

ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA NiFe  
EM SOLUÇÕES DE SULFATO

Ana Isabel de Carvalho Santana

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2010

ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA NiFe  
EM SOLUÇÕES DE SULFATO

Ana Isabel de Carvalho Santana

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS E  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

---

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.

---

Dr. Alberto Pires Ordine, D.Sc.

---

Prof. Pedro de Lima Neto, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Renata Antoun Simão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
DEZEMBRO DE 2010

Santana, Ana Isabel de Carvalho

Estudo Cinético da Eletrodeposição da liga NiFe em Soluções de Sulfato / Ana Isabel de Carvalho Santana. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVIII, 141 p.: il; 29,7 cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Tese (Doutorado) – COPPE/UFRJ, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 133-141.

1. Ligas Ni-Fe. 2. Codeposição anômala. 3. Impedância eletroquímica. I. Mattos, Oscar Rosa et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*“Ora a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam,  
E a prova das coisas que não se vêem.  
Pois as coisas que o olho não viu, e o ouvido não ouviu,  
E não subiram ao coração do homem, são as que Deus  
Preparou para aqueles que o amam.”*

*“Hebreus 11:1 e I Coríntios 2:9”*

## DEDICATÓRIA

*“À minha mãe e melhor amiga,  
Arlete Vieira de Carvalho,  
Pelo amor, força e dedicação,  
Essa tese também é sua.  
Te amo.”*

## AGRADECIMENTOS

Obrigado Deus, por cuidar de mim. Sou grata pela vida e pelas oportunidades que o Senhor me proporcionou.

À família sempre presente, minha mãe, minha avó Dina e minhas tias “Leila, Gleide, Helenilda e Maria”, e ao meu primo Kley, meu irmão do coração, obrigada pelo amor, pelas orações e por se alegrarem a cada conquista.

Ao professor Oscar Mattos, obrigada pela orientação e por ter sido um amigo nos momentos difíceis.

Ao professor e orientador Oswaldo Barcia, muito obrigado pelo constante apoio ao longo da tese, por estar sempre pronto a ajudar.

Ao meu namorado, Fábio pelo amor, paciência e carinhos a mim dedicados. A você meu lindo, todo o meu agradecimento e amor. À Maria Luiza e Gabriel, meus sobrinhos, obrigada por alegrarem a minha vida.

Para minha amiga-irmã Shirleny, as palavras são insuficientes para expressar os laços que nos unirão para sempre. Você tem sido um porto seguro durante todos esses anos, obrigada por ter me escolhido.

Um agradecimento especial à amiga de todas as horas Michelle, obrigada por todos os bons momentos, pelas risadas, por sua amizade incondicional e constante. Também aos amigos que estão longe mais sempre serão inesquecíveis, Susaninha e Jeremias.

À querida amiga Susana Díaz, pelos inestimáveis auxílio e conselhos, obrigada por esse coração enorme e que acolhe a todos.

À Didi e a todos os amigos do LNDC, obrigado por tornarem os dias de trabalho mais alegres. Aos técnicos e funcionários da COPPE que direta ou indiretamente contribuíram com o trabalho.

Aos amigos da 5<sup>o</sup> IPI obrigada pelo carinho e pelas orações.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA NiFe EM SOLUÇÕES DE SULFATO

Ana Isabel de Carvalho Santana

Dezembro /2010

Orientadores: Oscar Rosa Mattos  
Oswaldo Esteves Barcia.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi realizado um estudo do efeito dos parâmetros do banho eletrolítico sobre a cinética de deposição da liga Ni-Fe. Observou-se inicialmente a presença de duas regiões distintas nas curvas de polarização, na primeira delas a redução de hidrogênio predomina sobre a redução metálica. Na segunda região a redução da liga começa a ocorrer com maior eficiência. Verificou-se que no intervalo de pH investigado (1 – 6) a eletrodeposição da liga Ni-Fe ocorre por dois mecanismos diferentes. Para pH menor que 2, existem dois intermediários na região I,  $Fe(I)_{ads}$  e  $(NiH)_{ads}^+$  que são responsáveis pela formação do composto  $FeNi_3$ . Por outro lado em pH maior que 3, sugere-se a presença de três intermediários, um deles o  $Fe(I)_{ads}^*$  sendo o responsável pela formação de uma liga rica em ferro no mínimo de corrente apresentado na curva de polarização. Observou-se um efeito do transporte de massa apenas na região I das curvas, onde a redução de hidrogênio predomina. As micrografias mostram que os depósitos obtidos em maiores pH (pH = 5) apresentam uma morfologia mais compacta e uniforme do que os que foram obtidos em pH menor que 2.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## KINETICS STUDY OF THE ELECTRODEPOSITION OF Ni-Fe ALLOYS IN SULFATE SOLUTIONS

Ana Isabel de Carvalho Santana

December /2010

Advisors: Oscar Rosa Mattos  
Oswaldo Esteves Barcia.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work a study of the effects of the electrolytic solution parameters on the Ni-Fe alloy electrodeposition kinetics was performed. It was initially observed the presence of two distinct regions in the polarization curves. In the first one (region I), the hydrogen reduction predominates over metal deposition. In the second region (region II), the alloy deposition begins to occur with high efficiency. It was found that, in the pH range (1-6) investigated, Ni-Fe alloy electrodeposition occurs by means of two different mechanisms. For pH lower than 2, there are two intermediates in region I,  $Fe(I)_{ads}$  and  $(NiH)_{ads}^+$  that are responsible for  $FeNi_3$  formation. However, for pH higher than 3, the presence of three intermediates is suggested, being  $Fe(I)_{ads}^*$  responsible for the production of an iron-rich alloy at the current minimum in polarization curve. A mass transport effect was observed only in region I of the curves, wherein hydrogen reduction prevails. The micrographs show that the deposits obtained at higher pH present a more compact and uniform morphology than those obtained at pH below 2.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xviii
<b>I. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>II. Revisão de literatura.....</b>	<b>4</b>
II.1. Eletrodeposição de ligas: Uma visão geral.....	4
II.2. Eletrodeposição elementar de Ni e Fe .....	7
II.2. Codeposição anômala dos metais do grupo do Fe: Caso especial das ligas Ni-Fe.....	15
<b>III. Materiais e Métodos .....</b>	<b>28</b>
III.1. Soluções Eletrolíticas.....	28
III.2. Materiais de Eletrodos .....	29
III.3. Ensaio Eletroquímico.....	30
III.4. Medidas de pH Interfacial .....	32
III.5. Análise Química e Morfológica.....	34
<b>IV. Resultados .....</b>	<b>35</b>
IV.1. Efeito do pH sobre a codeposição da liga Ni-Fe .....	38
IV.1.1 - Região I.....	39
IV.1.1-1 – Curvas de Polarização.....	39
IV.1.1-2 – Medidas de pH Interfacial e Análise Química .....	41
IV.1.1-3 – Impedância Eletroquímica .....	55
IV.1.1 - Região II.....	65
IV.1.2-1 – Curvas de Polarização.....	65
IV.1.2-2 – Medidas de pH Interfacial e Análise Química.....	67
IV.1.2-3 – Impedância Eletroquímica .....	72

IV.2. Efeito do Substrato .....	83
IV.2.1 – Curvas de Polarização .....	83
IV.2.1 – Impedância Eletroquímica .....	87
IV.3. Efeito da Velocidade de Rotação do Eletrodo.....	93
IV.4. Morfologia das Ligas Ni-Fe .....	95
IV.4.1 – Efeito do pH.....	95
IV.4.2 – Efeito da Polarização .....	99
<b>V. Discussão .....</b>	<b>101</b>
<b>VI. Conclusões .....</b>	<b>128</b>
<b>VII. Trabalhos Futuros .....</b>	<b>132</b>
<b>VIII. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>133</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Página

### II. Revisão Bibliográfica

Figuras II.1: (a) Curvas de polarização obtidas para soluções de sulfato: (1) 1,22 M de  $\text{Ni}^{2+}$ , pH = 3; (2) 1,22 M de  $\text{Ni}^{2+}$ , pH = 1,5; (b) Diagramas de impedância obtidos para os pontos escolhidos nas respectivas curvas de polarização [29]..... 9

Figuras II.2: (a) Curvas de polarização obtidas para soluções de sulfato de níquel 1,22M, pH 6 (■), 5(●), 4(▲), 3(□), 2(○), 1(Δ). (b) Diagramas de impedância obtidos em pH 2 e pH 4 [33,34]..... 11

Figura II.3: (a) Curvas de polarização catódicas obtidas durante a eletrodeposição de ferro, numa solução 0,9M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , em função do pH da solução. (b) Diagramas de impedância obtidos em pH 3 [38]..... 13

Figura II.4: (a) Curvas de Tafel da deposição individual de Fe e Ni da liga a partir de soluções de sulfato; (b) pH na superfície do eletrodo calculado a partir de: (c) correntes parciais de evolução de hidrogênio e curvas de polarização da deposição de Fe e Ni [47].. ..... 16

Figura II.5: Dependência da composição da liga com o potencial catódico: efeitos do pH e da velocidade de rotação do eletrodo. (Dados experimentais a pH=3, de ANDRICACOS *et al.*[49]) [50]... ..... 18

Figura II.6: Diagramas de impedância para a eletrodeposição de Ni (a) e da liga NiFe (b) em função da densidade de corrente [58]..... 22

Figura II.7: (a) Efeito de inibição do metal mais nobre; (b) efeito de aumento da redução do metal menos nobre [64]. ..... 24

### III. Materiais e Métodos

Figura III.1: Esquema da célula eletrolítica utilizada para a realização dos ensaios eletroquímicos [67]. 30

Figura III.2: Desenho esquemático da montagem utilizada na obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica. [67] 31

Figura III.3: Esquema da montagem utilizada durante a obtenção das medidas de pH interfacial. [67] 33

### IV. Resultados

Figura IV.1: Curvas de polarização potencioestáticas obtidas em solução de 0,6 M de  $\text{NiSO}_4$  + 0,6 M de  $\text{FeSO}_4$ , pH=1,5, a 1000 rpm: (■) pó de ferro, (●) citrato de sódio. 36

Figura IV.2: Efeito do pH sobre as curvas de polarização potencioestática em solução de 0,6 M de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 0,63 M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , eletrodo de Pt, a 25°C. 38

Figura IV.3: Ampliação da região I das curvas de polarização para pH entre 1 – 2. 40

Figura IV.4: Ampliação da região I das curvas de polarização para pH entre 2,5 – 6. 40

Figura IV.5: Relação entre pH interfacial e densidade de corrente obtidas para a liga Ni-Fe (CRL = 50%) em função do potencial a diferentes valores de pH do seio da solução. 42

Figura IV.6: Comparação entre as curvas de polarização obtidas em 1,22M de  $\text{NiSO}_4$  +  $\text{FeSO}_4$  (50%) e 1,22 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . 43

Figura IV.7: Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 1 (CRL = 50%). 44

Figura IV.8: Gráfico das correntes parciais de (○) Fe, (△) Ni e (□) H para soluções da liga (CRL = 50%) em pH 1. 46

- Figura IV.9: Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 1,5 (CRL = 50%). 47
- Figura IV.10: Gráfico das correntes parciais de (○) Fe, (△) Ni e (□) H para soluções da liga (CRL = 50%) em pH 1,5. 48
- Figura IV.11: Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 2 (CRL = 50%). 49
- Figura IV.12: Gráfico das correntes parciais de (○) Fe, (△) Ni e (□) H para soluções da liga (CRL = 50%) em pH 2. 50
- Figura IV.13: Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 3 (CRL = 50%). 51
- Figura IV.14: Gráfico das correntes parciais de (○) Fe, (△) Ni e (□) H para soluções da liga (CRL = 50%) em pH 3. 53
- Figura IV.15: Escolha dos potenciais para obtenção dos diagramas de impedância na região I. Solução 1,22 M de  $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$  (CRL = 50%). 55
- Figura IV.16: (a) Diagrama de impedância obtido em 1,22 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Os demais diagramas de impedância foram obtidos nos pontos selecionados na região I da Figura IV.15, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 1, sobre eletrodo de platina. 56
- Figura IV.17: Diagramas de impedância obtidos nos pontos selecionados na região I, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 1,5, sobre eletrodo de platina. 58
- Figura IV.18: Diagramas de impedância obtidos nos pontos selecionados na região I, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 2, sobre eletrodo de platina. 60
- Figura IV.19: Escolha dos potenciais para obtenção dos diagramas de impedância na região I. Solução 1,22 M de  $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$  (CRL = 50%). 62

- Figura IV.20: Diagramas de impedância obtidos nos pontos selecionados na região I, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 2, sobre eletrodo de platina. 63
- Figura IV.21: Ampliação da região II das curvas de polarização para pH entre 1 - 2. 66
- Figura IV.22: Ampliação da região II das curvas de polarização para pH entre 2,5 - 6. 66
- Figura IV.23: Relação entre pH interfacial e densidade de corrente obtidas em função do potencial a diferentes pH da solução. 67
- Figura IV.24: Composição da liga Ni-Fe no início da região II da curva de polarização. Solução com pH 1 (CRL = 50%). 68
- Figura IV.25: Composição da liga Ni-Fe no início da região II da curva de polarização. Solução com pH 1.5 (CRL = 50%). 69
- Figura IV.26: Composição da liga Ni-Fe no início da região II da curva de polarização. Solução pH com 2 (CRL = 50%). 70
- Figura IV.27: Composição da liga Ni-Fe no início da região II da curva de polarização. Solução com pH 3 (CRL = 50%). 71
- Figura IV.28: Diagramas de impedância obtidos na região II, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 1, sobre eletrodo de platina. 73
- Figura IV.29: Diagramas de impedância obtidos na região II, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 1,5, sobre eletrodo de platina. 75
- Figura IV.30: Diagramas de impedância obtidos na região II, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 2, sobre eletrodo de platina. 77
- Figura IV.31: Diagramas de impedância obtidos na região II, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 3, sobre eletrodo de platina. 79

Figura IV.32: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região II, em soluções de NiSO<sub>4</sub>; de FeSO<sub>4</sub> (obtido por *DÍAZ et al* [38]), 1,22 M de (NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>), (CRL = 50%) pH 2, sobre eletrodo de platina. 80

Figura IV.33: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região II, em soluções de NiSO<sub>4</sub>; de FeSO<sub>4</sub> (obtido por *DÍAZ et al* [38]) e 1,22 M de (NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>), (CRL = 50%) pH 3, sobre eletrodo de platina. 81

Figura IV.34: Efeito da superfície do eletrodo sobre a reação de redução do hidrogênio. Solução 1,22 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 1,5. 83

Figura IV.35: Ampliação da região I da Figura IV.34. Solução 1,22 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 1,5. 84

Figura IV.36: Efeito da superfície do eletrodo sobre a eletrodeposição da liga Ni-Fe. Solução 1,22 M de NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub> (CRL = 50%). 85

Figura IV.37: Comparação entre as curvas de polarização obtidas, numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub> (CRL = 50%), pH 3, sobre eletrodos de Pt, Fe e Ni. 87

Figura IV.38: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região I, numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 3, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni. 88

Figura IV.39: Comparação entre as curvas de polarização obtidas numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 2, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni. 89

Figura IV.40: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região I, numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 2, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni. 89

Figura IV.41: Comparação entre as curvas de polarização obtidas numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 1,5, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni. 90

Figura IV.42: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região I, numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 1,5, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni. 91

Figura IV.43: Comparação entre as curvas de polarização obtidas numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 1, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni. 91

Figura IV.44: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região I, numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 1, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni. 92

Figura IV.45: Efeito da velocidade de rotação do eletrodo sobre a deposição da liga Ni-Fe. Solução (NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, CRL = 50%) , pH 3. 94

Figura IV.46: Efeito da velocidade de rotação do eletrodo sobre a deposição da liga Ni-Fe. Solução (NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, CRL = 50%) , pH 2. 94

Figura IV.47: Microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Fe (CRL = 50%) sobre substrato de Pt, em pH 1: (a) visão global da superfície, (b) região central, (c) extremidade do eletrodo. 96

Figura IV.48: Microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Fe (CRL = 50%) sobre substrato de Pt, em pH 2: (a) visão global da superfície, (b) região central, (c) extremidade do eletrodo. 97

Figura IV.49: Microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Fe (CRL = 50%) sobre substrato de Pt, em pH 5: (a) visão global da superfície, (b) região central, (c) extremidade do eletrodo. 99

Figura IV.50: Microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Fe (CRL = 50%) sobre substrato de Pt, em pH 1: (a) região central = 55 mA cm<sup>-2</sup>, (b) região central = 80 mA cm<sup>-2</sup>; (c) extremidade do eletrodo = 55 mA cm<sup>-2</sup>, (d) extremidade do eletrodo = 80 mA cm<sup>-2</sup>. 100

## V. Discussão

Figura V.1: Relação entre pH interfacial e densidade de corrente obtidas para a liga Ni-Fe (CRL = 50%) para pH 1. 101

Figura V.2: Comparação entre as curvas de polarização obtidas em 1,22M de NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub> (50%) e 1,22 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 102

Figura V.3: Ampliação da região I das curvas de polarização para pH entre 1 – 2. 104

Figura V.4: Diagrama de fases para a liga Fe-Ni, obtido da ASM Phase Alloys Diagrams Center [75]. 105

Figura V.5: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos para a liga Ni-Fe e para os metais individuais Ni e Fe (obtido por DÍAZ *et al* [38]). pH da solução = 1. 107

Figura V.6: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização. Solução pH 3 (CRL = 50%). 117

Figura V.7: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos para a liga Ni-Fe e para os metais individuais Ni e Fe (obtido por DÍAZ *et al* [38]). pH da solução = 3. 118

## ÍNDICE DE TABELAS

### Página

### III. Materiais e Métodos

Tabela III.1: Composição da solução eletrolítica:	29
---	----

### IV. Resultados

Tabela IV.1: Valores de potencial para o máximo e mínimo de correntes observados nas Figuras IV.3 e IV.4.	41
---	----

Tabela IV.2: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura IV.7.	45
--	----

Tabela IV.3: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura IV.9.	47
--	----

Tabela IV.4: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura IV.11.	49
---	----

Tabela IV.5: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura IV.13	51
--	----

## I - Introdução

Os filmes/revestimentos metálicos são uma classe de materiais que têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas. Dentre estes, as ligas metálicas são amplamente utilizadas para a produção de novos materiais, que demandem propriedades mecânicas, químicas e físicas específicas. Estes revestimentos fornecem uma contribuição significativa para a sociedade atual, em particular as ligas constituídas pelos metais do grupo do Fe (Ni, Fe e Co) apresentam uma ampla variedade de aplicações, parte delas devido à sua resistência à corrosão [1,2] e ao baixo coeficiente de expansão térmica [3-5]. No entanto, boa parte da aplicação de ligas formadas por Fe, Ni e Co, em especial o grupo das ligas Ni-Fe, se deve às excelentes propriedades magnéticas apresentadas por estes materiais. Neste caso, eles são largamente utilizados na indústria eletro-eletrônica (redes de transmissão de energia, materiais magnéticos para armazenamento de dados, memórias e aparelhos de gravação e armazenagem de dados em computadores, sensores magnéticos entre outros) [6-11].

A obtenção de depósitos metálicos pode ser obtida através de diversas técnicas. A eletrodeposição é uma das mais utilizadas, dentre as quais se pode destacar: obtenção dos filmes à temperatura ambiente, alta taxa de deposição, capacidade de recobrir peças com geometrias complexas, bom controle das variáveis experimentais, baixo custo. Entre as variáveis que mais influenciam as propriedades dos depósitos obtidos estão: o pH, a concentração de íons metálicos, a presença de aditivos, temperatura, e o efeito da agitação [12-15].

Apesar de ser uma tecnologia bem estabelecida, a eletrodeposição de ligas é um processo de controle complexo devido em parte à estabilidade dos eletrólitos utilizados, além de ser muitas vezes função de uma estreita faixa de condições de operação, fatores esses que interferem na qualidade e composição das camadas

obtidas. Contudo, apesar do grande número de trabalhos existentes na literatura, ainda existem lacunas especialmente no que se refere à cinética envolvida no processo de eletrodeposição. Observa-se com freqüência contradições entre os modelos e teorias propostos para prever ou descrever o comportamento verificado durante a deposição individual ou durante a codeposição de dois ou mais metais.

Dentre os vários tipos de codeposição metálica, a codeposição anômala é sem dúvida uma das mais estudadas. Este tipo de codeposição é caracterizada pelo fato do metal menos nobre se depositar preferencialmente ao mais nobre. Este fenômeno é freqüentemente observado durante a codeposição dos metais do grupo do ferro e destes metais com zinco, cádmio ou estanho [16].

A maior parte dos trabalhos encontrados sobre codeposição anômala visa principalmente estabelecer correlações entre os parâmetros da eletrodeposição e a qualidade dos depósitos obtidos. Contudo, existem alguns estudos que trataram de conhecer a codeposição anômala de maneira a responder e formular questões que permitam a modelização do processo em questão. Entre os trabalhos listados na literatura que tratam do mecanismo da codeposição anômala, o mais difundido e também alvo das principais controvérsias é o que considera que a codeposição anômala ocorre através da formação e precipitação no catodo de hidróxidos do metal menos nobre, o que provocaria a inibição do metal mais nobre [47]. Devido à algumas falhas existentes nesse mecanismo outras propostas surgiram, algumas confirmando outras contestando as hipóteses propostas por este trabalho.

Por exemplo, uma das investigações sobre a eletrodeposição da liga Ni-Fe em soluções de sulfato [55], afirma que a codeposição anômala deveria ocorrer devido a uma maior rapidez da cinética do ferro quando depositado junto ao níquel. Segundo esse autor [55], não seria necessária uma alcalinização da superfície para que a codeposição anômala ocorresse.

Dentro desse contexto o objetivo deste trabalho de tese foi investigar a cinética da codeposição anômala das ligas Ni-Fe em meio de sulfato, a fim de melhor

compreender de que maneira os parâmetros do banho eletrolítico influenciam a cinética de deposição, utilizando como ferramentas técnicas estacionárias e não estacionárias. Para tal, o conhecimento prévio adquirido em nosso grupo de pesquisa acerca da eletrodeposição individual de níquel e ferro [33,34,38], assim como as deposição das ligas de metais do grupo do ferro (Zn-Ni, Zn-Fe, Ni-P) foram de grande importância para a interpretação dos resultados experimentais obtidos para a liga Ni-Fe.

No Capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a eletrodeposição da liga Ni-Fe e a eletrodeposição individual dos metais níquel e ferro. O Capítulo III apresenta os procedimentos experimentais empregado no desenvolvimento do trabalho. Os Capítulos IV e V mostram respectivamente os resultados experimentais obtidos e a discussão dos mesmos. Finalmente, os Capítulos VI e VII apresentam as conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros.

## II - Revisão de Literatura

### II.1 – Eletrodeposição de Ligas: Uma Visão Geral

A obtenção de ligas metálicas constitui um processo muito atrativo, pois, na maioria das vezes, esses materiais apresentam propriedades melhores para uma dada aplicação do que os metais puros que as compõem. Por exemplo, uma melhora nas propriedades mecânicas (dureza, força, alta estabilidade térmica) e uma maior resistência à corrosão. As ligas formadas a partir dos metais do grupo do Fe representam um caso especial, devido às suas boas propriedades magnéticas e termofísicas, o que garante as aplicações destas ligas na indústria eletrônica e em situações em que seja necessária boa resistência à corrosão em altas temperaturas. Contudo, a obtenção de ligas homogêneas e compactas é um processo que depende de uma série de fatores, na maioria das vezes mais complexo que para a deposição de um metal simples.

A composição de uma liga eletrodepositada é função de um grande número de variáveis, tais como: concentração dos metais no banho, agentes complexantes, pH da solução, densidade de corrente, temperatura, tipo de substrato, eficiência de corrente e agitação da solução. BRENNER [16] sugeriu que o processo de eletrodeposição de ligas metálicas poderia ser dividido em duas categorias: codeposição normal e anormal. A primeira tem como característica o fato de os teores relativos dos metais na liga estarem quantitativamente relacionados aos potenciais de equilíbrio dos metais em solução. Isto significa que o metal cujo potencial é mais positivo se deposita em maiores quantidades na liga. Na segunda categoria a classificação termodinâmica dos metais não se reflete na sua composição.

Das categorias citadas acima, BRENNER [16] subdividiu os processos de eletrodeposição em cinco tipos: codeposição regular, irregular, de equilíbrio, anômala

e induzida. Os três primeiros se encaixam no tipo normal de codeposição e os dois últimos são classificados como anormais. Dentre estes, daremos ênfase à codeposição regular e à codeposição anômala, freqüentemente observadas para as ligas compostas por metais do grupo do Fe.

## **1. Codeposição Regular**

Segundo BRENNER [16] a codeposição regular é caracterizada por ser controlada por difusão. Os efeitos das variáveis do banho eletrolítico sobre a composição dos filmes obtidos são determinados pela concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica. O teor do metal mais nobre aumenta com as condições que possibilitem um aumento de sua concentração na camada de difusão, como por exemplo: aumento da concentração metálica total no eletrólito, diminuição da densidade de corrente e agitação. A codeposição regular ocorre mais provavelmente em eletrólitos de sais simples, mas também pode ocorrer em soluções de sais complexos.

## **2. Codeposição Anômala**

De acordo com BRENNER [16], a codeposição anômala se caracteriza pelo fato do metal menos nobre se depositar preferencialmente ao metal mais nobre. Numa dada solução, a codeposição anômala ocorre sob certas condições de concentração e das variáveis de deposição. Este tipo de codeposição pode ocorrer em eletrólitos contendo sais simples ou íons metálicos complexos. O fenômeno de codeposição anômala é comumente associado à eletrodeposição de ligas que contêm pelo menos um metal do grupo do Fe (Fe, Ni e Co).

Após esta breve introdução sobre a eletrodeposição geral de ligas, serão apresentados as principais características da eletrodeposição da liga Ni-Fe, juntamente com os modelos e propostas sugeridas em diversos trabalhos para a elucidação do mecanismo envolvido, tanto na eletrodeposição dos metais Ni e Fe individualmente, quanto para o caso da codeposição desses metais na liga.

## II.2 – Eletrodeposição Elementar de Ni e Fe

O grande interesse na eletrodeposição dos metais do grupo do Fe (Ni, Co e Fe), citados anteriormente, justifica a grande quantidade de trabalhos teóricos e experimentais encontrados na literatura sobre a eletrodeposição desses metais e suas ligas (binárias e ternárias) [17-26]. Boa parte dos estudos faz uso dos mecanismos de deposição dos metais individuais para compreender e explicar o comportamento das ligas.

