

**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 DE Fe-Mo A
PARTIR DE UM BANHO À BASE DE SORBITOL.
CARACTERIZAÇÕES FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA
DOS ELETRODEPÓSITOS Fe-Mo”.**

Maria Gabriela Zacarin

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

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Ivani Aparecida Carlos

**São Carlos - SP
2016**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maria Gabriela Zacarin, realizada em 25/05/2016:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ivani Carlos', is written above a horizontal line.

Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos
UFSCar

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Neriso Bocchi', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Neriso Bocchi
UFSCar

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Moacyr Rodrigo Hoedmaker de Almeida', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Moacyr Rodrigo Hoedmaker de Almeida
FIMI

“Tudo aquilo a que você resiste, persiste”.
O Segredo

Dedico essa dissertação à minha família por estar sempre presente em minha vida de forma harmoniosa e amorosa. Em especial aos meus pais a quem dedico todo amor, carinho, respeito e admiração. Por me permitirem e incentivarem a seguir meu sonho. Por me ensinarem, com pequenos gestos e atitudes, o valor de cada conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me dar o dom da vida e me conceder sabedoria e discernimento para trilhar meu caminho. Por fortalecer-me diante das fraquezas e erguer-me diante dos tropeços.

À minha orientadora Prof.^a. Dr.^a. Ivani Aparecida Carlos por todo carinho, dedicação, atenção e conhecimento a mim passado. Por transmitir não somente sua experiência profissional, mas também por compartilhar comigo sabedoria de vida. Por toda confiança a mim depositada, serei eternamente grata. Enfim, por cada pequeno instante de nossa convivência que me fez uma pessoa melhor.

À minha família por todo amor a mim dedicado, aos meus irmãos, Bruno e Juliana, que sempre cuidaram de mim com carinho e respeito, me apoiando e ajudando nas horas de maior dificuldade. Em especial aos meus pais, Toninho e Fatima, que sempre me incentivaram e motivaram e me deram toda estrutura e carinho necessário para buscar os meus sonhos. E, muito mais que isso, por serem meus exemplos de caráter, honestidade, humildade e serenidade, por estarem comigo por toda minha caminhada me amparando e corrigindo. Meu amor por vocês é muito além desse mundo.

À minha cunhada, Clara, por toda ajuda e carinho comigo.

De forma angelical agradeço a Deus pela minha sobrinha, Laura, por trazer a forma mais pura e sincera de amor e alegria à minha vida. Por me mostrar com gestos simples a essência da vida.

Às minhas avós por cada momento de oração e pensamento a mim dispensados, por toda sabedoria passada e por cada ensinamento a mim dado. Aos meus tios, tias e primos por cada momento juntos e por tudo que representam na minha vida.

Agradeço a todos do Grupo de Eletroquímica e Polímeros (GEP) e, em especial, aos amigos do Laboratório de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Metais e Ligas (LEEMEL) por toda ajuda prestada diariamente.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade a mim dada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pelos ensinamentos transmitidos que contribuíram para minha formação profissional, em especial à Prof.^a. Dr.^a. Rose Maria Carlos por toda colaboração e carinho a mim dedicados.

Aos funcionários dos Departamentos de Engenharia de Materiais e Química da UFSCar pela prestatividade e disponibilidade.

Aos amigos que estiveram sempre presentes, mesmo que a distância, e torceram por mim e me ajudaram a buscar os meus objetivos. Em especial à Camila, Maria Fernanda e Fernanda.

Ao amigo Rafael com carinho, por estar sempre presente. Tanto nos momentos de alegria quanto nos momentos de tristeza, por todo apoio, incentivo e por toda ajuda prestada.

“Gratidão é a memória do coração”

LISTA DE ABREVIATURAS

d - distância interplanar

DRX - Espectroscopia de Difração de Raios X

E - potencial

E_{cel} - potencial da célula

E_d - potencial de eletrodeposição

E_f - potencial final

E_p - potencial de pico

EDR - eletrodo de disco rotatório

EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

J_p - corrente de pico

j - densidade de corrente

j_p - densidade de corrente de pico

J_{lim} - corrente limite

j_{lim} - densidade de corrente limite

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PE - ponto de equivalência

Q_a - carga anódica

Q_c - carga catódica

q_d - densidade de carga de eletrodeposição

RDH - reação de desprendimento de hidrogênio

VC - voltametria cíclica

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

ω - velocidades de rotação (rpm)

Θ - ângulo do feixe de raios X

LISTA DE TABELA

TABELA 6-1: Composição química dos filmes de Fe-Mo eletrodepositados voltametricamente a partir da solução $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$	43
TABELA 6-2: Razão de carga anódica/carga catódica (q_a/q_c).....	47
TABELA 6-3: Composição química dos filmes de Fe-Mo eletrodepositados voltametricamente a partir da solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, pH = 11,40, com $q_d 5,30 \text{ C cm}^{-2}$	55
TABELA 6-4: Composição química dos filmes de Fe-Mo eletrodepositados voltametricamente a partir da solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, pH = 11,40, com $q_d 510,20 \text{ C cm}^{-2}$	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2-1: Forma estrutural do poliálcool sorbitol.	8
FIGURA 3-1: Diagrama de Pourbaix para Ferro.	11
FIGURA 3-2: Diagrama de Pourbaix para Molibdênio.	12
FIGURA 3-3: Diagrama de fases da liga Fe-Mo.	14
FIGURA 4-1: Sinal de excitação em voltametria cíclica.	17
FIGURA 4-2: Voltamograma cíclico para uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ 6 mmol L ⁻¹ e KNO_3 1 mol L ⁻¹	18
FIGURA 5-1: Célula eletroquímica.	25
FIGURA 6-1: Fotos da solução de Fe^{3+} /sorbitol ao longo da titulação.	31
FIGURA 6-2: Curva de titulação potenciométrica da solução de Fe^{3+} /sorbitol.	31
FIGURA 6-3: Primeira derivada da curva de titulação potenciométrica da solução de Fe^{3+} /sorbitol.	32
FIGURA 6-4: Estrutura do complexo $[Fe(H_2O)_4(sorb)]^+$	33
FIGURA 6-5: Estrutura do complexo $[Fe(H_2O)_3(OH)(sorb)]$	34
FIGURA 6-6: Estrutura do complexo $[Fe(OH)_2(sorb)_2]^{3-}$	34
FIGURA 6-7: Fotos da solução de $Fe^{3+} + MoO_4^{2-}$ /sorbitol ao longo da titulação.	36
FIGURA 6-8: Curva de titulação potenciométrica da solução de $Fe^{3+} + MoO_4^{2-}$ /sorbitol.	36
FIGURA 6-9: Primeira derivada da curva de titulação potenciométrica da solução de $Fe^{3+} + MoO_4^{2-}$ /sorbitol.	37
FIGURA 6-10: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu, a partir das soluções de $Fe^{3+} + MoO_4^{2-}$ (linha sólida), Fe^{3+} (linha tracejada-pontilhada) e MoO_4^{2-} (linha pontilhada) na presença de sorbitol, pH 11,40 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	39
FIGURA 6-11: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu (linha sólida) e Fe (linha tracejada-pontilhada), a partir da solução de sorbitol pH 11,40 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	40
FIGURA 6-12: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu, a partir das soluções de sorbitol (linha sólida) e NaOH (linha tracejada-pontilhada) a pH 11,40 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	41
FIGURA 6-13: Difratoograma do filme de MoO_2 produzido voltametricamente a partir da solução 0,070 mol L ⁻¹ $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ + 0,200 mol L ⁻¹ sorbitol, pH 11,40, na extensão de potencial de -0,10 V a -1,00 V, com <i>hold</i> de duas horas no potencial de -1,10 V. MoO_2 (JCPDS - 31-0641), Cu (JCPDS - 04-0802).	44
FIGURA 6-14: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu, a diferentes potenciais finais a partir da solução de 0,100 mol L ⁻¹ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + 0,070 mol L ⁻¹ $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ + 0,200 mol L ⁻¹ sorbitol + 0,400 mol L ⁻¹ NaOH, pH 11,40 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	46

- FIGURA 6-15: Dependência da razão q_a/q_c no potencial final de eletrodeposição (E_f) na solução $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$. $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ 48
- FIGURA 6-16: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu, a partir da solução $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$ a diferentes velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$): 2,0 (linha sólida); 10,0 (linha tracejada); 20,0 (linha pontilhada); 50,0 (linha tracejada-pontilhada); 100,0 (linha tracejado-curto)); 200,0 (linha pontilhado-curto). 49
- FIGURA 6-17: j_{pico} versus a velocidade de varredura de potencial para diferentes velocidades de varredura sobre substrato de Cu, a partir da solução $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$ 50
- FIGURA 6-18: Curvas voltamétricas para eletrodo de disco rotatório (EDR) sobre substrato de Cu, a partir da solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$ a diferentes velocidades de rotação (ω/rpm): 800 (linha sólida), 1000 (linha tracejada), 1200 (linha pontilhada) e 1400 (linha tracejada-pontilhada) $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ 52
- FIGURA 6-19: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos a E_d (a)-1,00 V; (b)-1,20 V; (c)-1,40 V; (d)-1,60 V e (e)-1,80 V, com $q_d 5,30 \text{ C cm}^{-2}$. Solução eletrolítica: $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$ 53
- FIGURA 6-20: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos a E_d (a)-1,40 V; (b)-1,60 V e (c)-1,80 V, com $q_d 510,20 \text{ C cm}^{-2}$. Solução eletrolítica: $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$ 54
- FIGURA 6-21: Difratogramas dos eletrodepósitos produzidos a E_d : (a) -1,00 V, (b) -1,20 58
- FIGURA 6-22: Difratogramas dos eletrodepósitos produzidos a E_d : (a) -1,40V, (b) -1,60 V e (c) -1,80 V, com $q_d 510,20 \text{ C cm}^{-2}$. Solução eletrolítica: $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$. Fe_3Mo (JCPDS - 31-0641), Cu (JCPDS - 04-0802). 59

RESUMO

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Fe-Mo A PARTIR DE UM BANHO À BASE DE SORBITOL. CARACTERIZAÇÕES FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS ELETRODEPÓSITOS Fe-Mo.

Uma solução alcalina para a eletrodeposição da liga Fe-Mo foi desenvolvida com sorbitol como complexante dos íons Fe(III). O perfil voltamétrico de Fe-Mo mostrou dois picos catódicos c_1 e c_2 os quais foram associados, respectivamente, à redução de $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{4-}$ e posterior redução a Fe concomitantemente com a redução de óxidos/hidróxidos de molibdênio a Mo e também com a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) observada pela análise das curvas voltamétricas juntamente com os resultados de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodepósitos de Fe-Mo com densidade de carga de eletrodeposição (q_d) de $5,30 \text{ C cm}^{-2}$ e $510,20 \text{ C cm}^{-2}$ produzidos potenciostaticamente mostraram filmes lisos ou com trincas, dependendo do potencial de eletrodeposição (E_d).

Análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) de eletrodepósitos de Fe-Mo produzidos com q_d de $5,30 \text{ C cm}^{-2}$ mostraram que o conteúdo de Mo variou com E_d de 4,88 wt% ($E_d = -1,20 \text{ V}$) a 18,92 wt% ($E_d = -1,80 \text{ V}$) e com q_d de $510,20 \text{ C cm}^{-2}$ de 25,38 wt% ($E_d = -1,60 \text{ V}$) a 37,74 wt% ($E_d = -1,40 \text{ V}$).

Análises de espectroscopia de difração de raios X (DRX) de eletrodepósitos de Fe-Mo indicaram a presença da fase Fe_3Mo independentemente dos valores de E_d e q_d .

ABSTRACT

Study of the electrodeposition of Fe-Mo alloy from a sorbitol bath. Physical, Chemical and the morphological characterizations of Fe- Mo electrodeposits.

An alkaline solution for the electrodeposition of Fe-Mo alloys was developed with sorbitol as the complexing agent for Fe(III) ions. The Fe-Mo voltammetric profile showed two cathodic peaks c_1 and c_2 which were, respectively, associated with the reduction of $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{3-}$ to $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{4-}$ and its further reduction to Fe concomitantly with reduction of Mo oxides/hydroxides to Mo and also with hydrogen evolution reaction (HER) observed by the analysis of voltammetric curves together with the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) results.

Scanning electron microscopy (SEM) of Fe-Mo electrodeposits with electrodeposition charge density (q_d) of $5,30 \text{ C cm}^{-2}$ and $510,20 \text{ C cm}^{-2}$ potentiostatically produced, showed smooth films or with cracks, depending on the deposition potential (E_d).

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis of Fe-Mo electrodeposits produced with q_d of $5,30 \text{ C cm}^{-2}$ showed that the Mo content varied with E_d from 4,88 wt% ($E_d = -1,20 \text{ V}$) to 18,92 wt% ($E_d = -1,80 \text{ V}$) and with q_d of $510,20 \text{ C cm}^{-2}$ from 25,38 wt% ($E_d = -1,60 \text{ V}$) to 37,74 wt% ($E_d = -1,40 \text{ V}$).

X-ray diffraction (XRD) analysis of the Fe-Mo electrodeposits indicated the presence of Fe_3Mo phase independently of E_d and q_d values.

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS	1
2	A ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo.....	3
2.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Fe-Mo	3
2.2	AGENTE COMPLEXANTE ^[36]	8
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
3.1	ALGUNS PARÂMETROS QUE AFETAM O PROCESSO DA ELETRODEPOSIÇÃO	9
3.2	EFEITO DO pH.....	10
3.3	IMPORTÂNCIA DO AGENTE COMPLEXANTE	12
3.4	DIAGRAMA DE FASE DA LIGA Fe-Mo.....	13
4	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BANHO DE ELETRODEPOSIÇÃO, DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E DOS ELETRODEPÓSITOS DE Fe-Mo	15
4.1	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BANHO	15
4.1.1	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA ^[45]	15
4.1.2	ANÁLISE ELEMENTAR	15
4.2	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	15
4.2.1	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	16
4.2.2	TÉCNICA DA VARREDURA REVERSA	19
4.2.3	MÉTODO HIDRODINÂMICO	19
4.3	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS DE FE-MO	20

4.3.1	CRONOAMPEROMETRIA.....	20
4.3.2	MEV.....	21
4.3.3	EDX.....	22
4.3.4	DRX.....	23
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
5.1	EQUIPAMENTOS.....	24
5.2	CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	24
5.3	ELETRODOS	25
5.4	REAGENTES.....	25
5.5	LIMPEZA DOS MATERIAIS	26
5.6	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	26
5.6.1	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	26
5.6.2	OTIMIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO E SOLUÇÃO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo.....	27
5.6.3	ANÁLISE ELEMENTAR	27
5.6.4	CURVAS VOLTAMÉTRICAS.....	27
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
6.1	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	29
6.1.1	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE Fe.....	30
6.1.2	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE Fe-Mo.....	35
6.2	ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo NA PRESENÇA DE SORBITOL.....	38
6.2.1	ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo.....	38
6.2.2	ESTUDO DA MORFOLOGIA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DA COMPOSIÇÃO DE FASE DOS FILMES DE Fe-Mo	52
6.3	PROPOSTA DE MECANISMO DA ELETRODEPOSIÇÃO.....	60

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....62

1 APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

A literatura reporta que os ânions molibdato são reduzidos a óxidos/hidróxidos de molibdênio [1-4], os quais na presença de metal (Fe) levam à formação de ligas de Fe-Mo (codeposição induzida) [5]. A eletrodeposição de Fe-Mo pode ser obtida a partir de banhos alcalinos (amônia-citrato [1,2], pirofosfato-NaHCO₃ [3,6]), ácidos (bórico e ácido cítrico [7], citrato [4], sulfato-citrato [8,9], amônia-tartarato de sódio [10]). No entanto, cada solução tem suas limitações. Assim, ânions tartarato [5] e citrato [11,12] podem se reduzir no catodo, levando à decomposição do banho. A literatura [13] também reporta que banhos de eletrodeposição contendo pirofosfato são muito difíceis de controlar e manter.

Eletrodeposições de Fe-Mo reportados na literatura a partir de banhos alcalinos contém amônia para levar o pH da solução a ~10,0[1,2,10]. E, assim, apresentam problemas causados pela evaporação da amônia o que representa uma desvantagem.

Estudos da eletrodeposição de ligas ou de metais puros tais como: Cu [14,15], Zn-Ni [16], Zn [17,18], Ni [19], Fe-Zn [20], Cu-Zn [21], Pb-Sn [22] e Cu-Sn [23] conduzidos em nosso laboratório têm mostrado a importância do uso de polialcoois como, por exemplo, manitol, sorbitol, glicerol, não somente para a química do banho de eletrodeposição, mas também para a morfologia, composição química e para a estrutura dos eletrodepósitos. Esses resultados nos encorajou a desenvolver um banho alcalino para a eletrodeposição da liga Fe-Mo, contendo sorbitol como agente complexante dos íons Fe(III). Vale a pena enfatizar que essa solução não contém amônia, seu pH foi ajustado em 11,40 com adição de NaOH, o que representa uma vantagem quando comparado aos banhos contendo amônia.

Voltametria cíclica (VC) foi usada para investigar o processo de eletrodeposição e análise elementar para caracterizar os complexos de Fe-sorbitol presentes no banho de eletrodeposição da liga Fe-Mo. Para investigar se a codeposição de Fe e Mo ocorreu a partir desse banho e também, se for o caso, a influência do potencial de eletrodeposição na morfologia, composição e estrutura dos eletrodepósitos, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia

dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de difração de raios X (DRX) dos eletrodepósitos de Fe–Mo foram feitas, respectivamente.

Com isso, os objetivos desse estudo foram desenvolver um banho estável para a eletrodeposição da liga Fe-Mo sobre substrato de cobre na presença do poliálcool sorbitol, investigar o processo de eletrodeposição e também caracterizar os eletrodepósitos de Fe-Mo por MEV, EDX e DRX.

2 A ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo

Nessa seção serão apresentados os estudos realizados para a eletrodeposição da liga Fe-Mo reportados na literatura e também serão discutidos aspectos gerais do agente complexante utilizado no banho de eletrodeposição.

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Fe-Mo

A eletrodeposição de ligas Fe-Mo tem sido realizada a partir de banhos ácido e alcalino.

Os estudos da eletrodeposição da liga Fe-Mo são bastante relevantes, pois estas apresentam, entre outras propriedades, alta resistência à corrosão e a temperaturas elevadas. A obtenção através de eletrodeposição de um depósito contendo apenas molibdênio não é possível, mas ele pode ser facilmente codepositado juntamente com outros elementos como o Fe, Co e Ni, sendo esse fenômeno definido como codeposição induzida^[5,24]. Outro fato a ser lembrado é que a eletrodeposição dos elementos metálicos do grupo Fe pode ser afetada pela reação de desprendimento de hidrogênio (RDH)^[25], a qual ocorre paralelamente com a redução dos íons metálicos. Sendo assim a eficiência de corrente, a cinética, a composição e as características do eletrodepósito poderão ser afetadas. As ligas eletrodepositadas de Fe-Mo, de acordo com a literatura^[1,2,24,26] podem ser obtidas a partir de banhos alcalino ou ácido.

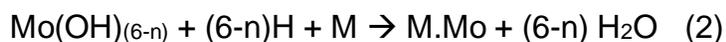
Podlaha e Landolt^[26] compararam a codeposição das ligas Ni-Mo, Co-Mo e Fe-Mo a partir de um eletrólito à base de amônia-citrato em pH = 7,4. Observaram que quando a concentração de molibdato é muito menor que a das espécies do grupo do ferro, mais Mo é depositado com Co nas ligas Co-Mo, quando comparado às ligas Fe-Mo e Ni-Mo. O modelo geral apresentado por estes autores mostra que a redução do Mo é determinada pela adsorção de intermediários, os quais podem ser de dois tipos. 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, observaram que a velocidade de redução do Mo foi baixíssima quando o Fe está presente na solução, comparada à quando Ni ou Co estão em solução para

eletrodeposição de NiMo ou CoMo, respectivamente. Isto se deve ao bloqueio da superfície do eletrodo pelas espécies intermediárias do ferro adsorvidas, contrariamente às espécies intermediárias do Ni e Co as quais exibiram baixo grau de cobertura da superfície. Sendo assim, a velocidade de redução do Mo não foi perturbada quando o Ni foi substituído no eletrólito pelo Co.

