X típicos para os depósitos de Fe-Mo obtidos a partir de uma solução de sais de Fe e Mo na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹ (pH = 8,0), a -2,10 V e -2,70 V. As distâncias

interplanares observadas, d (hkl), foram comparadas com os valores esperados para as fichas do JCPDS [25] (Fig. 4.23 (a-d)).

O difratograma do depósito obtido em -2.10V (Fig. 4.22 (a)) mostra uma mistura de fases de Fe_2Mo , Fe_7Mo_3 e Fe_2MoO_4 , sendo que o obtido com -2.70V (Fig. 4.22 (b)) mostrou uma mistura das fases de Fe_2Mo e $\text{Fe}_{0.54}\text{Mo}_{0.73}$. Além disso, os resultados das análises de DRX representados na Fig. 4.22 (a-b), mostram picos de difração largos característicos de estruturas de baixa cristalinidade.

A análise de EDX dos eletrodos mostrou a presença de oxigênio em todos os depósitos (Tab. 4.7). No entanto, os resultados de DRX não mostraram compostos contendo oxigênio, pois, possivelmente, apresentam baixa cristalinidade (hidróxidos precipitados).

Comparando os resultados de DRX dos eletrodos obtidos na presença de NTA $0,055\text{ mol L}^{-1}$ com os obtidos na presença de NTA $0,110\text{ mol L}^{-1}$, pode-se inferir que a composição química dos banhos e o potencial de deposição influenciaram à composição química e a composição da fase dos eletrodos.

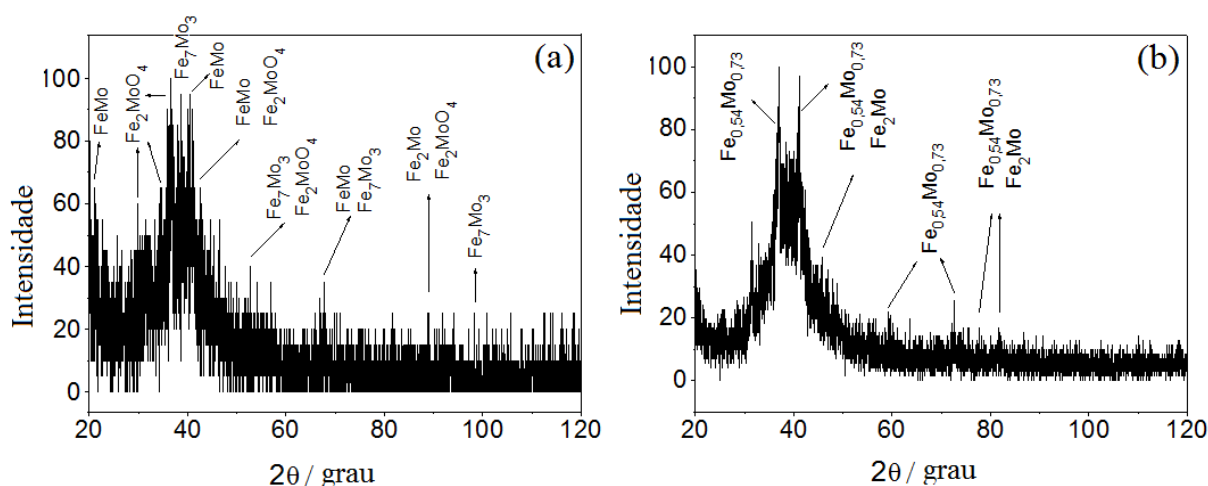


FIGURA 4. 22: DRX dos eletrodos de Fe-Mo obtidos na solução FeCl_3 $0,033\text{ mol L}^{-1}$ + Na_2MoO_4 $0,022\text{ mol L}^{-1}$ + NTA 0.055 mol L^{-1} , com diferentes E_d e $Q_d = 95,55\text{ C cm}^{-2}$: (a) -2.10 V (JCPDS: 25-1403, 45-1230, 15-0539, 06-0622) and (b) -2.70 V (JCPDS: 06-0622, 41-1223).

5 - CONCLUSÕES

O banho aqui desenvolvido (levemente alcalino à base de NTA), para a eletrodeposição da liga Fe-Mo, independentemente da concentração de NTA, foi bem sucedido na estabilização da solução durante e após a sua utilização e também na deposição de compostos contendo Fe e Mo.

Os estudos voltamétricos mostraram que a complexação de Fe(III) com NTA 0,055 mol L⁻¹ e 0,110 mol L⁻¹ foi benéfico, uma vez que o potencial de redução do complexo de ferro foi deslocado para valores mais negativos, isto é, próximo á redução do íon MoO₄²⁻.

Os resultados de Q_a/Q_c , para E_f mais negativos que -0,80 V, indicam que a RDH foi muito mais significante na presença de NTA 0,110 mol L⁻¹, e o conteúdo de Mo no depósito para este caso (NTA 0,110 mol L⁻¹) foi mais alto do que na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹.