Os trabalhos de BOCKRIS *et al* [27] e MATULIS e SLIZYS [28] são muito utilizados como fonte de informação acerca do mecanismo de deposição do Fe e do Ni, respectivamente. BOCKRIS *et al* [27] verificaram que durante a deposição de Fe ocorreriam mudanças no pH da superfície do eletrodo devido à descarga do íon  $H_3O^+$ . Tais mudanças afetariam a velocidade da reação catódica. Os autores então sugeriram que tanto a deposição quanto a dissolução de Fe são função do pH e que, no decorrer do processo, tais soluções poderiam alcançar um pH alcalino. Assim sendo, os autores afirmaram que o mecanismo simples de deposição em que:



Ou então,



não seria suficiente para descrever os resultados observados. Então, mecanismos contendo a presença de espécies hidroxiladas foram propostos. Para a dissolução:



Do mesmo modo a presença dessas espécies hidroxiladas foi considerada na deposição do ferro:



Os autores concluíram que esse tipo de mecanismo seria capaz de descrever os resultados experimentais, quando uma forte influência do pH da superfície do eletrodo fosse verificada.

MATULIS E SLIZYS [28] sugeriram através de seus resultados que, em soluções fortemente ácidas, as reações que governam tanto os processos anódicos quanto os catódicos são respectivamente:



Se na vizinhança do eletrodo o pH alcançasse um valor acima de 4, o processo se daria segundo as reações abaixo e a deposição de Ni ocorreria principalmente através da espécie  $NiOH^+$ .

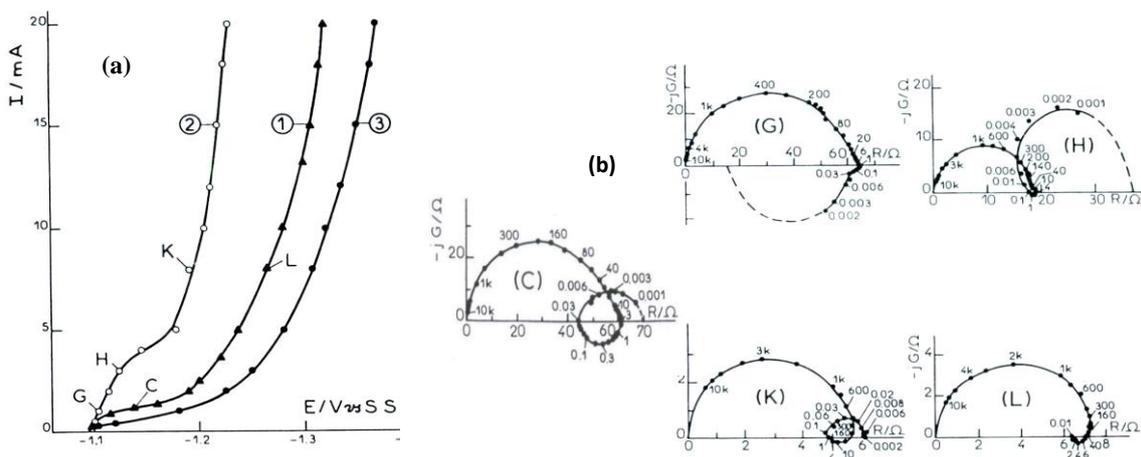


Os autores sugeriram que em soluções fortemente ácidas, apesar do aumento do pH nas adjacências do catodo, as espécies  $Ni^{2+}$ ,  $NiOH^+$  e  $H^+$  seriam responsáveis

pela eletrodeposição. Em soluções com  $\text{pH} > 4$ , a deposição de Ni ocorreria principalmente através da espécie  $\text{NiOH}^+$ .

Os estudos realizados por EPELBOIN *et al.* [29] e CHASSAING *et al.* [30] fornecem uma valiosa contribuição para o conhecimento acerca da eletrodeposição do Ni. Os autores utilizaram técnicas transientes como a impedância eletroquímica, que segundo WIART [31], é uma ferramenta valiosa que torna possível a obtenção de informações acerca das etapas elementares envolvidas nos processos de eletrodeposição. Para tal, a técnica toma como parâmetro as constantes de tempo relacionadas com cada uma das etapas.

Segundo observaram EPELBOIN *et al.* [29], a eletrodeposição de níquel depende do pH, da polarização e do tipo de ânion presente no banho eletrolítico. Os autores observaram, por exemplo, que um aumento do pH desloca as curvas de polarização para regiões mais catódicas, como mostrado na Figura II.1 (a). Essa influência do pH da solução sobre o mecanismo de eletrodeposição de níquel, também foi verificada nos diagramas de impedância, apresentados na Figura II.1 (b).



Figuras II.1: (a) Curvas de polarização obtidas para soluções de sulfato: (1) 1,22 M de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{pH} = 3$ ; (2) 1,22 M de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ; (b) Diagramas de impedância obtidos para os pontos escolhidos nas respectivas curvas de polarização [29].

Os autores observaram que o arco capacitivo em baixas frequências é mais pronunciado em pH 1.5 (Diagrama H) do que em pH 3 (Diagrama C), o que levou à suposição de que este arco estaria relacionado à redução de  $H^+$ . Comparando os diagramas K e L, pode-se observar que a frequência do arco indutivo aumenta à medida que o pH diminui o que levou à afirmação de que a eletrodeposição de Ni é estimulada por íons hidrogênio.

Mediante os resultados experimentais encontrados os autores sugeriram que a redução de Ni ocorreria segundo as reações abaixo:



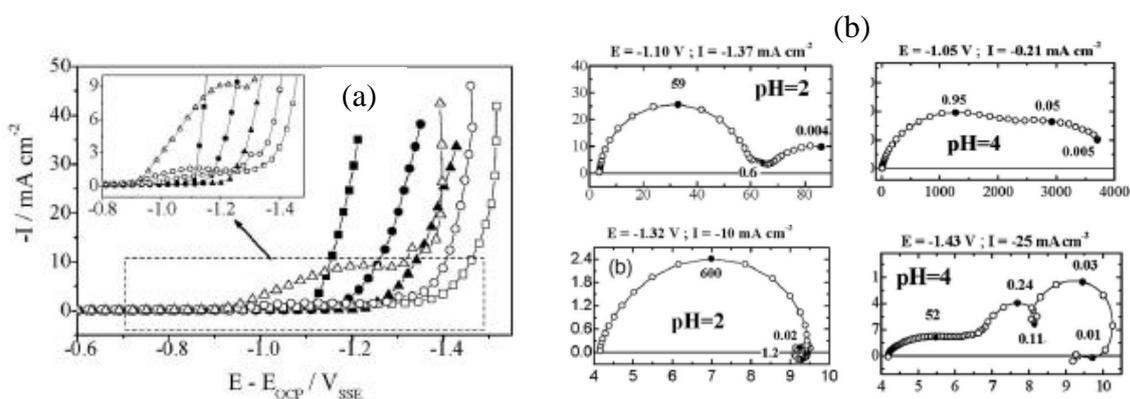
De acordo com o modelo proposto pelos autores, as interações entre os íons de níquel e de hidrogênio ocorreriam segundo as etapas II.11 a II.17. A redução de hidrogênio ocorreria principalmente através da reação II.11. A espécie adsorvida  $Ni_{ads}^I$  agiria como um intermediário que poderia ser consumido segundo a reação II.13 ou participaria do processo como um catalisador, como mostrado na reação II.14. A espécie  $H_{ads}^*$  seria gerada pela presença do intermediário  $Ni_{ads}^I$  e poderia ser consumida por recombinação (desprendimento de hidrogênio-reação II.16), ou por inclusão no depósito, segundo a reação II.17.

PROUD e MÜLLER [32] verificaram também que a redução de Ni é fortemente dependente do pH da solução.

Trabalhos recentes realizados em nosso laboratório acerca da eletrodeposição do Ni e Fe em soluções de sulfato encontraram resultados interessantes, alguns deles corroborados por estudos já apresentados na literatura, e outros com aspectos ainda não observados [33,34,38]

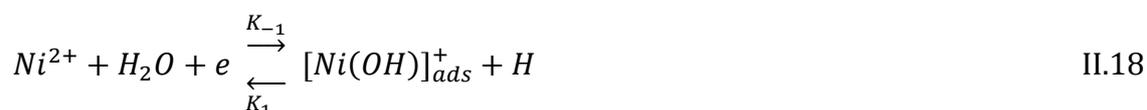
SANTANA *et al.* [33,34] investigaram a cinética de eletrodeposição de níquel em soluções de sulfato, fazendo uso de curvas de polarização, medidas de impedância eletroquímica e pH interfacial. Os autores observaram que o comportamento cinético durante a eletrodeposição de níquel através de soluções com pH menor que 3 apresentaram resultados semelhantes aos que foram obtidos por EPELBOIN *et al.* [29].

Contudo, para banhos eletrolíticos com pH maior que 3 os resultados mostraram um comportamento completamente diferente, conforme observado anteriormente por ORDINE *et al.* [35]. As Figuras II.2 (a) e (b) apresentam as curvas de polarização para soluções com pH entre 1 – 6, bem como diagramas de impedância típicos de pH 2 e 4 obtidos por SANTANA *et al.* [33,34] durante a eletrodeposição de níquel.



Figuras II.2: (a) Curvas de polarização obtidas para soluções de sulfato de níquel 1,2M, pH 6 (■), 5(●), 4(▲), 3(□), 2(○), 1(△). (b) Diagramas de impedância obtidos em pH 2 e pH 4. [33,34]

SANTANA *et al.* [33,34] observaram então que a eletrodeposição de níquel ocorreria por dois diferentes mecanismos, sendo fortemente dependente do pH da solução. Eles concordaram com o mecanismo proposto por EPELBOIN *et al* [29] em que, para soluções variando entre 1 – 3, o intermediário  $Ni(I)_{ads}$  sugerido por estes autores seria o responsável pela deposição do metal. Entretanto o aumento do pH seria desfavorável à formação desta espécie. Por outro lado, para soluções com pH entre 4 e 6 SANTANA *et al.* [33,34] sugeriram um novo modelo através do qual a eletrodeposição de Ni ocorreria por meio de dois diferentes intermediários,  $[Ni(OH)]^+_{ads}$  e  $[Ni(OH)]_{ads}$ , segundo o mecanismo abaixo:



O aumento do pH no seio da solução e do pH interfacial justificaria a presença desses intermediários. A evolução do pH interfacial durante a eletrodeposição de Ni e de suas ligas é corroborada por alguns trabalhos encontrados na literatura [35-37].

Em outro estudo realizado em nosso grupo de pesquisa, DIAZ *et al.* [38] investigaram a eletrodeposição de Fe em banho de sulfato. Os autores observaram que o pH exerce uma forte influência sobre a cinética de deposição desse metal. Um exemplo dessa influência pode ser observada na Figura II.3 (a) que mostra as curvas de polarização obtidas durante a eletrodeposição de ferro, com o pH da solução variando entre 2 e 5.

Observa-se aqui um deslocamento das curvas para potenciais menos catódicos com o aumento do pH da solução. Além de curvas de polarização os autores também realizaram medidas de impedância eletroquímica. Diagramas de impedância típicos para eletrodeposição de ferro em pH 3 podem ser observados na Figura II.3 (b).

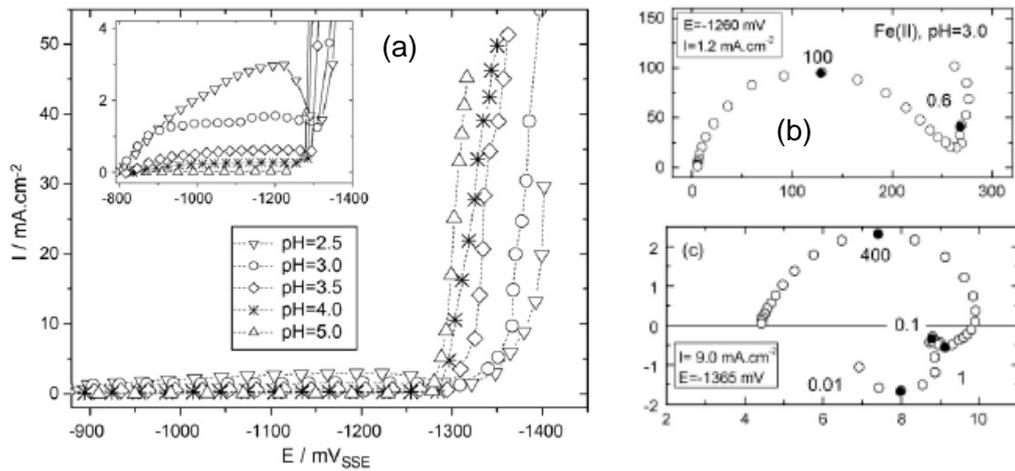
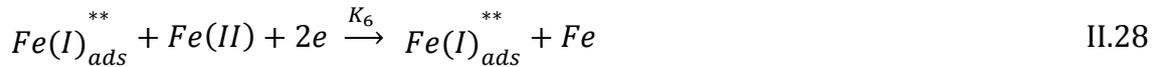
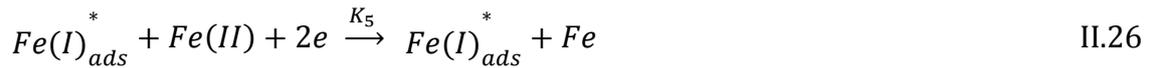


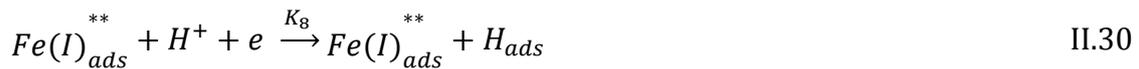
Figura II.3: (a) Curvas de polarização catódicas obtidas durante a eletrodeposição de ferro, numa solução 0,9M de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , em função do pH da solução. (b) Diagramas de impedância obtidos em pH 3. [38]

Baseados nos resultados experimentais os autores propuseram um mecanismo reacional, onde foi sugerido que a redução do metal deveria incluir pelo menos três diferentes intermediários. O modelo cinético abaixo foi proposto como uma possível rota para a eletrodeposição de Fe em soluções ácidas de sulfato.





Segundo os autores a eletrodeposição ocorreria através dos intermediários  $\theta_1 = Fe(I)_{ads}$ ,  $\theta_2 = Fe(I)_{ads}^*$  e  $\theta_3 = Fe(I)_{ads}^{**}$ . A redução simultânea de hidrogênio ocorreria segundo o esquema abaixo:



Foi sugerido que os intermediários  $\theta_1$  e  $\theta_3$  são catalisadores da redução de  $H^+$ , enquanto  $\theta_2$  seria um inibidor dessa redução. A concentração de cada uma dessas espécies seria dependente não somente do pH da solução como também do potencial do eletrodo.

Neste tópico foi feito um resumo dos principais trabalhos que tratam do mecanismo de eletrodeposição de Ni e Fe. Alguns deles realizados em nosso grupo de pesquisa. Tal resumo é justificado mediante a importância de se conhecer o mecanismo de deposição individual dos metais que fazem parte da liga Ni-Fe. O capítulo a seguir, tratará dos estudos realizados sobre a eletrodeposição desta liga.

### **II.3 – Codeposição Anômala dos Metais do Grupo do Fe: Caso Especial das Ligas NiFe**

Conforme descrito anteriormente, a obtenção de ligas por eletrodeposição a partir dos metais do grupo do Fe é um processo de grande importância industrial. Uma vez que a obtenção dessas ligas constitui um dos principais exemplos de codeposição anômala, esse fenômeno tem sido objeto de muitos estudos encontrados na literatura [39-46]. Além das ligas formadas por combinações entre os metais do mesmo grupo, a saber: Ni-Co, Co-Fe e Ni-Fe, ainda podem ser classificadas como anômala, a codeposição desses metais com Zn e Cd.

As principais hipóteses acerca do mecanismo de codeposição anômala existentes na literatura até o início dos anos 60 foram resumidas por BRENNER [16]. Por exemplo, ao investigar a eletrodeposição da liga Ni-Fe, BRENNER [16] observou uma inversão nos valores da densidade de correntes parciais de Ni e Fe, calculadas a partir da corrente total da liga Ni-Fe, em comparação às correntes obtidas para a eletrodeposição dos metais individualmente. Nesse caso a corrente parcial de ferro obtida a partir da liga foi maior do que a corrente de ferro obtida durante a eletrodeposição de ferro, embora se esperasse que o níquel por ser um metal mais nobre apresentasse maior corrente parcial. Tal inversão reflete a principal característica da codeposição anômala: a inibição da deposição do metal mais nobre durante a codeposição. Nos anos seguintes, vários outros trabalhos que resultaram em alguma compreensão do mecanismo começaram a surgir.

O trabalho realizado por DAHMS e CROLL [47] é considerado um dos pioneiros a respeito do mecanismo de codeposição anômala da liga Ni-Fe. Os autores investigaram a influência do pH da superfície do catodo sobre o processo de codeposição. Observou-se que a eletrodeposição da liga seria acompanhada de um aumento do pH interfacial e esse aumento alcançaria valores suficientes para a formação de hidróxidos metálicos sobre a superfície do eletrodo de trabalho. As

Figuras II.4 (a), (b) e (c) mostram as curvas de polarização obtidas durante codeposição da liga Ni-Fe e a evolução do pH da superfície durante o processo.

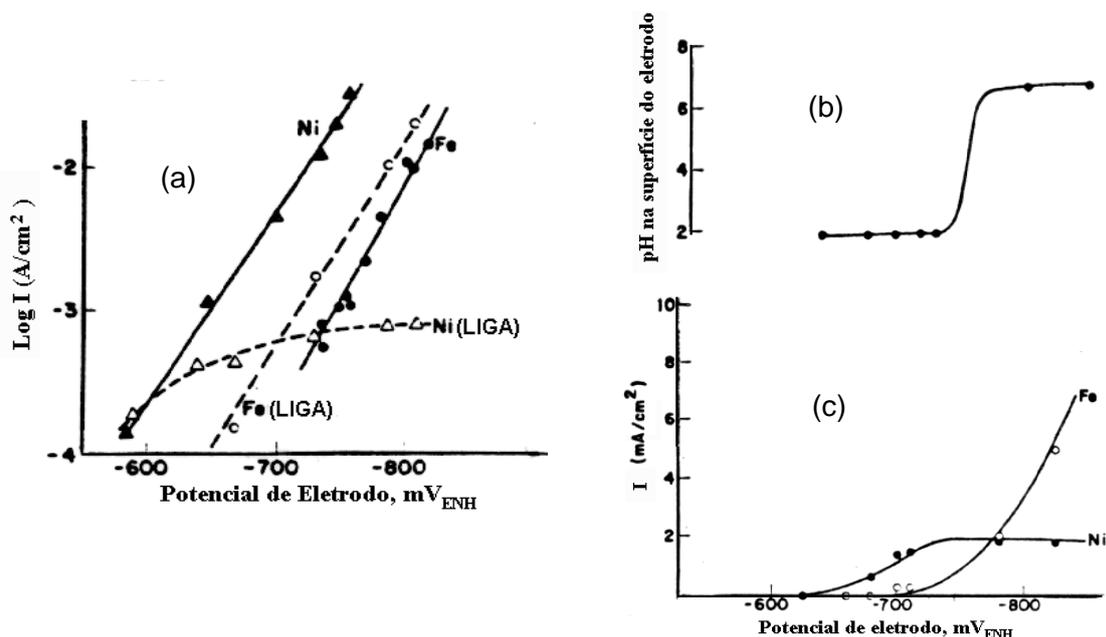
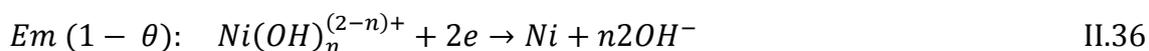
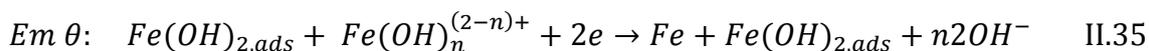
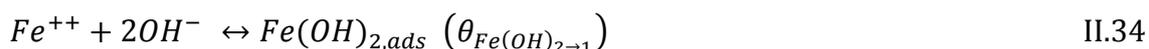


Figura II.4: (a) Curvas de Tafel da deposição individual de Fe e Ni da liga a partir de soluções de sulfato; (b) pH na superfície do eletrodo calculado a partir de (c) correntes parciais de evolução de hidrogênio e curvas de polarização da deposição de Fe e Ni [47].

Os autores observaram uma relação entre a elevação do pH interfacial e a diminuição da velocidade de redução de Ni. Esse aumento do pH provocaria a precipitação de  $Fe(OH)_2$  e  $Ni(OH)_2$  sobre a superfície do eletrodo. A eletrodeposição da liga ocorreria segundo o mecanismo abaixo:



Onde  $\theta$  é o recobrimento da superfície do eletrodo com hidróxido ferroso  $\text{Fe(OH)}_2$ .

Segundo o mecanismo proposto, a inibição da redução de  $\text{Ni}^{2+}$  se daria devido à adsorção preferencial de  $\text{Fe(OH)}_2$ , formado pela alcalinização da superfície do eletrodo. Essa espécie bloquearia a descarga dos íons níquel, mas não inibiria a redução de Fe, acarretando assim em um maior teor de Fe na liga. Esse mecanismo deu origem à maioria das controvérsias encontradas na literatura a respeito da codeposição anômala da liga Ni-Fe, principalmente no que diz respeito à necessidade de uma alcalinização da superfície do eletrodo para que ocorra o fenômeno de codeposição anômala.

Essa proposta foi corroborada por HORKANS [48] que observou que a quantidade de Fe nos depósitos aumenta com a densidade de corrente. Baseado no trabalho de DAHMS e CROLL [47], o autor sugeriu que em baixas polarizações a evolução do pH interfacial não é suficiente para a precipitação de hidróxidos e o teor de Fe é baixo, justificando assim uma maior quantidade de níquel nos depósitos obtidos em baixas polarizações. No entanto, um aumento na densidade de corrente facilita a evolução de  $\text{H}_2$  acarretando na elevação do pH, precipitando dessa forma a espécie  $\text{Fe(OH)}_2$  o que provoca uma inibição da redução de  $\text{Ni}^{2+}$  e um aumento na quantidade de Fe na liga.

ANDRICACOS *et al.* [49] fizeram uso do eletrodo de disco rotatório para estudar a eletrodeposição da liga Ni-Fe. Os autores afirmaram que a redução do Fe é controlada por transporte de massa em altas polarizações. Um aumento na velocidade de rotação favorece o aumento da concentração de Fe nos filmes da liga. Outro fato observado foi que a redução de Ni é inibida quando esse metal é codepositado com o Fe nas regiões onde a redução do ferro é controlada por transporte de massa.

Os resultados acima foram utilizados por HESSAMI e TOBIAS [50], que propuseram um modelo onde a codeposição da liga Ni-Fe ocorreria através dos íons do metal e íons monohidróxidos mostrados abaixo:



De acordo com o modelo proposto a reação de redução do hidrogênio poderia ocorrer pela redução de íons  $H^+$  e pela redução de  $H_2O$ .



Segundo os autores a redução do teor de Ni nos depósitos seria causada pela maior concentração da espécie  $FeOH^+$  na superfície. Esta espécie por sua vez apresentaria uma concentração mais elevada devido a sua menor constante de dissociação. Esse modelo conseguiu simular razoavelmente o efeito da velocidade de rotação do eletrodo observado por ANCRICACOS *et al.* [49], com mostrado na Figura II.5

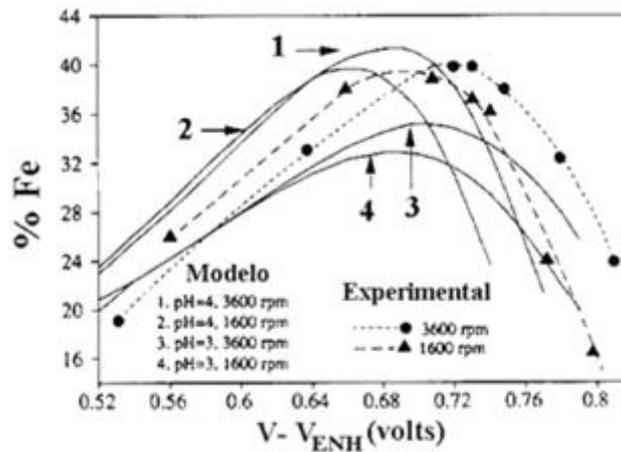


Figura II.5: Dependência da composição da liga com o potencial catódico: efeitos do pH e da velocidade de rotação do eletrodo. (Dados experimentais a pH=3, de ANDRICACOS *et al.*[49]) [50].

YIN and LIN [44] investigaram o efeito do ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) sobre a eletrodeposição da liga Ni-Fe. Os autores observaram que a presença desse composto facilita a redução de Fe. Foi sugerido então que o  $H_3BO_3$  compete pelos sítios ativos na superfície, agindo como uma membrana seletiva que bloqueia as espécies intermediárias à redução de Ni e facilita a deposição do Fe, resultando dessa maneira num aumento do teor do metal menos nobre na liga.

Em trabalho posterior, GRANDE e TALBOT [51,52] confirmaram a tendência de que a adição de  $H_3BO_3$  favoreceria a codeposição anômala. Esses autores desenvolveram um mecanismo complementar ao que foi proposto por DAHMS e CROLL [47] para simular a eletrodeposição da liga Ni-Fe em soluções de sulfato. As seguintes reações foram consideradas:



Os autores supuseram, de modo semelhante ao apresentado anteriormente por HESSAMI e TOBIAS [50], que a codeposição seria controlada pela presença dos monohidróxidos metálicos para uma faixa de pH variando entre 2 e 9. Os autores afirmam que, embora ocorra uma elevação do pH interfacial, esse aumento não seria suficiente para provocar a precipitação dos hidróxidos  $Fe(OH)_2$  e  $Ni(OH)_2$  como foi sugerido por DAHMS e CROLL[47]. Eles consideraram que os monohidróxidos  $Fe(OH)^+$  e  $Ni(OH)^+$  estariam em maior concentração que os hidróxidos propriamente ditos e seriam os responsáveis pela eletrodeposição da liga. Dessa forma um aumento

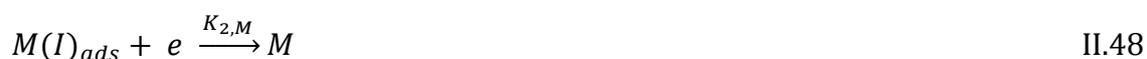
do pH na superfície do eletrodo não seria necessário para que a codeposição anômala ocorresse.