Ernst e Holt ^[1] mediram os potenciais catódicos para explicar as reações que resultaram na eletrodeposição das ligas de FeMo, NiMo e CoMo. Estes potenciais foram medidos por método direto durante a eletrólise da solução aquosa de citrato amoniacal (pH = 10,5) contendo Na₂(MoO₄) e sulfato dos metais Fe, Ni ou Co. Os resultados obtidos indicaram que a redução do íon [MoO₄]²⁻ dependendo do tipo de banho provavelmente não é acompanhada por seis elétrons, mas sim por um, dois ou três elétrons, dependendo do metal envolvido na codeposição e do estado de oxidação do mesmo. Além disso, os resultados indicaram que o hidrogênio participa no processo de redução do molibdato na presença do metal codepositante. Os pesquisadores propuseram um mecanismo em duas etapas para a redução do íon [MoO₄]²⁻ na presença do metal codepositante (equações 1 e 2, abaixo). Então, a alta sobretensão de eletrodeposição de M-Mo (onde M: Fe, Ni ou Co), a partir do banho a base de citrato, e o fato que quantidades apreciáveis de Mo não são depositadas a partir deste banho pode ser descrito pela equação 1.



A segunda etapa descreve a necessidade de outro agente redutor, sendo escolhido o hidrogênio:



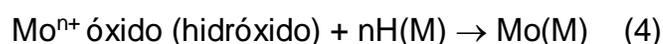
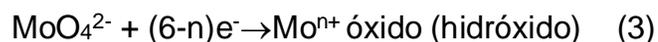
A redução completa do íon [MoO₄]²⁻ requer seis elétrons sem levar em conta o mecanismo considerado. Os autores mencionaram que é difícil determinar se a redução é acompanhada por um elétron seguido pela redução de cinco íons hidrogênio (o qual requer cinco elétrons) ou por seis elétrons em uma única etapa. Pode ser que o hidrogênio esteja envolvido somente na quebra do hidróxido ou óxido de molibdênio.

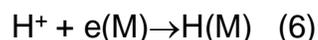
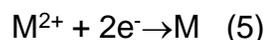
Continuando suas pesquisas, Ernst e Holt ^[2] estudaram a eletrodeposição das ligas Ni-Mo, Co-Mo e Fe-Mo em solução aquosa contendo 0,3 mol L⁻¹ de citrato de sódio + 0,3 mol L⁻¹ de sulfato do metal codepositante e quantidades variadas de molibdatos de sódio e hidróxido de amônia (pH = 10,5). Observaram que a quantidade

de Mo na liga eletrodepositada depende do metal codepositante. 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 foi a de manter os íons metálicos de Fe, Ni ou Co em baixa concentração, portanto quando o $[\text{MoO}_4]^{2-}$ é adicionado este não deve estar necessariamente envolvido com o complexo metal-amino-citrato, mas pode manter sua identidade como $(\text{MoO}_4)^{2-}$ (a espécie mais provável em soluções alcalinas). O $[\text{MoO}_4]^{2-}$ tem a capacidade de assumir a forma de complexo “ponte” e ser reduzido, sendo este processo acompanhado pela redução dos íons hidrogênio. Em alguns eletrodepósitos, os autores verificaram que um óxido preto está sempre presente; o qual pode ser decorrente de uma redução parcial do “complexo ponte” de molibdato. Também, notaram que quando a concentração de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ é alta o catodo é coberto com um filme fino insolúvel contendo Mo em algum estado de oxidação ou estados intermediários entre o metal livre e Mo(IV).

Niu et al. [7] 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 $\text{Na}_2(\text{MoO}_4)$ (pH = 4) e observaram que a principal dificuldade para a eletrodeposição de molibdênio é devido à 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 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ devido à ausência dos picos $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ($\sim 896 \text{ cm}^{-1}$). Os autores mencionaram que isto é consistente com o fato que para pH < 6,0 espécies predominantes em solução são os polimolibdatos. Outro pico em 730 cm^{-1} indicou a formação de uma nova espécie de Mo(IV) de coloração azul. Também verificaram que as principais espécies na superfície do eletrodo, a potencial pouco negativo, são os polimolibdatos e que estes podem ser reduzidos para o Mo(IV) num potencial mais negativo. As espécies do Mo(IV) podem ser fortemente reduzidas a Mo metálico somente quando o Fe^{2+} (ou outro íon do grupo do ferro) está presente no eletrólito.

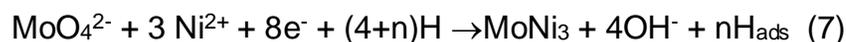
Fukushima et al. [10] propuseram que o hidrogênio participa do mecanismo de codeposição do molibdênio. Em 1979, eles propuseram o seguinte mecanismo:





Onde n é o valor da valência do Mo e M representa um metal do grupo do ferro. Eles atribuíram aos metais do grupo do ferro o papel de induzir a redução dos íons molibdato devido à presença de elétrons 3d desemparelhados nesses metais.

O mecanismo apresentado por Chassaing et al.^[27] para a codeposição induzida de NiMo foi:

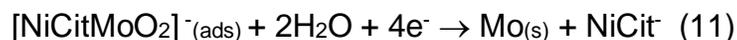


Onde MoNi₃ foi o único produto da redução do molibdênio. Isso indicou que a quantidade máxima de Mo nesses depósitos foi de 25% at. E eles observaram que essa reação acontecia quando o potencial aplicado era mais negativo que -1,50 V versus eletrodo saturado de calomelano. Por outro lado, quando o potencial aplicado não foi suficientemente negativo formava um óxido de Mo como segue:



Onde o óxido contém tanto Mo quanto Ni e a razão Mo:Ni foi de 1:4.

Podlaha and Landolt^[28] propuseram um novo mecanismo para a codeposição induzida de NiMo. Nesse mecanismo proposto em três etapas como mostrado abaixo, a redução do molibdênio foi feita a partir da redução do níquel, ou seja, níquel atuou como catalisador da redução do Mo. Sendo sugerido que uma espécie adsorvida ($[NiCitMoO_2]_{ads}$) foi obtida em uma das etapas.



O efeito do Mo na elevação da resistência à corrosão de uma liga ferrosa é explicado através do mecanismo da dissolução e precipitação^[29]. De acordo com esse mecanismo o Mo no meio corrosivo, se dissolve como íons molibdato, $[MoO_4]^{2-}$, o qual reage com os íons Fe^{2+} , dissolvidos a partir da superfície da liga, formando $FeMoO_4$, que por sua vez atua como um óxido protetor superficial. Portanto, a obtenção de ligas depositadas eletroquimicamente contendo esse elemento, como as ligas à base de Fe, é importante.

Os estudos anteriormente apresentados mostram que a utilização de agentes complexantes é bastante comum, pois o intuito de formar complexos com os íons metálicos é o de obter eletrodepósitos com melhor qualidade quando se compara com os obtidos através de uma solução de sal simples. Além disso, a formação de complexos dos íons metálicos pode minimizar a diferença entre os potenciais de redução dos íons metálicos de interesse, levando a codeposição dos mesmos. Também, pôde-se verificar que os estudos de eletrodeposição de Fe-Mo são na maior parte realizados a partir de banhos ácidos ou básicos à base de citrato e muitas vezes a formação de óxido de molibdênio foi observada^[1,2]. A formação deste óxido também foi observada na eletrodeposição de outras ligas de Mo^[30]. Vale mencionar que, os ânions citrato 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^[12,31,32] decompondo o banho e podem formar substâncias orgânicas as quais deterioram a solução de eletrodeposição e também se incorporam ao eletrodepósito. Além do mais, quando os banhos são ácidos estes são bastante corrosivos, e no caso dos alcalinos estes são à base de amônia, a qual devido a sua volatilidade torna difícil o controle do banho e das condições ambientais, por ocasião do descarte dos banhos e das águas de lavagem, já que a amônia pode complexar vários íons.

Nossos próprios esforços, no sentido de buscar um banho alternativo aos à base de citrato-amônia, foram inicialmente direcionados para o desenvolvimento de banho alcalino na presença de EDTA^[33] ou NTA^[34] (pH ~ 8) para eletrodeposição das ligas de Fe-Mo, onde o íon Fe³⁺ formou complexo solúvel com EDTA ou NTA^[35]. Como mencionado anteriormente a alcalinidade dos banhos contendo EDTA ou NTA não pode ser mais alta que pH ~ 8, pois os complexos [Fe(OH)EDTA]²⁻ ou [Fe(OH)NTA]⁻ se desestabilizam^[32]. Os estudos até então mostram que para codepositar Fe-Mo a partir destes banhos o potencial de eletrodeposição tem que estar na região bem negativa e, conseqüentemente alcalinização da interface Me/solução ocorre devido a RDH. Então, o que se tem observado é que a solução se torna com o tempo levemente turva, devido possivelmente à formação das espécies hidroxiladas dos complexos de ferro com EDTA ou NTA.

2.2 AGENTE COMPLEXANTE ^[36]

O sorbitol é classificado como um poliálcool, ou seja, um *álcool de açúcar*. Ele é um adoçante encontrado em vários produtos alimentícios, não só fornece doçura, como é também um excelente umectante e agente de texturização. Ele é cerca de 60% tão doce quanto a sacarose, mas com um terço menos de calorias. É suave ao paladar, com sabor doce, refrescante e agradável. Não causa cáries e pode ser muito útil na dieta de diabéticos. É utilizado não somente em alimentos processados como também em produtos das indústrias farmacêuticas e de cosméticos.

O poliálcool sorbitol foi descoberto em 1872 nos frutos da tramazeira por um químico francês. Ocorre naturalmente em grande variedade de frutos e bagas. Atualmente, é produzido comercialmente pela hidrogenação da glicose e está disponível nas formas líquida e em cristais.

O poliálcool sorbitol tem a fórmula molecular $C_6H_{14}O_6$ e a seguinte forma estrutural:

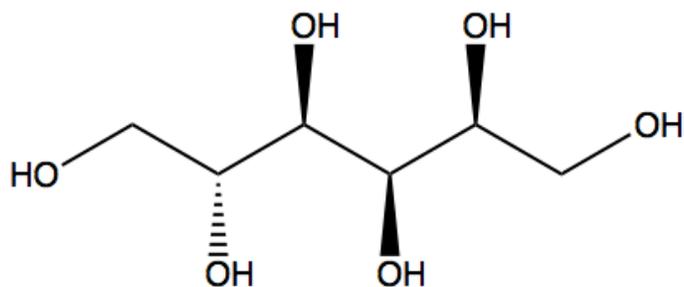


FIGURA 2-1: Forma estrutural do poliálcool sorbitol.
Fonte: wikipédia^[37].

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados alguns fundamentos teóricos importantes para o desenvolvimento desse trabalho tais como parâmetros que afetam o processo da eletrodeposição, a importância do agente complexante e a influência do pH no meio escolhido para a realização dos estudos voltamétricos.

3.1 ALGUNS PARÂMETROS QUE AFETAM O PROCESSO DA ELETRODEPOSIÇÃO

Para se estudar o comportamento eletroquímico de um sistema se pode fixar certas variáveis da célula eletroquímica e observar como outras variáveis (geralmente corrente, potencial ou concentração) variam de acordo com as mudanças nas variáveis controladas. Vários fatores afetam o processo de eletrodeposição dentre eles cita-se: 1. o potencial de eletrodeposição, que afeta o processo devido à possibilidade de ocorrência de reações paralelas ao mesmo; 2. a carga de eletrodeposição, que contribui com a espessura do filme depositado; 3. o pH do meio que afeta as espécies presentes em solução; 4. a velocidade de varredura utilizada durante o processo de eletrodeposição que afeta o tempo com que os processos ocorrem; 5. a velocidade de rotação com que a eletrodeposição é realizada que pode auxiliar ou impedir a eletrodeposição de uma determinada espécie; 6. a natureza do eletrodo afeta o processo de eletrodeposição pois pode, por exemplo, facilitar a ocorrência de reações paralelas ao processo de redução; 7. agentes complexantes presentes no banho de eletrodeposição que afetam as espécies presentes em solução devido à complexação e também podem alterar a mobilidade dos íons de interesse quando liberados do complexo ou se presentes em excesso; 8. o tipo de controle cinético ocorrido durante a eletrodeposição, ou seja, transferência de carga, transporte de massa por difusão ou ambos. ^[38]

A velocidade do processo de eletrodeposição pode ser afetada por fenômenos como transporte de massa e transferência de carga.

O transporte de massa das espécies do bulk da solução para a interface metal solução pode se dar por três modos: difusão, migração ou convecção. A difusão é referente ao movimento dos íons ou moléculas neutras através da solução em resposta

ao gradiente de concentração. Isso é uma consequência do movimento molecular aleatório, para produzir uma distribuição uniforme das espécies na solução.^[39] A migração é o movimento de espécies com cargas devido ao gradiente de potencial ^[40] e é devida ao campo elétrico existente na região próxima a interface metal/solução. A migração pode ser minimizada através do uso de um eletrólito suporte que aumenta a constante dielétrica do meio diminuindo os efeitos do campo elétrico. A convecção é gerada pela diferença de densidade nos diferentes locais da célula eletrolítica. Ela pode ser de dois tipos diferentes: natural, devido ao movimento térmico das moléculas, ou seja, quanto maior a temperatura maior a agitação dos íons na solução e mecânica, causada por agitação com barra magnética ou com utilização de um eletrodo rotatório.

3.2 EFEITO DO pH

O pH do meio no qual se estuda o processo de eletrodeposição tem grande influência sobre o mesmo, uma vez que ele pode determinar as espécies presentes no banho de eletrodeposição fazendo com que ocorra mudança de composição química, concentração de íons e força iônica do meio, além de afetar o potencial de descarga de hidrogênio. Também, a acidez ou alcalinidade do banho deve proporcionar que o mesmo seja límpido (sem precipitado e estável com o uso) para que o processo de eletrodeposição possa ser estudado.

No diagrama de Pourbaix do ferro (Fig.3-1) observa-se que os íons de Fe^{3+} permanecem estáveis na faixa de pH desde o início do diagrama até $\text{pH} = \sim 1,5$. Assim, com o objetivo de estudar os processos em meio alcalino se faz necessário complexar os íons Fe^{3+} para evitar que o mesmo esteja precipitado na forma de óxido/hidróxido, como apresentado no diagrama de Pourbaix. Com isso, o sorbitol presente no meio desempenhou a função de complexar os íons Fe^{3+} . Porém, o pH deve ser maior que 8,00 devido à formação de um complexo insolúvel no banho de eletrodeposição até tal pH como será discutido adiante.

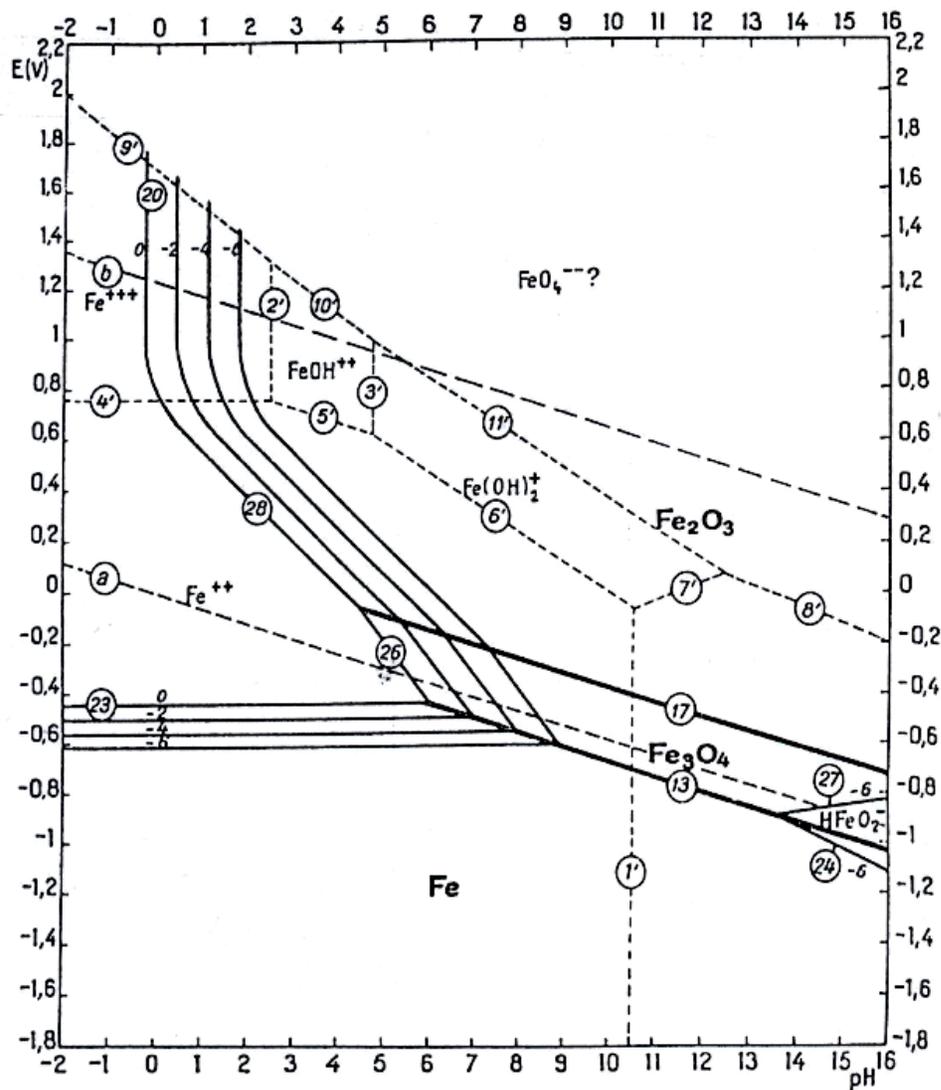


FIGURA 3-1: Diagrama de Pourbaix para Ferro.

Fonte: Pourbaix^[41].

No diagrama de Pourbaix do molibdênio (Fig.3-2) pode-se observar que os íons molibdato são estáveis em meio alcalino, o que leva a inferir que não há problemas de instabilidade do mesmo na faixa de pH entre pH = ~6 a ~16. Porém, o pH deve ser maior que ~10,60 devido à solução do banho de eletrodeposição apresentar-se instável, devido à presença de precipitado até tal pH como será discutido adiante.

Vale ressaltar que o ânion molibdato pode formar um complexo com o sorbitol em meio ácido na forma: $[H_2(MoO_4)_2sorb]$, sendo $\log K = 17,48$.^[42]

Sendo assim, em pH acima de ~10,60 a solução será bastante estável,

pois os íons Fe^{3+} estarão complexados, ou seja, permanecerão livres em solução assim como o ânion MoO_4^{2-} .

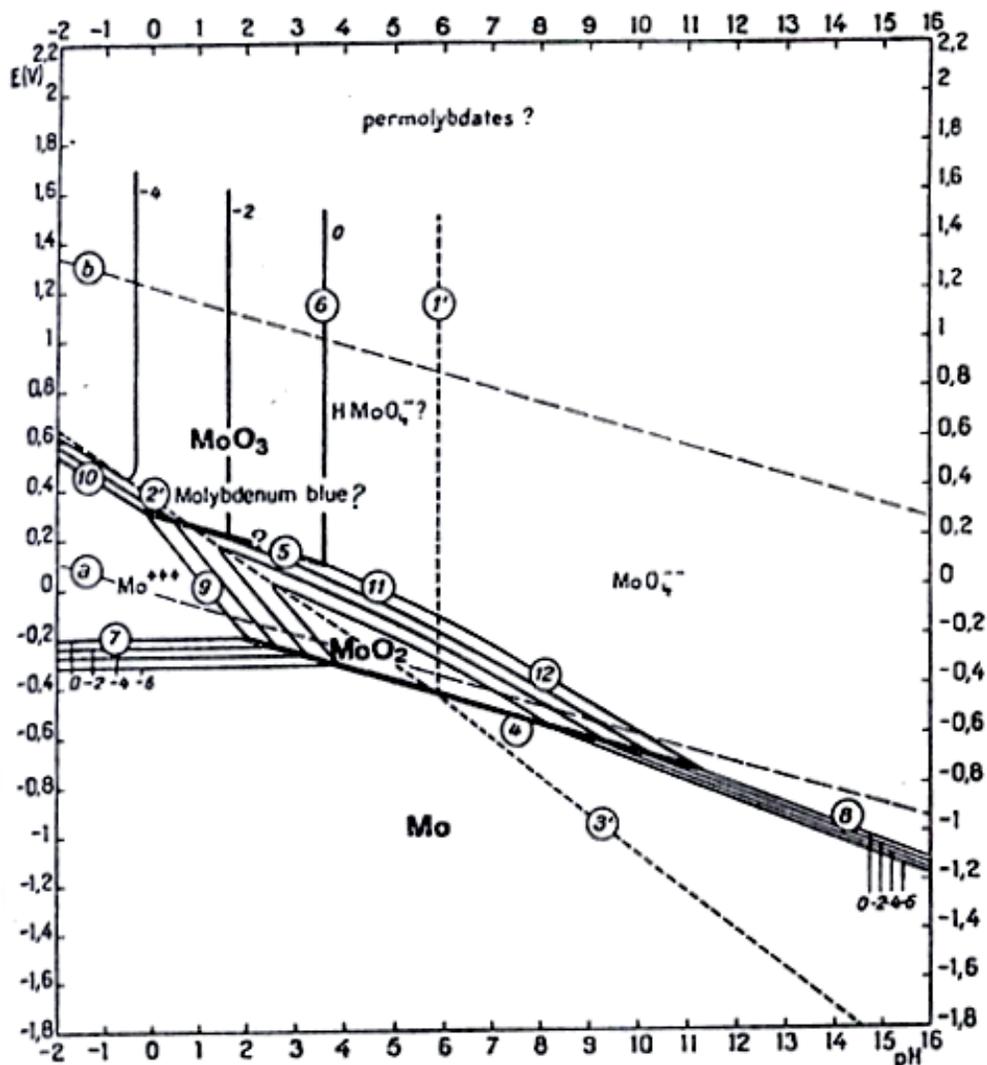


FIGURA 3-2: Diagrama de Pourbaix para Molibdênio.