Os estudos voltamétricos a diferentes velocidades indicaram que a redução do complexo [Fe(OH)(NTA)]⁻ a [Fe(OH)(NTA)]²⁻ na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹, região do pico catódico c' , ou do complexo [Fe(NTA)₂]³⁻ a [Fe(NTA)₂]⁴⁻, e [Fe(OH)NTA]⁻ a [Fe(OH)NTA]²⁻ na presença de NTA 0,110 mol L⁻¹, região dos picos catódicos c_1 e c_2 , respectivamente, podem ser controlados por transporte de massa.

Os estudos voltamétricos a diferentes velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório indicaram que a deposição de Fe-Mo, na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹ ou de NTA 0,110 mol L⁻¹, indicam que o controle cinético dos sistemas podem ser controlados por transporte de massa.

Análise de MEV dos eletrodepósitos obtidos, para ambas as concentrações de NTA, mostrou morfologias diferentes dependendo do E_d . Sendo que para potenciais mais negativos (-2,10V e -2,70V), os eletrodepósitos apresentam aspecto liso com grãos globulares pequenos e coalescidos, isto é, o depósito foi mais refinado para E_d mais negativos. Também, para o banho NTA

0,110 mol L⁻¹, com $E_d = -2,70$, o depósito foi mais liso do que os outros devido à significativa RDH neste caso.

Além do mais, pode-se concluir que, possivelmente o processo de nucleação e crescimento de Fe-Mo para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,110 mol L⁻¹, com $E_d = -1,30$ V e $-1,50$ V não foi semelhante aos depósitos obtidos para o sistema Pt/Fe(III), Mo(IV), NTA 0,055 mol L⁻¹, para os mesmos E_d , indicando que a concentração de NTA afetou o processo de nucleação.

Análise de EDS dos eletrodepósitos obtidos na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹ mostrou codeposição de Fe-Mo para E_d mais negativos que $\sim -2,00$ V e, para NTA 0,110 mol L⁻¹, a codeposição de Fe-Mo ocorreu para E_d mais negativos que $\sim -1,20$ V. Então, estes resultados indicam que a codeposição de Fe-Mo foi inibida na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹ devido à presença do dímero $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{NTA})_2]^{2-}$ no banho. Incorporação de oxigênio nos eletrodepósitos ocorreu via à precipitação de hidróxidos metálicos.

A análise de DRX dos eletrodepósitos obtidos com diferentes E_d e $Q_d = 95,55$ C cm⁻² mostrou que:

- Na presença de NTA 0,110 mol L⁻¹: para $E_d = -1,30$ V e $-2,70$ V, as fases Fe₂Mo e Fe₇Mo₃ foram formadas, sendo que para $E_d = -2,10$ V, também foi observada a fase FeMo, a qual pode ser provavelmente metaestável. No entanto, aquele obtido em $-1,50$ V mostrou apenas a fase Fe₇Mo₃.

- Na presença de NTA 0,055 mol L⁻¹: para $E_d = -2,10$ V, o depósito foi formado de uma mistura de fases de Fe₂Mo, Fe₇Mo₃ e Fe₂MoO₄, sendo que o obtido com $E_d = -2,70$ V mostrou uma mistura de Fe₂Mo e Fe_{0,54}Mo_{0,73}. Além disso, os resultados das análises de DRX desses eletrodepósitos mostraram picos de difração alargados, característicos de estruturas de baixa cristalinidade.

A presença de diferentes fases, para cada E_d , independente da concentração de NTA, mostrou que os processos de nucleação não foram similares.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRENNER A., "Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice", Vol. 2, *Academic Press*, New. York, 1963.
2. HASHIMOTO, K., "Passivation of Amorphous Metals", *Passivity of Metals and Semi-Conductors*, ed. M. Froment Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p.235, 1983
3. PODLAHA E. J., LANDOLT D., Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (3): 885-892, 1996.
4. ERNEST D. W., HOLT M. L., "Cathode Potentials during the Electrodeposition of Molybdenum Alloys from Aqueous Solutions" *J. Electrochem. Soc.*, 105 (11): 686-692, 1958.
5. ERNEST D. W., AMLIE R. F., HOLT M. L., "Electrodeposition of Molybdenum Alloys from Aqueous Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 102 (8): 461-469, 1955
6. NIU Z. J., YAO S. B., ZHOU S. M., "In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of na Fe-Mo alloy" *J. Electroanal. Chem.*, **455**: 205-207, 1998.
7. GÓMEZ E., PELLICER E., VALLÉS E., Detection and characterisation of molybdenum oxides formed during the initial stages of Co-Mo induced electrodeposition, *J. Appl. Electrochem.*, **33**:245-252, 2003.
8. KOLTHOFF M., LINGANE J. J., "Polarography", vol.2, 2º ed., *Interscience Publishers*, New. York. 1952.
9. PONTE de A, H., *Estudo da eletrodeposição da liga de cobre-níquel*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1994. Tese de doutorado, 124 p.
10. de OLIVEIRA G. M., CARLOS I. A., "Silver-zinc electrodeposition from a thiourea solution with added EDTA or HEDTA" *Electrochim. Acta*, **54**: 2155-2163, 2009.
11. BARBOSA L. L., *Desenvolvimento e caracterização eletroanalítica e espectrofotométrica de banhos alcalinos, na presença de glicerol, sorbitol e EDTA, para eletrodeposição de ligas de Fe/Zn e caracterização química, física e morfológica dos filmes de Fe/Zn*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Tese de Doutorado, 120p