FRICOTEAUX e ROUSSE [53] encontraram um resultado oposto ao que foi observado por DAHMS e CROLL [47]. Esses autores verificaram um aumento do teor de Ni nos depósitos com o aumento da redução de hidrogênio.

Levando em consideração que boa parte das controvérsias têm se dado em torno da codeposição anômala ser ou não dependente de uma elevação do pH na interface catodo/solução, DELIGIANNI e ROMANKIW [37] realizaram medidas de pH dentro da camada de difusão, a fim de verificar o efeito da velocidade de rotação sobre o pH interfacial durante a eletrodeposição de NiFe.

Os autores verificaram que o aumento da velocidade de rotação desfavorece o aumento do pH interfacial, contudo, observou-se que mesmo em velocidades mais baixas, a evolução do pH interfacial na faixa de deposição entre -800 a -1300 mV (região em que a liga NiFe é obtida) é inferior ao requerido por DAHMS e CROLL [47] para a precipitação de hidróxidos.

Outro mecanismo muito difundido na literatura é o modelo proposto por MATLOSZ [54]. Este mecanismo sugere que a codeposição anômala envolve mais do que o bloqueio físico da superfície do eletrodo, através da adsorção de hidróxidos, como forma de inibir a redução do metal mais nobre, conforme proposto por DAHMS e CROLL [47]. Em seu modelo o autor considera que uma competição entre os intermediários na superfície do eletrodo seria responsável pela codeposição anômala. O modelo consiste em duas etapas baseadas nos mecanismos individuais de cada metal:



Onde M os metais Ni ou Fe, e os correspondentes intermediários  $M(I)_{ads}$  ocupariam a fração  $\theta_M$  da superfície.

Os autores sugeriram que a codeposição anômala ocorreria principalmente por fatores cinéticos e não por uma evolução do pH interfacial. Mediante os cálculos realizados a partir desse mecanismo simplificado os autores observaram que a inibição da redução de Ni começaria a acontecer quando a competição dos intermediários por frações da superfície se tornasse significativa. Verificou-se ainda que a taxa de recobrimento da superfície pela espécie  $Fe(I)_{ads}$  seria maior que pela espécie  $Ni(I)_{ads}$  o que acarretaria numa maior quantidade de Fe na liga. Concluiu-se então que mesmo que uma alcalinização na superfície do eletrodo de trabalho ocorresse, ela não seria a responsável pela codeposição anômala.

Num estudo posterior KRAUSE *et al.* [55] concordaram com o modelo proposto por MATLOSZ [54]. Os autores consideraram que o mecanismo de codeposição anômala poderia considerar espécies simples como  $Ni^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  em vez dos intermediários hidroxilados citados anteriormente. Segundo os autores, os parâmetros cinéticos  $\alpha_{Ni}$  e  $\alpha_{Fe}$  seriam decisivos para a simulação dos resultados experimentais. Para que a codeposição anômala ocorresse o parâmetro  $\alpha_{Fe}$  teria que ser consideravelmente maior que  $\alpha_{Ni}$ , sem a necessidade de um aumento do pH interfacial. Os estudos realizados por HARRIS e ST. CLAIR [56] e YIN *et al* [57] corroboram também o modelo proposto por MATLOSZ [54].

BAKER e WEST [58] investigaram a eletrodeposição da liga Ni-Fe em soluções de cloreto fazendo uso da técnica de impedância eletroquímica. Os autores compararam os diagramas de impedância obtidos para a liga com os que foram obtidos para a deposição de Ni. Essa comparação pode ser verificada na Figura II.6.

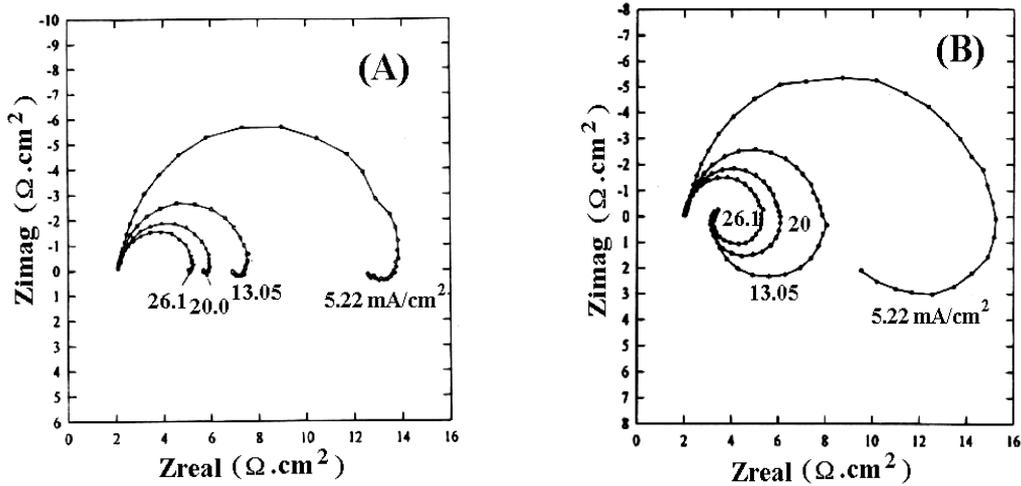


Figura 11.6: Diagramas de impedância para a eletrodeposição de Ni (a) e da liga NiFe (b) em função da densidade de corrente [58]

Os autores notaram que os diagramas são qualitativamente semelhantes. No entanto a presença dos íons  $Fe^{2+}$  influencia principalmente o arco indutivo localizado em baixas frequências. Esse arco é maior e mais bem definido quando esses íons estão presentes na solução. Também se verificou que o tamanho desse arco é dependente da velocidade de rotação do eletrodo e da densidade de corrente.

BAKER e WEST [58] propuseram então um mecanismo [60], similar ao que foi sugerido por MATLOSZ [54], onde a codeposição da liga pode ser descrita pelas reações individuais de cada metal, como mostrado a seguir:



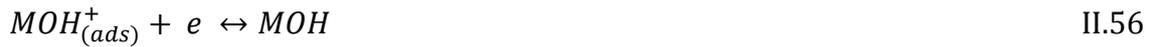
Considerou-se que  $\theta_F$  é a parte da superfície recoberta pela espécie  $Fe(I)_{ads}$  e que  $\theta_N$  corresponde à parte da superfície recoberta por  $Ni(I)_{ads}$ . Segundo o modelo, a fração  $\theta_F$  que recobre a superfície é a variável mais significativa do sistema e a reação II.50 seria a etapa determinante do processo. A deposição de Ni seria inibida porque a superfície é proporcional a  $(1-\theta_F-\theta_N)$ . Os autores fizeram uma modificação em relação ao modelo de MATLOSZ [54] onde a reação de transferência do primeiro elétron (reação II.49) ocorreria como mostrado abaixo.



Essa mudança permitiu uma melhor concordância com os resultados experimentais obtidos por ANDRICACOS *et al* [49].

SASAKI e TALBOT [60,61] ao investigar a codeposição de ligas binárias de metais do grupo do Fe, notaram que o teor do metal menos nobre nos filmes varia em função da liga em questão. Foi observado que a característica anômala obedece a seguinte ordem: Ni-Co>Ni-Fe>Co-Fe. Outro ponto verificado é que, além da inibição do metal mais nobre, os experimentos indicaram que a redução do metal menos nobre é catalisada pelo metal mais nobre. Devido a tais particularidades encontradas o modelo proposto previamente [52] não se mostrou totalmente satisfatório. Dessa forma SASAKI e TALBOT [62] sugeriram um aprimoramento do seu modelo anterior [52] que passou a incluir os efeitos de adsorção competitiva e de bloqueio de sítios ativos por átomos de hidrogênio. O modelo proposto é uma extensão de trabalhos mostrados anteriormente [27,28,47,58].





Como já sugerido anteriormente, a codeposição da liga ocorre mediante a formação de intermediários hidroxilados. A adsorção das espécies  $MOH_{(ads)}^+$  obedece a isoterma de adsorção de Langmuir. Nesse caso,  $\theta_H$  é a fração da superfície recoberta por hidrogênio e  $\theta_{MOH^+}$  a fração ocupada pelos monohidróxidos metálicos. Esse modelo se mostrou bastante eficiente em simular a maior parte dos aspectos da deposição dos metais individuais e a codeposição dos metais do grupo do ferro. No entanto, não foi capaz de prever a densidade de corrente parcial do hidrogênio em função do potencial e conseqüentemente as da deposição metálica.

A codeposição anômala dos metais do grupo de Fe foi investigada por ZECH *et al* [63,64]. Verificou-se, do mesmo modo que SASAKI e TALBOT [60,61], que além da inibição do metal mais nobre, a redução do metal menos nobre seria promovida nos sistemas compostos por metais do grupo do Fe. Os experimentos mostraram que o Ni seria mais fortemente inibido quando codepositado com Fe, enquanto que o Fe seria mais facilmente reduzido em presença de Co. Esse comportamento pode ser verificado na Figura II.7.

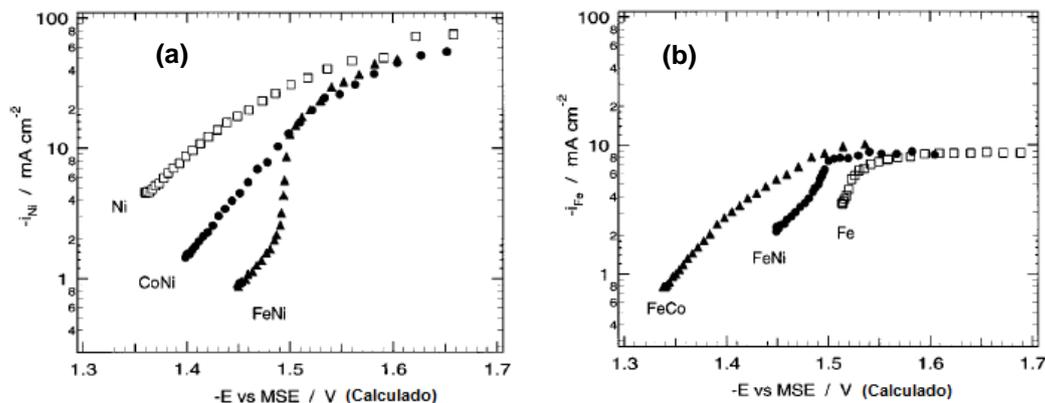


Figura II.7: (a) Efeito de inibição do metal mais nobre (0,025 M de  $CoSO_4$ , 0,2 M de  $NiSO_4$ ); (b) efeito de aumento da redução do metal menos nobre (0,025 M de  $FeSO_4$ , 0,2 M de  $CoSO_4$  [64].

Baseados nesses resultados ZECH *et al* [65] formularam um mecanismo com o objetivo de explicar ambos os efeitos: a inibição do metal mais nobre e a ativação das correntes parciais do metal menos nobre durante a codeposição anômala. Uma parte do modelo foi baseada no mecanismo proposto por MATLOSZ [54], conforme mostra as reações abaixo:



Nestas reações,  $M_i(II)$  é um íon metálico dissolvido, hidrolisado ou não.  $M_i(I)_{ads}$  é um intermediário monovalente adsorvido que pode ou não conter um grupo hidroxila, e  $M_{i(s)}$  é o metal depositado. Cada intermediário adsorvido ocupa a fração  $\theta_i$  da superfície. A espécie mais nobre é representada por  $i=1$ , e a menos nobre por  $i=2$ . O esquema reacional anterior é capaz de descrever a inibição do metal mais nobre na liga, mas não o aumento das correntes parciais do metal menos nobre. Para simular tal efeito, foi proposto um esquema reacional em adição aos anteriores onde:



Este esquema é uma generalização do modelo para codeposição induzida, proposto por PODLAHA e LANDOLT [66]. Paralelo às reações anteriores, na reação

II.62 ocorre a transferência de um elétron e um intermediário misto  $[M_2M_1(III)]_{ads}$  é formado. Tal intermediário recobre a fração  $\theta_z$  da superfície. Na etapa II.63 um segundo elétron é transferido, e o intermediário misto é reduzido para o metal  $M_{2(s)}$  e a espécie iônica  $M_1(II)$ . Durante a codeposição, o metal menos nobre (metal 2) poderia ser depositado segundo o conjunto de reações II.60 a II.63, e sua velocidade de deposição pode ser maior do que durante a deposição individual.

Contudo, após os resultados da simulação observou-se que ele se deposita principalmente através do intermediário misto, formado de acordo com as etapas II.62 e II.63. O metal mais nobre (metal 1) é sempre depositado de acordo com as reações II.58 e II.59 e portanto, poderia ser inibido, mas não catalisado pelo metal 2. A proporção dos efeitos de inibição e ativação da redução metálica depende dos valores das constantes que determinam as frações da superfície  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\theta_z$ , considerando que a fração livre da superfície corresponde a  $(1-\theta_1-\theta_2-\theta_z)$ . Os autores também adotam a redução de prótons e de moléculas de água, segundo as reações a seguir:



A comparação dos resultados experimentais e simulados mostrou que ambos os efeitos de inibição e ativação foram bem reproduzidos pelo modelo proposto. No entanto, a simulação depende fortemente dos valores das constantes cinéticas, e os parâmetros cinéticos do intermediário misto podem ser obtidos somente através de dados da liga. Dessa forma, o modelo proposto não consegue simular a codeposição anômala partindo somente de dados experimentais da deposição dos metais

individuais. Logo, uma aplicação quantitativa relativamente a composição da liga é limitada devido às incertezas dos mecanismos que prevalecem sobre a superfície do eletrodo e ao fato de os efeitos de interação não poderem ser calculados a partir da cinética de deposição individual dos metais componentes da liga.

A revisão bibliográfica que foi apresentada nos permitiu verificar que apesar da grande importância da codeposição anômala e individual dos metais do grupo do Fe (níquel, cobalto, ferro), não existe ainda um consenso no que se refere ao mecanismo de deposição e nem tampouco um modelo que consiga descrever todos os aspectos referentes ao processo. Nesse sentido, uma proposta de um modelo para eletrodeposição de ligas mais geral, partindo de mecanismos bem estabelecidos para a deposição individual dos metais e capaz de descrever o processo em boa parte de seus aspectos é extremamente necessária. Dentro deste contexto o objetivo do trabalho foi estudar sistematicamente o mecanismo de codeposição da liga Ni-Fe em soluções de sulfato, partindo dos mecanismos elaborados da deposição individual dos metais componentes da liga (Ni e Fe).

Os capítulos a seguir tratarão da metodologia utilizada para a obtenção da liga Ni-Fe, apresentação e discussão dos resultados obtidos, conclusões e propostas para trabalhos futuros.

### III - Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho. Os ensaios realizados para investigar a cinética de eletrodeposição da liga Ni-Fe são mostrados a seguir.

- 1) Ensaio estacionário (curvas de polarização potencioestáticas).
- 2) Ensaio não-estacionário (medidas de impedância eletroquímica).
- 3) Medidas de pH interfacial.
- 4) Análise química e morfológica (MEV) da liga Ni-Fe.

Na realização dos experimentos optou-se por utilizar eletrólitos à base de sulfato de níquel e ferro, sem adição de eletrólitos suporte, complexantes ou surfactantes. A seguir serão apresentados os detalhes das etapas do procedimento experimental utilizado.

#### III.1 – Soluções Eletrolíticas

As soluções eletrolíticas empregadas neste trabalho foram preparadas com produtos MERCK de natureza P.A e água bidestilada. Para evitar a oxidação dos íons  $Fe^{2+}$  a íons  $Fe^{3+}$  dois tipos de reagentes foram utilizados para fins de comparação: citrato de sódio (1g / 0,1 L de solução); ou pó de ferro metálico (1g / 0,1 L de solução) adicionado ao fundo da célula, ambos os reagentes são comumente utilizados com o objetivo de impedir a oxidação dos íons ferrosos. As soluções eletrolíticas foram preparadas mediante a adição do sulfato de ferro (II) a uma solução de sulfato de níquel previamente desoxigenada com gás nitrogênio.

A composição química do banho eletrolítico está discriminada na Tabela III-1. O valor do pH dos eletrólitos foi ajustado mediante a adição de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – MERCK), para as soluções com pH variando entre 1 e 3.

Para os eletrólitos com pH acima de 6, devido à dificuldade em alcalinizar a solução, primeiramente preparou-se 4 L de solução de sulfato de níquel (NiSO<sub>4</sub>). Em seguida, elevou-se o pH até aproximadamente 8 e realizou-se a desoxigenação dessa solução por aproximadamente duas horas.

A seguir, foram adicionados o sulfato de ferro (II) e o pó de ferro metálico ao fundo do frasco contendo os 4 L da solução. Após esse procedimento essa quantidade de eletrólito passou a ser circulada para a célula eletrolítica (previamente desaerada e contendo pó de ferro) mediante uma bomba peristáltica. Esperou-se cerca de uma hora para a estabilização do pH que após todo o procedimento estava próximo de 6,7. A partir daí o pH passou a ser ajustado mediante a adição de ácido sulfúrico.

Tabela III.1: Composição da solução eletrolítica:

Solução	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (mol/L)	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (mol/L)	Ni <sup>2+</sup> (g/L)	Fe <sup>2+</sup> (g/L)	CRL <sup>(*)</sup> (%)
1	0,60	0,63	35,2	35,2	50

(\*) CRL (Linha de Referência de Composição) =  $\left(\frac{[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]} \right) \times 100$ , em peso)

### III.2 – Materiais de Eletrodos

Nos ensaios eletroquímicos realizados durante a tese foram utilizados três diferentes tipos de materiais para a confecção dos eletrodos de trabalho: platina, níquel e ferro. Com esses materiais foram confeccionados eletrodos de disco rotatório (EDR). Tais eletrodos foram preparados através do revestimento do corpo desses eletrodos com uma resina epóxi de cura lenta. Os eletrodos tinham o diâmetro exato

da célula eletrolítica. A área da superfície de trabalho para o eletrodo de platina foi de  $0,2 \text{ cm}^2$  e para os eletrodos de níquel e ferro foi de  $0,36 \text{ cm}^2$ .

Como contra eletrodo foi utilizado uma malha cilíndrica de platina e o eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS) foi empregado como eletrodo de referência.

A célula utilizada durante os ensaios consistiu de uma célula convencional a três eletrodos com entrada e saída de gás. A Figura III.1 apresenta um esquema da célula eletrolítica.

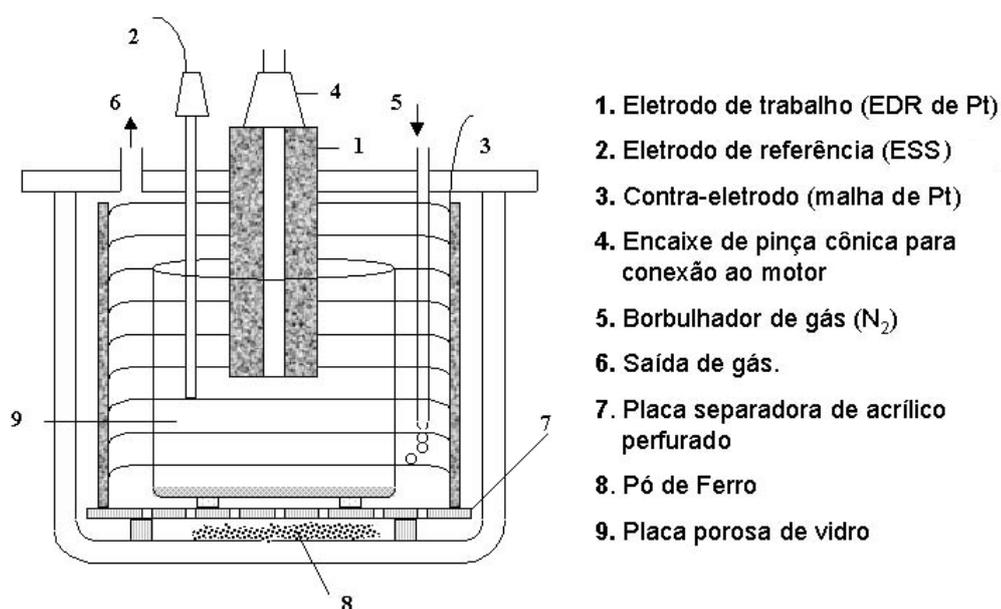


Figura III.1: Esquema da célula eletrolítica utilizada para a realização dos ensaios eletroquímicos. [67]

### III.3 – Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos consistiram de curvas de polarização potencioestáticas e medidas de impedância eletroquímica obtidas nos modos galvanostático e potencioestático. Os ensaios foram conduzidos com o auxílio de um eletrodo rotatório (motor + controlador de velocidade), fabricado pela Asservisement Electronique, sob licença do CNRS/França, que nos permitiu controlar a velocidade do

eletrodo de disco rotatório. Esta velocidade de rotação do eletrodo foi mantida constante em 1000 rpm para os ensaios que investigaram o efeito do pH e do substrato sobre a cinética de eletrodeposição da liga. Para o estudo do efeito da velocidade de rotação do eletrodo, foram utilizadas além de 1000 rpm, as velocidades de 150 e 650 rpm.

As curvas de polarização foram obtidas mediante controle potencioestático através de uma interface eletroquímica AUTOLAB (modelo PGSTAT30). Todas as curvas de polarização foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto, polarizando então o eletrodo no sentido catódico, em degraus de 30 mV, aguardando 5 minutos pela estabilização da resposta em corrente. Mediante a intersecção dos diagramas de impedância com o eixo real na região de altas freqüências foi possível obter a resistência do eletrólito, e dessa forma corrigir a queda ôhmica nas curvas de polarização.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em pontos específicos das curvas de polarização, em modo potencioestático ou galvanostático, após um tempo de espera para que houvesse estabilização da resposta (corrente ou potencial), mediante esquema mostrado na Figura III.2.

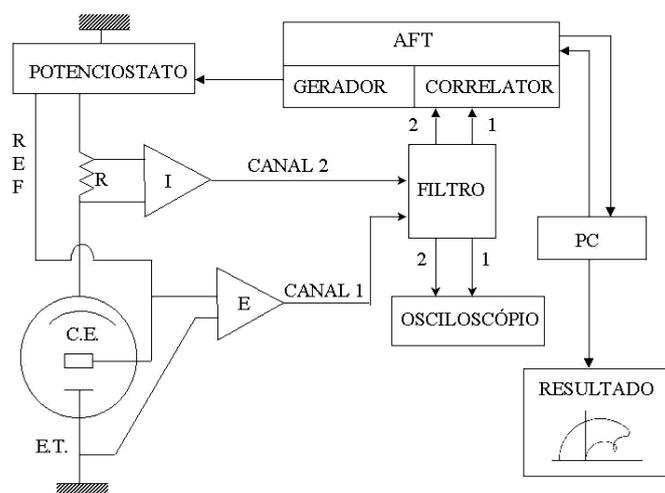


Figura III.2: Desenho esquemático da montagem utilizada na obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica. [67]

Para a realização destas medidas, foi utilizado um potenciostato OMNIMETRA (modelo PG-19), conectado à um analisador de frequência da SOLARTRON (modelo SI 1250), este acoplado a um computador. Foi empregado como gerenciador o software AM1, desenvolvido em nosso laboratório. Os sinais de resposta eram filtrados com o auxílio de um filtro da KEMO (modelo VBF-8) em modo passa-baixo, que podiam ser visualizados por meio de um osciloscópio TEKTRONIX 60 MHz (modelo TDS-210).

Os diagramas foram obtidos numa faixa de frequência de 40 KHz a 4 mHz e com um valor de amplitude de potencial que variou de 7 a 25 mV e, na maior parte dos casos, foi utilizado o recurso de auto-integração. Devido à complexidade do sistema estudado, todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos pelo menos em duplicata para garantia de sua reprodutibilidade. Tanto as curvas de polarização, quanto as medidas de impedância eletroquímica realizadas nos valores de pH 3,5 a 6 foram obtidas mediante circulação de maiores volumes solução (4L), a fim de manter o pH do seio da solução o mais estável possível.

#### **III.4 – Medidas de pH Interfacial**

As medidas de pH interfacial foram realizadas com o objetivo de observar a variação do pH na interface do eletrodo/solução, com aumento da polarização. O eletrodo de trabalho utilizado foi derivado do tipo proposto por DELIGIANNI E ROMANKIW [37] e adaptado por DESLOUIS *et al* [68] cujo esquema está mostrado na Figura III.3.

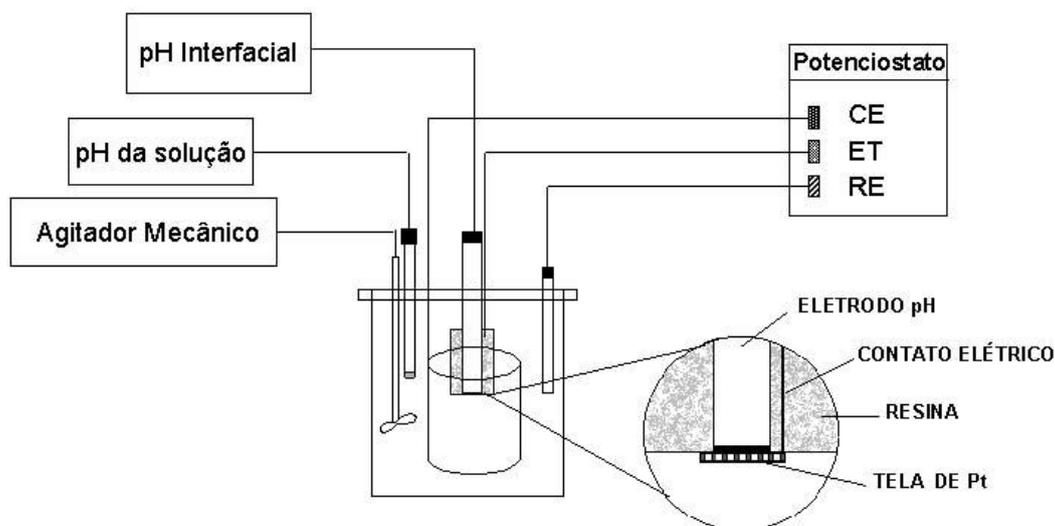


Figura III.3: Esquema da montagem utilizada durante a obtenção das medidas de pH interfacial [67].