Fonte: Pourbaix^[41].

3.3 IMPORTÂNCIA DO AGENTE COMPLEXANTE

O agente complexante usado no banho de eletrodeposição foi o poliálcool sorbitol, o qual forma complexo com os íons Fe(III) , que é bastante estável em meio fortemente alcalino^[43].

Como discutido na seção anterior através da interpretação do diagrama de Pourbaix, os íons Fe^{3+} em meio alcalino estão na forma de óxidos e/ou hidróxidos. Assim, a fim de que eles permaneçam livres em solução é de fundamental importância que ocorra a complexação dos mesmos. Tornando-se a função do sorbitol de extrema importância no banho de eletrodeposição.

Estudos recentes em nosso laboratório têm demonstrado que o sorbitol é um excelente complexante, quando presente em banhos para eletrodeposição de Cu [14,15] ou Cu-Zn sobre aço [21]; de Fe-Zn [20] e Cu-Sn [23] sobre Pt. Nestes casos os filmes são muito aderentes e a eficiência de eletrodeposição é alta. Também não se observou eletrodeposição por deslocamento do Fe do substrato de aço, devido à complexação dos íons Cu^{2+} com sorbitol. Em todos os casos, o substrato foi totalmente recoberto pelos filmes e a qualidade dos mesmos foi excelente e mesmo para potenciais de eletrodeposição muito negativos os eletrodos não queimaram. Então, os resultados obtidos em nosso laboratório a partir de estudos da eletrodeposição de ligas e metais puros têm mostrado a importância da utilização de poliálcoois não apenas na química dos banhos de eletrodeposição, mas também nas características morfológicas dos filmes obtidos.

3.4 DIAGRAMA DE FASE DA LIGA Fe-Mo

As fases das ligas eletrodepositadas determinadas por difração de raios-X são frequentemente diferentes daquelas obtidas por equilíbrio térmico [6]. Também, eletrodos cristalinos com diferentes tipos de crescimentos podem ser obtidos além de depósitos amorfos.

A Figura 3-3 apresenta o diagrama de fases da liga Fe-Mo. Através desse diagrama observa-se que diversas fases da liga podem ser obtidas, sendo a composição de fase rica em Mo correspondente à fase ϵ , cuja estrutura cristalina é caracterizada por Fe_3Mo_2 , apresentando 53 wt% de Mo e Fe_7Mo_6 , apresentando ~59 wt% de Mo.

A fase com percentual de Mo maior que a da fase ϵ corresponde à fase σ que apresenta estrutura cristalina FeMo , sendo composta por ~61 wt% de Mo. É mencionado que esta fase é termicamente estável acima 1180 °C como se pode ver na

Figura 3-3. Hansen (1958) relata que a liga Fe₂Mo composta por ~46,21 wt% Mo foi obtida por separação eletrolítica de um aço contendo Mo. A 650°C 6,7 wt% de Mo é solúvel, isso corresponde a fase α .

Brenner^[5] reporta que as ligas eletrodepositadas podem corresponder às obtidas metalurgicamente na temperatura de 400 °C.

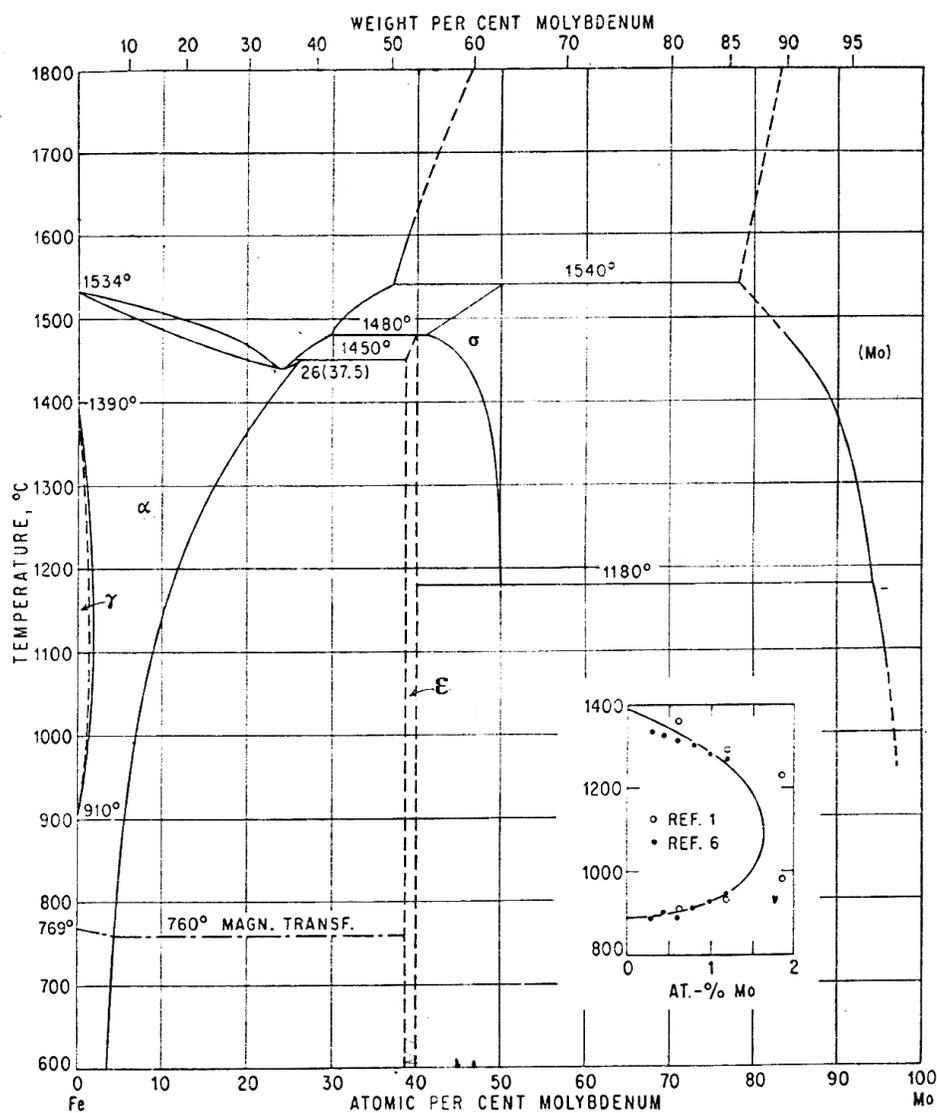


FIGURA 3-3: Diagrama de fases da liga Fe-Mo.
Fonte: Hansen ^[44].

4 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BANHO DE ELETRODEPOSIÇÃO, DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E DOS ELETRODEPÓSITOS DE Fe-Mo

Neste capítulo serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização do banho de eletrodeposição assim como as utilizadas no processo de eletrodeposição e as utilizadas para a obtenção dos eletrodepósitos.

4.1 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BANHO

Nesta seção serão discutidas as técnicas da titulação potenciométrica e da análise elementar utilizadas para a realização da caracterização do banho de eletrodeposição.

4.1.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA [45]

Uma titulação potenciométrica envolve medida de potencial de um eletrodo indicador, como o eletrodo de vidro, em função do volume de titulante, ou seja, a medida do potencial da célula eletroquímica (E_{cel}) é feita na ausência de corrente.

A determinação do ponto final da titulação pode ser feita através de cálculos da variação do potencial por unidade de titulante em função do volume médio, ou seja, através da estimação da primeira derivada o que leva a um gráfico com um máximo que corresponde ao ponto de inflexão.

4.1.2 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar é uma importante forma de análise gravimétrica a qual determina o conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio em compostos orgânicos ou organometálicos.[46]

4.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Nesta seção serão discutidas as técnicas da voltametria cíclica e também a técnica da varredura reversa utilizadas para a realização da caracterização do processo de eletrodeposição.

4.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Métodos voltamétricos são métodos eletroanalíticos que dependem da corrente em função do potencial aplicado. A voltametria está baseada na medida da corrente da célula eletroquímica sob condição de completa polarização de concentração na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo.^[45]

A voltametria cíclica é amplamente empregada, embora não seja utilizada como análise quantitativa, ela é muito útil para estudar reações de oxidação/redução. Nessa técnica a varredura de potencial é feita inicialmente em uma direção e depois o sentido é revertido enquanto mede-se a corrente. Durante o experimento da voltametria cíclica, aplica-se ao eletrodo de trabalho uma faixa de potencial variável com o tempo a fim de que as reações de oxidação/redução das espécies eletroativas ocorram. O potencial do eletrodo de trabalho é controlado em função do potencial de um eletrodo de referência. A resposta de corrente do eletrodo estacionário (eletrodo de trabalho) é excitada na forma de uma onda triangular como mostra a Figura 4-1. Essa onda triangular produz a varredura no sentido direto, varredura na direção de potenciais mais negativos, e depois no sentido inverso completando o ciclo.

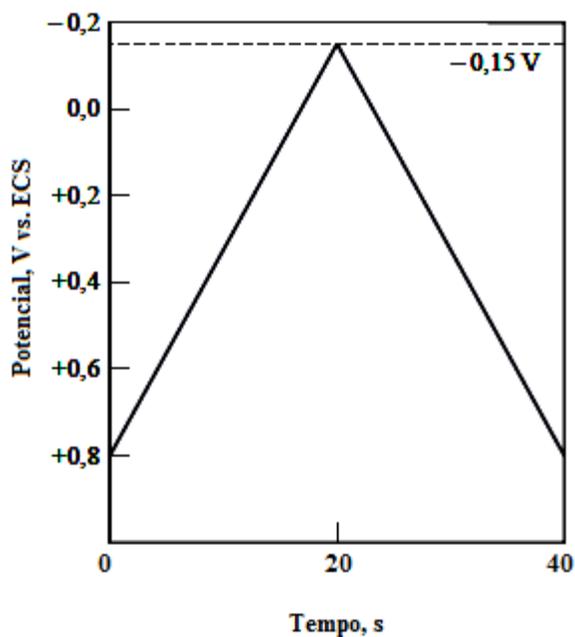


FIGURA 4-1: Sinal de excitação em voltametria cíclica
Fonte: Adaptada de Skoog^[45]

O resultado obtido através da voltametria cíclica é um voltamograma de corrente versus potencial (J vs E), sendo a onda catódica referente à redução e a onda anódica referente à oxidação. Um voltamograma típico obtido sobre platina como eletrodo de trabalho numa solução aquosa contendo $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ como espécie eletroativa em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 como eletrólito suporte é mostrado na Figura 4-2.

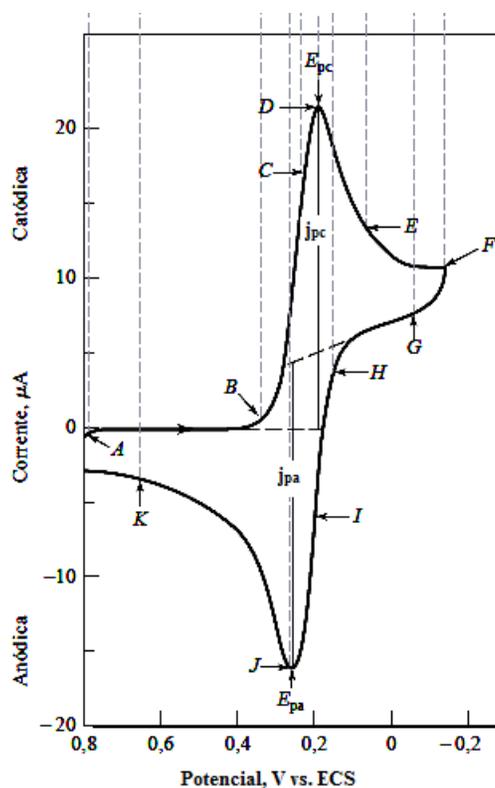


FIGURA 4-2: Voltamograma cíclico para uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 mmol L^{-1} e KNO_3 1 mol L^{-1} .

Fonte: Adaptada de SKOOG [45].

O perfil voltamétrico nos leva a inferir sobre o tipo de controle do processo eletroquímico, além de indicar o número de processos que ocorrem através da existência de picos e/ou ondas que são formados durante a voltametria.

A corrente de pico obtida através da redução da espécie eletroativa em um sistema reversível é descrita pela equação de Randles-Sevcik^[38]:

$$J_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (12)$$

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})

Através da equação acima se pode dizer que a densidade de corrente de pico (j_p) aumenta com velocidade de varredura elevada a meio ($v^{1/2}$) e que a j_p é diretamente proporcional à concentração, essa segunda inferência é relativamente importante em aplicações analíticas e estudos de mecanismos.

4.2.2 TÉCNICA DA VARREDURA REVERSA

Na técnica voltamétrica de varredura reversa se pode verificar a ocorrência de fenômenos de nucleação durante os processos de deposição bem como inferir se o processo é controlado por transporte de massa, em ambos os casos, analisando-se as características do perfil voltamétrico catódico obtido. Também através da voltametria de varredura reversa se pode caracterizar os processos de dissolução do eletrodepósito uma vez que dependendo do potencial final (E_f) aparecem picos anódicos que podem ser relacionados aos processos catódicos.

4.2.3 MÉTODO HIDRODINÂMICO

O eletrodo de disco rotatório (EDR) é aquele que funciona num regime de convecção forçada trazendo como vantagem o aumento do transporte das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo, levando a correntes maiores e, portanto, maior sensibilidade e reprodutibilidade.^[47]

A convecção forçada leva à formação de uma fina camada de solução nas proximidades do eletrodo aonde se supõe que ocorra apenas difusão, essa camada é chamada camada de difusão. Uma vez que a espessura da camada de difusão é constante e se o potencial aplicado ao eletrodo é suficientemente negativo, para que ocorra a redução, ou positivo, para que ocorra a oxidação, todas as espécies eletroativas que alcançam o eletrodo reagem e se obtém um valor de corrente chamada de corrente limite (j_{lim}) a qual pode ser definida através da seguinte equação de Levich^[38]:

$$j_{lim} = 0,620 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} C \quad (13)$$

Na qual:

j_{lim} : corrente limite (A)

n : número de elétrons envolvidos no processo

F : constante de Faraday

A : área do eletrodo (cm^2)

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

C : concentração (mol cm^{-3})

ν : viscosidade cinemática ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

4.3 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODÉPÓSITOS DE FE-MO

Nesta seção serão discutidas as técnicas cronoamperométrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de difração de raios X (DRX) utilizadas para a realização da caracterização do processo de eletrodeposição.

4.3.1 CRONOAMPEROMETRIA

Um método potencioestático é um procedimento eletrolítico no qual o potencial no eletrodo de trabalho é mantido em um nível constante contra um eletrodo de referência.^[44] Por meio da técnica cronoamperométrica pode-se estudar os estágios iniciais do processo de deposição, através do perfil obtido de corrente versus tempo.

A cronoamperometria consiste em dar um pulso de potencial no eletrodo de trabalho a partir de um valor de potencial onde não ocorre reação eletrolítica para um potencial onde a redução é controlada por transporte de massa tendo como resultado o monitoramento da corrente versus o tempo.

Quando o eletrodo é considerado planar a resposta corrente versus tempo será dada pela equação de Cottrell ^[38]:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (14)$$

4.3.2 MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas instrumentais mais versáteis para análise das características microestruturais de objetos sólidos. As principais razões para sua grande utilidade são: a elevada resolução e a aparência tridimensional da imagem, resultado direto da grande profundidade de campo, bem como o efeito de contraste da sombra-relevo causado pelos elétrons secundários e retroespalhados. [47]

Microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de grande aplicação na área de eletrodeposição, pois por meio dela podemos analisar a morfologia do revestimento e assim inferir sobre a influência dos parâmetros experimentais nas condições morfológicas do eletrodepósito.

Os eletrodepósitos podem ser uniformes, quando são formados por cristalitos similares em forma e tamanho; ou não uniformes, quando são formados por cristalitos de mesma forma, mas tamanhos diferentes ou cristalitos totalmente diferentes.

Eletrodepósitos podem ser formados por cristalitos dendríticos ou *whiskers*, por aglomerados de cristalitos, por exemplo, globulares quando a densidade de corrente de deposição ultrapassa a densidade de corrente limite.

Deste modo a caracterização do processo de eletrodeposição voltamétrico é muito importante para definir se o processo é controlado por transporte de massa e neste caso qual o valor da densidade de corrente limite (j_{lim}). Sendo assim, os eletrodepósitos devem ser obtidos em densidade de corrente inferior a j_{lim} .

Se na solução de deposição houver aditivos orgânicos a formação de depósitos dendríticos ou *whiskers*, pode ser evitada, pois estes aditivos adsorvem sobre os cristalitos impedindo o crescimento dos mesmos [48].

Os aditivos orgânicos podem agir como niveladores e/ou abrillantadores dos eletrodepósitos.

O nivelamento pode ser verdadeiro ou geométrico. O nivelamento verdadeiro pode aparecer na presença de aditivos orgânicos, devido às densidades de correntes maiores nos recessos que sobre as saliências de uma superfície. Então

ocorre diminuição definitiva na profundidade ou a altura das pequenas irregularidades da superfície, levando a uma uniformidade de espessura. Como estão em pequena quantidade a adsorção dos mesmos é controlada por transporte de massa e assim adsorvem preferencialmente nas saliências. O nivelamento geométrico é produzido por uma distribuição de corrente uniforme.

O abrillantamento pode ser definido como a capacidade de uma solução de galvanoplastia produzir depósitos finos que consistem em cristalitos menores do que o comprimento de onda da luz visível, isto é, menor do que 0,4 microns e deve ter estrutura de grão orientado. Esta propriedade está ligada ao alto poder de penetração do banho de deposição. Um pequeno tamanho de grão é uma condição necessária, mas não suficiente, para obtenção de eletrodepósitos brilhantes. Da mesma forma, nem todos os depósitos contendo grão pequenos são brilhantes. O aspecto brilhante de uma superfície depende de que a porcentagem da superfície total, contendo irregularidades menores que 0,15 nm, seja alta.

4.3.3 EDX

A análise da composição química dos eletrodepósitos pode ser realizada por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX). Quando um feixe de elétrons de alta intensidade é incidido sobre a amostra, um dos sinais que pode ser gerado desta interação são os fótons de raios X característicos dos elementos constituintes da amostra. Assim, a espectroscopia de dispersão de raios X é um método que detecta e mede esses fótons de raios X, e os converte em uma forma útil para a análise qualitativa e quantitativa.^[48]

A EDX é uma técnica de microanálise, assim definida devido à capacidade da realização de análises químicas elementares em volumes muito pequenos, da ordem de um micrômetro cúbico. Na análise por EDX os detectores utilizados são materiais semicondutores e possuem *softwares*, matematicamente sofisticados, para que o sinal da intensidade de raios X seja processado.^[50]

A técnica de EDX tem limite de detecção de aproximadamente 0,1% em massa, baseado em observações práticas. Sendo que quando o conteúdo encontrado do elemento é menor que 1% em massa diz-se que é uma análise em nível traço.^[48]

4.3.4 DRX

Na análise de espectroscopia de difração de raios X procura-se identificar os elementos da amostra através da determinação dos ângulos em que a lei de Bragg é satisfeita. Os picos são observados nesses ângulos (2θ) segundo a equação abaixo.^[48]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

A análise por DRX será utilizada para analisar a estrutura de fase dos eletrodepósitos. Brenner reporta que a estrutura de fase dos eletrodepósitos se aproxima das ligas obtidas metalurgicamente na temperatura de 400°C, como citado anteriormente.

As ligas obtidas metalurgicamente estão em estado de equilíbrio térmico, porém os eletrodepósitos podem ser constituídos por fases metaestáveis ou em equilíbrio. Além disso, os eletrodepósitos podem ser formados por fases amorfas (formação de halo no difratograma), cristalinas (picos estreitos no difratograma), de baixa cristalinidade (picos alargados no difratograma) ou mesmo apresentar mistura de fases.