12. de ALMEIDA M. R. H., *Estudo da Eletrodeposição de Cu/Zn a partir de um banho não cianetado: caracterização eletroanalítica, espectrofotométrica, física e morfológica*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Tese de Doutorado, 205p.
13. POURBAIX M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Vol. 3, *Marcel Dekker*, New York, 1975.
14. HUANG J, H., SIMARD C. K., OLIAZADEH M., ALFANTAZI M., pH-Controlled precipitation of cobalt and molybdenum from industrial waste effluents of a cobalt electrodeposition process, *Hidrometal.*, 75:77-80, 2004.
15. HARRIS D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 4 ed., *W. H. Freeman and Company*, New. York., 1995.
16. LURIE J., *Handbook of Analytical Chemistry*, 1 ed., *Mir Publishers*, Moscou, 1975.
17. HANSEN M., *Constitution of Binary Alloys*, 2 ed., *McGraw-Hill Book Company*, New York, 1958.
18. LOWENHEIM F. A., *Modern Electroplating*, 3 ed. *John Wiley & Sons*, 1953.
19. SANCHIZ J., ESPARZA P., DOMÍNGUEZ S., BRITO F., MEDEROS A., Investigation of the codeposition of Fe and Mo from sulphate-citrate acid solutions, *Inorganica Chimica Acta* **291**: 156-158, 2009.
20. SKOOG G, A. S., WEST D. M. & HOLLER F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7 ed., EUA, *Saunders College Publishing*, 1996.
21. BRETT G. M. A & BRETT A. M. O., *Electrochemistry: Principles, Methods, and applications*, *Oxford Universty Press*, 1994.
22. ATKINS P. & de Paula J. *Físico Química*. 7 ed., vol. 1, *LTC*, 2002.
23. BARD A. J. & FAULHNER L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, *John Wley & Sons*, New York, 1980.
24. PADILHA A. F. & FILHO F. A., *Técnicas de Análise Microestrutural*. Brasil, *Hemus Editora*, 1985.

25. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), in: International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File PDF-b. Databases Set 1-49. Pennsylvania, ICDD, (2000) CD-ROM
26. BELTOWSKA-LEHMAN E, Kinetic correlations in codeposition of coatings of molybdenum-iron group metal alloys, *Journal of Applied Eletroquímica* **20**: 132-138, 1990.
27. MOHANTY U.S., TRIPATHY B. C., SINGH P., DAS S. C., MISRA V. N., Role of Mo⁶⁺ during nickel electrodeposition from sulfate, *J. Appl. Electrochem* **38**: 239-244, 2008.
28. FUKUSHIMA H., AKIYAMA T., AKAGI S., HIGASHI K., Role of iron-group Metals in the Induced Codepositon of Molybdenum from Aqueous Solution, *J. Japnan Inst. Metals*, **20**: 358-364, 1979.
29. CARLOS I. A., MALAQUIAS M. A., OIZUMI M. M., MATSUO T.T., Study of the influence of glycerol on the cathodic process of lead electrodeposition and on its morphology, *J.P.Sources* 92: 56-64, 2001.
30. ELEZOVIC N., GRGUR B. N., KRSTAJIC N. V., JOVIC V. D., Electrodeposition and characterization of Fe-Mo Alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production, *J. Serb. Chem. Soc.* 70(6): 879-889, 2005.
31. CASE L.O., KROHN A., The electrodeposition of Fe-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.* **105**: 512-514, 1958.
32. BROGGI R. L., *Estudo da influência dos complexantes sorbitol e EDTA na estabilidade do banho para deposição de estanho e na morfologia dos filmes.* , São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Dissertação de Mestrado, 88p
33. SANCHES L. S., MARINO C. B., MASCARO L. H., Investigation of the codeposition of Fe and Mo from sulphate-citrate acid solutions, *J. of Alloys and Compounds* **439**: 342-345, 2007.
34. SANCHES L. S., MASCARO L. H., Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions, *J. Braz. Chem. Soc.* 14(4): 556-563, 2003
35. LYMAN T., Editor, Metals Handbook, *American Society for Metals*, Cleveland, 1948. p. 1210.