Os ensaios de pH interfacial foram obtidos utilizando a mesma solução especificada na Tabela III.1 e com os mesmos procedimentos e célula apresentados nos itens anteriores, com exceção apenas do eletrodo de trabalho. Neste caso, o eletrodo de trabalho consistiu numa rede de platina de 15 mm de diâmetros e 75 mesh, acoplado a um suporte de teflon. O contato foi feito através de um fio de platina soldado à rede descrita acima, que atravessava o suporte de teflon a fim de evitar o contato com a solução. A medida de pH interfacial foi realizada através de um eletrodo de pH de fundo chato da ORION (modelo 8135 BN). O eletrodo foi inserido no suporte até o fundo tocar a malha de platina, conforme mostra o detalhe na Figura III.3. Este eletrodo então foi conectado a um medidor de pH QUIMIS Q-400M, de forma a medir o pH da solução retida na malha de platina.

Esta montagem era fixa e a solução agitada com o auxílio de um agitador mecânico de forma a manter constante o pH no seio da solução. A velocidade de agitação do agitador foi mantida a 1000 rpm. O suporte juntamente com o eletrodo foram imersos na solução e a polarização catódica foi realizada através de um

potenciostato da OMNIMETRA (modelo PG – 19) em degraus de 30 mV a cada 3 minutos para estabilização dos valores de corrente. Nestas condições o pH interfacial e a corrente eram registrados simultaneamente à medida que o eletrodo era polarizado. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, para avaliar a reprodutibilidade dos mesmos.

### **III.5 – Análise Química e Morfológica**

A remoção dos depósitos obtidos sobre o eletrodo de trabalho foi realizada através de uma solução ácida 50% ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ), preparada com água bidestilada. Para determinação das massas de Ni e/ou Fe depositadas, as soluções resultantes da dissolução dos depósitos foram analisadas por absorção atômica. Por meio destas análises foi possível obter os valores das correntes parciais de Ni e Fe durante a eletrodeposição da liga Ni-Fe, utilizando-se para tal a Lei de Faraday.

Alguns dos filmes da liga NiFe, obtidos sob condições galvanostáticas em eletrólitos com diferentes pH, foram submetidos à análise morfológica mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando para tal um microscópio marca ZEISS, (modelo MA25), sob alto vácuo. Após serem obtidos os depósitos, estes eram imediatamente colocados dentro da câmara a vácuo do microscópio. Quando isso não era possível os eletrodos eram guardados num ambiente livre de umidade, para evitar a oxidação dos depósitos recém obtidos.

## IV - Resultados

Neste capítulo serão apresentados resultados das medidas estacionárias (curvas de polarização, medidas de pH interfacial), não estacionárias (impedância eletroquímica) e a caracterização morfológica (microscopia eletrônica de varredura) realizadas com o objetivo de compreender a influência dos parâmetros do banho eletrolítico sobre a cinética de codeposição da liga Ni-Fe em meio de sulfato.

Um dos procedimentos iniciais a ser feito durante a obtenção dos filmes Ni-Fe obtidos de soluções de sulfato, foi encontrar uma forma de evitar a presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  no banho eletrolítico. Esses íons são provenientes da oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ . As espécies  $\text{Fe}^{3+}$  são indesejáveis porque em um dado momento do processo de eletrodeposição poderia ocorrer a formação de hidróxidos metálicos  $\text{M}(\text{OH})_x$ .

A problemática do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pode ser explicada através da sua baixa solubilidade. As constantes de solubilidade para os hidróxidos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são respectivamente:  $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,64 \times 10^{-14}$  e  $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1,10 \times 10^{-36}$ . Percebe-se que o composto formado  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  é bastante insolúvel, podendo ser dessa maneira mais facilmente precipitado sobre a superfície do eletrodo. Tal precipitação não é desejável, pois acarretaria em mudanças no mecanismo de deposição, uma vez que dessa forma a redução da liga ocorreria sobre a camada de hidróxido em vez de ocorrer sobre uma superfície livre.

Uma das formas encontradas na literatura de se evitar a precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  é a adição de citrato de sódio no banho eletrolítico [16,45,69-71]. O citrato forma complexos mais estáveis com o íon  $\text{Fe}^{3+}$ , impedindo dessa maneira a formação do composto  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Entretanto, outros estudos [38,72,73] utilizam o pó de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) como uma ferramenta para impedir a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  na solução. O ferro metálico é utilizado com tal finalidade, pois a oxidação do mesmo a íons  $\text{Fe}^{2+}$  é termodinamicamente mais favorável do que a oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,

como pode ser observado através dos potenciais padrão de oxidação para as reações:  $Fe^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e = 0,440 V$  e  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e = -0,771 V$ . Além disso, a reação de oxidação do ferro metálico a íons  $Fe^{2+}$  também é mais favorecida pela cinética do que a oxidação dos íons  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ .

A Figura IV.1 apresenta as curvas de polarização potencioestáticas obtidas sobre eletrodo de Pt em solução de Ni-Fe ( $NiSO_4 + FeSO_4$ ; CRL = 50%). O objetivo deste ensaio foi investigar as principais diferenças existentes entre as adições do pó de ferro e do citrato de sódio sobre a codeposição da liga Ni-Fe. Estes dois sistemas foram estudados individualmente usando-se a solução da liga (CRL = 50%) em pH 1,5, a 25°C. Os ensaios foram realizados numa ampla faixa de potencial, de modo a permitir um melhor acompanhamento da evolução do mecanismo da codeposição anômala e tiveram um caráter exploratório a fim de se obter uma visão geral do sistema de eletrodeposição das ligas Ni-Fe.

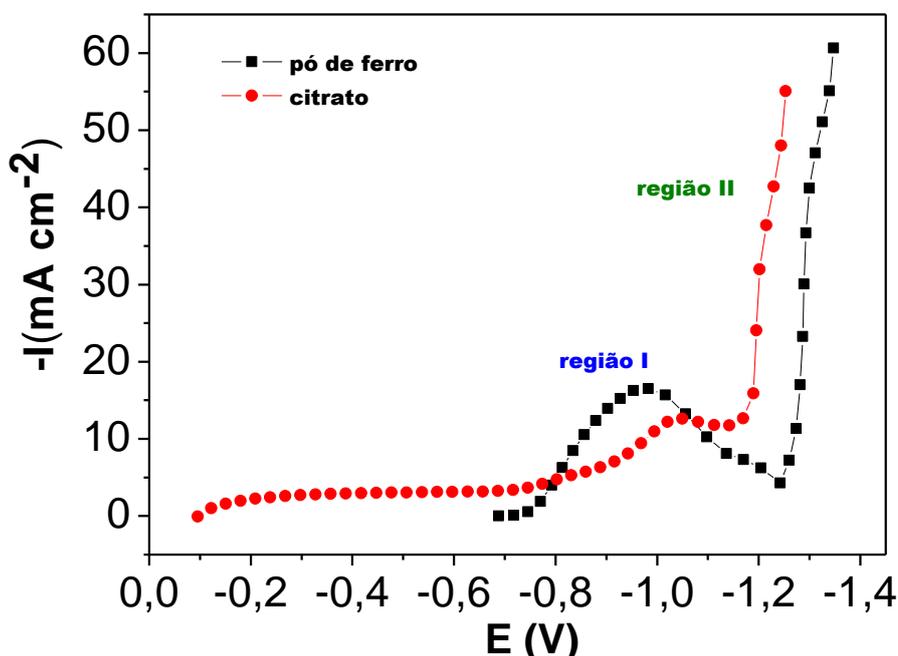


Figura IV.1: Curvas de polarização potencioestáticas obtidas em solução de 0,6 M de  $NiSO_4 + 0,6 M$  de  $FeSO_4$ , pH=1,5, a 1000 rpm: (■) pó de ferro, (●) citrato de sódio.

Como é possível observar na Figura IV.1, as curvas obtidas tanto na presença de pó de ferro como em citrato, mostraram duas regiões bem distintas. A primeira delas (região I) observada em polarizações mais baixas começa a partir do potencial de circuito aberto ( $E_{PCA}$ ), onde a corrente cresce lentamente com o aumento do potencial, alcança um valor máximo e começa a diminuir até atingir um mínimo. Após esse mínimo, pequenas variações de potencial já provocam mudança abrupta na corrente que cresce acentuadamente variando quase linearmente com o potencial (região II). Apesar do citrato e do pó de ferro mostrarem aproximadamente o mesmo comportamento, observam-se diferenças importantes:

- a) Em soluções contendo pó de ferro o potencial de circuito aberto da platina está por volta de -700mV, enquanto que em presença de citrato este potencial é fortemente deslocado para potenciais menos catódicos, por volta de -100mV.
- b) O ponto de mínimo de corrente, a partir do qual se inicia a região linear, difere de aproximadamente 100mV entre as duas soluções.
- c) O valor do máximo de corrente, presente na região não-linear, é menor na solução contendo citrato e encontra-se deslocado para potenciais mais catódicos.

Embora tanto o pó de ferro como o citrato tenham sido eficientes em evitar a precipitação do  $Fe^{3+}$ , os resultados descritos anteriormente indicam uma interferência do ânion citrato na cinética de codeposição. Em virtude disso, optamos por utilizar o pó de ferro como o meio de evitar a precipitação de  $Fe^{3+}$ .

#### IV.1 – Efeito do pH sobre a codeposição da liga Ni-Fe

Para avaliar o efeito do pH sobre as curvas de polarização para o sistema níquel-ferro, variou-se o pH do eletrólito numa escala de 1 – 6. A Figura IV.2 mostra as curvas de polarização potencioestáticas obtidas na solução Ni-Fe (50%), sobre eletrodo de Pt, a 25°C.

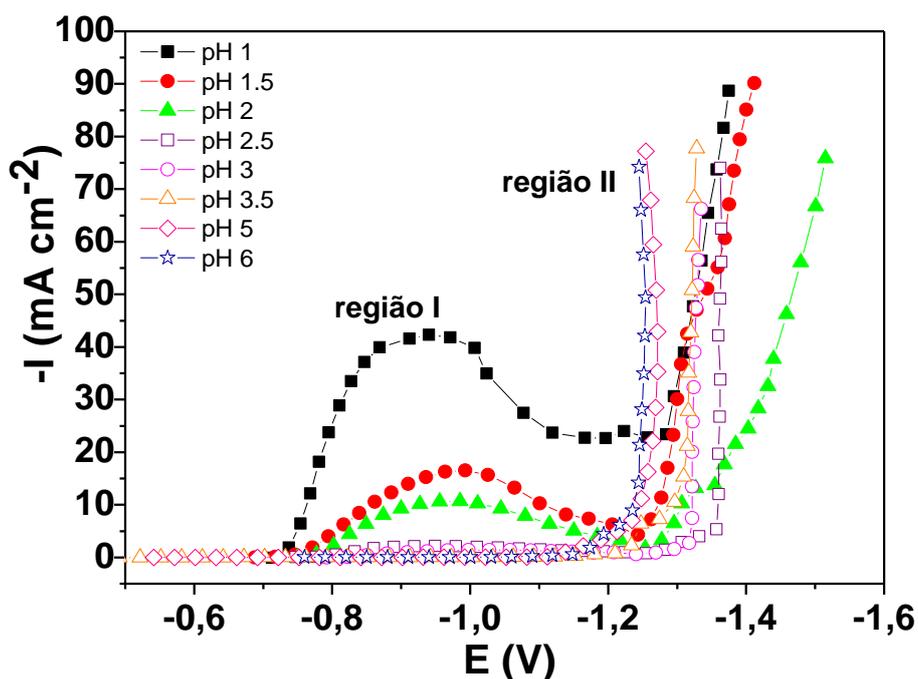


Figura IV.2: Efeito do pH sobre as curvas de polarização potencioestática em solução de 0,6 M de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 0,63 M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , eletrodo de Pt, a 1000 rpm, a 25°C.

Do mesmo modo que na Figura IV.1, observou-se na Figura IV.2 a presença de duas regiões distintas. Este comportamento foi observado em todos os pH estudados conforme veremos nas figuras posteriores. Para melhor entender os fenômenos que ocorrem nessas regiões distintas, chamadas de região I e II, vamos estudá-las separadamente. Inicialmente nos deteremos na investigação dos fenômenos que predominam na região I.

### **IV.1.1 – Região I**

Como já foi dito anteriormente esta região se estende desde o potencial de circuito aberto até o potencial onde a corrente varia de forma aproximadamente linear com o potencial. A seguir mostraremos de que forma o pH influencia a região I e que tipo de reação é predominante nessa região. Esse comportamento poderá ser acompanhado através de curvas de polarização, medidas de pH interfacial e impedância eletroquímica.

#### **IV.1.1-1 – Curvas de Polarização**

A relação entre o pH da solução e os fenômenos que ocorrem na região I das curvas de polarização são apresentados nas Figuras IV.3 e IV.4. Para essas curvas verificou-se que a corrente aumenta até alcançar um valor máximo, sendo que este máximo diminui à medida que o pH aumenta. Por exemplo, o valor do máximo para soluções inicialmente a pH 1 ( $i \sim -40 \text{ mA cm}^{-2}$ ) se apresenta cerca de três vezes maior que o máximo observado em pH 1,5 ( $i \sim -12 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Esse valor de máximo vai diminuindo consideravelmente até pH 3 e a partir desse pH ele não é mais observado. Após o máximo, a corrente começa a diminuir até chegar a um mínimo de corrente, quando se inicia a região II.

O potencial correspondente ao mínimo de corrente se desloca para potenciais mais catódicos com o aumento do pH. Verifica-se, portanto, que o comportamento da região I em relação ao pH do seio da solução se divide em dois grupos distintos. Um grupo onde um máximo de corrente ocorre (pH entre 1 – 3) e um grupo onde esse máximo não foi observado (pH > 3).

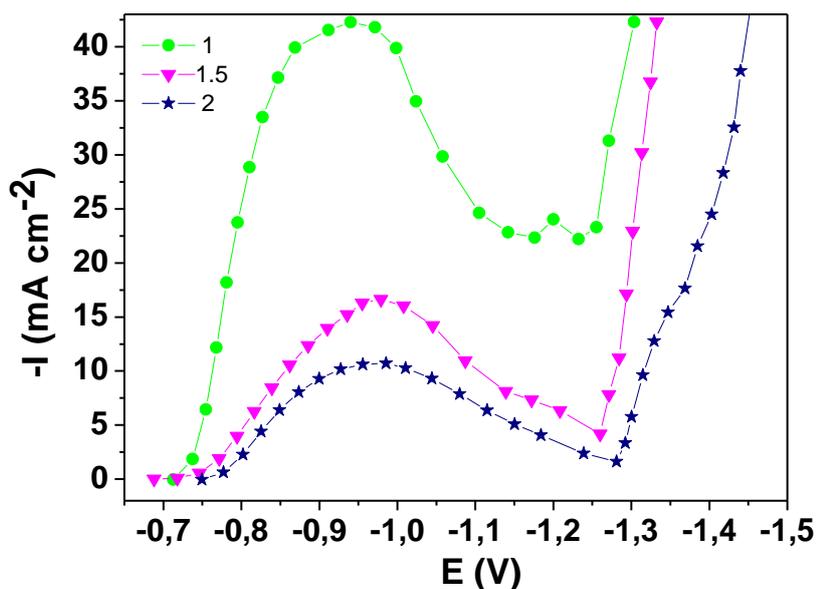


Figura IV.3: Ampliação da região I das curvas de polarização para pH entre 1 – 2.

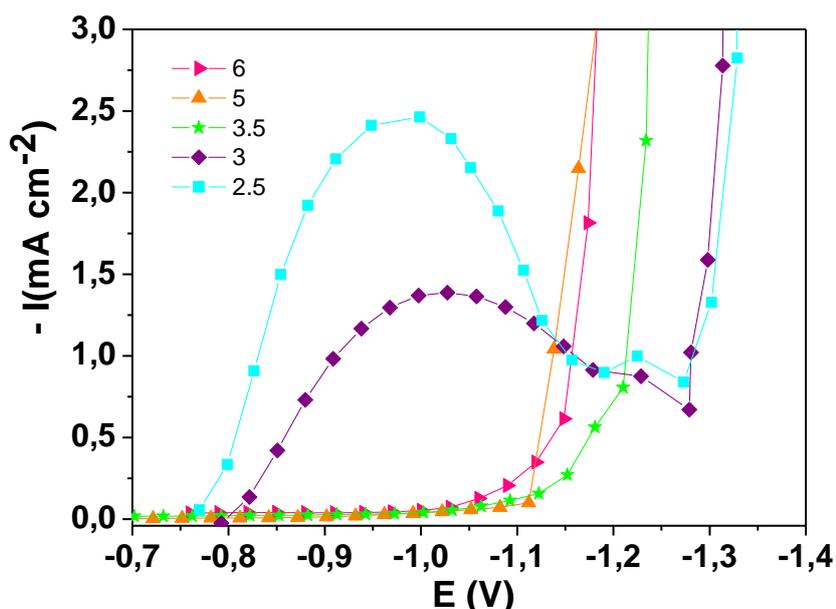


Figura IV.4: Ampliação da região I das curvas de polarização para pH entre 2,5 – 6.

Quando um máximo de corrente está presente verifica-se que o valor de potencial onde o máximo e o mínimo de corrente se localizam são deslocados para potenciais mais catódicos com o aumento do pH. A Tabela IV.1 mostra os valores do máximo e do mínimo de corrente em função do pH.

Tabela IV.1: Valores de potencial para o máximo e mínimo de correntes observados nas Figuras IV.3 e IV.4.

<b>pH da solução</b>	<b>Potencial do máximo de corrente (mV<sub>SSE</sub>)</b>	<b>Potencial do mínimo de corrente (mV<sub>SSE</sub>)</b>
1	-940	-1257
1,5	-979	-1261
2	-985	-1272
2,5	-1000	-1273
3	-1027	-1279

#### **IV.1.1-2 – Medidas de pH Interfacial e Análise Química**

O fenômeno do aumento do pH no catodo durante a eletrodeposição muitas vezes é associado ao comportamento anômalo observado para algumas ligas do grupo do Fe. Ensaio de pH interfacial foram realizados a fim de verificar se ocorreria alguma alcalinização da superfície do eletrodo em virtude de uma maior redução de íons hidrogênio na região I. As medidas foram realizadas para soluções com o pH do seio da solução variando entre 1 – 3. A Figura IV.5 mostra a evolução do pH interfacial acoplado com as curvas de polarização obtidas para os respectivos valores de pH.

É possível observar que para todos os pH ocorre um aumento de pH da superfície do eletrodo na região I das curvas de polarização. O aumento do pH também alcança um máximo acompanhando o comportamento apresentado pelas curvas de polarização nessa região. Após o máximo, o pH diminui acompanhando a diminuição da densidade de corrente que se observa nas curvas de polarização, alcançando um mínimo da mesma forma que a corrente. Após esse mínimo, quando se observa o início da região II, o pH interfacial volta a subir, novamente acompanhando a tendência observada para a corrente.

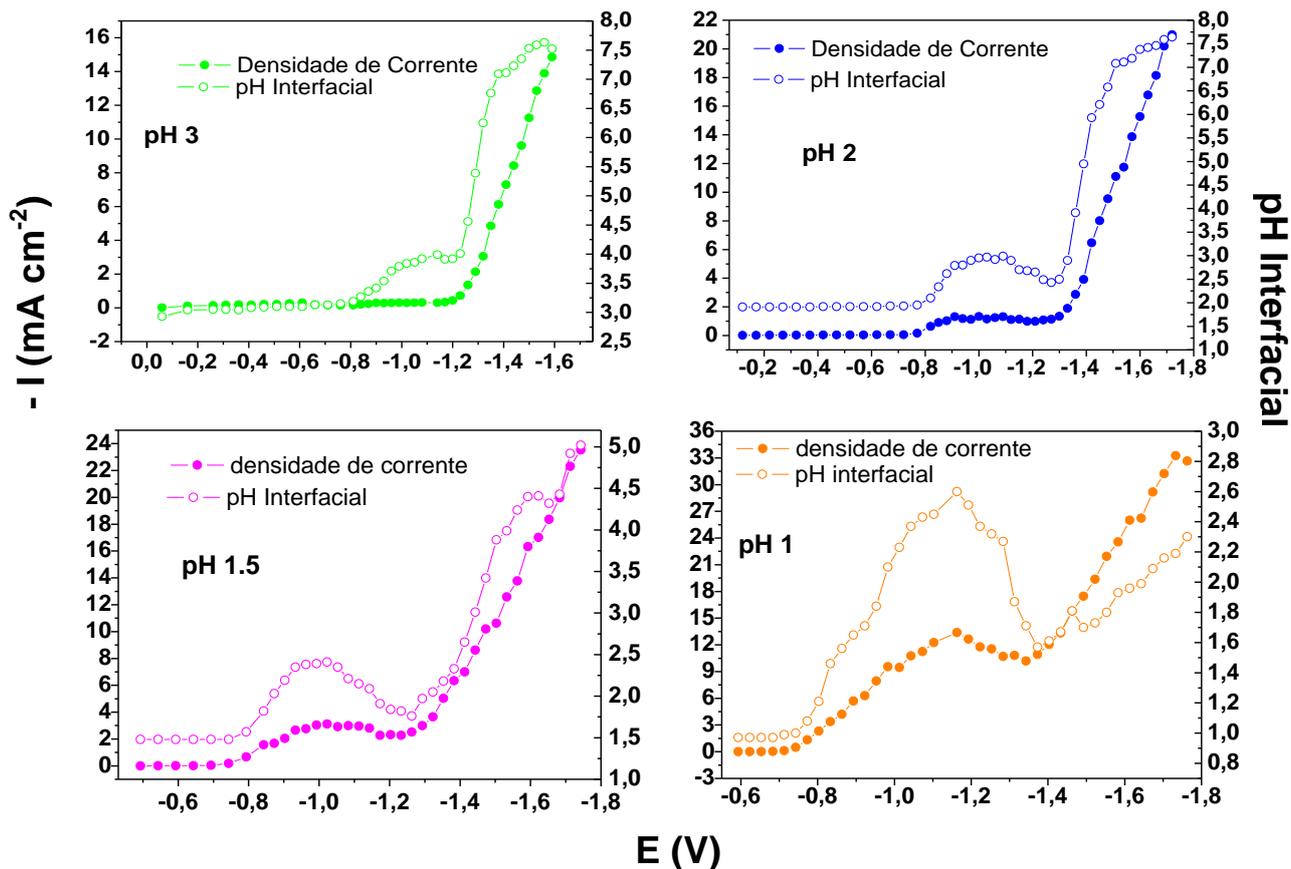


Figura IV.5: Relação entre pH interfacial e densidade de corrente obtidas para a liga Ni-Fe (CRL = 50%) em função do potencial a diferentes valores de pH do seio da solução.

Analisando a região I das curvas, assim como a respectiva evolução do pH, pode-se verificar que a evolução do pH interfacial é muito mais pronunciada para soluções com pH no seio da solução igual a 1. Se observarmos para essa solução o pH na interface do eletrodo aumenta cerca de três vezes o valor do pH inicial. Esse aumento vai se tornando menos significativo à medida que o pH no seio da solução aumenta. Esse resultado sugere que a principal reação que ocorre na região I é a redução do hidrogênio, uma vez que a redução dos íons  $H^+$  em solução acarretariam num aumento do pH na interface do eletrodo. Uma vez que a concentração desses íons é maior para um pH no seio da solução igual a 1, a redução de íons hidrogênio nesse caso seria maior, o que justificaria um maior aumento do pH interfacial dessa solução em comparação aos demais, em relação ao valor de pH inicial.

Uma vez que os ensaios de pH interfacial sugerem que a reação predominante na região I das curvas de polarização é a redução de hidrogênio, obteve-se curvas de polarização de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 1,2 M para pH variando entre 1 – 3, a fim de realizar uma comparação com as curvas de polarização obtidas para a solução da liga nas mesmas condições de deposição. Conforme se observa na Figura IV.6 as respectivas curvas são bem distintas e na solução de sulfato de sódio não há a presença do máximo de corrente.

Comparando as duas curvas, por exemplo, para  $\text{pH} = 1$  até o máximo de corrente as curvas relacionadas à deposição da liga apresentam densidade de corrente maiores do que as que foram obtidas em solução de sulfato de sódio. Após o máximo as correntes relacionadas à liga diminuem enquanto que para a solução de sulfato de sódio a corrente continua aumentando.

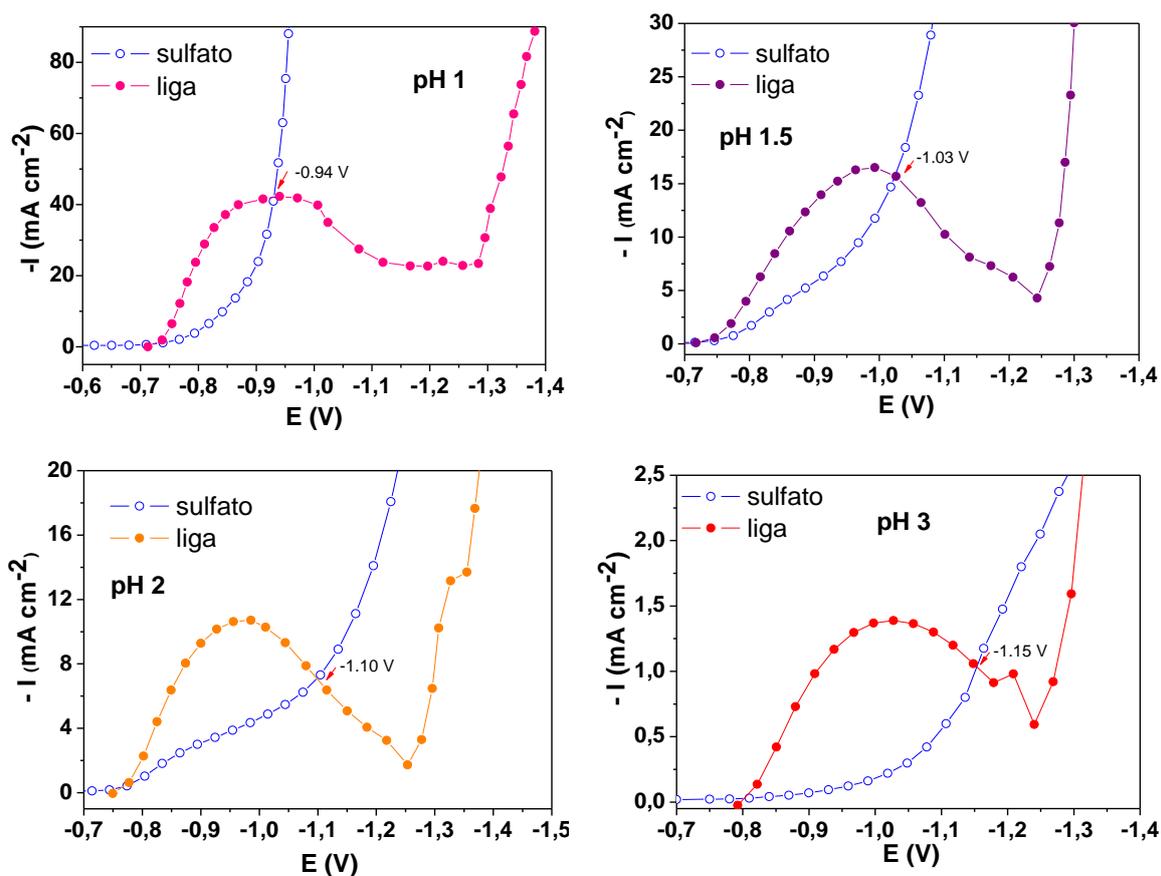


Figura IV.6: Comparação entre as curvas de polarização obtidas em 1,22M de  $\text{NiSO}_4$  +  $\text{FeSO}_4$  (50%) e 1,22 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Com o aumento do pH o potencial onde a liga passa a apresentar correntes menores que a solução de sulfato se desloca para valores mais catódicos. Estes resultados mostram que na presença da liga até as vizinhanças do potencial correspondente ao máximo de corrente, há um efeito catalítico da reação de desprendimento de hidrogênio, fato que faz com que a corrente obtida nessa região seja superior às que foram obtidas de soluções unicamente de sulfato.