A estrutura de fase dos eletrodepósitos é obtida através da análise do difratograma dos mesmos, ou seja, se determina as distâncias interplanares por meio da lei de Bragg utilizando-se os ângulos de difração obtidos no difratograma. Então, estas distâncias são comparadas com o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).^[51]

A dificuldade desta análise está em que comparamos distâncias interplanares obtidas dos difratogramas de eletrodepósitos os quais podem ser metaestáveis ou não, com estruturas de fase de ligas metalúrgicas em equilíbrio térmico, ou seja, os eletrodepósitos podem apresentar estruturas de fases que não estão presentes em diagramas de fase metalúrgicos.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os equipamentos, reagentes e materiais utilizados para a realização deste trabalho, bem como serão apresentados os procedimentos experimentais realizados.

5.1 EQUIPAMENTOS

Para a obtenção das curvas voltamétricas foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB 800mA com PGSTAT 128N, processado por software GPES.

Para o estudo hidrodinâmico empregou-se um eletrodo de disco rotatório de cobre com o sistema de rotação EG&G modelo 636.

Para a análise elementar foi utilizado um equipamento Fisons EA 1108 CHNS-O.

Para a análise da morfologia da superfície dos eletrodeposições foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Inspect S 50.

Para as análises semi-quantitativas da composição química dos eletrodeposições por espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) foi utilizado um detector EDAX modelo Apollo.

Para as análises de espectroscopia de difração de raios X (DRX) esses foram produzidos com radiação Cu K α (1,5406 Å), usando um gerador de raios X Rigaku Rotaflex RU200B equipado com um goniômetro, em modo de varredura 2 θ (de 2 θ = 2.0 $^\circ$ a 120.0 $^\circ$, em passos de 0,5 $^\circ$ /min).

5.2 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para a realização dos experimentos voltamétricos foi utilizada uma célula eletroquímica (de 50 mL) de vidro tipo Metrohm com tampa para três eletrodos.



FIGURA 5-1: Célula eletroquímica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 ELETRODOS

Para efetuar os experimentos voltamétricos foi utilizado um eletrodo de disco de Cu ($0,196 \text{ cm}^2$) embutido em Teflon® (CSN Co. Brasil), que contem 0,04% P, 0,08% C, 0,30% Mn e 0,05% S), uma placa de Pt e um eletrodo de calomelano ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl} (1,0 \text{ M})$), $E = 0,2801 \text{ V}$, com um capilar de Luggin apropriado contendo solução 1,0 M KCl foram empregados como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência, respectivamente. Quando apropriado, o eletrodo de disco de Cu foi trocado pelo eletrodo de disco de Fe eletrolítico ($0,384 \text{ cm}^2$) embutido em Teflon® (CSN Co. Brasil).

5.4 REAGENTES

Para a preparação do banho de eletrodeposição, lavagem dos eletrodepósitos e também para a limpeza dos materiais foi utilizada água bidestilada e desionizada.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico:

- Cloreto de ferro(III) - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Molibdato de sódio - $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Sorbitol – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- Hidróxido de sódio - NaOH
- Ácido clorídrico - HCl
- Cloreto de potássio - KCl
- Acetona – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
- Hidrogenoftalato de potássio $\text{KH}(\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_4)$

5.5 LIMPEZA DOS MATERIAIS

A limpeza dos materiais foi feita lavando-se previamente com detergente neutro e água corrente. Em seguida, enxaguando-se abundantemente com água bidestilada e deixando-se secar ao ar. Antes da utilização dos materiais esses foram descontaminados utilizando-se uma solução de sulfonítrica (2 HNO_3 : 1 H_2SO_4).

Após a realização de cada experimento os materiais foram novamente limpos como descrito anteriormente.

5.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nessa seção serão apresentados os procedimentos executados em cada etapa do presente trabalho.

5.6.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Inicialmente realizou-se a padronização do NaOH utilizando-se como padrão primário uma solução de hidrogenoftalato de potássio ($\text{KH}(\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_4)$). A partir disso foi possível então calcular-se a concentração real da solução de NaOH utilizada sendo essa $0,9558 \text{ mol L}^{-1}$.

Após essa etapa, as soluções $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol + $0,630 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ e $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol + $0,630 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ foram tituladas com a solução de NaOH previamente padronizada.

5.6.2 OTIMIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO E SOLUÇÃO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo

A fim de se assegurar que a superfície do eletrodo de Cu estivesse sempre livre de impurezas que pudessem estar ali adsorvidas e óxidos formados ao ar, antes da realização de cada medida eletroquímica, o mesmo foi polido com lixa 1200. Logo em seguida lavado com água bidestilada. Todos os experimentos eletroquímicos foram conduzidos à temperatura ambiente (25,0 °C).

5.6.3 ANÁLISE ELEMENTAR

Foi feita análise elementar do complexo obtido na titulação potenciométrica do banho de eletrodeposição, a fim de se refinar o mecanismo inicialmente proposto por Barbosa e Carlos (2006) [20]. Sendo assim, o complexo $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorb})_2]^{3-}$ foi obtido como segue.

5.6.3.1 SÍNTESE DO COMPLEXO $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorb})_2]^{3-}$

Adicionou-se 0,100 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de H_2O , adicionou-se 0,200 mol do ligante sorbitol e 0,400 mol de NaOH a essa solução, transferiu-se para um balão volumétrico de 50,0 mL e aferiu-se o volume. O pH da solução final era então 11,36. Depois, retornou-se para béquer e adicionou-se 125,0 mL de acetona, a fim de precipitar o complexo. Deixou-se o precipitado vermelho escuro decantar e, após isto, colocou-se no dessecador para secar. A análise elementar foi realizada com o pó do complexo.

5.6.4 CURVAS VOLTAMÉTRICAS

O banho de eletrodeposição foi solução aquosa de 0,100 mol L^{-1} $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,070 mol L^{-1} $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,200 mol L^{-1} sorbitol + 0,400 mol L^{-1} NaOH . Assim como as demais soluções utilizadas para os estudos complementares foram as que seguem: 1. 0,100 mol L^{-1} $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,200 mol L^{-1} sorbitol + 0,400 mol

L⁻¹ NaOH; 2. 0,070 mol L⁻¹ Na₂MoO₄.2H₂O + 0,200 mol L⁻¹ sorbitol; 3. 0,200 mol L⁻¹ sorbitol; 4. NaOH todas no pH de 11,40.

Todos os reagentes utilizados tem grau analítico e foi utilizada água deionizada para fazer as soluções.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O eletrodo de Cu foi escolhido como eletrodo de trabalho, embora não seja um eletrodo inerte, uma vez que ele não interfere nas linhas de emissão de raios X nem de Fe e nem de Mo, o que viria a interferir nas análises de EDX dos eletrodepósitos.

As concentrações de Fe e Mo usadas para o preparo do banho de deposição foram tomadas como base a partir de trabalho [50,58] anterior realizado no grupo de pesquisa.

Inicialmente foi realizada a titulação potenciométrica da solução de eletrodeposição, a fim de se estabelecer o pH no qual a solução permanece estável e solúvel bem como para se estudar as formações de complexos ao longo da curva de titulação.

A partir dos resultados obtidos na titulação potenciométrica definiu-se o pH da solução de Fe-Mo na presença de sorbitol a qual foi utilizada para os estudos voltamétricos e também para a caracterização da morfologia, da composição química e de fase obtida nos eletrodepósitos.

6.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Para estudar a química da solução do banho de eletrodeposição, inicialmente realizou-se a titulação potenciométrica da solução dos íons Fe^{3+} e ânion molibdato e também da solução contendo apenas o íon Fe^{3+} , a fim de se estabelecer qual é a influência da presença dos íons molibdato no meio, bem como para se averiguar a formação de complexos ao longo da titulação.

Pearson formulou os conceitos de ácidos e bases duros e moles, designando os ácidos e as bases que são polarizáveis como moles e os ácidos e as bases que são não-polarizáveis como duros. Sendo assim, o que difere ácidos e bases duros(as)/moles é a polarizabilidade, ou seja, o grau com o qual uma molécula ou íon é distorcido por interação com outras moléculas ou íons. [52]

Os elétrons presentes em moléculas polarizáveis podem ser atraídos ou repelidos por cargas existentes sobre outras moléculas, formando espécies ligeiramente polares que podem então interagir com outras moléculas.

Pearson afirmou, "ácidos duros preferem se ligar a bases duras e ácidos moles preferem se ligar a bases moles."^[52] As interações entre espécies iguais, ou seja, duas espécies duras ou duas espécies moles são mais fortes do que aquelas entre espécies diferentes, ou seja, uma espécie dura e uma mole.

Assim, o ânion sorbitato obtido da reação do sorbitol com hidróxido de sódio, por apresentar maior polarizabilidade, é classificado como uma base mais dura que o íon hidroxila. Enquanto o íon Fe^{3+} tem alto caráter eletronegativo por apresentar carga elevada e, então, é considerado um ácido duro. Sendo assim, ele complexa preferencialmente com o ânion sorbitato em vez do íon hidroxila. Além do mais, o íon Fe^{2+} está na fronteira entre ácido duro e mole; deste modo, o ânion sorbitato reage preferencialmente com o íon Fe^{3+} quando este está presente no meio.

6.1.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE Fe

A titulação potenciométrica da solução de Fe^{3+} /sorbitol com NaOH 0,9558 mol L⁻¹ mostrou a variação da estabilidade da solução em função do pH. Na Figura 6-1 pode-se observar a variação do aspecto da solução ao longo da titulação enquanto no gráfico da Figura 6-2 observa-se a variação do pH. No decorrer da curva de titulação verificou-se que a solução permanece límpida e estável até pH = 4,00. A partir desse pH observou-se a formação de um precipitado marrom avermelhado que se manteve até o pH = 8,00 e após esse pH foi possível observar a solubilização do precipitado devido à formação de um complexo de coloração vermelho escuro.



FIGURA 6-1: Fotos da solução de Fe^{3+} /sorbitol ao longo da titulação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

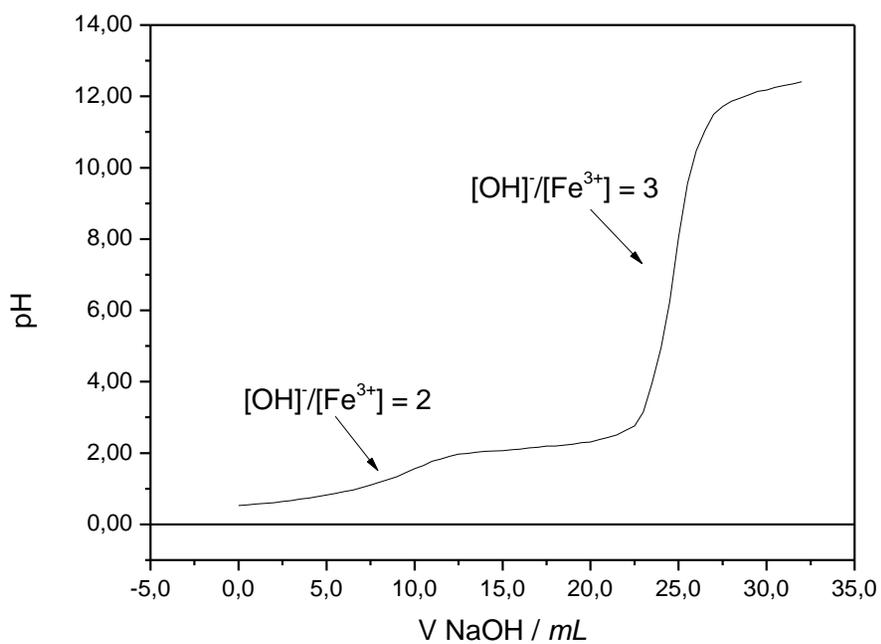


FIGURA 6-2: Curva de titulação potenciométrica da solução de Fe^{3+} /sorbitol.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar no gráfico obtido a partir da titulação potenciométrica a presença de dois pontos de inflexão que são melhores definidos utilizando-se o método da primeira derivada como mostrado na Figura 6-3.

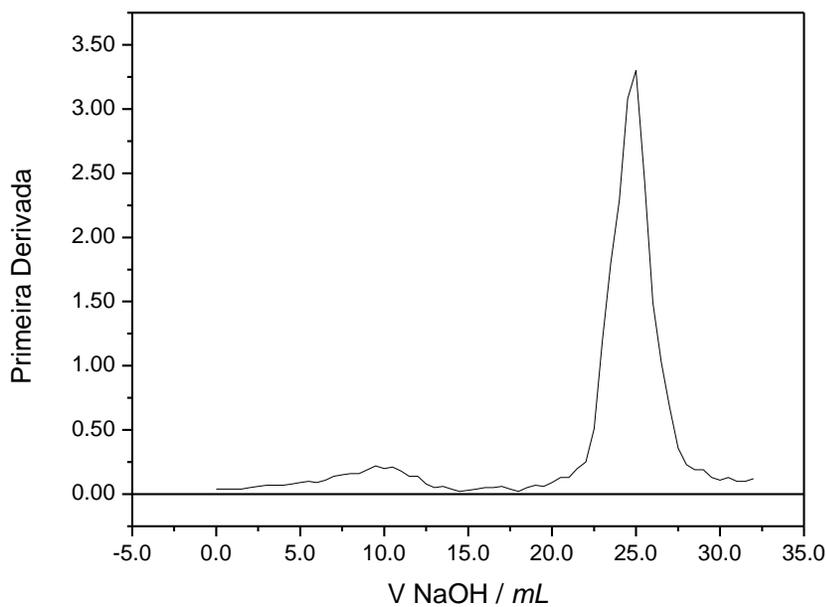


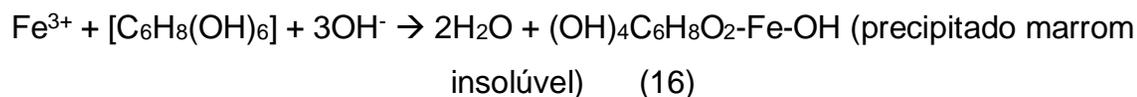
FIGURA 6-3: Primeira derivada da curva de titulação potenciométrica da solução de Fe^{3+} /sorbitol.

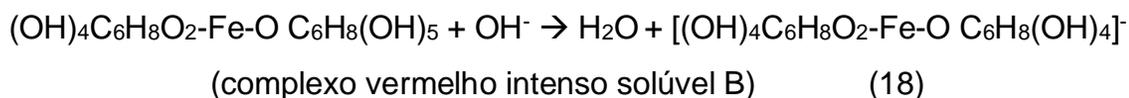
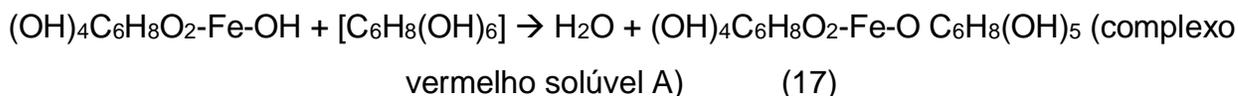
Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, utilizando-se o gráfico da Figura 6-3 determinou-se que os pontos de equivalência foram em 9,50 mL de NaOH e em 25,00 mL de NaOH onde o $\text{pH} = 1,41$ e $\text{pH} = 7,88$, respectivamente (Figura 6-1). Determinando-se a relação $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ para os pontos de equivalência encontra-se 2 e 3, respectivamente. Como demonstrados na Figura 6-2.

6.1.1.1 ANÁLISE ELEMENTAR DO COMPLEXO

Conforme descrito por Barbosa e Carlos(2006)^[20], o mecanismo para a titulação da solução de Fe^{3+} /sorbitol é dado através das seguintes equações:





Assim, utilizando os dados dos pontos de equivalência observados na titulação acima citada juntamente com o mecanismo proposto, propõe-se que inicialmente devido à solução apresentar-se límpida no primeiro ponto de equivalência (PE) houve a formação do seguinte complexo mostrado na Figura 6-4.

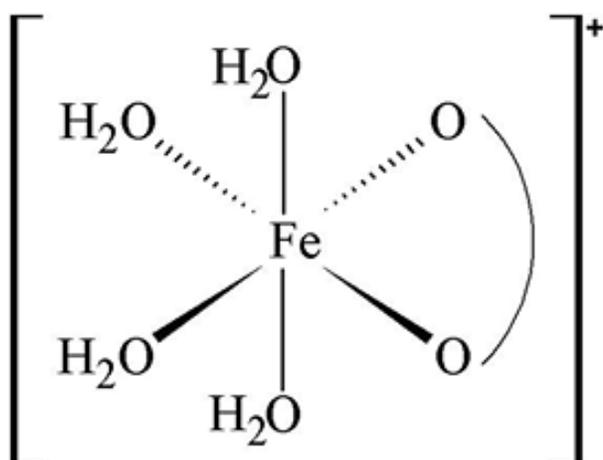


FIGURA 6-4: Estrutura do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{sorb})]^+$.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Continuando a adição de NaOH observa-se que a solução passa então por um precipitado marrom avermelhado o qual sugere a formação de um novo complexo de Fe(III)-sorbitol, sendo esse proposto com a troca de um ligante aquo por um ligante hidroxila em sua esfera de coordenação como mostra a Figura 6-5.

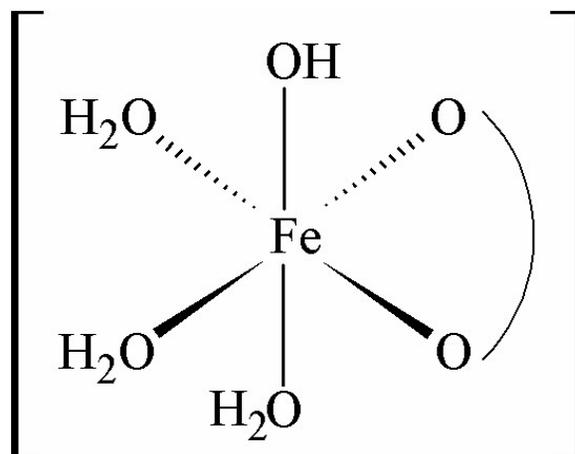


FIGURA 6-5: Estrutura do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})(\text{sorb})]$.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A adição de NaOH é então prosseguida e observa-se que a solução torna-se livre do precipitado sugerindo então a formação de um novo complexo o qual é solúvel e tem cor vermelho escuro. Assim, sugerindo que a adição de mais íons OH^- faz com que novamente haja troca de um ligante aquo por um ligante hidroxila na esfera de coordenação e os outros dois ligantes aquo são trocados por uma nova molécula de sorbitol, como mostrado na Figura 6-6.

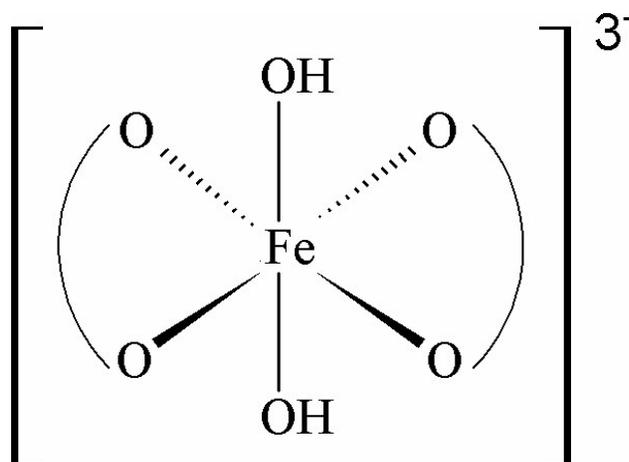


FIGURA 6-6: Estrutura do complexo $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorb})_2]^{3-}$.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para comprovar a estrutura do complexo $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorb})_2]^{3-}$ obtido, presente no banho de eletrodeposição da liga Fe-Mo, foi realizada a análise elementar

do mesmo seguindo o procedimento já citado, obtendo-se como resultado dessa análise a porcentagem de 25,79% para carbono e 4,90% para hidrogênio. As porcentagens teóricas esperadas eram de 27,74% para carbono e 5,01% para hidrogênio. Ressalta-se que a massa molar do complexo foi obtida admitindo-se a presença de três íons Na^+ como contra íons do mesmo.

Com isso, nota-se que os valores teóricos esperados encontram-se muito próximos aos valores experimentais obtidos. Portanto, pode-se dizer que a estrutura do complexo sugerido é realmente a estrutura do complexo obtido durante a titulação da solução de Fe^{3+} na presença de sorbitol com NaOH .