A composição química da liga Ni-Fe e a eficiência do processo de eletrodeposição em função do pH podem ser verificados nas Figuras de IV.7 a IV.14 e nas Tabelas IV.2 a IV.5.

A Figura IV.7 indica os potenciais na curva de polarização nos quais foram obtidos depósitos para o cálculo da composição química em soluções com pH = 1. A composição química dos depósitos da liga obtidos em pH 1 está mostrada na Tabela IV.2.

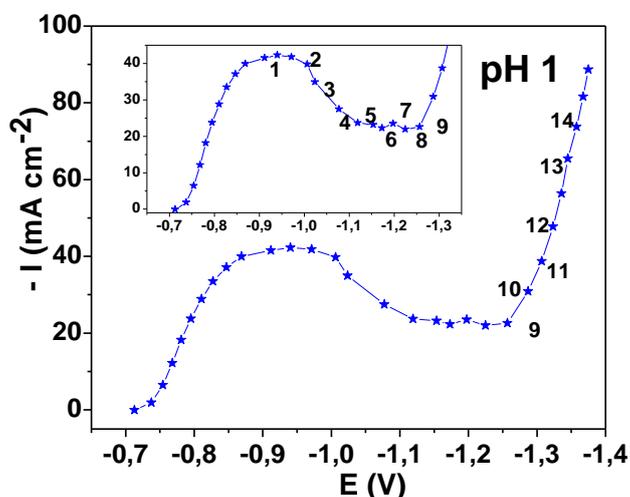


Figura IV.7: Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 1 (CRL = 50%).

Tabela IV.2: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura IV.7.

	<b>Teor de Fe (%)</b>	<b>Teor de Ni (%)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>1</b>	66,0	34,0	0,13
<b>2</b>	62,7	37,3	0,20
<b>3</b>	58,0	42,0	0,21
<b>4</b>	57,8	42,2	0,20
<b>5</b>	57,0	43,0	0,60
<b>6</b>	55,0	45,0	0,10
<b>7</b>	52,3	47,8	0,62
<b>8</b>	44,8	55,2	0,20
<b>9</b>	25,2	74,8	0,27
<b>10</b>	41,67	58,33	0,30
<b>11</b>	44,44	55,56	0,37
<b>12</b>	68,75	31,25	0,80
<b>13</b>	69,1	30,9	0,94
<b>14</b>	68,9	31,1	0,95

Inicialmente se observa que no máximo de corrente o teor de ferro predomina na liga, embora a eficiência do processo de deposição seja muito pequena. Com o aumento da polarização esse teor começa a diminuir e o percentual de níquel na liga tende a aumentar na proporção que o ferro diminui. Por volta de -1250 mV os depósitos obtidos já apresentam um maior teor de Ni (55%), essa concentração continua aumentando até atingir um valor máximo de níquel na liga (aproximadamente 75%). Essa concentração máxima de níquel corresponde ao mínimo de corrente observado na curva de polarização.

Com o aumento da polarização tem-se início a região II das curvas, a partir daí o teor de ferro volta a crescer em detrimento da concentração de níquel na liga Ni-Fe. Esse crescimento continua até que em altas polarizações ( $\sim -45 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a concentração de ferro na liga volta a predominar e se mantém constante por volta de 70% de ferro ao longo do restante da região II. No entanto se nota que mesmo na região onde a redução metálica ocorre com maior eficiência, o desprendimento de hidrogênio é muito grande e é responsável pela principal contribuição na corrente total.

A Figura IV.8 apresenta as correntes parciais para ferro, níquel e hidrogênio calculadas a partir das composições químicas.

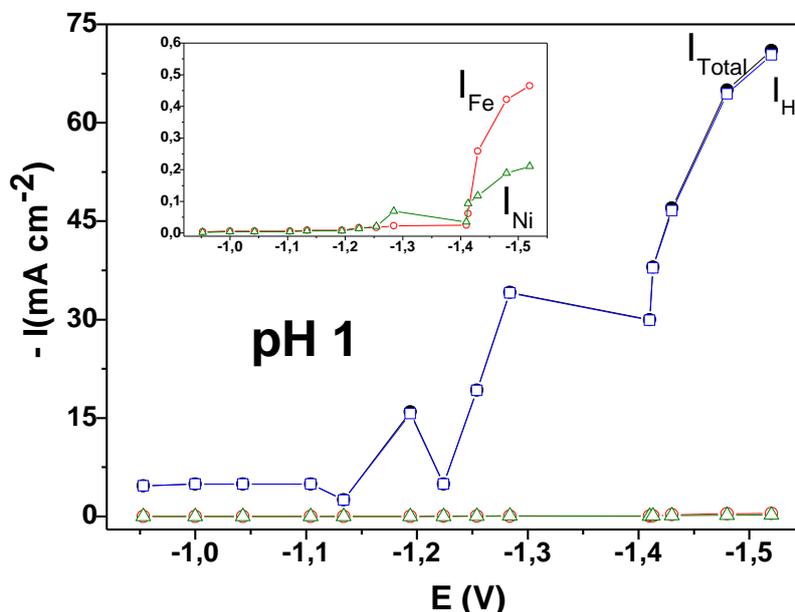


Figura IV.8: Gráfico das correntes parciais de (○) Fe, (△) Ni e (□) H para soluções da liga (CRL = 50%) em pH 1.

Nesta figura pode-se notar de forma mais clara a forte influência apresentada pela corrente de hidrogênio em ambas as regiões da curva de polarização obtida em pH 1. Também é possível verificar a faixa de potencial onde o teor de níquel predomina sobre o de ferro na curva de polarização. Contudo, essa faixa é estreita e na maior parte da curva de polarização a característica anômala da liga Ni-Fe prevalece.

A Figura IV.9 mostra os pontos ao longo da curva de polarização da liga Ni-Fe em pH 1,5 onde foram obtidos os depósitos para o cálculo da composição química. A composição desses filmes está indicada na Tabela IV.3.

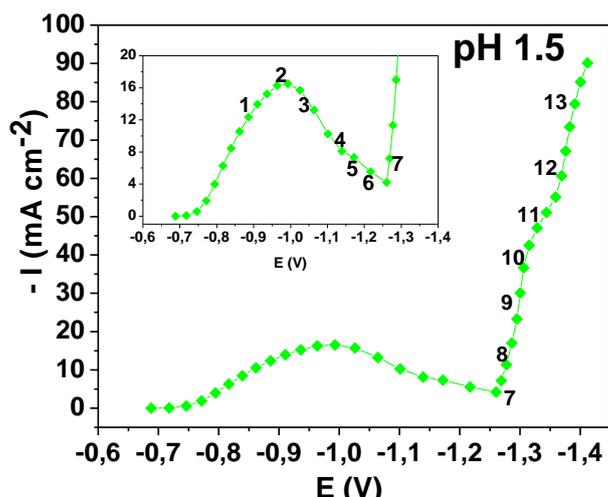


Figura IV.9: Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 1,5 (CRL = 50%).

Tabela IV.3: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura IV.9.

	Teor de Fe (%)	Teor de Ni (%)	Rendimento (%)
1	61,5	38,5	2,1
2	66,7	33,3	0,8
3	63,0	37,7	0,8
4	57,7	42,3	1,8
5	47,6	52,4	2,4
6	43,2	56,8	1,3
7	28,0	72,0	1,8
8	64	36	6,55
9	61,1	38,9	7,70
10	63,89	36,11	6,10
11	81,82	18,18	5,13
12	80,3	19,7	6,4
13	80,36	19,64	13,11

A composição química dos depósitos em pH 1,5 segue a mesma tendência observada em pH 1. Os depósitos obtidos antes do máximo de corrente apresentam maior teor de ferro. Esse teor vai aumentando até atingir o máximo de corrente. Após esse máximo a concentração de ferro na liga começa a diminuir, e o teor de níquel vai aumentando na proporção que o de ferro diminui. Por volta de -1200 mV o teor de níquel na liga já predomina sobre o de ferro (aproximadamente 52%Ni). Essa concentração de níquel na liga vai aumentando até atingir um máximo de 72%. A

concentração máxima de níquel coincide com o mínimo de corrente da curva de polarização do mesmo modo que foi verificado em pH 1. Com o início da região II a concentração de níquel começa a diminuir enquanto a de ferro aumenta. Por volta de  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ , o teor de ferro já se sobrepõe ao de níquel na liga, e em altas polarizações, esse teor atinge um valor quase constante de 80% de Fe.

Do mesmo modo que em pH 1, a corrente de hidrogênio se sobrepõe à redução metálica mesmo na região II da curva. Esse comportamento pode ser melhor observado na Figura IV.10 que mostra as correntes parciais para níquel, ferro e hidrogênio calculadas a partir dos dados mostrados na Tabela IV.3.

Nesta figura é possível notar que a eficiência da redução metálica é maior do que a que foi obtida para soluções com pH 1, no entanto, ainda assim a corrente relacionada a redução de hidrogênio predomina em ambas as regiões da curva de polarização.

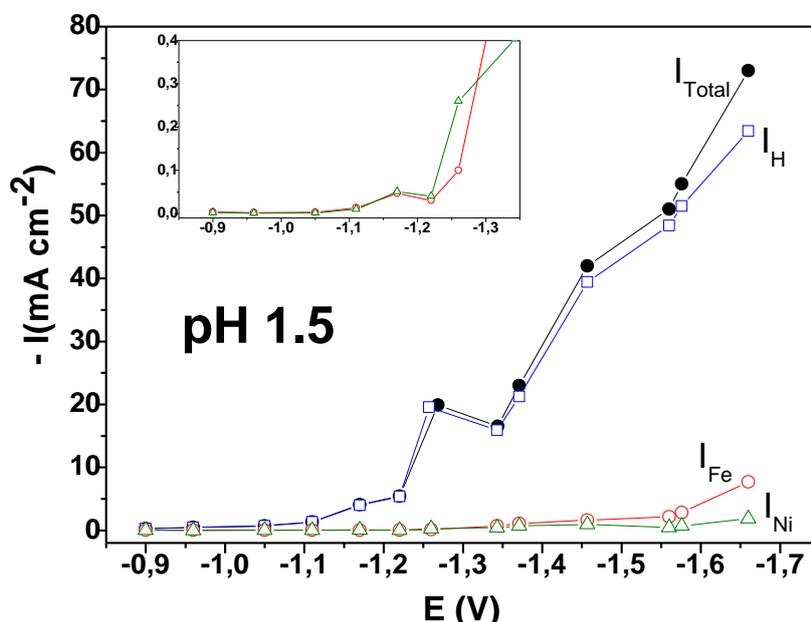


Figura IV.10: Gráfico das correntes parciais de (○) Fe, (△) Ni e (□) H para soluções da liga (CRL = 50%) em pH 1,5.

A Figura IV.11 apresenta as regiões na curva de polarização, onde foram obtidos os filmes que permitiriam calcular a composição química da liga Ni-Fe em soluções com pH = 2. A composição desses depósitos pode ser verificada na Tabela IV.4.

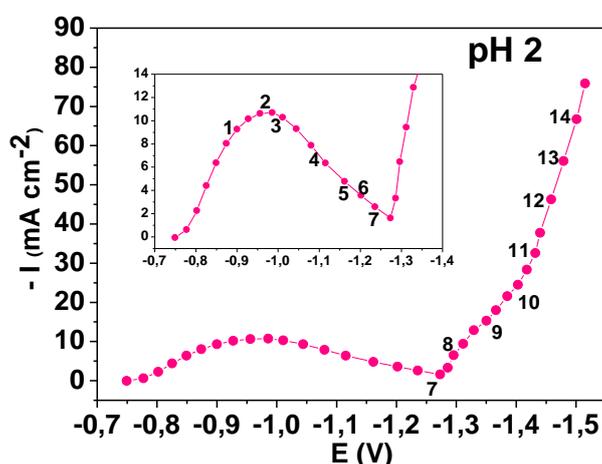


Figura IV.11: Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 2 (CRL = 50%).

Tabela IV.4: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura IV.11.

	Teor de Fe (%)	Teor de Ni (%)	Rendimento (%)
<b>1</b>	67,6	32,4	3,7
<b>2</b>	68,3	31,7	0,8
<b>3</b>	65,7	34,3	1,5
<b>4</b>	61,5	38,5	1,7
<b>5</b>	37,0	63,0	2,4
<b>6</b>	36,0	64,0	2,4
<b>7</b>	29,0	71,0	1,7
<b>8</b>	50	50	2,3
<b>9</b>	67,2	32,8	2,78
<b>10</b>	71,4	28,6	4,91
<b>11</b>	82,3	17,7	4,69
<b>12</b>	89,0	11,0	19,82
<b>13</b>	90,2	9,8	31,93
<b>14</b>	91,8	8,20	28,66

A composição dos depósitos obtidos antes do máximo segue a mesma tendência observada para pH 1 e 1,5. O teor de ferro nesses filmes aumenta até as vizinhanças do máximo de corrente. A partir desse máximo a concentração de ferro na

liga começa a diminuir enquanto a de níquel aumenta. Esse aumento é contínuo até que em aproximadamente -1200 mV, o teor de níquel se sobrepõe ao de ferro (63% de Ni). O teor de níquel continua crescendo com o aumento da polarização até atingir um máximo (71% de Ni). Esse máximo de concentração de níquel na liga coincide com o mínimo de corrente observado na curva de polarização assim como para pH 1 e 1,5.

No início da região II, do mesmo modo que para os valores de pH mostrados anteriormente o teor de ferro começa novamente a crescer em detrimento da concentração de níquel. Em maiores polarizações o teor de ferro na liga chega a atingir cerca de 90%. Em comparação com pH 1 e 1,5, pode-se afirmar que a tendência é a mesma. No entanto, em pH 2 o teor de Fe nos depósitos é mais acentuado. Outro fator a ser considerado é que a redução metálica apresenta maior eficiência em pH 2 do que nos valores de pH mostrados anteriormente. Este comportamento pode ser mais facilmente observado na Figura IV.12.

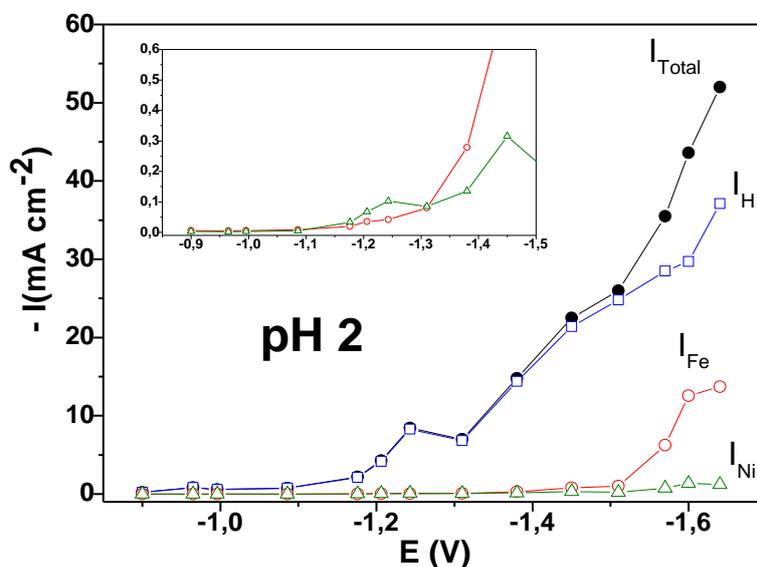


Figura IV.12: Gráfico das correntes parciais de (○) Fe, (△) Ni e (□) H para soluções da liga (CRL = 50%) em pH 2.

Na figura acima se pode notar que a redução metálica apresenta um aumento de eficiência em relação ao pH 1 e 1,5. Entretanto, esse aumento não foi suficiente para se sobrepôr à redução de hidrogênio que ainda predomina nessa região.

A composição química dos depósitos obtidos em pH 3 foi obtida através da eletrodeposição de filmes da liga Ni-Fe ao longo da curva de polarização e da análise química destes filmes, como mostrado na Figura IV.13. A Tabela IV.5 apresenta os resultados dessa composição.

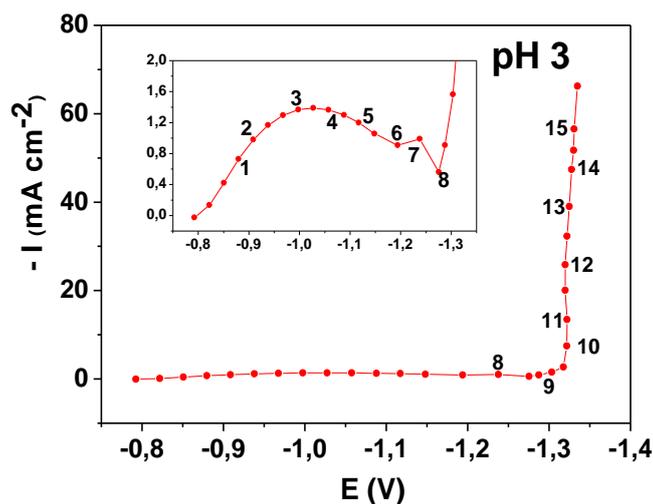


Figura IV.13: Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 3 (CRL = 50%).

Tabela IV.5: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura IV.13.

	Teor de Fe (%)	Teor de Ni (%)	Rendimento (%)
<b>1</b>	83,7	16,3	20,9
<b>2</b>	83,3	16,7	19,3
<b>3</b>	81,5	18,5	11,3
<b>4</b>	78,4	21,6	7,8
<b>5</b>	52,2	47,8	3,1
<b>6</b>	58,1	41,9	27,9
<b>7</b>	74,7	25,3	49,5
<b>8</b>	80,4	19,6	25,6
<b>9</b>	88,7	11,3	48,0
<b>10</b>	86,4	13,6	88,7
<b>11</b>	83,4	16,6	74,6
<b>12</b>	83,7	16,3	82,7
<b>13</b>	83,1	16,9	85,4
<b>14</b>	83,2	16,8	85,0
<b>15</b>	83,2	16,8	84,9

Para os depósitos obtidos em pH 3, diferentemente do que foi observado para pH menor que 2, o teor de ferro na liga começa a diminuir antes mesmo do máximo observado na curva de polarização. Nas vizinhanças desse máximo o teor de ferro atinge um valor mínimo (52% de Fe). No entanto com o aumento da polarização ainda na região I da curva a concentração de ferro na liga volta a aumentar e na região do mínimo de corrente apresenta uma concentração de 80%. Esse aumento se faz presente ao longo de toda a região II da curva de polarização, atingindo em altas polarizações cerca de 83% de ferro.

É possível notar grandes diferenças na composição química dos filmes da liga Ni-Fe obtidos em pH 3 quando comparados com os filmes obtidos para soluções com pH menores que 2. Primeiramente em potenciais antes do máximo de corrente a concentração de ferro nos depósitos em pH 3 começa a diminuir até o máximo de corrente. Após esse máximo a concentração de ferro volta a crescer ao longo de toda a curva de polarização. Ou seja, em pH 3 a característica anômala da liga Ni-Fe se mostrou presente nas duas regiões da curva de polarização. Esse comportamento é o contrário do que se observou para pH menor que 2.

Outro ponto a ser destacado é que a eficiência da redução metálica para pH 3 predomina sobre a redução de hidrogênio em toda a região II da curva de polarização. A redução de hidrogênio predomina apenas na região I. Esse comportamento também é oposto ao que foi observado nos demais pH. Pode-se melhor verificar tais afirmações na Figura IV.14 que mostra as correntes parciais de ferro, níquel e hidrogênio, obtidas dos dados mostrados na Tabela IV.5.

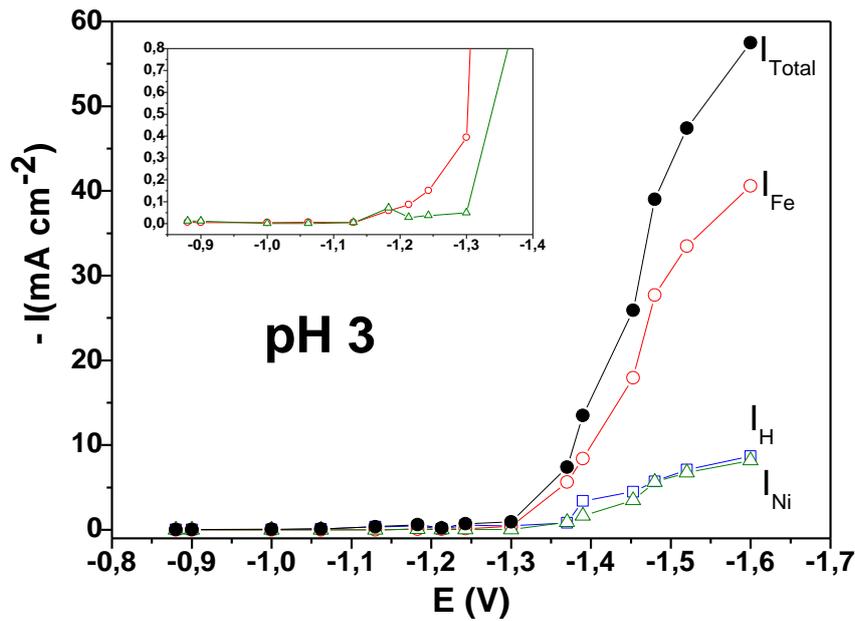


Figura IV.14: Gráfico das correntes parciais de (○) Fe, (△) Ni e (□) H para soluções da liga (CRL = 50%) em pH 3.

Na figura pode-se verificar claramente que na região II boa parte da corrente se deve à redução metálica, particularmente à redução de ferro, cujo teor na liga predomina sobre o de níquel ao longo de toda a curva de polarização.

Os resultados mostram que a composição da liga é profundamente dependente do pH. Outro comportamento observado é que para todos os valores de pH estudados a eficiência da deposição metálica para os depósitos obtidos na região I é menor do que para os que foram obtidos na região II. Este comportamento é particularmente mais acentuado em soluções com pH no seio da solução entre 1 – 1,5, o que era esperado pois como as medidas de pH interfacial mostraram essa faixa de pH contem uma maior quantidade de íons hidrogênio em solução o que acarretaria numa diminuição da eficiência da deposição metálica.

Todos os depósitos obtidos na região I para pH no seio da solução variando entre 1 – 2 iniciam com uma quantidade de Fe maior que a de Ni. A concentração de Fe no depósito excede a concentração de referência (50%), o que comprova que inicialmente o depósito apresenta características anômalas. O teor de Fe vai

aumentando com o aumento da polarização até aproximadamente o máximo de corrente observado na região I. Após o máximo a quantidade de Fe na liga começa a diminuir até que numa região de potencial entre 1100 – 1300 mV a quantidade de Ni se sobrepõe à de Fe na liga. Em síntese, pode-se afirmar que a partir do máximo de corrente o teor de Ni na liga começa a aumentar até se sobrepor ao teor de Fe

Para pH 3, pode-se observar que a quantidade de Ni começa a aumentar antes mesmo do máximo de corrente, mas não chega a se sobrepor ao Fe na liga. Ao contrário do que foi verificado para soluções com pH entre 1 – 2, o mínimo de corrente em pH 3 se dá sobre uma superfície rica em ferro. Enquanto que para banhos que apresentem um pH no seio da solução igual a 1, 1,5 e 2 esse mínimo ocorre sobre uma superfície mais rica em níquel.

Através dos gráficos de correntes parciais pode-se notar mais facilmente que na primeira região da curva a redução de hidrogênio predomina sobre a redução metálica em todos os pH investigados. Contudo para pH 3 a eficiência de redução metálica na região II se sobrepõe à redução de hidrogênio. Isto não foi verificado para os depósitos obtidos em soluções com pH no seio iguais a 1, 1,5 e 2. Neste caso, apesar da redução metálica aumentar com o início da região II, a redução de hidrogênio continuou predominando sobre a redução da liga, sendo a principal responsável pela corrente total.

### IV.1.1-3 – Impedância Eletroquímica

As medidas não – estacionárias consistiram de impedância eletroquímica que foram obtidos ao longo de ambas as regiões presentes nas curvas de polarização. Os diagramas de impedância foram obtidos em soluções idênticas às que foram utilizadas para a obtenção das curvas de polarização e dos ensaios de pH interfacial.

Os diagramas foram obtidos em pontos específicos da região I como pode ser verificado na Figura IV.15. As Figuras IV.16 a IV.18 apresentam os diagramas de impedância obtidos para os potenciais entre -850 mV e -1300 mV.