6.1.2 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE Fe-Mo

A titulação potenciométrica da solução de Fe-Mo na presença de sorbitol com NaOH $0,9558 \text{ mol L}^{-1}$ assim como a da solução Fe^{3+} /sorbitol mostrou a variação da estabilidade dessa solução em função do pH, na Figura 6-7 pode-se observar a variação do aspecto da solução ao longo da titulação enquanto no gráfico da Figura 6-8 observa-se a variação do pH. No decorrer da curva de titulação verificou-se que a solução permanece solúvel e estável até $\text{pH} = 2,05$ aonde observou-se que a solução tornou-se leitosa de cor amarelada e essa característica permaneceu até o $\text{pH} = 10,63$ ressaltando-se que em $\text{pH} = 8,77$ a solução torna-se leitosa castanho e após o $\text{pH} = 10,63$ foi possível observar que a solução torna-se límpida castanha.



FIGURA 6-7: Fotos da solução de $\text{Fe}^{3+} + \text{MoO}_4^{2-}$ /sorbitol ao longo da titulação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

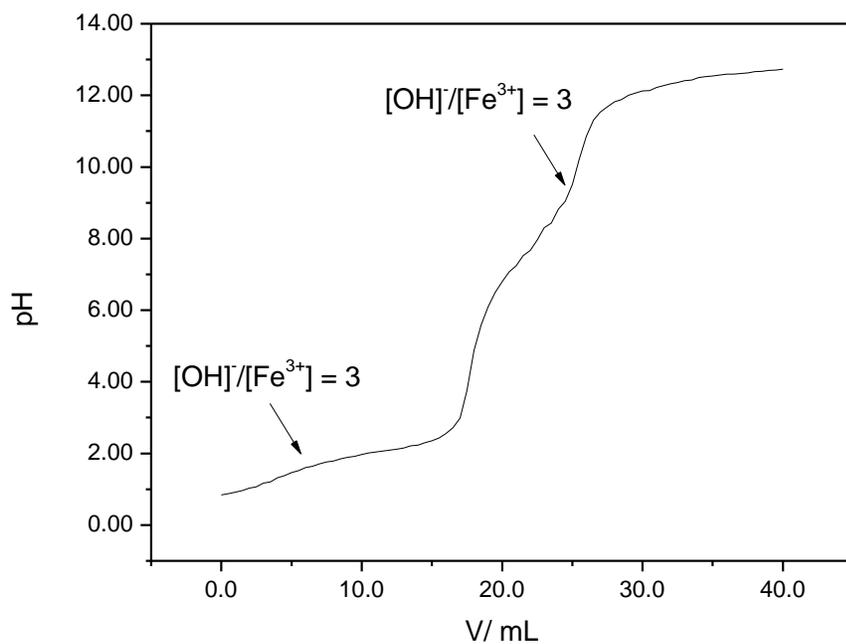


FIGURA 6-8: Curva de titulação potenciométrica da solução de $\text{Fe}^{3+} + \text{MoO}_4^{2-}$ /sorbitol.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar no gráfico obtido a partir da titulação potenciométrica a presença de quatro pontos de inflexão que são melhores definidos utilizando-se o método da primeira derivada como mostrado na Figura 6-9.

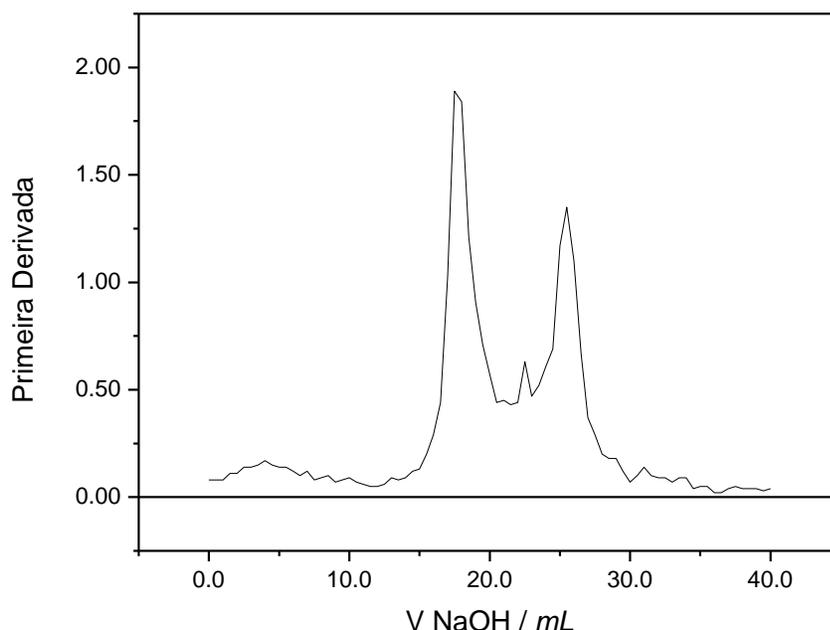


FIGURA 6-9: Primeira derivada da curva de titulação potenciométrica da solução de $\text{Fe}^{3+} + \text{MoO}_4^{2-}$ /sorbitol.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, utilizando-se o gráfico da Figura 6-9 determinou-se que os pontos de equivalência foram em 9,80 mL de NaOH e $\text{pH} = 1,95$ o que levou a uma relação $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}] = 3$; 17,58 mL de NaOH e $\text{pH} = 4,06$ o que levou a uma relação $[\text{OH}^-]/[(\text{H}_2\text{MoO}_4)] = 2$; 22,49 mL de NaOH e $\text{pH} = 7,92$ o que levou a uma relação $[\text{OH}^-]/[(\text{H}_2\text{MoO}_4)_2] = 4$ e por fim, 25,51 mL de NaOH e $\text{pH} = 10,26$ que levou a uma relação $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}] = 3$. O primeiro ponto de equivalência está relacionado ao complexo solúvel $([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{sorb})]^+$, Figura 6-4); o segundo e o terceiro PEs estão relacionados à neutralização do ácido molibdico, $(\text{H}_2\text{MoO}_4)_2$, o qual é formado em pH ácido e solubilizado a medida que o pH do meio aumentou. Finalmente, o quarto PE está relacionado à formação do complexo solúvel $([\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorb})_2]^{3-}$, Figura 6-6).

A partir desses resultados em adição aos resultados obtidos na titulação da solução de Fe^{3+} escolheu-se o pH 11,40 para preparação do banho de eletrodeposição

de Fe-Mo bem como de todas as demais soluções utilizadas para os estudos voltamétricos. Uma vez que nesse pH as solução encontravam-se límpida e estável.

6.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe-Mo NA PRESENÇA DE SORBITOL

Sendo assim, a partir dos resultados obtidos da titulação potenciométrica desenvolveu-se o banho para eletrodeposição no qual foram feitos os estudos voltamétrico dos quais seguem os resultados obtidos.

6.2.1 ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSILÇÃO DE Fe-Mo

A Figura 6-10 mostra o voltamograma obtido sobre substrato de Cu para os banhos contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ (linha sólida); $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ (linha tracejada-pontilhada) e $0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ (linha pontilhada). Os ramos anódicos e catódicos desse voltamograma podem ser melhor visualizados no inserto da figura.

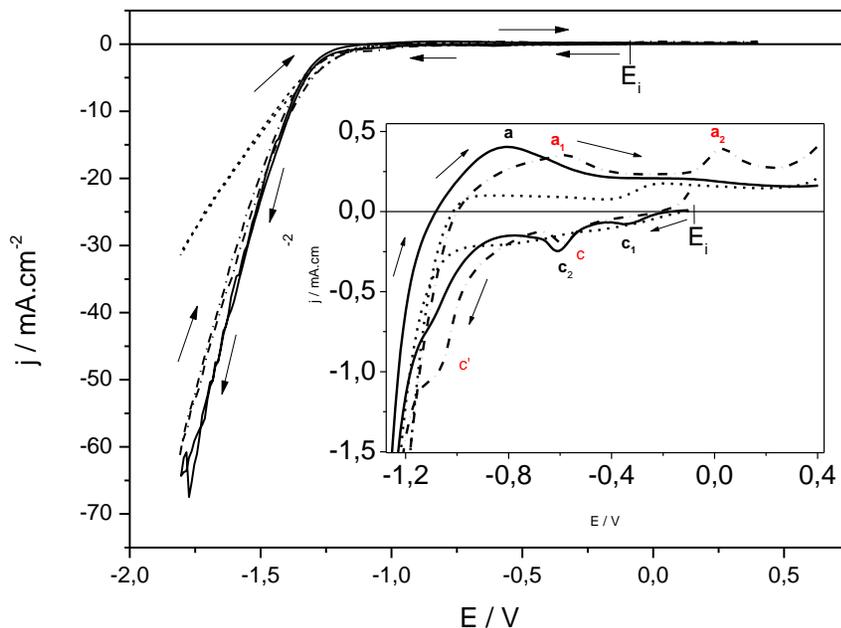


FIGURA 6-10: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu, a partir das soluções de $\text{Fe}^{3+} + \text{MoO}_4^{2-}$ (linha sólida), Fe^{3+} (linha tracejada-pontilhada) e MoO_4^{2-} (linha pontilhada) na presença de sorbitol, pH 11,40 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em paralelo aos processos de eletrodeposição de Fe-Mo, Fe e óxido de molibdênio mostrados na figura acima pode ocorrer a reação de desprendimento de hidrogênio, enquanto que no ramo anódico desses processos a passivação dos eletrodepósitos e do substrato de cobre pode ocorrer.

Para verificar os processos catódicos e anódicos que ocorrem sobre os eletrodos de cobre e ferro, voltametrias cíclicas para esses substratos foram feitas na solução contendo $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol a pH = 11,40, como mostra a Figura 6-11.

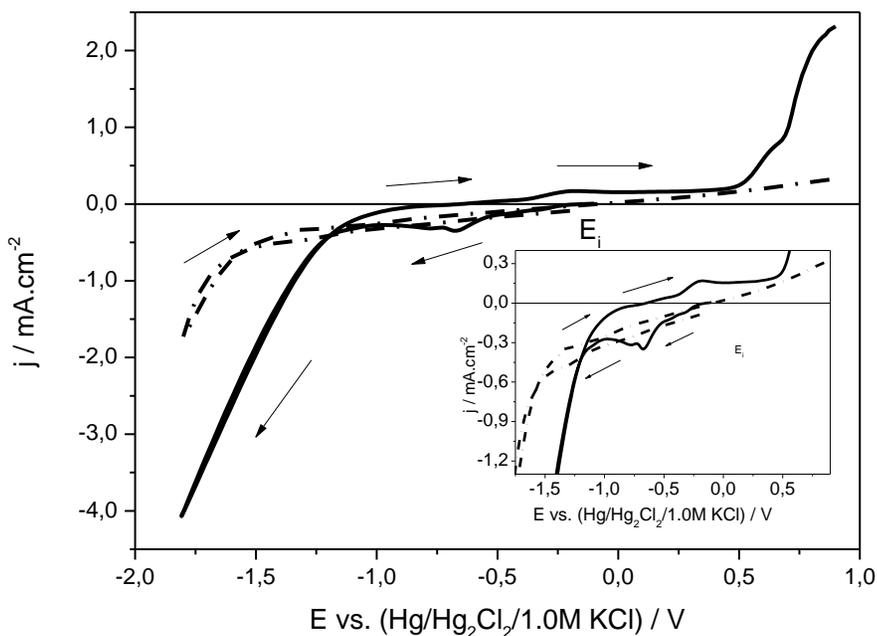


FIGURA 6-11: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu (linha sólida) e Fe (linha tracejada-pontilhada), a partir da solução de sorbitol pH 11,40 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto na Figura 6-11, sobre o substrato de ferro a densidade de corrente aumenta vagarosamente desde o potencial de $E = -0,40 \text{ V}$ e após o potenciais de $E = -1,50 \text{ V}$ a densidade de corrente aumenta significativamente devido à reação de desprendimento de hidrogênio, como pode ser melhor observado no inserto da figura (linha tracejada-pontilhada). Para o substrato de cobre pode ser visto um pico catódico ($E_p = -0,73 \text{ V}$, $q_d = 9,3 \text{ mC cm}^{-2}$), devido à redução do óxido de cobre formado ao ar, e, após o potencial de $E = -1,20 \text{ V}$ a densidade de corrente aumenta rapidamente devido à reação de desprendimento de hidrogênio como pode ser visto no inserto (linha sólida). Também pode ser verificado no inserto do gráfico da Figura 6-11 que a reação de desprendimento de hidrogênio é menos significativa sobre o substrato de ferro, no qual a densidade de corrente é menor, por exemplo, no potencial de $E = -1,40 \text{ V}$ a densidade de corrente é $j = -0,51 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j = -1,22 \text{ mA cm}^{-2}$ para ferro e cobre, respectivamente. Esse resultado implica que o desprendimento de hidrogênio é uma reação paralela durante a eletrodeposição de Fe-Mo.

Um experimento foi feito sobre o eletrodo de cobre na solução de NaOH a pH = 11,40 (linha tracejada-pontilhada) para verificar a influência do sorbitol durante o processo de redução. Para comparação, a curva voltamétrica da solução de 0,200 mol L⁻¹ de sorbitol a pH = 11,40 (linha sólida) é mostrada na Figura 6-12.

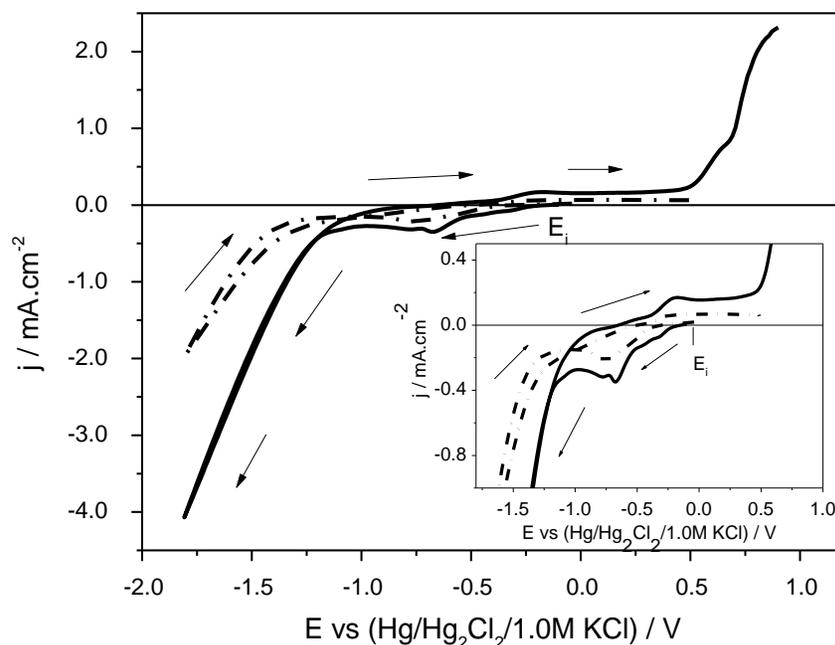


FIGURA 6-12: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu, a partir das soluções de sorbitol (linha sólida) e NaOH (linha tracejada-pontilhada) a pH 11,40 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto no ramo catódico há a formação de um pico catódico ($E_p = -0,75 \text{ V}$, $q_d = 7,8 \text{ mC cm}^{-2}$) devido à redução do óxido de cobre formado ao ar (linha tracejada-pontilhada). Esse resultado mostra que o sorbitol não influencia no processo de redução do óxido de cobre, mas a densidade de corrente da reação de desprendimento de hidrogênio na presença de sorbitol foi maior que na sua ausência, isto é, no potencial de $E = -1,40 \text{ V}$, por exemplo, a densidade de corrente foi $j = -1,12 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j = -0,42 \text{ mA cm}^{-2}$, na presença e ausência de sorbitol, respectivamente.

No ramo anódico sobre o eletrodo de cobre, na presença de sorbitol pode ser visto a formação de uma região anódica do potencial de $E = \sim -0,57 \text{ V}$ a $E = 0,40 \text{ V}$, com carga $q_a = 8,70 \text{ mC cm}^{-2}$ (linha sólida) e na ausência de sorbitol uma região

compreendida entre o potencial de $E = \sim -0,50$ V e $E = 0,40$ V, com carga $q_a = 4,90$ mC cm^{-2} (linha tracejada-pontilhada) foi observado. Para o eletrodo de ferro, na presença do sorbitol (Figura 6-11 linha tracejada-pontilhada) a densidade de corrente aumentou rapidamente desde o potencial aproximado de $E = -0,090$ V.

Comparando os ramos anódicos na Figura 6-12, pode-se inferir que a dissolução de cobre foi facilitada na presença de sorbitol, pois a dissolução começou em potencial mais negativo ($-0,57$ V) do que na ausência de sorbitol ($-0,50$ V).

Como será visto mais adiante, a razão de carga anódica/carga catódica (q_a/q_c) realizada a diferentes potenciais finais (E_f) de eletrodeposição durante a eletrodeposição de Fe-Mo mostra que o processo previamente reportado ocorre em paralelo a redução dos complexos de Fe(III)-sorbitol e dos ânions $[\text{MoO}_4]^{2-}$ e com a dissolução do eletrodepósito de Fe-Mo.

O voltamograma da eletrodeposição de Fe-Mo (Figura 6-10, linha sólida) foi caracterizado por dois picos catódicos c_1 ($E_p = \sim -0,33$ V) e c_2 ($E_p = \sim -0,61$ V) como pode ser melhor visualizado no inserto da Figura 6-10. Após essa região catódica a densidade de corrente aumenta significativamente devido à reação de desprendimento de hidrogênio que ocorre em paralelo à redução de Fe-Mo, como pode ser visto na Tabela 6-1 abaixo.

Analisando a curva de eletrodeposição do Fe (Figura 6-10, linha tracejada-pontilhada) pode ser notada a formação de um pico catódico c ($E_p = \sim -0,59$ V) e uma onda c' , como pode ser melhor visualizado no inserto. A densidade de corrente aumenta significativamente a partir do potencial $E = -1,15$ V, devido à redução de espécies de Fe simultaneamente a reação de desprendimento de hidrogênio.

Para averiguar a composição do filme nas regiões do pico c_1 e c_2 análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X dos filmes produzidos voltametricamente a partir da solução $0,100$ mol L^{-1} $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $0,070$ mol L^{-1} $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $0,200$ mol L^{-1} sorbitol + $0,400$ mol L^{-1} NaOH, nos potenciais finais (E_f) de eletrodeposição de $E = -0,33$ V, $E = -0,40$ V, $E = -0,68$ V, $E = -0,90$ V e $E = -1,80$ V foram realizadas. Além do mais, a eletrodeposição continuou até a densidade de corrente retornar a zero. Os resultados obtidos estão mostrados na tabela abaixo.

TABELA 6-1: Composição química dos filmes de Fe-Mo eletrodepositados voltametricamente a partir da solução $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

E_f / V	O(wt%)	Fe(wt%)	Mo(wt%)
-0,33	65,31	21,79	12,91
-0,40	60,39	26,37	13,24
-0,68	69,02	16,57	14,41
-0,90	75,88	13,96	10,16
-1,80	60,63	22,12	17,25

Como pode ser notado na Tabela 6-1, os filmes produzidos a potenciais finais mais negativos que $E = -0,33 \text{ V}$ contém Fe, Mo e O. Assim, baseado nesses resultados, os processos catódicos exibidos na curva voltamétrica de Fe-Mo (Figura 6-10, picos c_1 e pico c_2) correspondem, respectivamente, à redução de $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{4-}$ e posteriormente a redução de Fe concomitantemente com a redução de óxidos/hidróxidos de Mo^[1-4] a Mo e também com a reação de desprendimento de hidrogênio, como pode ser visto na Figura 6-11. A literatura^[1-4,41] reporta que óxidos/hidróxidos de Mo e/ou Fe podem ser formados durante a eletrodeposição^[41]. Assim, esses óxidos podem estar incorporados nos eletrodepósitos aqui produzidos.

Em adição, pode ser proposto que no voltamograma do Fe (Figura 6-10, linha tracejada-pontilhada) ocorre a redução de $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{4-}$, na região do pico c e posteriormente a redução de Fe em paralelo a reação de desprendimento de hidrogênio na região da onda c' .