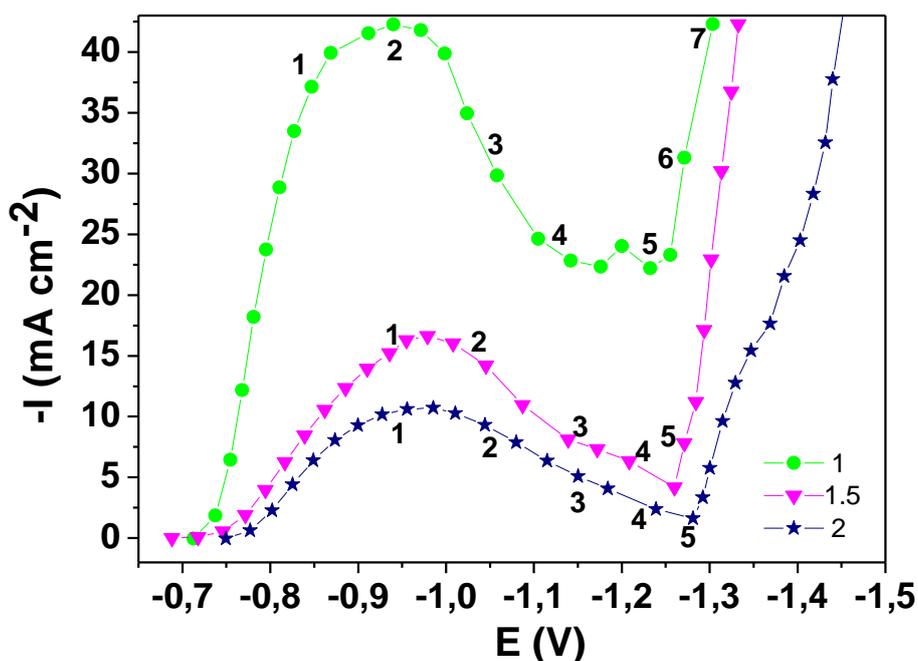


Figura IV.15: Escolha dos potenciais para obtenção dos diagramas de impedância na região I. Solução 1,22 M de  $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$  (CRL = 50%).

A Figura IV.16 apresenta os diagramas de impedância obtidos na região I das curvas de polarização para soluções com pH no seio da solução igual a 1. Inicialmente verifica-se a presença de um arco capacitivo em alta frequência (100 –

500 Hz). Este arco pode ser observado para todos os diagramas e é relacionado com a relaxação da dupla camada elétrica.

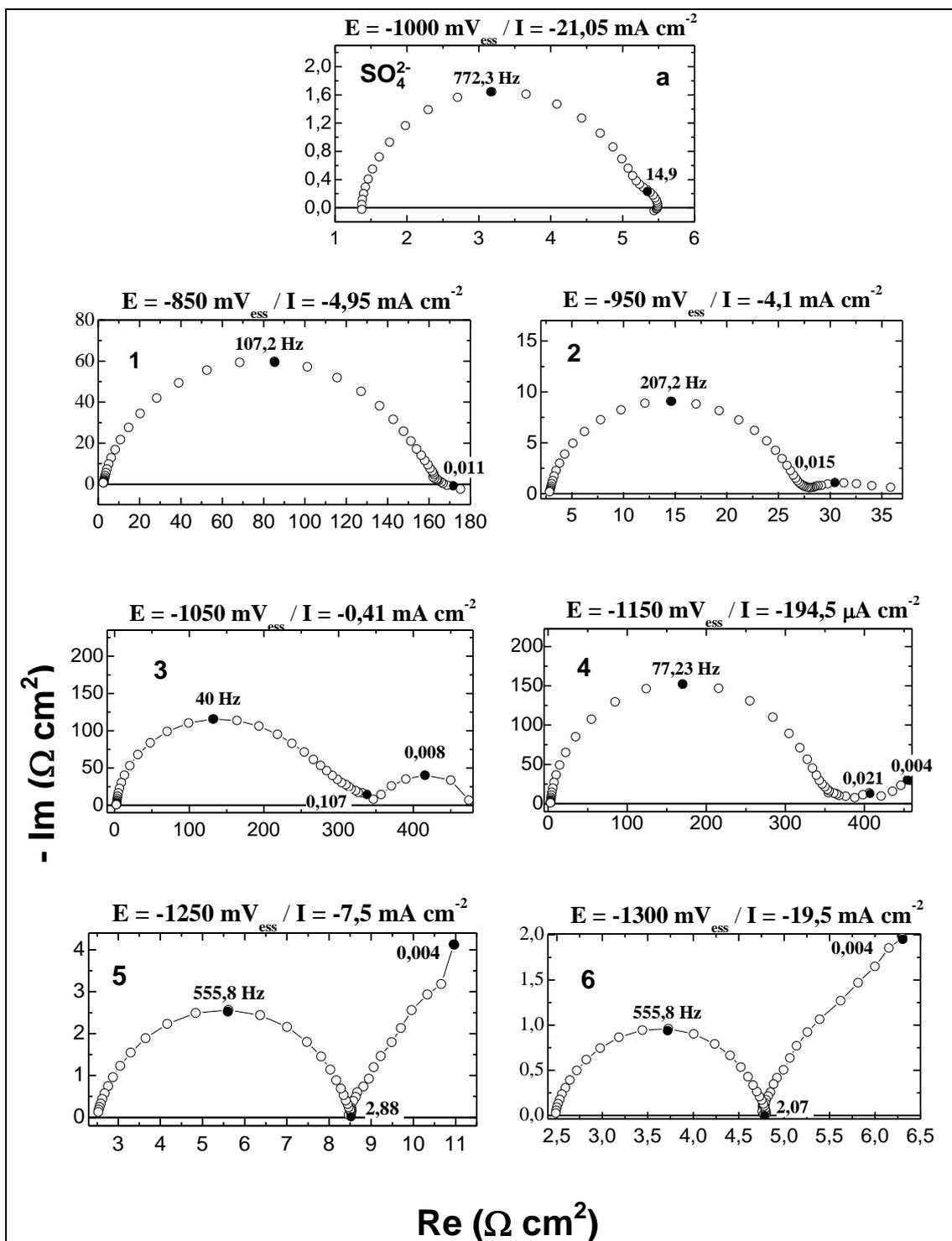


Figura IV.16: (a) Diagrama de impedância obtido em 1,22 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Os demais diagramas de impedância foram obtidos nos pontos selecionados na região I da Figura IV.15, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 1, sobre eletrodo de platina.

Em adição ao arco correspondente à relaxação da dupla camada elétrica, tem-se a presença de outros arcos capacitivos e indutivos ao longo da região I da curva. O diagrama 1, obtido em potencial antes do máximo de corrente apresenta um pequeno arco capacitivo em baixa frequência (0,011 Hz). Com o aumento da polarização tem-se o diagrama 2, obtido no máximo de corrente. Neste diagrama nota-se o mesmo arco capacitivo (0,015 Hz) que surge em adição à relaxação da dupla camada elétrica. No entanto, neste diagrama este arco é maior e mais definido. Pode-se supor que este arco, estaria relacionado à relaxação do intermediário de ferro, que começa a crescer na superfície e alcança um máximo em concentração no máximo de corrente, como foi observado através da composição química dos depósitos obtidos nessa região.

Os diagramas 3 e 4 foram obtidos após o máximo da curva de polarização. Nestes diagramas se observa o surgimento de um terceiro arco capacitivo (0,1 – 0,02 Hz). Esse arco começa a crescer em detrimento do segundo arco relacionado à relaxação do intermediário de ferro (diagrama 4). Esse comportamento coincide com o aumento do teor de níquel na liga. Dessa forma, pode-se relacionar esse terceiro arco capacitivo com a relaxação de uma espécie de níquel. Essa espécie cresce na superfície, provocando uma diminuição de sítios ativos, o que justificaria a diminuição do arco relacionado à relaxação do intermediário de ferro. O arco capacitivo relacionado com o intermediário de níquel cresce com o aumento da polarização à medida que o teor de níquel na liga cresce.

Nas vizinhanças do mínimo de corrente observado nas curvas de polarização (diagramas 5 e 6) quando o teor de Ni na liga é aproximadamente 75% esse arco atinge um máximo em tamanho. Percebe-se então o completo desaparecimento do arco capacitivo referente à relaxação de ferro e o surgimento de um arco indutivo (~ 2 Hz). Este arco poderia estar relacionado à relaxação de um novo intermediário sobre a superfície rica em níquel.

Como foi observado, a redução de hidrogênio prevalece sobre a redução metálica. Para fins de comparação o diagrama referente somente à redução de hidrogênio sobre platina obtido através de uma solução 1,22 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pode ser verificado na Figura IV.16. Nota-se um pequeno arco capacitivo ( $\sim 15$  Hz) além da relaxação da dupla camada. Este arco se deve à relaxação de um intermediário de hidrogênio do tipo  $\text{H}_{\text{ads}}$ . Pode-se então inferir que a relaxação dessa espécie se encontra acoplada com as relaxações das espécies de ferro e níquel presentes nos diagramas de impedância da liga Ni-Fe.

Os diagramas de impedância obtidos na região I para soluções com pH no seio igual a 1,5 podem ser verificados na Figura IV.17.

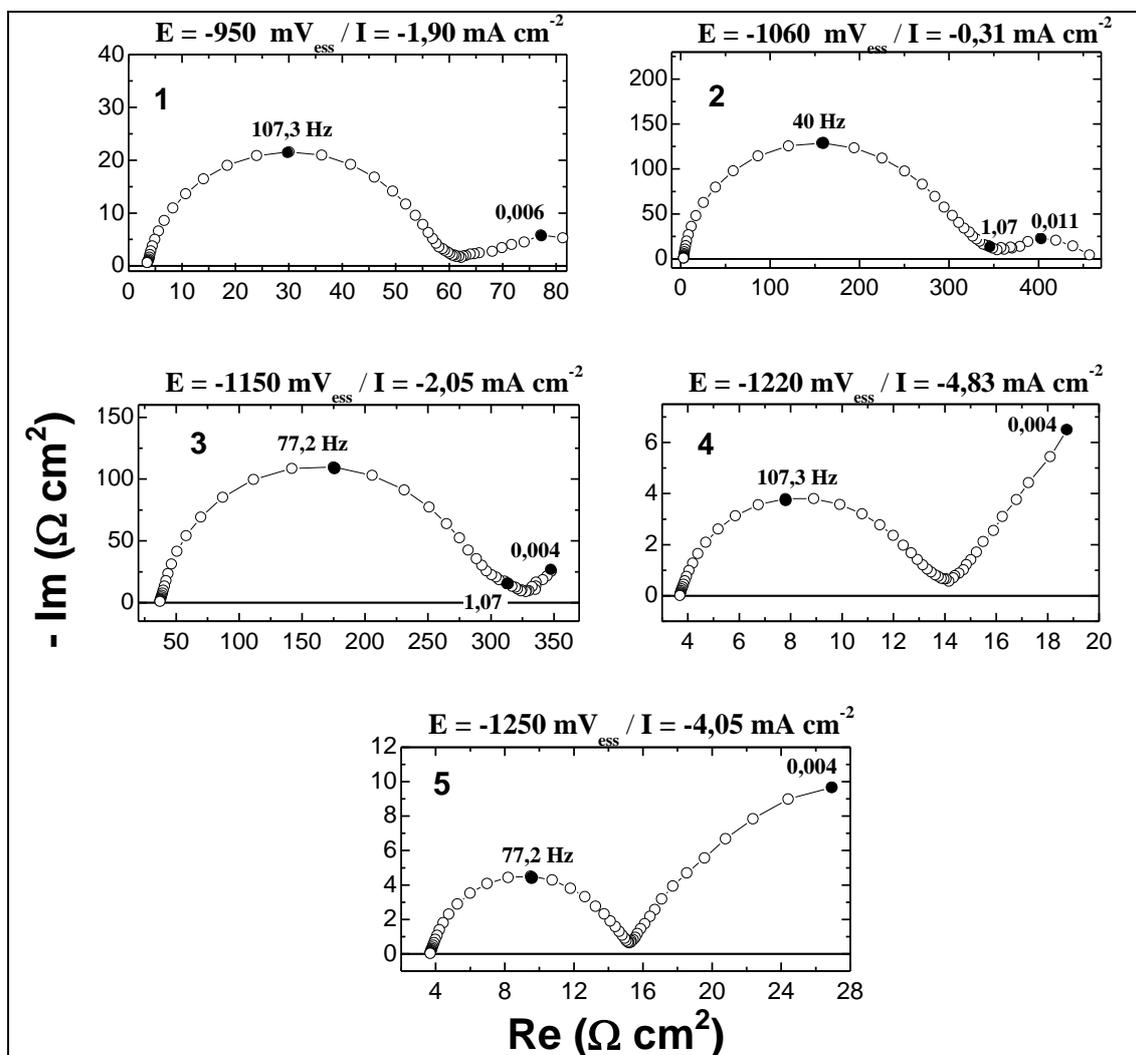


Figura IV.17: Diagramas de impedância obtidos nos pontos selecionados na região I, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 1,5, sobre eletrodo de platina.

Nesses diagramas assim como naqueles obtidos em pH 1 se verifica inicialmente um arco capacitivo em alta frequência (40 – 100 Hz). Este arco está relacionado à relaxação da dupla camada elétrica.

O diagrama 1 mostrado na Figura IV.17, foi obtido num potencial correspondente à região antes do máximo de corrente. Em adição à relaxação da dupla camada elétrica, verifica-se o aparecimento de um segundo arco capacitivo em baixa frequência (0,01 – 0,004 Hz). Um intermediário de ferro seria o responsável pela relaxação desse arco, pois segundo a composição química dos depósitos obtidos nessa região, o teor de ferro predomina sobre o de níquel.

Os diagramas 2 e 3 foram obtidos após o máximo de corrente quando se observa um aumento da concentração de níquel na liga em detrimento da concentração de ferro. Esses diagramas mostram a presença de um terceiro arco capacitivo (~1Hz) que estaria relacionado com a relaxação do intermediário de níquel, uma vez que ele cresce com o aumento do teor de níquel na liga.

Em contrapartida, o arco capacitivo relacionado à relaxação de ferro diminui até desaparecer por completo. Os diagramas 4 e 5 correspondem à potenciais próximos ao mínimo de corrente, nesses diagramas observa-se um grande arco capacitivo em baixa frequência (0,004 Hz) que estaria relacionado com a relaxação do intermediário de níquel.

Essa suposição é corroborada pelo alto teor de níquel encontrado nos depósitos obtidos no mínimo de corrente (aproximadamente 75% de Ni). Esse comportamento é similar ao que foi observado nos diagramas obtidos em pH 1 nessa mesma faixa de potencial. No entanto, o arco indutivo em média frequência verificado em pH 1, não foi observado em nenhum dos diagramas obtidos na solução de pH 1,5. Esse fato sugere que o aparecimento desse arco indutivo é atrasado com o aumento do pH da solução. Provavelmente à medida que o pH no seio da solução aumenta é necessário uma maior sobretensão para que esse arco indutivo apareça.

A Figura IV.18 apresenta os diagramas de impedância obtidos na região I das curvas para soluções com pH no seio da solução igual a 2. Do mesmo modo que nas soluções com pH igual a 1 e 1,5, o primeiro arco capacitivo verificado em alta frequência (50 – 10 Hz) é relacionado à relaxação da dupla camada elétrica.

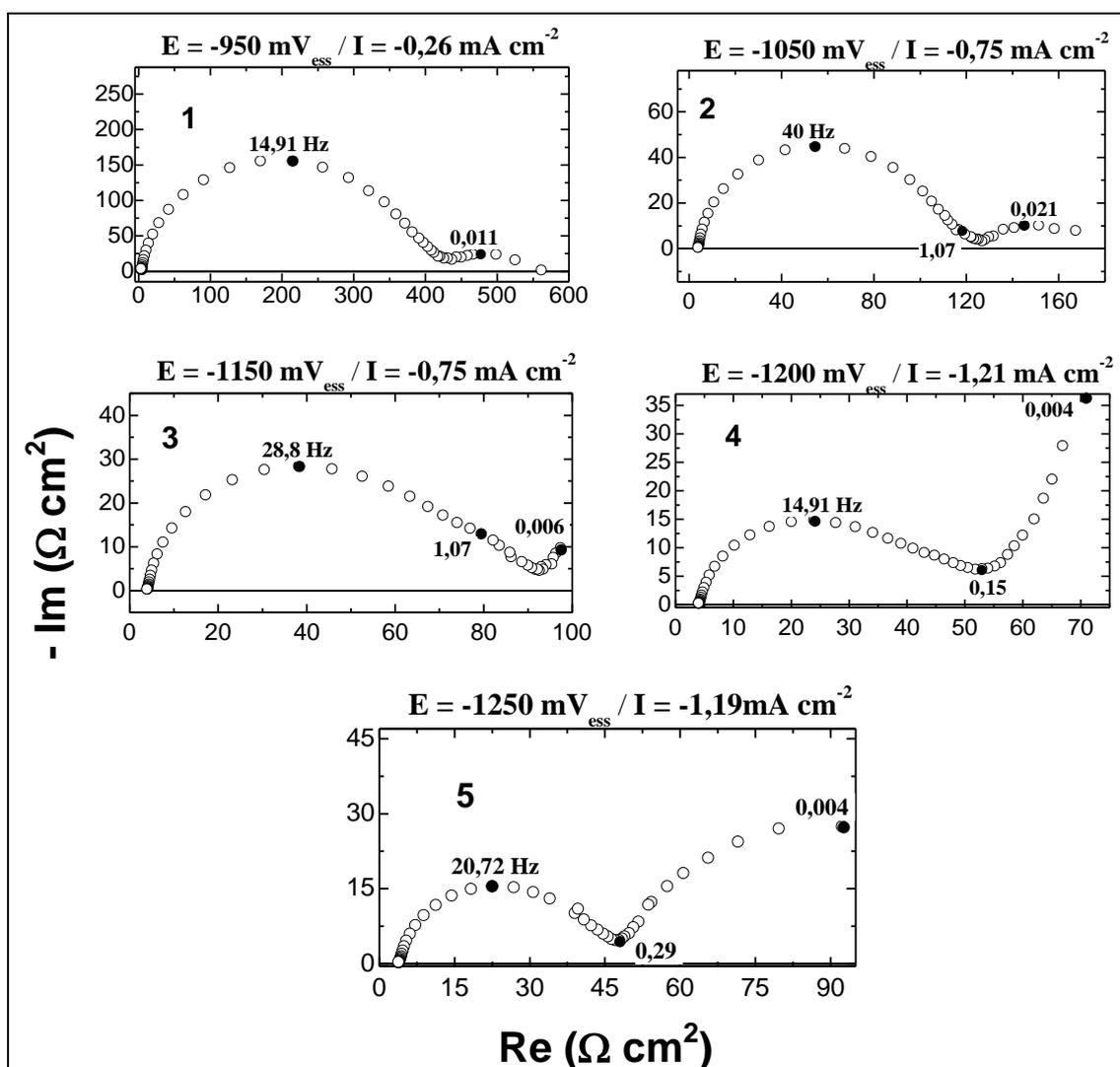


Figura IV.18: Diagramas de impedância obtidos nos pontos selecionados na região I, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 2, sobre eletrodo de platina.

O diagrama 1 corresponde à uma região de potencial antes do máximo de corrente da curva de polarização. Neste diagrama além da relaxação da dupla camada elétrica se observa um arco capacitivo em baixa frequência (0,011 Hz) que estaria relacionado à relaxação do intermediário de ferro.

Do mesmo modo que nos diagramas obtidos em pH 1 e 1,5, o comportamento dos diagramas 2 e 3 obtidos após o máximo de corrente mostram a presença de um terceiro arco capacitivo em média frequência (~1 Hz). Um intermediário de níquel seria o responsável pelo surgimento desse terceiro arco, pois o surgimento deste novo arco coincide com o crescimento da concentração de níquel na liga.

Em contrapartida, o segundo arco capacitivo desaparece à medida que o teor de ferro diminui. Os diagramas 4 e 5 obtidos nas vizinhanças do mínimo de corrente apresentam um grande arco capacitivo em baixas frequências (0,004 Hz). Este arco é referente à espécie de níquel, cujo teor na liga nessa região de potencial é de aproximadamente 75%. Do mesmo modo que os diagramas obtidos em pH 1,5, não se observou a presença do arco indutivo nessa região.

Pode-se resumir os resultados dos diagramas de impedância obtidos na região I das curvas de polarização para pH menores que 2:

- a) Em potenciais que correspondem às regiões antes do máximo de corrente, se observa apenas um arco capacitivo em adição à relaxação da dupla camada elétrica. Este arco estaria relacionado a um intermediário de ferro que é capaz de catalisar a redução de hidrogênio.
- b) Os diagramas obtidos a partir do máximo apresentam um terceiro arco capacitivo em média frequência. Este arco está relacionado à relaxação de um intermediário de níquel, que compete pela superfície com o intermediário de ferro provocando assim uma queda na corrente de hidrogênio.
- c) O arco capacitivo relacionado à relaxação do intermediário de níquel atinge um máximo em tamanho nas vizinhanças do mínimo de corrente, quando a concentração de níquel na liga atinge o máximo. Os diagramas obtidos nessa região em soluções com pH no seio da solução igual a 1, apresentam um arco indutivo em média frequência. Esse comportamento poderia estar relacionado ao aparecimento de um novo intermediário sobre a superfície rica em níquel.

No entanto, esse comportamento não é observado em pH 1,5 e 2 o que sugere que o aumento do pH atrasaria o surgimento desse arco, sendo necessária uma maior sobretenção para que a relaxação desse intermediário seja notada.

- d) A relaxação da espécie  $H_{ads}$  também gera um arco capacitivo e está acoplada aos arcos capacitivos gerados pelos intermediários de níquel e ferro.

Para soluções com pH no seio da solução igual a 3 o comportamento já apresenta significativas mudanças mesmo em baixas polarizações. Inicialmente os potenciais onde as medidas de impedância seriam realizadas foram escolhidos em pontos específicos da curva de polarização, em pH 3, como pode ser observado na Figura IV.19. Os diagramas obtidos em cada um desses potenciais podem ser verificados na Figura IV.20.

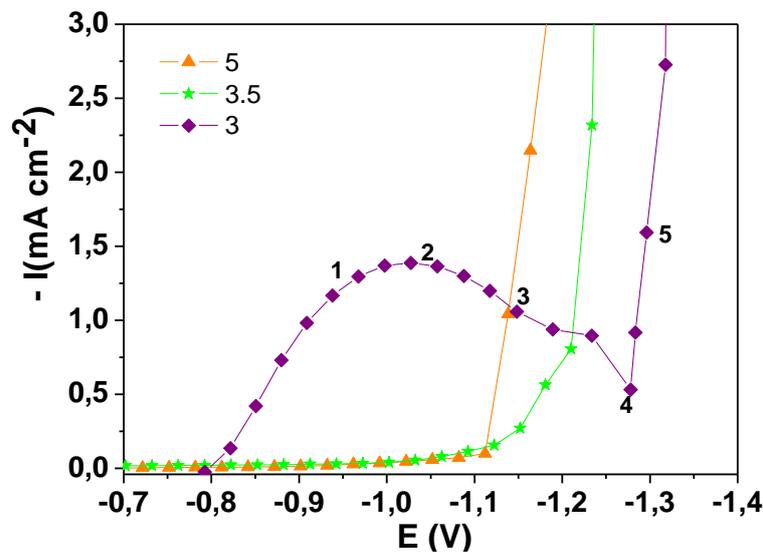


Figura IV.19: Escolha dos potenciais para obtenção dos diagramas de impedância na região I. Solução 1,22 M de  $NiSO_4 + FeSO_4$  (CRL = 50%).

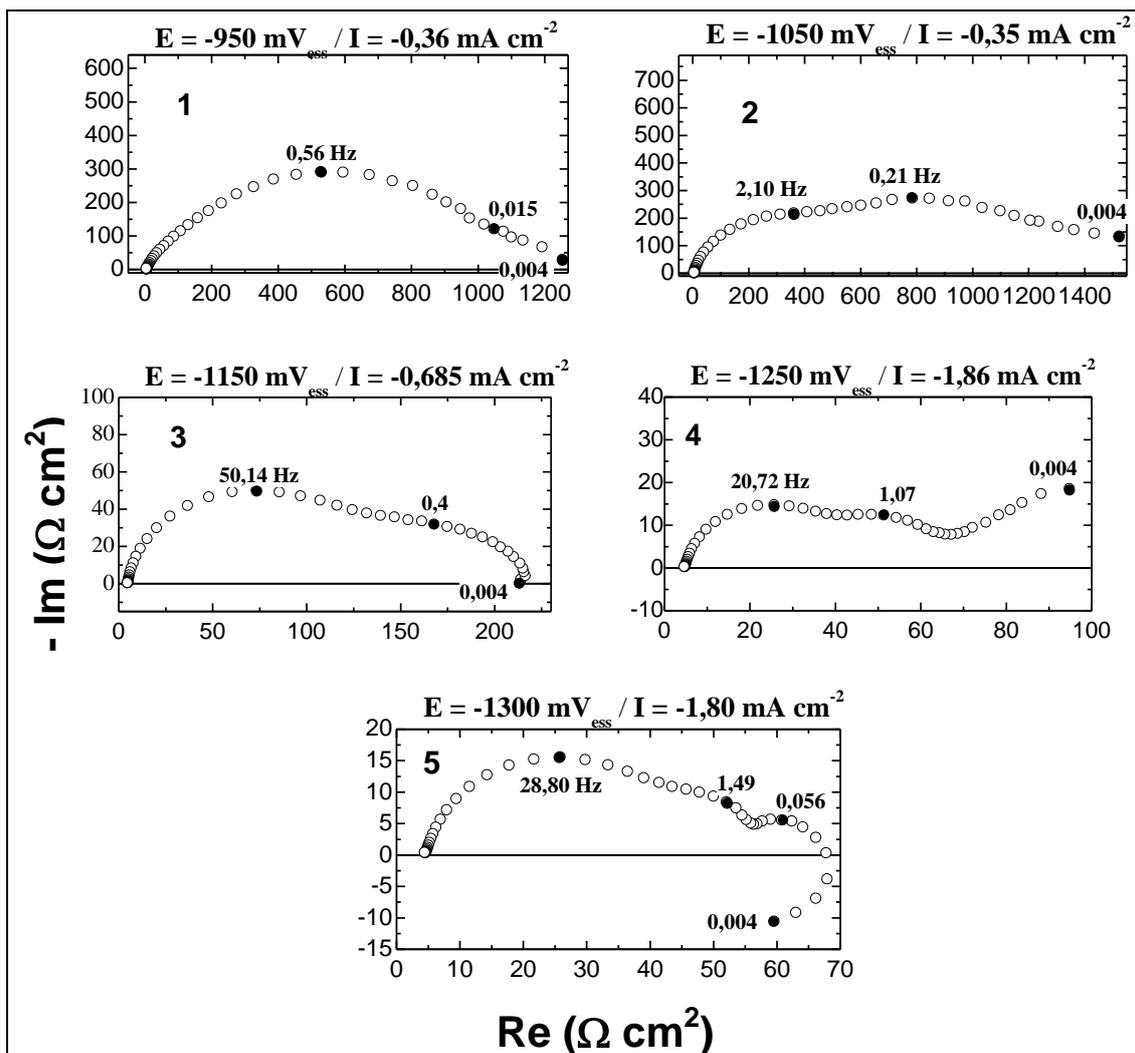


Figura IV.20: Diagramas de impedância obtidos nos pontos selecionados na região I, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 3, sobre eletrodo de platina.