A Figura 6-10 mostra também a curva voltamétrica sobre substrato de cobre na solução de $0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol}$ (linha pontilhada). Pode ser notado nessa figura a formação de uma região catódica do potencial $E = \sim -0,10 \text{ V}$ a $E = \sim -1,00 \text{ V}$ onde a densidade de corrente é de aproximadamente $j = -0,164 \text{ mAcm}^{-2}$, e após o potencial de $E = -1,00 \text{ V}$ a densidade de corrente aumenta rapidamente devido à redução do ânion molibdato a óxidos/hidróxidos ^[1-4,30,41] em paralelo a reação de desprendimento de hidrogênio. Análise de EDX para o filme produzido voltametricamente a partir da solução citada acima a potenciais finais de $E_f = -1,00 \text{ V}$ e $E_f = -1,80 \text{ V}$ foram realizadas. Além do mais, a eletrodeposição continuou até a densidade de corrente retornar a zero. Os resultados

de EDX mostram que os filmes produzidos a $E_f = -1,00$ V e $E_f = -1,80$ V contém 14,94 wt% de Mo e 85,06 wt% de O e 18,41 wt% de Mo e 81,59 wt% de O, respectivamente. Portanto, formação de óxidos/hidróxidos de Mo^[41] a Mo em paralelo a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre. Análise de DRX do filme produzido voltametricamente a partir da solução $0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol no intervalo de potencial de $E = -0,10$ V a $E = -1,10$ V, com hold de duas horas no potencial de $E = -1,10$ V, depois desse tempo a eletrodeposição continuou até que a densidade de corrente retornou ao zero, foi realizado como pode ser visto na Figura 6-13.

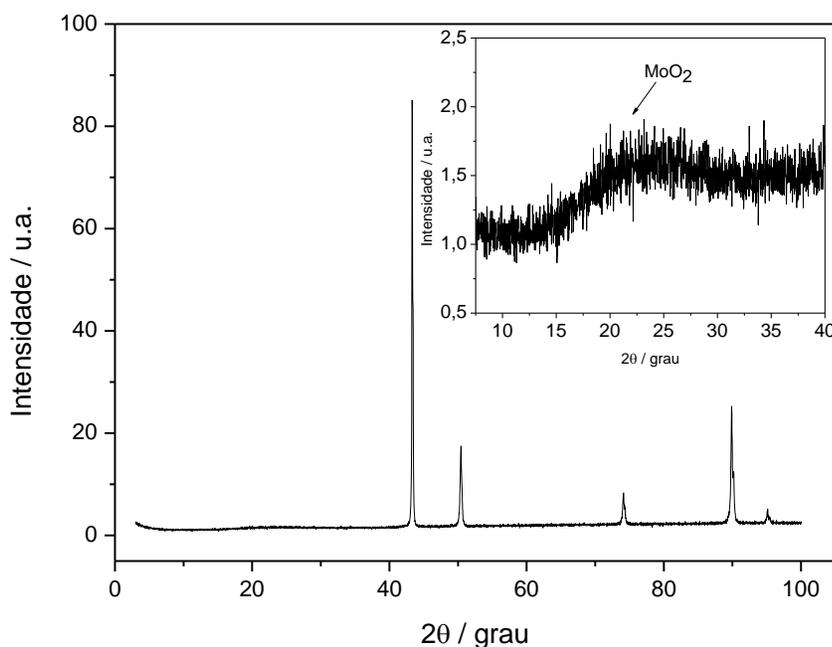


FIGURA 6-13: Difratoograma do filme de MoO_2 produzido voltametricamente a partir da solução $0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol, pH 11,40, na extensão de potencial de $-0,10$ V a $-1,00$ V, com *hold* de duas horas no potencial de $-1,10$ V. MoO_2 (JCPDS - 31-0641), Cu (JCPDS - 04-0802).

Fonte: Elaborado pelo autor.

As distâncias cristalográficas observadas, $d(h k l)$, foram comparadas com os valores esperados fornecido pela JCPDS^[51]. Alguns dos picos ocorreram devido ao substrato de cobre onde os filmes foram depositados. Como pode ser visto no

difratograma desse filme na Figura 6-13, um pico alargado entre $2\theta \sim 12,5^\circ$ e $\sim 40^\circ$, o qual indica a presença de fase amorfa de MoO_2 neste filme eletrodepositado.

Na varredura positiva da curva voltamétrica de Fe-Mo (Figura 6-10, linha sólida) é visto uma região anódica alargada na faixa de $E = \sim -1,00$ V até $E = \sim -0,40$ V como mostra o inserto. Para potenciais mais positivos que $E = \sim -0,40$ V ocorre dissolução/passivação do substrato de cobre (inserto da Figura 6-11, linha sólida).

O ramo anódico da voltametria do Fe (Figura 6-10, linha tracejada-pontilhada) mostrou uma região anódica a_1 (de $E = \sim -1,00$ V a $E = \sim -0,40$ V) e um pico anódico a_2 ($E_p = \sim +0,020$ V, devido à dissolução/passivação do cobre (inserto Figura 6-11, linha sólida), o qual pode ser melhor visualizado no inserto da Figura 6-10. Também, em ambos os casos, Fe e Fe-Mo, o depósito não se dissolveu totalmente, pois o filme foi visto a olho nu no final da varredura anódica.

O ramo anódico da curva voltamétrica da solução de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (Figura 6-10, linha pontilhada) mostrou uma região anódica de $E = \sim -1,00$ V a $E = \sim -0,39$ V e de $E = \sim -0,39$ V a $E = \sim +0,40$ V, os quais correspondem à dissolução de MoO_2 a $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [41] e à dissolução/passivação de cobre, respectivamente (inserto da Figura 6-11, linha sólida).

O potencial de redução dos íons Fe^{3+} a Fe é $-0,32$ V versus eletrodo de calomelano. A complexação do ferro pelo sorbitol é benéfica, desde que o potencial de redução do complexo de Fe(III)-sorbitol (pico c = $\sim -0,59$ V, Figura 6-10) é trazido para perto da do ânion de hidróxido de molibdato (ver Tabela 6-1), de modo que a codeposição de ferro e molibdênio ocorre.

Para melhor caracterizar o processo de eletrodeposição de Fe-Mo na presença de sorbitol, a varredura foi revertida a diferentes potenciais finais (E_f). A varredura foi revertida a E_f na faixa de potencial de $-0,33$ V a $-1,10$ V, como mostra a Figura 6-14.

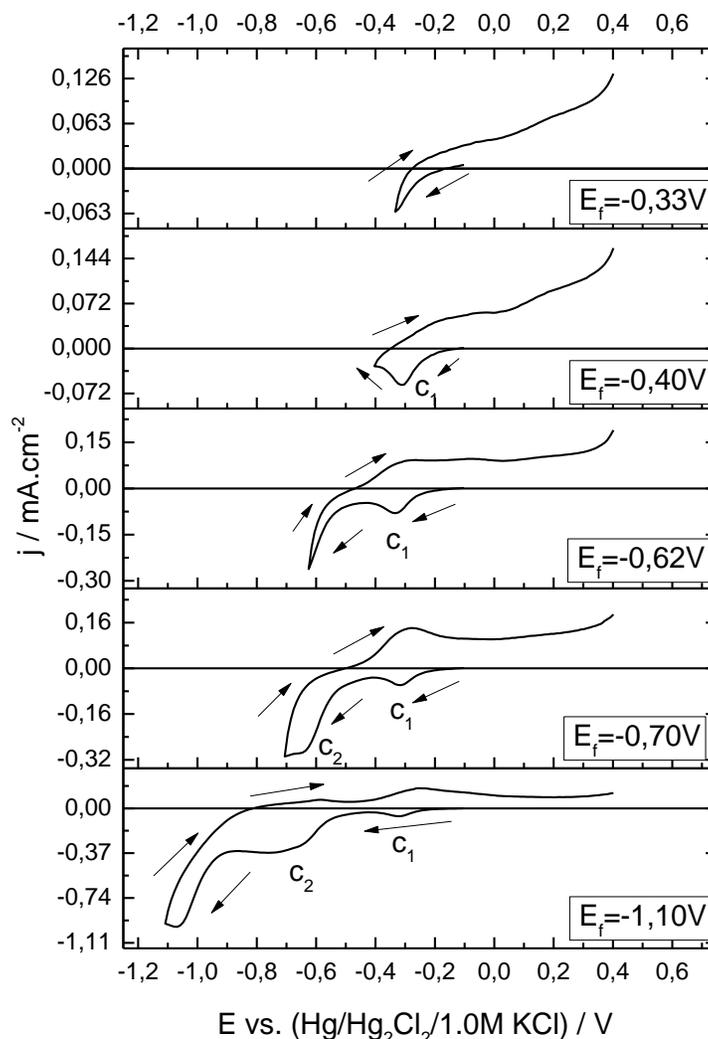


FIGURA 6-14: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu, a diferentes potenciais finais a partir da solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol + $0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, pH 11,40 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo Autor

Como pode ser visto na Figura 6-14 acima, nenhum entrecruzamento foi observado. De acordo com Fletcher et al. [53], a presença de entrecruzamento é um indicativo de nucleação. No entanto, pesquisas em nosso laboratório mostraram que mesmo quando entrecruzamento não é visto durante a voltametria cíclica, pode ocorrer nucleação [14,20,54,55], uma vez que o tamanho dos cristalitos pode ser tão pequeno que a área dos eletrodepósitos pode ser praticamente a totalidade da superfície do substrato. Assim, no presente caso, isto pode ter ocorrido. É possível observar também na Figura 6-14 que à medida que E_f torna-se mais

negativo, a densidade de corrente diminui, indicando que o processo de redução foi controlado por transporte de massa. [38]

A Tabela 6-2 ilustra o efeito da varredura reversa a vários E_f na razão q_a/q_c para eletrodeposição da liga Fe-Mo.

TABELA 6-2: Razão de carga anódica/carga catódica (q_a/q_c).

Fonte: Elaborado pelo Autor.

E_f / V	q_a/q_c	Desv. Pad.
-0,40	245,48	40,87
-0,60	187,35	22,85
-1,00	83,01	14,27
-1,10	44,34	3,28
-1,20	24,42	3,58
-1,40	7,72	0,45
-1,60	1,44	0,48
-1,80	0,67	0,15

A Tabela 6-2 ilustra o efeito de reverter a varredura em vários E_f sobre a relação q_a/q_c para deposição da liga Fe-Mo. Pode ser observado na Tabela 6-2, que a razão q_a/q_c diminui à medida que a varredura foi efetuada em direção a potenciais mais negativos no ramo catódico. Isto pode ser atribuído a RDH (ver Figura 6-11), bem como à precipitação de óxidos e/ou hidróxidos de Fe e Mo^[1-4,30,41] durante a eletrodeposição (ver Tabela 6-1) e, também, à passivação do ferro (filme foi observado ao final da varredura anódica) durante a dissolução a qual pode ocorrer a pH ~11^[41]. Assim, estes processos podem influenciar o processo de dissolução e os valores de q_a/q_c . Além disso, a Tabela 6-1 mostra que os depósitos de Fe-Mo de diferentes composições foram formados, o que levou a uma contribuição variável de RDH para os processos de redução. Além disso, pode ser sugerido que esta última proposta pode ser devido a diferentes áreas ativas de eletrodepósitos.

Pode ser observado na Tabela 6-2 que, para os filmes produzidos em $E_f = -0,33 V$ e $-0,60 V$, as razões q_a/q_c foram superiores a 100%, porque durante a dissolução voltamétrica destes eletrodepósitos finos de Fe-Mo, alguma área do substrato de cobre fica exposta à solução, isto é, o filme de Fe-Mo dissolveu nesta área

do substrato. Pourbaix^[41] reporta que dissolução/passivação do substrato de cobre (ver Figura 6-11, linha sólida) ocorreu em paralelo com a dissolução de Fe-Mo. Estes resultados levam a inferir que os filmes produzidos em $E_f = -0,33$ V e $-0,60$ V foram mais finos do que os obtidos com E_f mais negativos do que $-0,60$ V, uma vez que as suas razões q_a/q_c foram excepcionalmente maiores do que 100%.

A Figura 6-15 ilustra também o efeito de reverter à varredura a vários E_f sobre a razão q_a/q_c para a eletrodeposição da liga Fe-Mo.

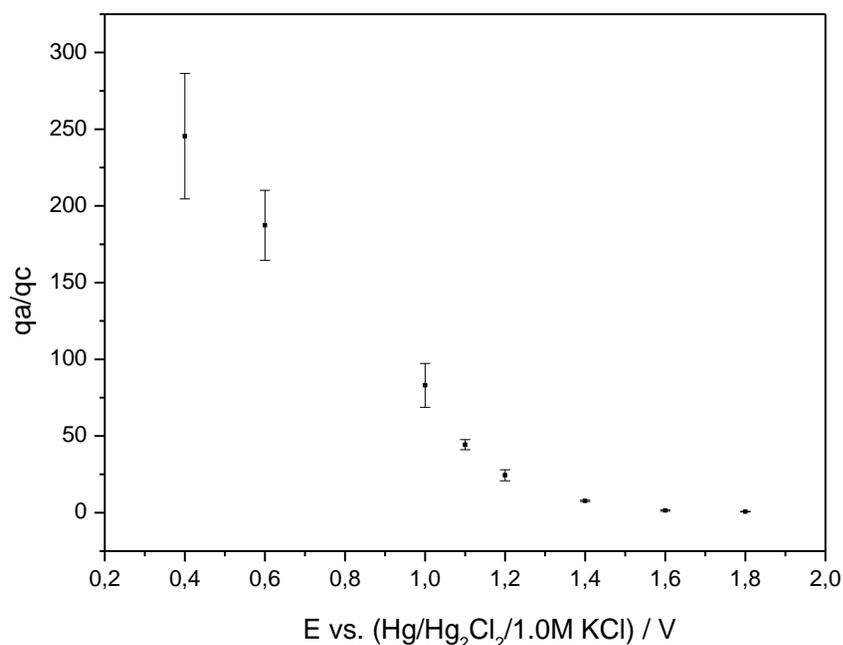


FIGURA 6-15: Dependência da razão q_a/q_c no potencial final de eletrodeposição (E_f) na solução $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol + $0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$. $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de ganhar maior conhecimento sobre o tipo de controle do processo, um conjunto de voltamogramas a diferentes velocidades de varredura (v) foi realizado, como pode ser visto na Figura 6-16.

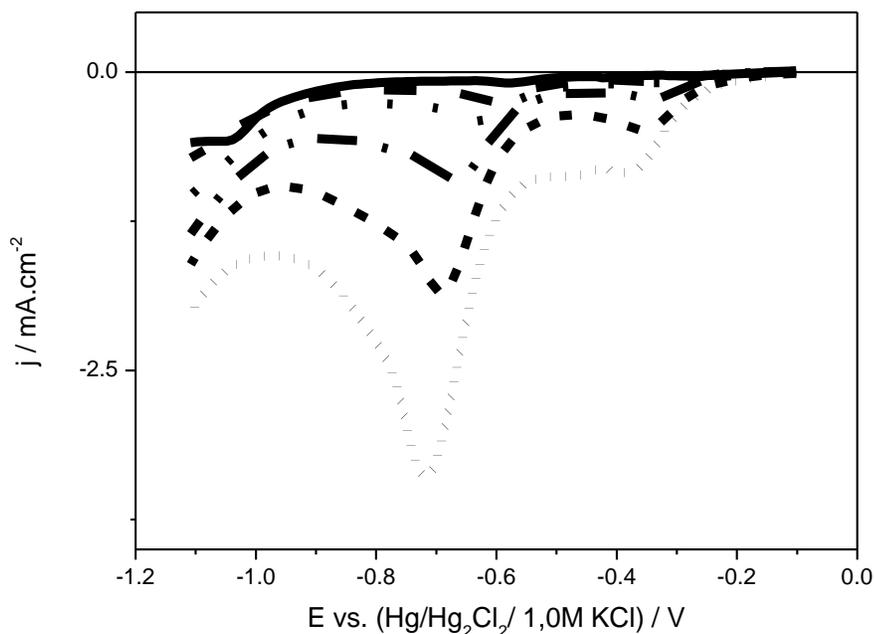


FIGURA 6-16: Curvas voltamétricas sobre substrato de Cu, a partir da solução $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$ a diferentes velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$): 2,0 (linha sólida); 10,0 (linha tracejada); 20,0 (linha pontilhada); 50,0 (linha tracejada-pontilhada); 100,0 (linha tracejado-curto); 200,0 (linha pontilhado-curto).

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 6-16 mostra o significativo aumento da densidade de corrente para ambos os picos c_1 e c_2 com aumento de v . A corrente de pico (J) do processo de redução do $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorb})_2]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorb})]^{2-}$ é descrito pela lei de Randles-Sevcik, abaixo ressaltada, a qual considera tanto as espécies oxidadas quanto as reduzidas em solução. [38]

$$J_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (12)$$

A corrente de pico do processo de redução do $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorb})_2]^{4-}$ a Fe^0 e óxidos/hidróxidos de molibdênio a Mo é descrita pela equação que inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis^[56,57], descrita pela equação^[57]:

$$J_p = 367 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (19)$$

onde n é o número de elétrons, A é área do eletrodo em cm^2 , C_0 é a concentração das espécies eletroativas em mol L^{-1} , D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, v é a velocidade de varredura em V s^{-1} .

A Figura 6-17 mostra que a densidade de corrente de pico $c_1(j_{pc1})$ e j_{pc2} aumentam com a velocidade de varredura elevada à meio ($v^{1/2}$), mas não linearmente o que sugere que o processo é controlado por transferência de carga e transporte de massa nas regiões dos picos c_1 e c_2 .^[38]

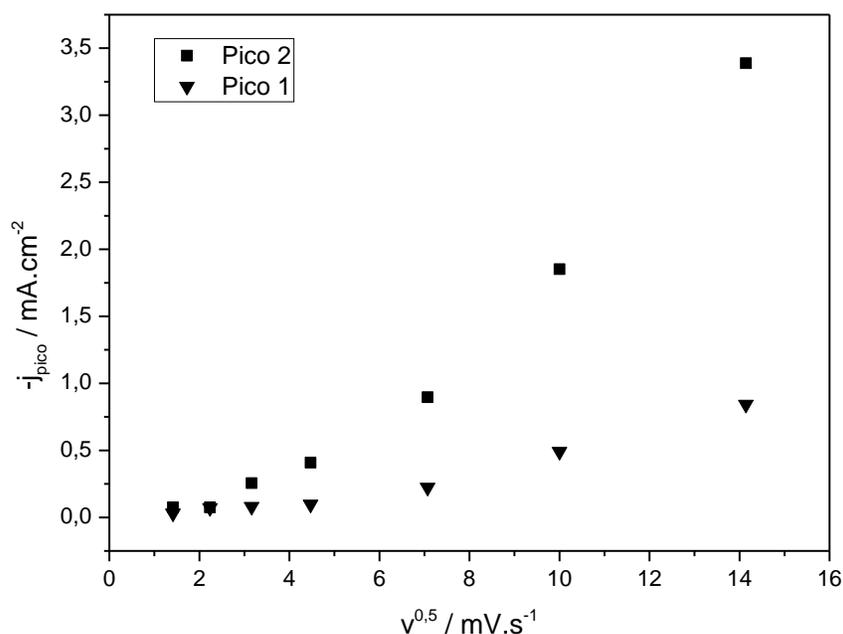


FIGURA 6-17: j_{pico} versus a velocidade de varredura de potencial para diferentes velocidades de varredura sobre substrato de Cu, a partir da solução $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A fim de se inferir sobre a reversibilidade do processo, segundo citado por Mamantov et al. ^[57] Matsuda e Ayabe ^[58] um processo reversível eletroquimicamente segue a equação:

$$\Delta E = \frac{0,020}{n} \quad (20)$$

Como já mencionado anteriormente, o pico c_1 exibido na curva voltamétrica de Fe-Mo (Figura 6-10) em $E = -0,33$ V contém Fe, Mo e O como mencionado na Tabela 6-1 assim, esse processo corresponde à redução de $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{4-}$ e MoO_4^{2-} a MoO_2 . Portanto, nesse processo estão envolvidos três elétrons. E então, a seguinte equação é aplicada para se inferir sobre a reversibilidade do processo:

$$\Delta E = \frac{E_p - E_{p/2}}{n} = \frac{0,33 - 0,17}{3} = 53 \text{ mV} \quad (21)$$

Considerando-se os três elétrons envolvidos nessa etapa do processo de redução pela equação 20 se esperaria um potencial de 6,7 mV. Portanto, se pode concluir que na região do pico c_1 o processo não é reversível.

De forma análoga, o pico c_2 da curva voltamétrica de Fe-Mo (Figura 6-10) foi definido em $E = -0,61$ V e, pelo EDX (Tabela 6-1) pode-se ver que a partir de potencial menos negativo que o do pico c_2 já havia a deposição tanto de Fe quanto de Mo levando-se a conclusão que no potencial do pico c_2 também continha Fe, Mo e O, esse processo é correspondente à redução de $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{sorbitol})_2]^{4-}$ a Fe e MoO_2 a Mo. Ou seja, nesse processo estão envolvidos seis elétrons. E então a equação aplicada para se inferir sobre a reversibilidade do processo é:

$$\Delta E = \frac{E_p - E_{p/2}}{n} = \frac{0,61 - 0,31}{6} = 50 \text{ mV} \quad (22)$$

Utilizando a equação 20 e o número de elétrons envolvido nessa segunda etapa do processo de redução, o potencial esperado para que o processo fosse reversível é de 3,3 mV. E, portanto, também na região do pico c_2 da curva voltamétrica de Fe-Mo (Figura 6-10) se pode concluir que o processo de redução não é reversível.