Os diagramas mostrados na Figura IV.20 têm em comum o arco capacitivo em alta frequência que é relacionado à relaxação da dupla camada elétrica. O diagrama 1 foi obtido antes do máximo de corrente, nesse diagrama se observa um segundo arco capacitivo em baixa frequência (0,015 Hz) que poderia estar relacionado com o intermediário de ferro, responsável pelo maior teor de ferro nos depósitos obtidos nessa região.

Com o aumento do sobrepotencial (diagrama 2), no máximo de corrente, verifica-se o surgimento de um terceiro arco capacitivo em media frequência (0,21 Hz). A relaxação de um intermediário de níquel que começa a crescer na superfície do eletrodo seria o responsável pelo surgimento desse arco. O diagrama 3 obtido

imediatamente após o máximo mostra novamente apenas um arco capacitivo em média frequência (0,4 Hz), esse arco poderia ser relacionado à relaxação do intermediário de níquel.

No entanto, o contínuo aumento da polarização acarreta num novo enriquecimento de ferro na liga. Em regiões de potencial que se encontram nas vizinhanças do mínimo de corrente se observa que o teor de ferro atinge cerca de 80%, o diagrama obtido nessa região apresenta novamente dois arcos capacitivos, sendo o que se encontra em mais baixas frequências (0,004 Hz) relacionado a um novo intermediário de ferro. Esse novo intermediário seria um dos responsáveis pelo novo aumento do teor de ferro na liga.

O diagrama 5, obtido imediatamente após o mínimo de corrente apresenta um novo arco indutivo em baixa frequência (0,004 Hz). Esse arco surge juntamente com o aumento do teor de ferro na liga. Dessa forma o arco indutivo poderia ser relacionado à relaxação de um novo intermediário de ferro, cuja cinética passa a ser significativa a partir do mínimo de corrente, numa região de potencial que corresponde à região II da curva de polarização.

## **IV.1.2 – Região II**

Como já foi comprovado através da composição química dos depósitos obtidos para a solução da liga Ni-Fe, a reação que predomina na região II é dependente do pH da solução. Para banhos eletrolíticos com pH que varia entre 1 – 2 a redução de hidrogênio predomina na região II, mesmo com um aumento da redução metálica em comparação com a região I. No entanto para pH 3, a redução metálica predomina sobre a redução de hidrogênio na região II das curvas. O início dessa região ocorre em torno de -1250 mV, a partir desse potencial a corrente passa a crescer de forma aproximadamente linear com a polarização. A seguir mostraremos detalhadamente como o pH da solução afeta essa região das curvas.

### **IV.1.2-1 – Curvas de Polarização**

O efeito do pH da solução sobre a região II das curvas de polarização revelou dois comportamentos distintos, como pode ser verificado nas Figuras IV.21 e IV.22. É possível verificar que para pH no seio da solução variando entre 1 – 2, Figura IV.21, o aumento do pH induz uma diminuição na densidade de corrente, considerando a mesma sobretensão, provocando como consequência um deslocamento dessa região para potenciais mais negativos. Para pH maiores que 2, Figura IV.22, as curvas mostram um comportamento oposto, e são deslocadas para potenciais menos negativos com o aumento do pH.

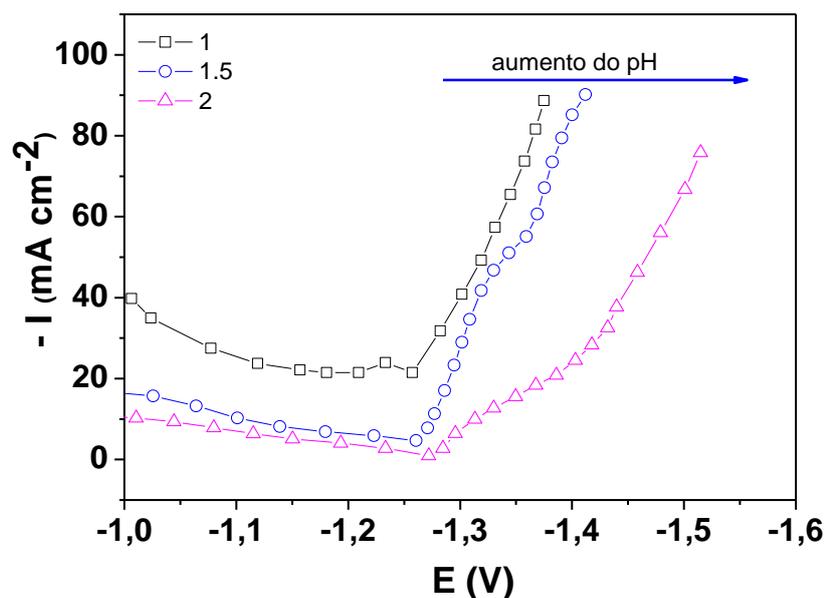


Figura IV.21: Ampliação da região II das curvas de polarização para pH entre 1 - 2.

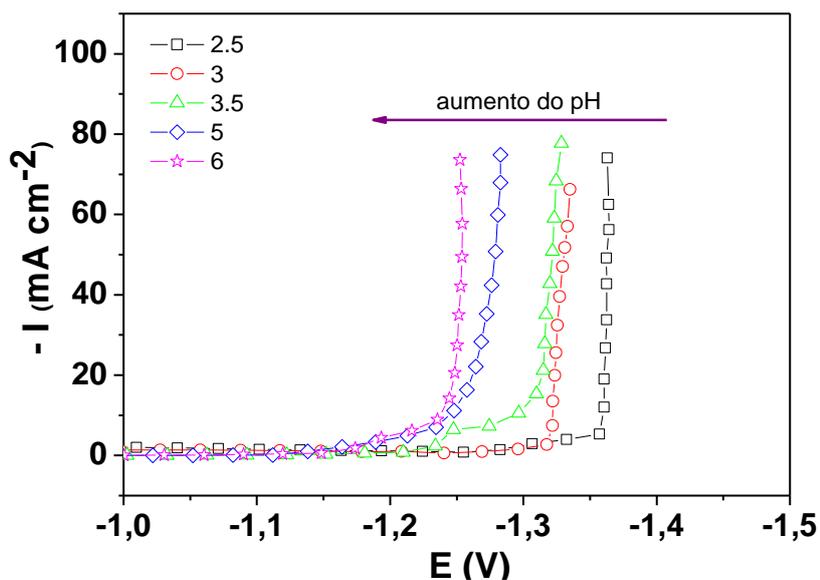


Figura IV.22: Ampliação da região II das curvas de polarização para pH entre 2,5 – 6.

Esse resultado mostra que a dependência dessa região com o pH leva a formação de dois grupos distintos, onde possivelmente cada um dos grupos leva a eletrodeposição da liga Ni-Fe por mecanismos diferentes. Os ensaios de pH interfacial e a análise química dos depósitos obtidos nessa região podem ajudar a compreender melhor esse comportamento.

#### IV.1.2-2 – Medidas de pH Interfacial e Análise Química

Uma ampliação das medidas de pH interfacial com destaque para a região II pode ser observada na Figura IV.23.

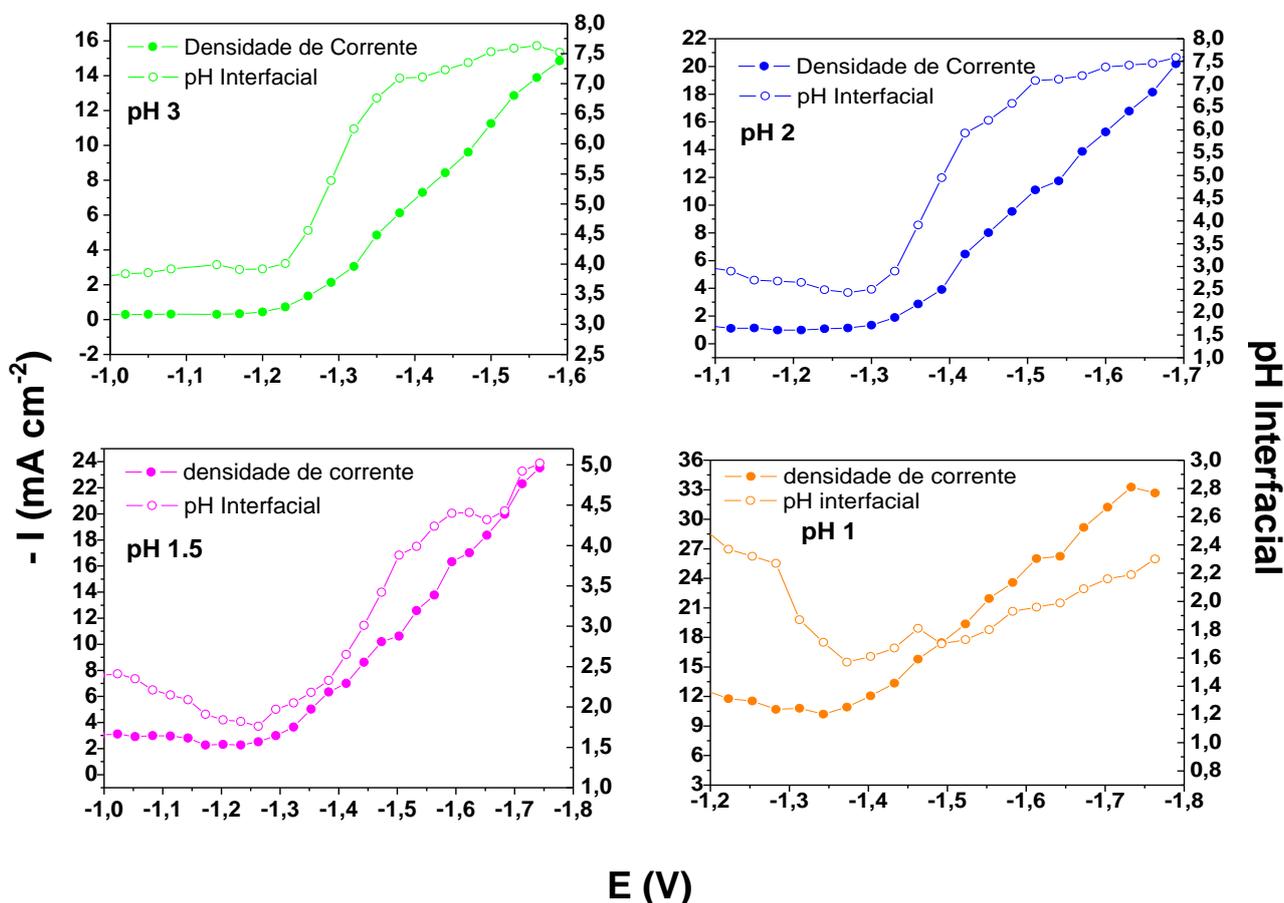


Figura IV.23: Relação entre pH interfacial e densidade de corrente obtidas em função do potencial a diferentes pH da solução.

Após análise da figura acima foi possível verificar que mesmo numa região onde a redução de hidrogênio não é a reação predominante a evolução do pH interfacial também ocorre. Esse aumento do pH na interface do eletrodo de trabalho (catodo) é mais acentuada onde o pH do seio da solução é mais elevado. Por exemplo, para pH da solução inicialmente 3 e 2 o pH na interface do eletrodo chega a valores alcalinos (maiores que 7), sendo que a taxa deste aumento é mais pronunciada em  $\text{pH} = 3$ . Por exemplo, podemos observar que num potencial de

aproximadamente -1.4 V o pH interfacial para essa solução se encontra por volta de 6,5, enquanto que para uma solução inicialmente a pH 2, nessa mesma faixa de potencial o pH na superfície do eletrodo se encontra abaixo de 4. Esse comportamento é o oposto do que foi observado para a região I.

Os resultados apresentados pela composição química dos depósitos obtidos na região II das curvas também ajudaram a compreender o comportamento dessa região em função do pH. Um resumo dessa composição pode ser verificado nas Figuras IV.24 a IV.27. Através desses resultados, observa-se facilmente que o início da região II para as soluções com pH menores que 2 ocorre sobre uma superfície recoberta por uma liga mais rica em níquel, uma composição em torno de Ni75-Fe25. No entanto, com o aumento da polarização ao longo de toda a região II das curvas pode-se observar que o teor de Ni volta a diminuir e o Fe predomina sobre as ligas obtidas nessa região. A Figura IV.24 mostra a composição dos filmes de Ni-Fe depositados ao longo da região II da curva de polarização obtida em pH 1.

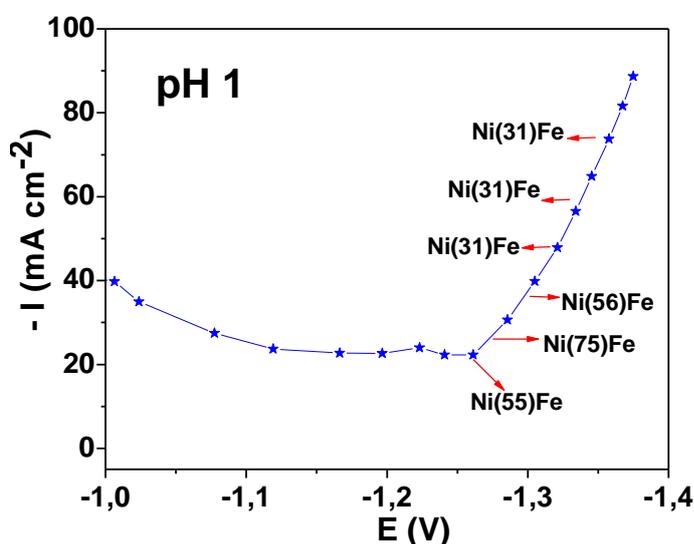


Figura IV.24: Composição da liga Ni-Fe no início da região II da curva de polarização. Solução com pH 1 (CRL = 50%).

Nesta figura se observa que os depósitos obtidos um pouco antes do mínimo de corrente presente na região I já apresentam um maior teor de níquel. Esse teor

chega a 75% no mínimo de corrente. Contudo se observa que essa concentração de níquel na liga Ni-Fe não se mantém ao longo da região II. Com o início da segunda região da curva de polarização, a concentração de ferro na liga volta a aumentar, enquanto o teor de níquel diminui. Por volta de  $-40 \text{ mA cm}^{-2}$  os depósitos voltam a apresentar características anômalas, ou seja, maior teor do metal menos nobre na liga. A partir desse ponto a composição dos depósitos permanece constante. Em altas polarizações ( $\sim -80 \text{ mA cm}^{-2}$ ), os filmes obtidos em soluções com pH no seio igual a 1, apresentam uma composição química de aproximadamente Ni<sub>30</sub>-Fe<sub>70</sub>.

A Figura IV.25 apresenta a composição dos depósitos da liga Ni-Fe obtidos na região II da curva de polarização para soluções com pH igual a 1,5.

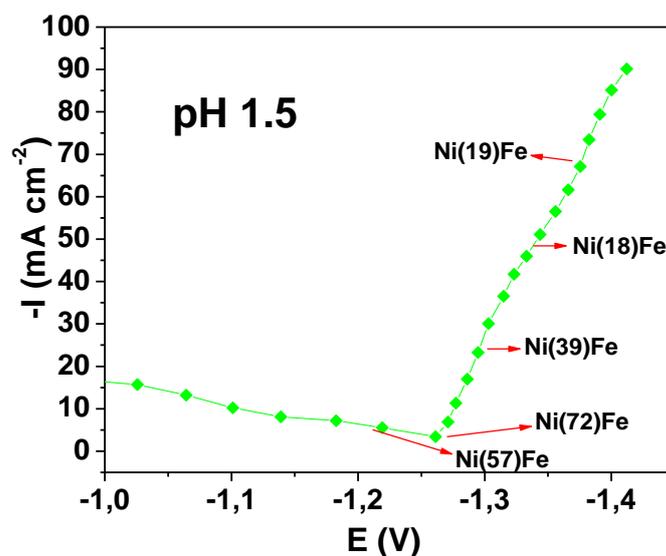


Figura IV.25: Composição da liga Ni-Fe no início da região II da curva de polarização. Solução com pH 1,5 (CRL = 50%).

A tendência observada para os depósitos obtidos em pH 1,5 é a mesma que foi verificada para aqueles obtidos em soluções com pH 1. Os filmes eletrodepositados na região do mínimo de corrente que antecede a região II apresentam uma composição de aproximadamente 72 % em níquel, o que classificaria essa codeposição como normal, uma vez que o metal mais nobre predomina sobre o menos nobre na liga.

Entretanto, como observado anteriormente com o início da região II, o teor de níquel começa a diminuir e o de ferro volta a aumentar. Em polarizações de aproximadamente  $-30 \text{ mA cm}^{-2}$  o ferro já predomina novamente na composição dos depósitos e o teor de níquel na liga obtida nessa faixa de densidade de corrente é de aproximadamente 40%. Em altas polarizações ( $\sim -80 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a liga apresenta uma composição de aproximadamente Ni20-Fe80. Em comparação com pH 1, para a mesma densidade de corrente, o teor de níquel nos depósitos foi ainda menor.

A composição dos filmes de Ni-Fe obtidos na segunda região da curva de polarização em soluções com pH no seio da solução igual a 2, está indicada na Figura IV.26.

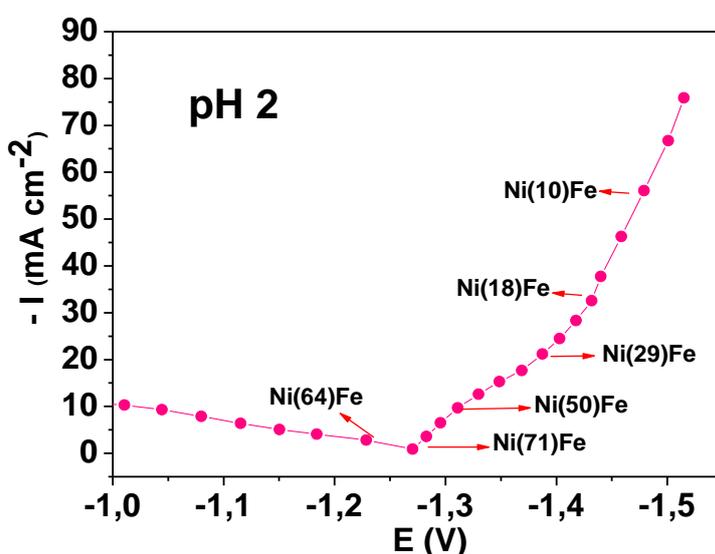


Figura IV.26: Composição da liga Ni-Fe no início da região II da curva de polarização. Solução com pH 2 (CRL = 50%).

Assim como nas soluções com pH 1 e 1,5 o início da região II da curva de polarização para solução a pH 2 ocorre sobre uma superfície mais rica em níquel (71% de Ni). Essa concentração de níquel nos depósitos vai diminuindo com o aumento da polarização. Para densidade de corrente próxima de  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  a composição já mostra uma quantidade de ferro na liga bastante superior à de níquel (Ni29-Fe71). Comparando com os depósitos obtidos em pH 1 e 1,5, observa-se que para essa

mesma faixa de polarização o teor de níquel ainda era predominante na liga. Esse fato sugere que o aumento do pH promoveria um aumento da concentração de ferro na região II, necessitando assim de menores polarizações para que a liga voltasse a apresentar características anômalas.

Em maior densidade de corrente ( $-80 \text{ mA cm}^{-2}$ ) verifica-se que a liga apresenta uma composição química de aproximadamente Ni10-Fe90. Ao comparar essa composição com a obtida em pH 1 e 1,5, nota-se que em pH 2 o teor de níquel diminuiu ainda mais que nos exemplos anteriores. Esse comportamento volta a fortalecer a idéia de que o aumento do pH promove o aumento do teor de ferro na liga.

A composição química mostra que nas curvas de polarização obtidas para a liga Ni-Fe em soluções com pH 3, a região II se inicia sobre uma liga mais rica em ferro, uma composição de aproximadamente Ni10-Fe90, como pode ser verificado na Figura IV.27.

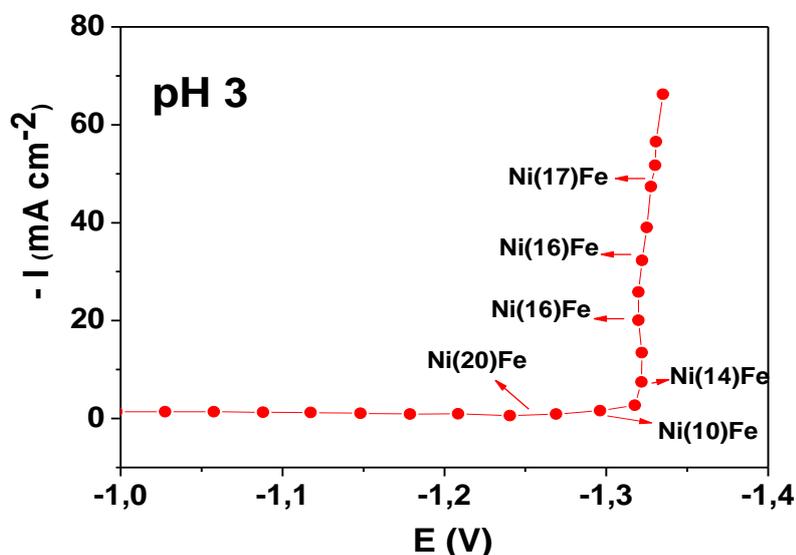


Figura IV.27: Composição da liga Ni-Fe no início da região II da curva de polarização. Solução com pH 3 (CRL = 50%).

A tendência da composição química para os depósitos obtidos em pH 3, difere dos que foram obtidos para pH menor que 2 principalmente no início da região II. Em pH 3, essa região começa sobre uma superfície extremamente rica em ferro. A partir

daí o teor de níquel aumenta um pouco, mas permanece praticamente constante. Os filmes de Ni-Fe obtidos ao longo de toda a região II da curva de polarização para soluções com pH igual a 3 apresentam uma composição química de aproximadamente Ni<sub>15</sub>-Fe<sub>85</sub>. Ou seja, todos os depósitos obtidos em pH 3 apresentam características anômalas e em nenhum instante o teor de níquel predomina sobre o de ferro.

Devido à dificuldade encontrada em se evitar a oxidação dos íons Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> em solução com pH inicial a partir de 3,5, não foi possível obter a composição química dos depósitos a partir desse pH. Dessa maneira, consideraremos que a composição dos filmes Ni-Fe obtidos em pH 3 representam o comportamento dos demais depósitos que seriam obtidos em pH mais elevados.

#### **IV.1.2-3 – Impedância Eletroquímica**

As medidas de impedância eletroquímica realizadas na região II das curvas de polarização foram obtidas fazendo uso das mesmas soluções que foram consideradas para as medidas obtidas na região I. Foram escolhidos pontos específicos ao longo dessa região para a obtenção dos diagramas, do mesmo modo que para região I.

O início da região II ocorre por volta de -1300 mV na curva de polarização, a partir desse potencial o comportamento dos diagramas de impedância muda drasticamente em relação ao que foi observado na região I, essa mudança pode ser verificada nas Figuras IV.28 a IV.32. O efeito do pH do eletrólito é ainda mais significativo nessa região onde a deposição metálica apresenta uma alta eficiência.

A Figura IV.28 apresenta os diagramas de impedância obtidos para a região II da curva de polarização partindo de soluções com pH igual a 1.

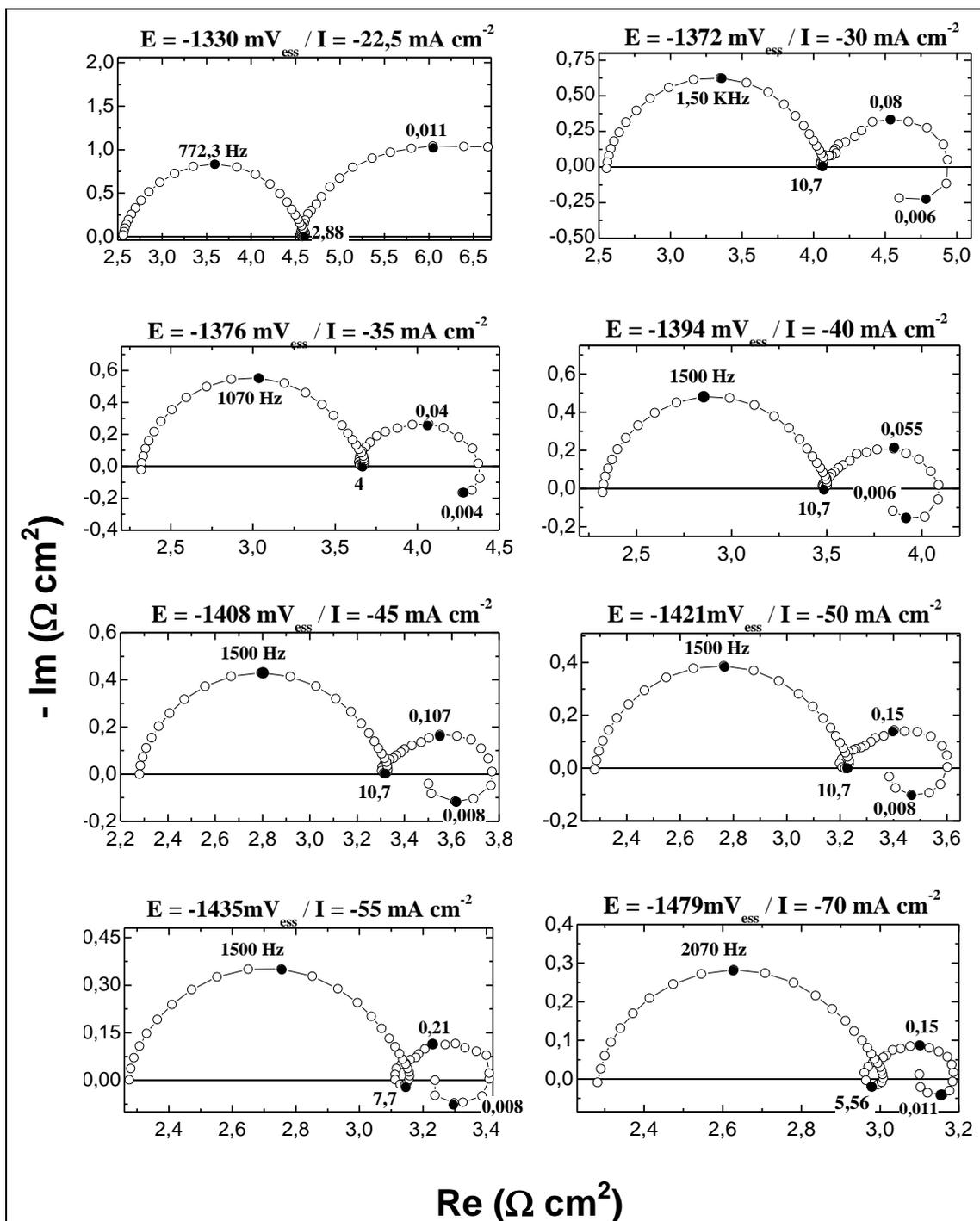


Figura IV.28: Diagramas de impedância obtidos na região II, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 1, sobre eletrodo de platina.