A Figura 6-18 mostra a curva voltamétrica da eletrodeposição de Fe-Mo utilizando eletrodo de disco rotatório de cobre a várias velocidades de rotação (ω).

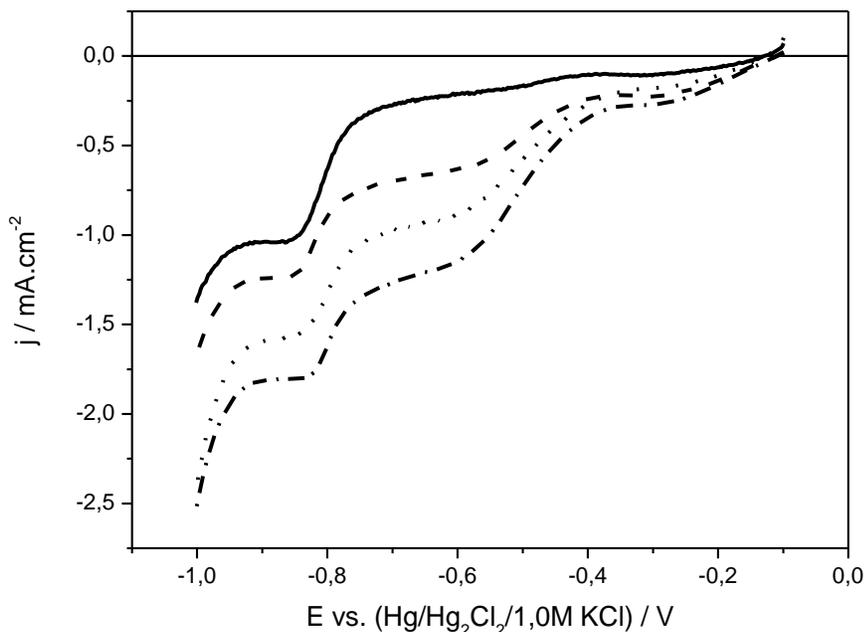


FIGURA 6-18: Curvas voltamétricas para eletrodo de disco rotatório (EDR) sobre substrato de Cu, a partir da solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ sorbitol + $0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$ a diferentes velocidades de rotação (ω/rpm): 800 (linha sólida), 1000 (linha tracejada), 1200 (linha pontilhada) e 1400 (linha tracejada-pontilhada) $v = 2 \text{ mv s}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Esses estudos mostram que o processo de eletrodeposição da liga de Fe-Mo é controlado por transporte de massa, uma vez que a densidade de corrente aumenta com o aumento da velocidade de rotação dentro do intervalo de potencial escolhido, como pode ser visto na Figura 6-20.

6.2.2 ESTUDO DA MORFOLOGIA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DA COMPOSIÇÃO DE FASE DOS FILMES DE Fe-Mo

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados das análises feitas para a caracterização morfológica dos eletrodepósitos da liga Fe-Mo obtidos.

6.2.2.1 ANÁLISES DE MEV DOS ELETRODEPÓSITOS

Análise de MEV foi feita nos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente a $E_d = -1,00$ V; $E_d = -1,20$ V; $E_d = -1,40$ V; $E_d = -1,60$ V e $E_d = -1,80$ V a partir da solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$ com $q_d = 5,30 \text{ C cm}^{-2}$ e a $E_d = -1,40$ V; $E_d = -1,60$ V e $E_d = -1,80$ V com $q_d = 510,20 \text{ C cm}^{-2}$.

A Figura 6-19 abaixo mostra as micrografias dos eletrodepósitos produzidos a vários E_d , com $q_d = 5,30 \text{ C cm}^{-2}$.

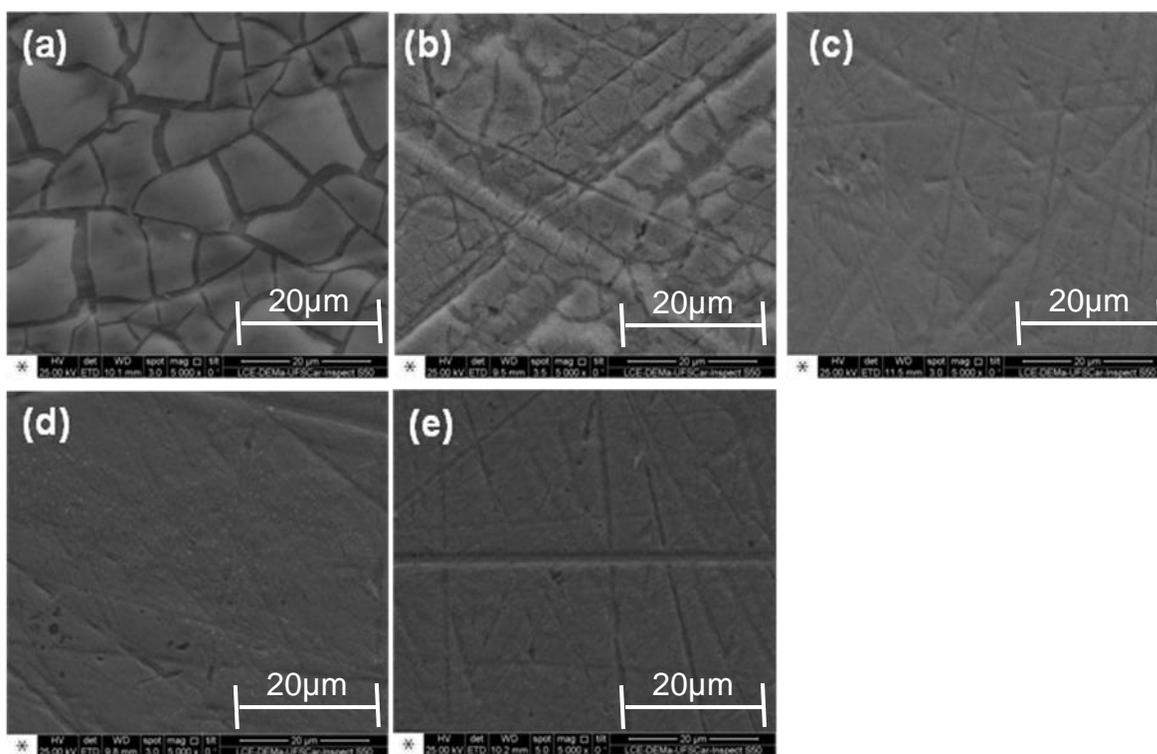


FIGURA 6-19: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos a E_d (a)-1,00 V; (b)-1,20 V; (c)-1,40 V; (d)-1,60 V e (e)-1,80 V, com $q_d 5,30 \text{ C cm}^{-2}$. Solução eletrolítica: $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,070 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ sorbitol} + 0,400 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $\text{pH} = 11,40$.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

As fotomicrografias dos eletrodepósitos obtidos a $E_d = -1,00$ V e $E_d = -1,20$ V Figuras 6-19(a) e 6-19(b), respectivamente, mostram o depósito recobrendo o substrato, o qual exibe trincas. No entanto, as fotomicrografias produzidas a $E_d = -1,40$

V (Fig. 6-19(c)), -1,60 V (Fig. 6-19(d)) e -1,80 V (Fig. 6-19(e)) mostram um filme fino (nota-se linhas devidas ao polimento do substrato nessas micrografias cobrindo o substrato).

A Figura 6-20 mostra as micrografias dos eletrodepósitos produzidos a $E_d = -1,40$ V; $E_d = -1,60$ V e $E_d = -1,80$ V com $q_d = 510,20$ C cm^{-2} .

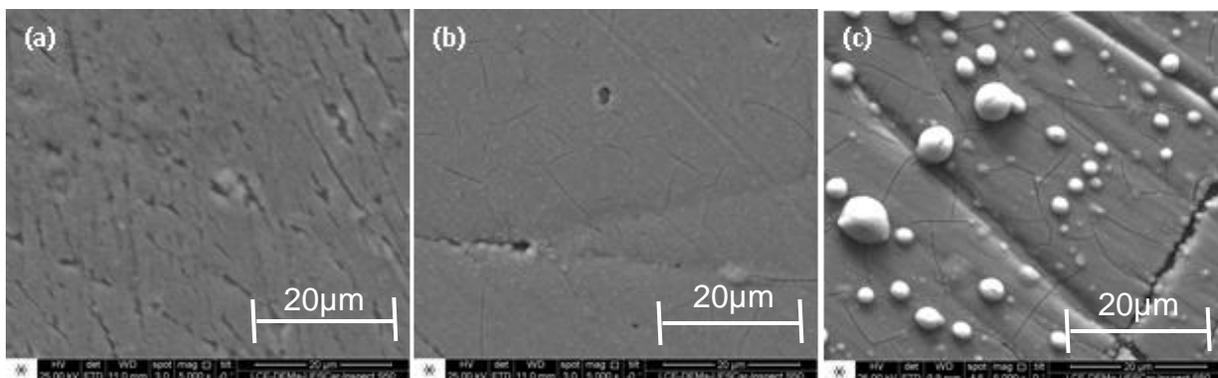


FIGURA 6-20: Micrografias MEV dos eletrodepósitos de Fe-Mo obtidos a E_d (a)-1,40 V; (b)-1,60 V e (c)-1,80 V, com q_d 510,20 C cm^{-2} . Solução eletrolítica: 0,100 mol L^{-1} $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,070 mol L^{-1} $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,200 mol L^{-1} sorbitol + 0,400 mol L^{-1} NaOH, pH= 11, 40.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

As micrografias desses eletrodepósitos não são similares, isto é, o filme produzido a $E_d = -1,40$ V (Fig.6-20(a)) não mostra trincas. Porém, aqueles produzidos a $E_d = -1,60$ V (Fig. 6-20(b)) e $E_d = -1,80$ V (Fig. 6-20(c)) apresentaram trincas.

Baseado nesses resultados, podemos concluir que a melhor morfologia da liga Fe-Mo foi obtida a $E_d = -1,40$ V; -1,60 V e -1,80 V com q_d 5,30 C cm^{-2} e -1,40 V com q_d 510,20 C cm^{-2} .

Barbano et al. [59] reportam que eletrodepósitos produzidos na presença de 0,11 mol L^{-1} de NTA recobriram o substrato de platina com cristalitos irregulares ou globulares dependendo de E_d , mas com 0,055 mol L^{-1} de NTA os eletrodepósitos exibiram trincas ou aglomerados de cristalitos globulares ou cristalitos globulares coalescidos, dependendo de E_d .

Finalmente, os resultados da análise morfológica dos eletrodepósitos produzidos na presença de NTA ou sorbitol indicaram que os processos de nucleação e crescimento não foram similares.

6.2.2.2 ANÁLISES DE EDX DOS ELETRODEPÓSITOS

EDX foi usado para analisar a composição química dos filmes produzidos potenciostaticamente nos potenciais $E_d = -1,00$ V; $E_d = -1,20$ V; $E_d = -1,40$ V; $E_d = -1,60$ V e $E_d = -1,80$ V; com densidade de carga de eletrodeposição (q_d) $5,30$ C cm^{-2} e os resultados são mostrados na Tabela 6-3 abaixo.

TABELA 6-3: Composição química dos filmes de Fe-Mo eletrodepositados voltametricamente a partir da solução de $0,100$ mol L^{-1} $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $0,070$ mol L^{-1} $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $0,200$ mol L^{-1} sorbitol + $0,400$ mol L^{-1} NaOH, pH = 11,40, com q_d $5,30$ C cm^{-2} .

Fonte: Elaborado pelo Autor

E_d / V	O(wt%)	Fe(wt%)	Mo(wt%)	Fe/Mo
-1,00	51,55	42,42	6,43	6,60
-1,20	58,60	36,51	4,88	7,48
-1,40	42,42	38,82	18,76	2,07
-1,60	60,44	21,21	18,35	1,16
-1,80	62,55	18,53	18,92	0,98

A Tabela 6-3 mostra a presença de ambos ferro e molibdênio nos eletrodepósitos independentemente de E_d . Como pode ser visto o aumento na razão de Fe/Mo quando o E_d foi mudado de $E = -1,00$ V a $E = -1,20$ V. No entanto, a razão Fe/Mo decresce significativamente quando o E_d é mais negativo que $E = -1,20$ V, isto é, valores de razões Fe/Mo de 7,48 ($E_d = -1,20$ V) a 0,98 ($E_d = -1,80$ V). Isso pode ser explicado pela diminuição significativa do conteúdo de Fe (wt%) nos eletrodepósitos levando a sugerir que o óxido de molibdênio formado deve estar inibindo a redução do ferro.

O conteúdo de oxigênio apresentado na Tabela 6-3 mostra que depósitos de Fe-Mo contém óxido ou hidróxido de ferro ou molibdênio, presumivelmente formado durante a eletrodeposição. A incorporação de óxidos ou hidróxidos de ferro pode ocorrer porque nesses E_d , a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre (e o pH

umenta na interface metal/solução) em paralelo a redução de complexos de Fe(III) a Fe. Além disso, os ânions molibdato são reduzidos a óxidos/hidróxidos de molibdênio, o qual na presença do metal (Fe) leva a formação de ligas de Fe-Mo. [1-4,41]

Em adição, os resultados da Tabela 6-3 mostram que o eletrodepósito produzido a $E_d = -1,40$ V contém mais baixo conteúdo de óxidos/hidróxidos de ferro e molibdênio comparado com aqueles produzidos em $E_d = -1,00$ V; $E_d = -1,20$ V; $E_d = -1,60$ V e $E_d = -1,80$ V. Esses resultados sugerem que a fração da liga Fe-Mo nesses eletrodepósitos é mais baixa do que a obtida em $E_d = -1,40$ V.

A literatura reporta que trincas são devidas à presença de óxidos nos eletrodepósitos^[30,59]. Como reportado previamente, eletrodepósitos produzidos a $E_d = -1,00$ V e $E_d = -1,20$ V mostraram trincas e esses eletrodepósitos contém alto conteúdo de óxidos. No entanto, aqueles produzidos a $E_d = -1,60$ V e $E_d = -1,80$ V, embora apresentem alto conteúdo de óxidos eles foram finos e, portanto, não foi visto trinca.

Análises de EDX dos eletrodepósitos de Fe-Mo produzidos potenciostaticamente a partir do banho alcalino contendo Fe-Mo sorbitol, a $E_d = -1,40$ V; $E_d = -1,60$ V e $E_d = -1,80$ V com $q_d = 510,20$ C cm⁻², foram feitos para verificar a influência da q_d na composição química desses eletrodepósitos, os resultados estão apresentados na Tabela 6-4 abaixo.

TABELA 6-4: Composição química dos filmes de Fe-Mo eletrodepositados voltametricamente a partir da solução de 0,100 mol L⁻¹ FeCl₃.6H₂O + 0,070 mol L⁻¹ Na₂MoO₄.2H₂O + 0,200 mol L⁻¹ sorbitol + 0,400 mol L⁻¹ NaOH, pH = 11,40, com q_d 510,20 C cm⁻².

Fonte: Elaborado pelo Autor

E_d / V	O(wt%)	Fe(wt%)	Mo(wt%)	Fe/Mo
-1,40	39,26	23,00	37,74	0,61
-1,60	8,34	66,28	25,38	2,61
-1,80	7,93	64,61	27,45	2,35

A Tabela 6-4 mostra que a codeposição de Fe e Mo ocorre independentemente do E_d . Como pode ser visto que a menor razão Fe/Mo (0,61) foi obtida quando o E_d foi -1,40 V. Também, o conteúdo de O nos eletrodepósitos foi alto (39,26 wt%) quando comparado com aqueles produzidos a $E_d = -1,60$ V (8,34 wt%) e E_d

= -1,80 V (7,93 wt%). Esses resultados sugerem que a quantidade de óxidos/hidróxidos nos eletrodepósitos produzidos a $E_d = -1,40$ V foi mais alto comparado com aqueles produzidos a $E_d = -1,60$ V e $E_d = -1,80$ V, mas não o suficiente para produzir trincas.

A literatura reporta que o conteúdo de Mo nos eletrodepósitos varia de ~42,0 wt% a ~75,0 wt%^[6], ou de ~25,0 wt% a ~75,0 wt%^[10], ou é ~47,0 at%^[1,2] ou ~60,0 wt%^[3], dependendo das condições de eletrólise e da composição química do banho.

Barbano et al.^[59] relatam que o conteúdo de Mo dos eletrodepósitos produzidos a E_d na faixa de potencial de -1,20 V a -2,70 V com q_d 95,55 C cm⁻² variou de 23,3 wt% a 66,2 wt% na presença de 0,11 mol L⁻¹ de NTA e de 58,6 wt% a 64,4 wt% na presença de 0,055 mol L⁻¹ de NTA.

6.2.2.3 ANÁLISES DE DRX DOS ELETRODEPÓSITOS

Análises de DRX foram feitas para investigar a estrutura de fase dos depósitos de Fe-Mo obtidos potenciostaticamente, Figura 6-21(a)-(e) e Figura 6-22(a)-(c), com q_d 5,30 C cm⁻² e 510,20 C cm⁻², respectivamente. Como pode ser visto abaixo.

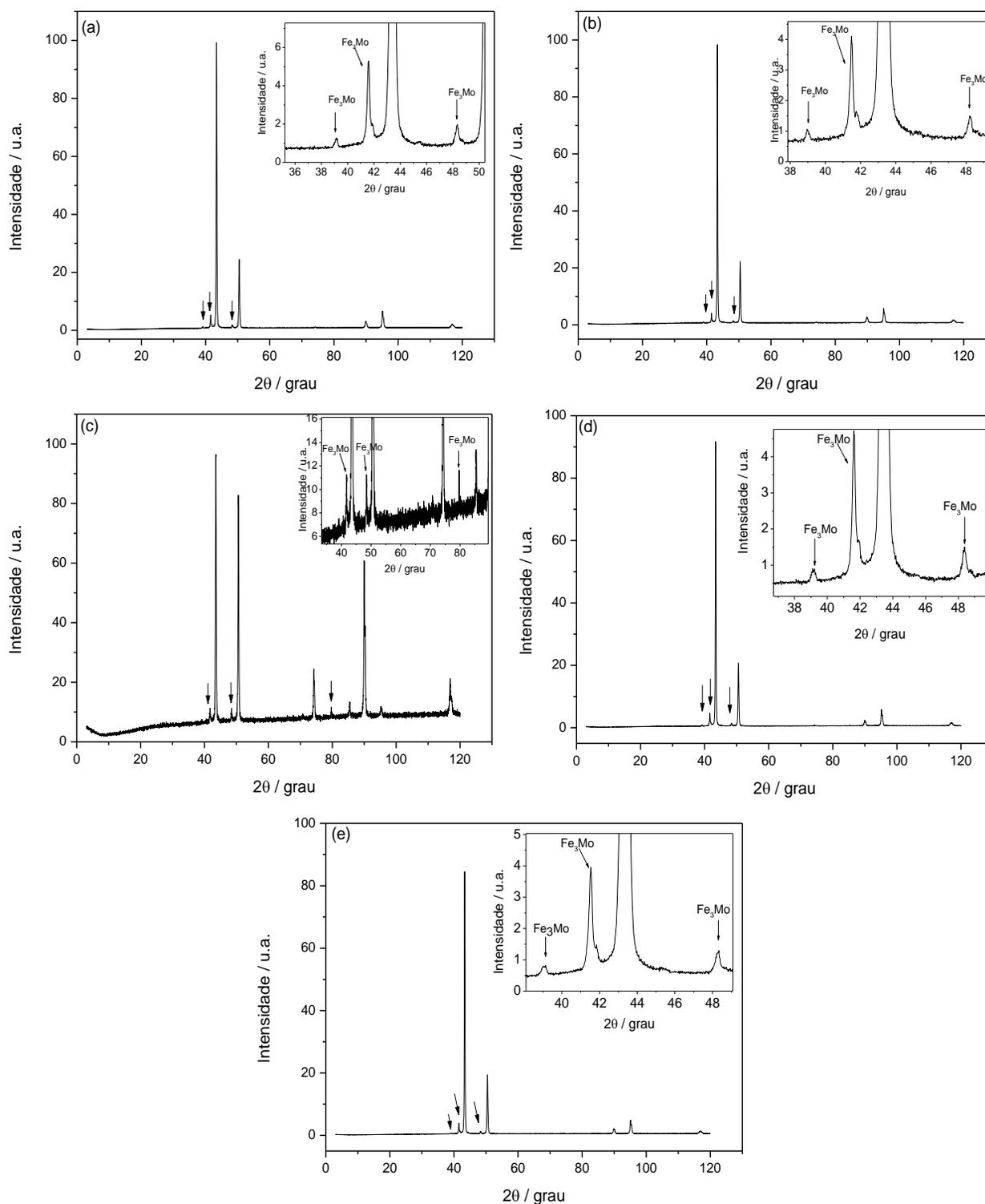


FIGURA 6-21: Difratogramas dos eletrodepósitos produzidos a Ed: (a) -1,00 V, (b) -1,20 V, (c) -1,40 V, (d) -1,60 V e (e) -1,80 V, com q_d 5,30 C cm⁻². Solução eletrolítica: 0,100 mol L⁻¹ FeCl₃.6H₂O + 0,070 mol L⁻¹ Na₂MoO₄.2H₂O + 0,200 mol L⁻¹ sorbitol + 0,400 mol L⁻¹ NaOH, pH = 11,40. Fe₃Mo (JCPDS - 31-0641), Cu (JCPDS - 04-0802).

Fonte: Elaborado pelo Autor.

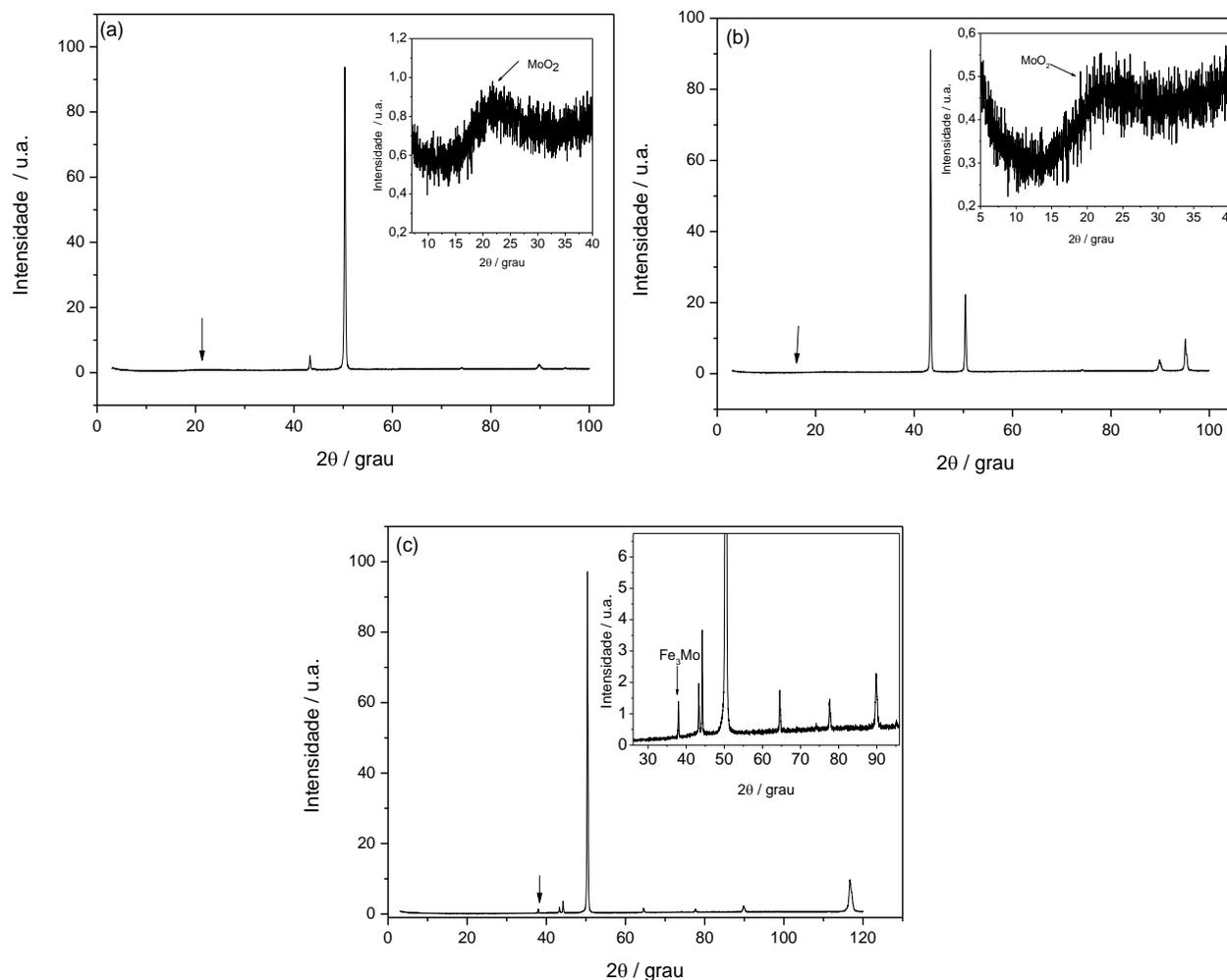


FIGURA 6-22: Difractogramas dos eletrodepósitos produzidos a E_d : (a) -1,40V, (b) -1,60 V e (c) -1,80 V, com q_d 510,20 C cm⁻². Solução eletrolítica: 0,100 mol L⁻¹ FeCl₃.6H₂O + 0,070 mol L⁻¹ Na₂MoO₄.2H₂O + 0,200 mol L⁻¹ sorbitol + 0,400 mol L⁻¹ NaOH, pH = 11,40. Fe₃Mo (JCPDS - 31-0641), Cu (JCPDS - 04-0802).

Fonte: Elaborado pelo Autor.

As distâncias cristalográficas (d_{hkl}) foram comparadas com os valores esperados dados pelas fichas de JCPDS. [51] A maioria dos picos ocorre devido ao substrato de cobre onde os filmes foram eletrodepositados. Os difractogramas dos eletrodepósitos de Fe-Mo (Figs. 6-21(a)-(e)) e Figs. 6-22(a)-(c)), independentemente do E_d e q_d mostraram linhas de difração, as quais foram atribuídas a fase de Fe₃Mo. [51]

Entretanto, DRX dos eletrodepósitos produzidos a $E_d = -1,40$ V e $E_d = -1,60$ V com q_d 510,20 C cm⁻² apresentaram um pico alargado entre $2\theta \sim 13^\circ$ e $\sim 40^\circ$, os quais sugerem a presença de fase amorfa de MoO₂ nesses eletrodepósitos. E também,

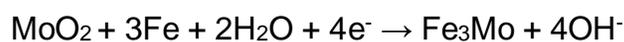
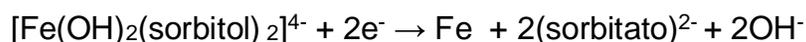
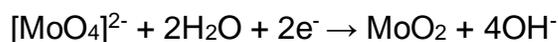
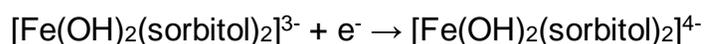
as linhas de difração de fases da liga Fe-Mo não foram vistas, embora as análises de EDX desses eletrodepósitos mostraram que eles foram compostos por Fe e Mo. Para o eletrodepósito produzido a $E_d = -1,80$ V com $q_d 510,20$ C cm^{-2} somente apresentou uma linha de difração a $2\theta \sim 38^\circ$, e ela é correlacionada com Fe_3Mo . Assim, esses resultados levam a inferir que esses eletrodepósitos foram de baixa cristalinidade ou amorfo.

Barbano e Carlos ^[50,59] investigaram a eletrodeposição de Fe-Mo a partir de um banho alcalino contendo NTA e os resultados de DRX indicaram que os eletrodepósitos contendo a fase Fe_3Mo obtidos sobre substrato de platina foram de baixa cristalinidade ou praticamente amorfo. Ao contrário, os resultados obtidos aqui mostram que liga cristalina de Fe-Mo foram produzidas a partir de um banho alcalino contendo sorbitol.

Comparando os resultados de EDX e DRX para os eletrodepósitos obtidos com $q_d 5,30$ C cm^{-2} com aqueles obtidos com $q_d 510,20$ C cm^{-2} conclui-se que tanto q_d quanto potencial influenciam na composição química, e na estrutura dos eletrodepósitos (para $q_d 5,30$ C cm^{-2} os eletrodepósitos mostraram baixa cristalinidade e com $q_d 510,20$ C cm^{-2} os eletrodepósitos foram amorfos).

6.3 PROPOSTA DE MECANISMO DA ELETRODEPOSIÇÃO

Tendo em conta os resultados obtidos na investigação do processo de redução do complexo de ferro(III) e do ânion molibdato juntamente com análises de EDX dos eletrodepósitos de Fe-Mo e DRX do filme obtido da redução do ânion molibdato propõe-se o seguinte mecanismo:



7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de eletrodeposição da liga Fe-Mo foi investigado a partir de uma solução alcalina contendo complexos de Fe(III)-sorbitol e ânions molibdato.

A curva voltamétrica do Fe-Mo mostrou dois picos catódicos c_1 ($\sim -0,33V$) e c_2 ($\sim -0,61V$). Após o pico catódico c_2 a densidade de corrente aumenta significativamente devido a reação de desprendimento de hidrogênio que ocorre em paralelo ao processo de redução do complexo Fe(III) e ânions molibdato. Os resultados de EDX dos eletrodepósitos produzidos voltametricamente a vários potenciais finais de eletrodeposição (E_f) mostraram que eletrodepósitos produzidos na região dos picos c_1 e c_2 foram compostos por Fe, Mo e O.

Análises de EDX dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente mostraram que suas composições variaram com E_d , isto é, o conteúdo de Mo nos eletrodepósitos de Fe-Mo com $q_d 5,30 C cm^{-2}$ variou de 4,9 wt% a 18,9 wt%.

As micrografias dos eletrodepósitos produzidos com $q_d 5,30 C cm^{-2}$ a $E_d = -1,00 V$ e $E_d = -1,20 V$ mostraram depósito cobrindo o substrato, o qual exibiu trincas. No entanto, as micrografias dos eletrodepósitos produzidos a $E_d = -1,40 V$, $E_d = -1,60 V$ e $E_d = -1,80 V$ mostraram um filme fino e uniforme cobrindo o substrato, indicando que o processo de nucleação e crescimento desses últimos filmes não foram semelhantes aos primeiros.

Análises de DRX dos eletrodepósitos produzidos com $q_d 5,30 C cm^{-2}$ mostraram linhas de difração, os quais foram correlacionados com fase de Fe_3Mo de baixa cristalinidade, independentemente do potencial de eletrodeposição.

Os eletrodepósitos produzidos com $q_d 510,20 C cm^{-2}$ a $E_d = -1,40 V$ e $E_d = -1,60 V$ apresentaram um pico alargado, o qual sugere a presença de fase amorfa de MoO_2 nos eletrodepósitos e a $E_d = -1,80 V$ somente linhas de difração correspondentes a Fe_3Mo foram vistas nos difratogramas. Assim, esses resultados levam a inferir que os eletrodepósitos foram de baixa cristalinidade ou amorfos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ERNST, D. W.; HOLT, M. L. "Cathode potentials during the electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions". J. Electrochem. Soc., 105 (11): 686, 1958.
- [2] ERNST, D. W.; AMLIE, R. F.; HOLT, M. L. "Electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions". J. Electrochem. Soc., 102 (8): 461, 1953.
- [3] CASE, L. O.; KROHN, A. "The electrodeposition of iron-molybdenum alloys". J. Electrochem. Soc., 105 (9): 512, 1957.
- [4] BELTOWASKA-LEHMAN, E. "Kinetic correlations in codeposition of coatings of molybdenum-iron group metal alloys". J. Appl. Electrochem., 20 (1):132, 1990.
- [5] BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice. New York, Academic Press, 1963. v1.
- [6] ELEZOVIC, N.; GRGUR, B. N.; KRSTAJIC, N. V.; JOVIC, D. "Electrodeposition and characterization of Fe–Mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production". Serbian Chem. Soc., Belgrade, 70 (6):879, 2005.
- [7] NIU, Z. J.; YAO, S.B.; ZHOU, S.M. "In situ surface raman investigation on induced-codeposition of an Fe – Mo alloy". J. Electroanal. Chem., 455 (1-2): 205, 1998.
- [8] SANCHES, L. S.; MARINO, C. B.; MASCARO, L. H. "Investigation of the codeposition of Fe and Mo from sulphate-citrate acid solutions". J. Alloys Comp., São Carlos, 439 (1-2): 342, 2007.
- [9] SANCHES, L. S.; DOMINGUES, S. H.; CARUBELLI, A.; MASCARO, L. H. "Electrodeposition of Ni–Mo and Fe-Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions". J. Braz. Chem. Soc., 14 (2): 556, 2003.
- [10] FUKUSHIMA, H.; AKIYAMA, T.; AKAGI, S.; HIGASHI, K. "Role of Iron-group Metals in the Induced Codeposition of molybdenum from aqueous solution". Trans. Japan Inst. Metals, 20 (7): 358, 2007.
- [11] BERKH, O.; SHACHAM-DIAMAND, Y.; GILEADI, E. "The chemical and electrochemical activity of citrate on Pt electrodes". J. Electrochem. Soc., 158 (6): 85, 2011.
- [12] PONTE, H. A. Estudo da eletrodeposição da liga Cu/Ni sobre aço carbono. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1994. Tese de Doutorado, 155 p.
- [13] SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. Modern Electroplating. 5. ed. New Jersey, Wiley & Sons, 2011.

- [14] BARBOSA, L.L. et al. "Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film". *Surf.Coat.Technol.*, 192 (2-3): 145, 2005.
- [15] ALMEIDA, M.R.H. de; CARLOS, I. A.; BARBOSA, L. L.; CARLOS, R. M.; LIMA-NETO, B. S.; PALLONE, E. M. J. A. "Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte". *J. Appl. Electrochem.*, 32 (7): 763, 2002.
- [16] OLIVEIRA, E. M. de; CARLOS, I. A. "Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol". *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2-3): 250, 2011.
- [17] OLIVEIRA., E. M. de; CARLOS, I. A. "Voltammetric and morphological characterization of zinc electrodeposition from acid electrolytes containing boric-polyalcohol complexes". *J. Appl. Electrochem.*, 38 (9): 1203, 2008.
- [18] PEREIRA, M. S.; BARBOSA, L. L.; SOUZA, C. A. C.; MORAES, A. C. M.; CARLOS, I. A. "The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath". *J. Appl. Electrochem.*, 36 (6): 727, 2006.
- [19] OLIVEIRA, E. M. de; FINAZZI, G. A.; CARLOS, I. A. "Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology". *Surf. Coat. Technol.*, 200 (20-21): 5978, 2006.
- [20] BARBOSA, L. L.; CARLOS, I. A. "Development of a novel alkaline zinc-iron plating bath containing sorbitol and the chemical, physical and morphological". *Surf. Coat. Technol.*, 201 (3-4): 1695, 2006.
- [21] ALMEIDA, M. R. H. de; BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F. de, TULIO, P. C.; CARLOS, I. A. "Copper-zinc electrodeposition in alkaline-sorbitol medium: electrochemical studies and structural, morphological and chemical composition characterization". *Appl. Surf. Science*, 333 (1): 13, 2015.
- [22] SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A. "The effect of sorbitol on the morphological characteristics of lead-tin films, electrodeposited from an alkaline bath". *J. Power Sources*, 169 (2): 361, 2007.
- [23] FINAZZI, G. A.; OLIVEIRA, E. M. de; CARLOS, I. A. "Development of a sorbitol alkaline Cu-Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu-Sn films". *Surf. Coat. Technol.*, 187 (2-3): 377, 2004.
- [24] DJOKIć, S. S. "Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals". *J. Electrochem. Soc.*, 146 (5): 1824, 1999.
- [25] CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. "Electrochemistry and materials science of cathodic hydrogen absorption & adsorption", *Electrochem. Soc.*, **94**: 318, 1995.

- [26] PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. "Induced codeposition III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt, and iron". J. Electrochem. Soc., 144 (5): 1672, 1997.
- [27] CHASSAING, E., VU QUANG, K.; WIART, R. "Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes". J. Appl. Electrochem., **19**: 839, 1989.
- [28] PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. Induced Codeposition. II. "A Mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys". J. Electrochem. Society, **143**: 893, 1996.
- [29] HASHIMOTO, K. "Passivation of Amorphous Metals". Livro de resumos do 15º Simpósio Internacional de Passivação. Bombannes, França, 1983. p. 235-246.
- [30] GOMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. "Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt–molybdenum electrodeposition". J. Appl. Electrochem., 33 (3): 245, 2003.
- [31] ISHIKAWA, M.; ENOMOTO, H. "Complexation of Ni(II) with citrate in nickel-citrate plating baths" J. Surf. Finish. Soc., 40: 1266, 1983.
- [32] KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J.; BRUCKENSTEIN, S. Quantitative Chemical Analysis. 4. ed. New York, Macmillan Company, 1969. V.2.
- [33] CARLOS, I. A.; SILVA, M. R. da; MORAES, A.C.M. "Desenvolvimento e estudo de um banho para deposição de FeMo. Caracterização química e morfológica do filme FeMo". Simpósio Brasileiro de Eletroquímica, Águas de Lindóia-SP, 2007.
- [34] BARBANO, E. P.; CARLOS, I. A.; OLIVEIRA, G. M. "Estudo da eletrodeposição de Fe-Mo". Congresso de La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica Y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de La Real Sociedad Española de Química, Madri, 2010.
- [35] LURIE, J. Handbook of Analytical Chemistry. Moscou, Mir Publishers, 1975.
- [36] POLIÓIS. Sorbitol. Disponível em: <<http://poliois.br.com/sorbitol/>>. Acesso em: 01 abr. 2016.
- [37] WIKIPEDIA. Sorbitol. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Sorbitol>>. Acesso em: 01 abr. 2016.
- [38] BARD, J. A.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and applications. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- [39] LOWENHEIM, F. A. Modern Electroplating. 3. ed. New York, John Wiley & Sons, 1953.
- [40] PLETCHER, D.; WALSH, F. C. Industrial Electrochemistry. New York, Chapman and Hall, 1982.

- [41] POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 2. ed. Texas, NACE International Cebelcor, 1974.
- [42] KOTRLÝ, S.; SUCHA, L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. New York, Halsted Press, 1985.
- [43] 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, 2005. Tese de Doutorado, 189 p.
- [44] HANSEN, M. Constitution of binary alloys. 2. ed. New York, McGraw-Hill Book, 1958.
- [45] SKOOG, G. A. S.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of Analytical Chemistry. 7.ed. EUA, Saunders College Publishing, 1996.
- [46] HARRIS, D. C. Quantitative Chemical Analysis. 8. ed. New York, W.H. Freeman and Company, 1999.
- [47] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications. New York, Oxford University Press, 1994.
- [48] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMING, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A text for biologists, materials scientists, and geologists. 2. ed. New York, Plenum Press, 1992.
- [49] WINAND, René. "Electrocrystallization - theory and applications". Hydrometallurgy, **29**: 567, 1992.
- [50] BARBANO, E. P. Estudo da eletrodeposição da liga Fe-Mo a partir de soluções levemente alcalinas contendo NTA: nitrilotriacetato de sódio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2012. Dissertação de Mestrado, 70 p.
- [51] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File PDF-2. Database Set 1-49. Pennsylvania, ICDD CD-ROM, 2000.
- [52] MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. Inorg. Chem. 5. ed. Boston, Pearson, 2014.
- [53] FLETCHER, S.; HALLIDAY, C.S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T.; NELSON, G. "The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential". J. Electroanal. Chem., 159 (2): 267, 1983.

[54] CARVALHO, M. F. de; BARBANO, E. P.; CARLOS, I. A. "Influence of disodium ethylenediaminetetraacetate on zinc electrodeposition process and on the morphology, chemical composition and structure of the electrodeposits". *Electrochim. Acta*, **109**: 798, 2013

[55] CARVALHO, M.F. de; CARLOS, I. A. "Zinc electrodeposition from alkaline solution containing trisodium nitrilotriacetic added". *Electrochim. Acta*, **113**: 229, 2013.

[56] MAMANTOV, G.; MANNING, D. L.; DALE, J. M. "Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential". *J. Electroanal. Chem.*, 9 (4): 253, 1965.

[57] BERZINS, T.; DELAHAY, P. "Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes". *J. Am. Chem. Soc.*, 3 (75): 555, 1953.

[58] MATSUDA, H.; AYABE, Y. "The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevicik". *Z. Elektrochimie.*, **59**: 494, 1955.

[59] BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F. de; CARLOS, I. A. "Electrodeposition and characterization of binary Fe-Mo alloys from trisodium nitrilotriacetate bath". *J. Electroanal. Chem*, **775**: 146, 2016.