Inicialmente se observa para todos os diagramas mostrados na figura acima, um arco capacitivo em altas frequências (700 - 2000 Hz). Esse arco é associado à relaxação da dupla camada elétrica. Em adição ao primeiro arco capacitivo, tem-se para o primeiro diagrama obtido em  $\sim -20 \text{ mA cm}^{-2}$  um pequeno arco indutivo em

médias freqüências (~3 Hz), seguido de um arco capacitivo em baixa freqüência (0,011 Hz). Esse diagrama foi obtido no início da região II da curva de polarização e é uma seqüência do diagrama observado no mínimo de corrente da região I. Pode-se então supor do mesmo modo feito anteriormente que o arco indutivo surge devido à relaxação de um novo intermediário de ferro que começa a crescer numa superfície rica em níquel, do mesmo modo que o arco capacitivo estaria relacionado à relaxação de uma nova espécie de níquel que começaria a se adsorver no início da região II, sobre a superfície de um liga Ni-Fe com alta concentração de níquel.

Com o aumento da polarização pode-se notar que o arco indutivo em média freqüência começa a crescer e se torna mais bem definido. Esse crescimento se dá em detrimento do arco capacitivo relacionado à relaxação da espécie de níquel. Esse comportamento está então associado à composição química dos depósitos na região II, visto que, com o aumento da densidade de corrente o teor de ferro na liga volta a aumentar e o de níquel diminui. A freqüência dos arcos indutivo e capacitivo tornam-se mais altas com o aumento da polarização e um novo arco indutivo surge em baixas freqüências (0,004 Hz). Este novo arco indutivo pode ser associado ao intermediário de hidrogênio que volta a ser reduzido na superfície, uma vez que com o início da região II, a redução de hidrogênio volta a ser catalisada. Em altas polarizações o arco indutivo caracterizado em médias freqüências se torna melhor definido e isto poderia estar associado ao alto teor de ferro encontrado nos depósitos obtidos nessa faixa de polarização (observe este arco indutivo entre 10 – 5 Hz nos últimos diagramas da Figura IV.28). Os arcos capacitivo e indutivo em mais baixas freqüências, relacionados às espécies de níquel e hidrogênio respectivamente, diminuem um pouco, mas suas freqüências características não apresentam grandes variações e permanecem praticamente constantes.

A Figura IV.29 apresenta os diagramas de impedância obtidos nessa mesma região para soluções com pH 1,5.

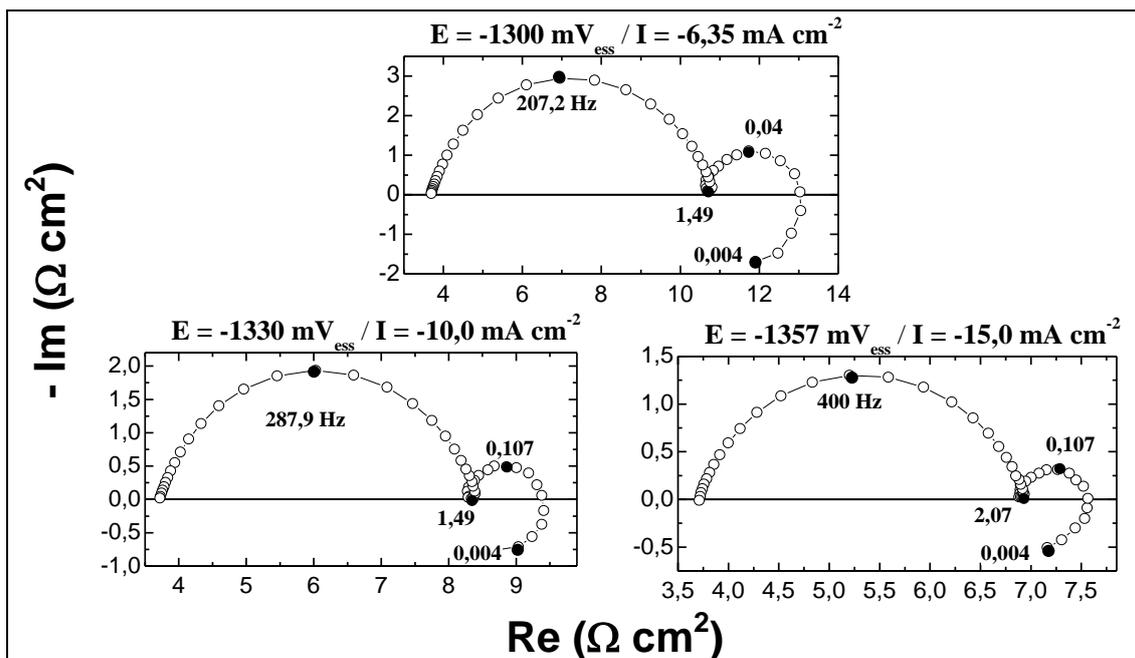


Figura IV.29: Diagramas de impedância obtidos na região II, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 1,5, sobre eletrodo de platina.

O comportamento dos diagramas obtidos em solução com pH no seio da solução igual a 1,5, seguem a mesma tendência observada para os diagramas em pH 1. O primeiro arco capacitivo em alta frequência (200 – 400 Hz) é relacionado à dupla camada elétrica.

Após o primeiro arco capacitivo percebe-se a presença do arco indutivo em média frequência (1 – 3 Hz), seguido por outro arco capacitivo (0,1 – 0,01 Hz), que por sua vez antecede um indutivo em mais baixas frequências (0,004 Hz). O primeiro arco que estaria relacionado à relaxação do intermediário de ferro sofre um pequeno aumento com a polarização, enquanto que o arco capacitivo e o indutivo em baixa frequência apresentam uma diminuição. Essa diminuição acompanha mais uma vez o aumento da concentração de ferro na liga. No entanto, assim como nos diagramas mostrados anteriormente a frequência desses arcos permanece praticamente constante.

A Figura IV.30 apresenta os diagramas obtidos para soluções com pH igual a 2. O primeiro arco capacitivo (100 – 1000 Hz) é, assim como nos diagramas anteriores

relacionado à relaxação da dupla camada elétrica. Nesse pH, entretanto o arco indutivo (0,1 – 0,5 Hz), relacionado à relaxação do intermediário de ferro, já surge grande e bem definido no início da região II. No entanto, o arco capacitivo em mais baixa frequência (0,02 Hz) relacionado à relaxação do intermediário de níquel não apresenta grande diferença do mesmo arco observado em pH 1 e 1,5.

Com o aumento da polarização o arco indutivo cresce, acompanhando o teor de ferro na liga. O arco capacitivo relacionado ao intermediário de níquel começa a diminuir com o aumento do arco indutivo e da densidade de corrente. Contudo, a frequência desse arco não mostra grandes variações e permanece praticamente constante.

Diferentemente do que foi verificado em pH 1 e 1,5, nota-se que os diagramas obtidos no início da região II (diagramas obtidos em -20 e -30 mA cm<sup>-2</sup>) para soluções em pH 2 apresentam imediatamente após a relaxação da dupla camada elétrica, um arco capacitivo (3 – 1 Hz). Esse arco, entretanto, não é constante ao longo da região II e desaparece com o aumento da polarização. Esse comportamento pode estar relacionado a uma transição entre as regiões I e II, e, portanto será melhor estudado no futuro.

Outro aspecto que difere do verificado para pH 1 e 1,5 é que o arco indutivo observado em baixa frequência relacionado à relaxação de hidrogênio não é observado para os diagramas obtidos em pH 2. No entanto, embora esse arco não seja notado, seria possível supor que uma extrapolação do arco capacitivo em baixa frequência (0,02 Hz) tido como a relaxação do intermediário de níquel, poderia levar ao surgimento desse segundo arco indutivo. Pode-se imaginar que o arco indutivo relacionado á relaxação de um intermediário de hidrogênio, demoraria mais a surgir devido ao aumento do pH da solução, de forma que uma maior sobretensão seria necessária para o surgimento desse arco.

Esta suposição pode facilmente ser verificada por meio do valor de  $R_p$  (resistência de polarização) que pode ser obtida através de uma reta que tangencia a curva de polarização.

Neste caso uma reta tangente foi traçada na região II da curva obtida para pH 2 numa faixa de corrente -40 a -65  $\text{mA cm}^{-2}$  e uma  $R_p$  de aproximadamente  $2,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  foi obtida. Esse valor corresponderia a um arco indutivo uma vez que a resistência de transferência de carga ( $R_t$ ) observada nos diagramas nessa faixa de corrente varia entre  $6 - 4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Uma vez que  $R_p$  é menor que  $R_t$ , têm-se então a confirmação do arco indutivo.

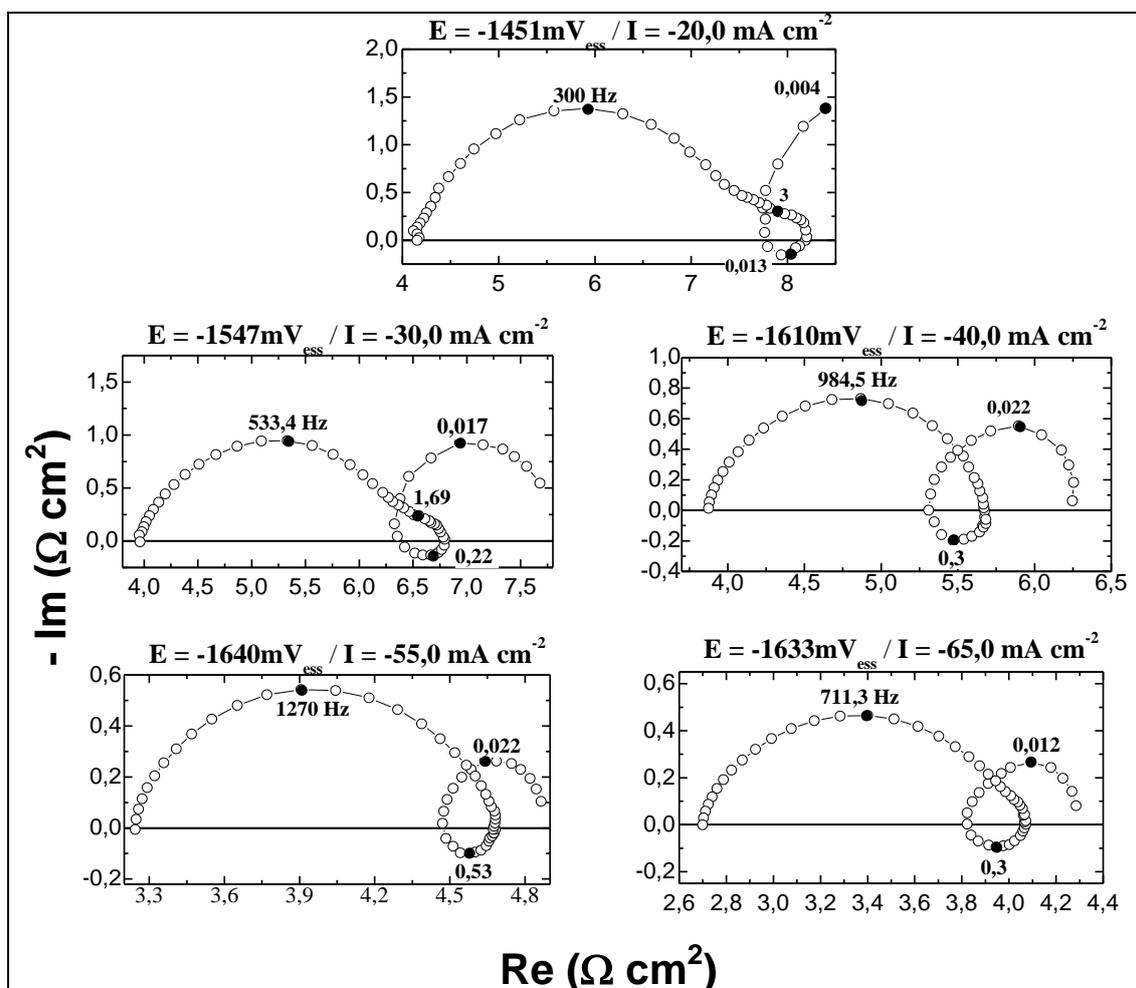


Figura IV.30: Diagramas de impedância obtidos na região II, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 2, sobre eletrodo de platina.

Em resumo, o que se pode afirmar a respeito dos diagramas obtidos para uma faixa de pH variando entre 1 – 2 é que além do arco relacionado à relaxação da dupla camada elétrica, mais três são observados. O primeiro, um arco indutivo caracterizado em médias frequências, apresenta um crescimento junto ao aumento da polarização. O crescimento desse arco se dá com um aumento do teor de ferro nos depósitos obtidos na mesma faixa de densidade de corrente, o que torna possível a sugestão de que um intermediário de ferro estaria associado a esse arco.

Seguindo o arco indutivo tem-se a presença de outro arco capacitivo que se origina da relaxação de uma espécie de níquel que surge na região II das curvas a partir da superfície rica em níquel. Esse arco diminui com o aumento da densidade de corrente e com a diminuição do teor de níquel nos depósitos. Além destes, observa-se ainda para soluções com pH 1 e 1,5 um arco indutivo em baixíssimas frequências, que foi associado à relaxação do hidrogênio. Esse arco, entretanto não pode ser verificado nos diagramas obtidos em pH 2, embora se especule que através de uma extrapolação do arco em baixa frequência nesses diagramas, o arco indutivo poderia ser observado.

A Figura IV.31 apresenta os diagramas de impedância obtidos para soluções com pH no seio da solução igual a 3, para a região II das curvas de polarização. O comportamento desses diagramas difere desde o início da região II, do que foi verificado para soluções com pH menor que 2.

Os diagramas obtidos em solução com pH igual a 3 apresentam inicialmente o arco capacitivo relacionado à dupla camada elétrica caracterizado em altas frequências (200 – 2000 Hz). Esse arco é seguido por dois arcos indutivos em mais baixas frequências. O primeiro é observado em média frequência (1 – 5 Hz) e o segundo em baixa frequência (0,04).

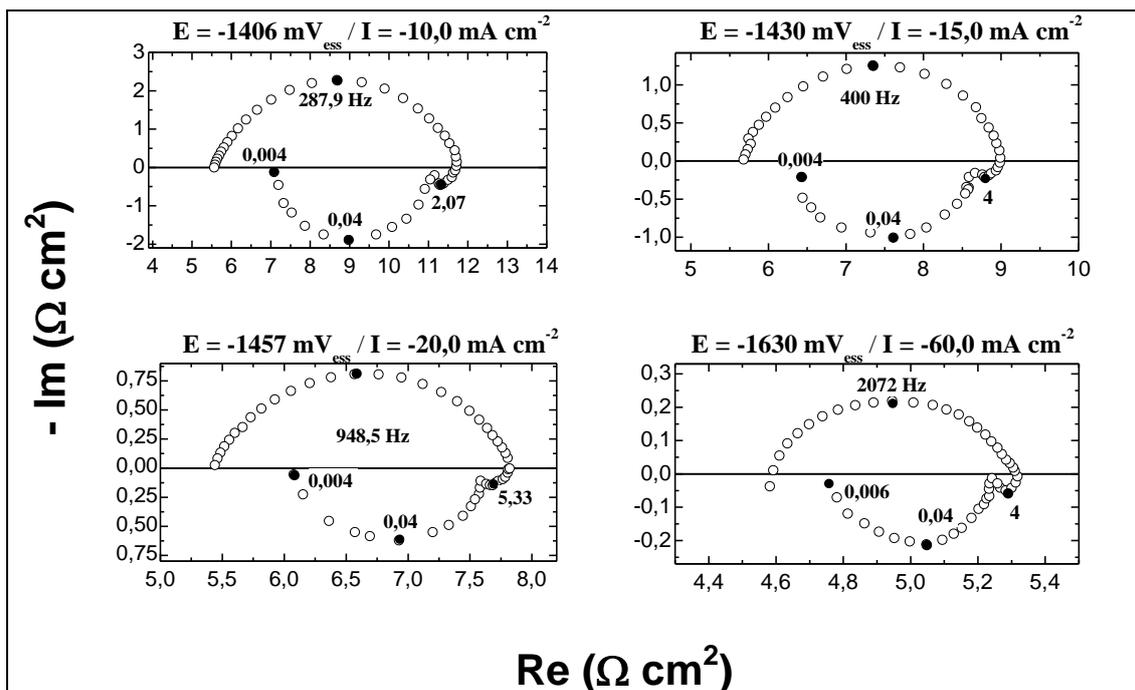


Figura IV.31: Diagramas de impedância obtidos na região II, numa solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ), (CRL = 50%) pH 3, sobre eletrodo de platina.

Considerando que a composição química dos depósitos obtidos em pH 3 nessa região das curva mostra que o teor de ferro na liga é muito superior ao de níquel, pode-se sugerir que a presença desses arcos seja devido à relaxação de intermediários de ferro ao longo da região II da curva de polarização. Um aspecto que pode ser observado é que as freqüências de ambos os arcos permanecem praticamente inalteradas nos diagramas, independente do aumento da densidade de corrente. Isto sugere que a redução da liga Ni-Fe nessa região se dá por intermediários que acarretam numa maior redução de ferro e no conseqüente aumento do teor de ferro na liga e tal redução ocorre através de reações auto-catalíticas. O comportamento dos diagramas de impedância apresentado pela liga Ni-Fe nesse pH é extremamente semelhante ao que foi observado para eletrodeposição individual de ferro [38].

Como citado anteriormente, o aumento do pH provoca uma rápida degradação da solução, devido à uma maior oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Em virtude disso, não foi possível a obtenção de diagramas de impedância para soluções com pH maior que

3. No entanto como as curvas de polarização obtidas a partir do pH 2,5 apresentam a mesma tendência (são deslocadas para potenciais menos catódicos – Figura IV.22), considera-se que os diagramas obtidos em pH 3, descrevem o comportamento dos diagramas de impedância que seriam obtidos em pH mais elevados (3,5 – 6).

Os diagramas de impedância confirmaram o que foi observado através de outros ensaios, que o pH da solução apresenta uma influência direta sobre o tipo de intermediário que vai dar início ao processo da deposição metálica, ou seja, o mecanismo de deposição da liga é dependente do pH da solução e para a escala de pH investigada nesse trabalho há indícios de pelo menos dois tipos de mecanismos diferentes. As Figuras IV.32 e IV.33 mostram uma comparação entre os diagramas obtidos numa solução (CRL = 50%) da liga para soluções com pH = 2 e 3, numa solução de sulfato de níquel (pH 2 e 3) e numa solução de sulfato de ferro (realizada por DÍAZ *et al* [38], em pH 2,5 e 3), todos eles obtidos na região II da curva. Essa comparação foi feita com o intuito de observar se os intermediários presentes nesses pH se assemelham mais ao níquel, ao ferro ou se seria um intermediário completamente diferente.

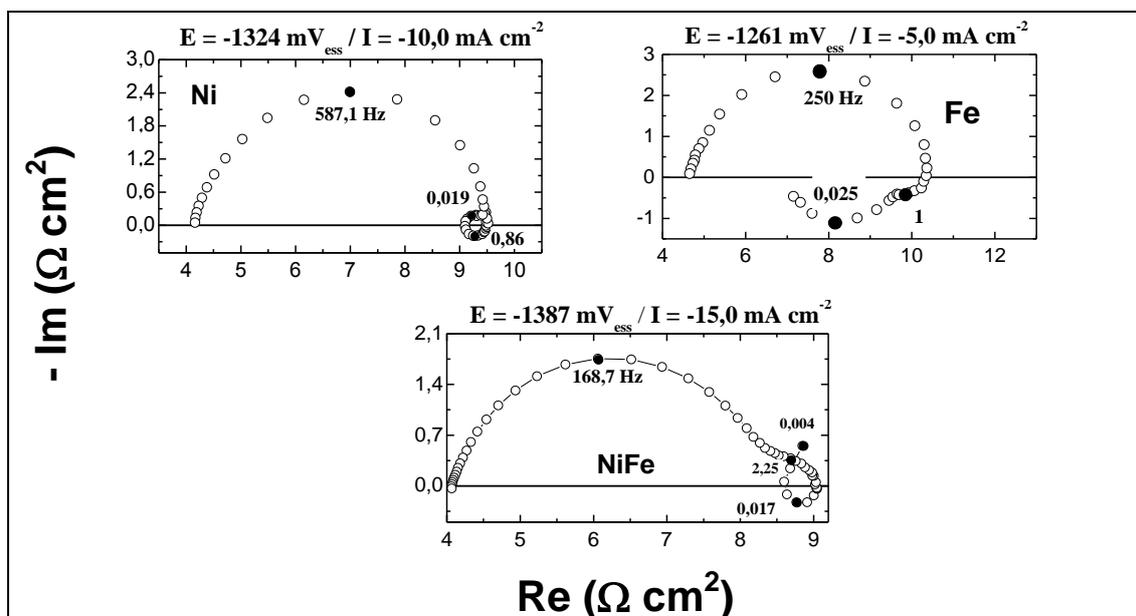


Figura IV.32: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região II, em soluções de  $\text{NiSO}_4$ ; de  $\text{FeSO}_4$  (obtido por DÍAZ *et al* [38]), 1,22 M de  $(\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4)$ , (CRL = 50%) pH 2, sobre eletrodo de platina.

Os resultados apresentados na Figura IV.32 mostram que para soluções com pH igual a 2, o diagrama obtido para a liga Ni-Fe apresenta forte semelhança com o diagrama obtidos para solução de Ni puro. Ambos apresentam um arco indutivo e um capacitivo em frequências mais baixas. A principal diferença entre eles se dá pelo arco capacitivo em média frequência (~2 Hz) observado no diagrama da liga Ni-Fe e que não ocorre para o diagrama do Ni na mesma faixa de polarização.

Em contrapartida, o diagrama obtido para Fe puro por DÍAZ *et al* [38] nesse mesmo pH, apresenta dois arcos indutivos em baixa frequência e é significativamente diferente que os apresentados para a liga e para a solução de Ni puro. Nesse caso, os intermediários responsáveis pelos diagramas de impedância obtidos na região II das curvas em soluções com pH menor que 2, são diferente daqueles relacionados unicamente a deposição dos metais Ni e Fe individualmente.

A Figura IV.33 mostra a comparação entre os diagramas obtidos para as soluções da liga Ni-Fe, de Ni puro e de Fe puro (obtido por DÍAZ *et al* [38]) em pH 3. Nessa situação se observa o oposto do que foi verificado para soluções com pH 2.

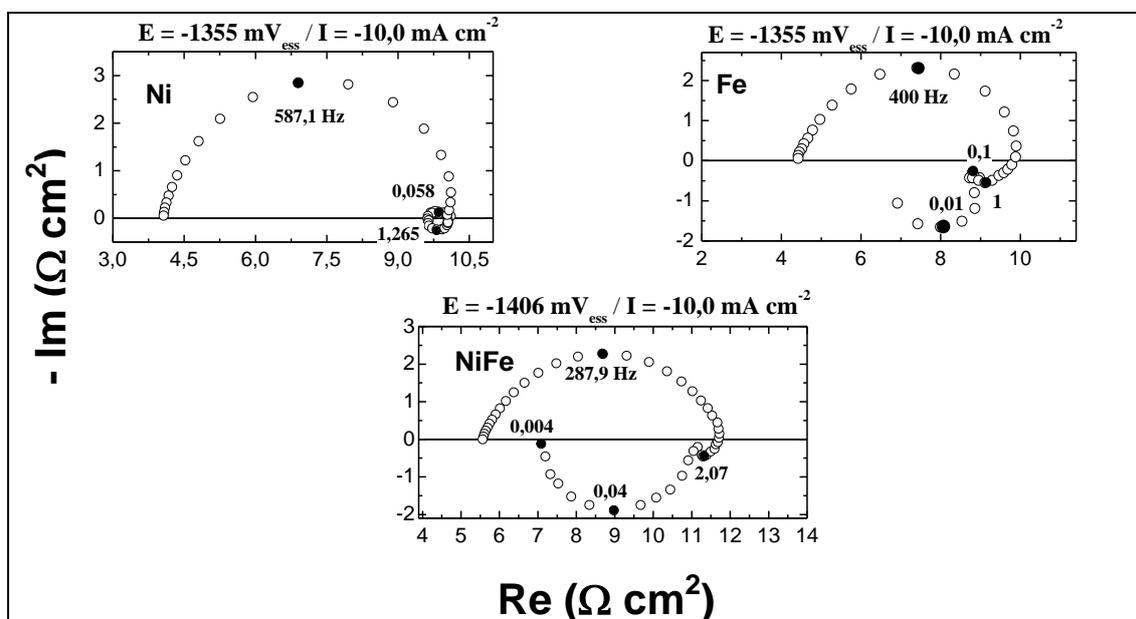


Figura IV.33: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região II, em soluções de  $\text{NiSO}_4$ ; de  $\text{FeSO}_4$  (obtido por DÍAZ *et al* [38]) e 1,22 M de  $(\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4)$ , (CRL = 50%) pH 3, sobre eletrodo de platina.

Na situação apresentada acima, o diagrama de impedância obtido para a liga Ni-Fe, se assemelha muito mais ao diagrama obtido para a solução de Fe puro. Ambos os diagramas apresentam dois arcos indutivos em baixa frequência, em adição ao arco relacionado com a relaxação da dupla camada elétrica. Esse resultado também é corroborado pela composição química dos depósitos obtidos na região II das curvas de polarização para soluções em pH 3 que observou uma superfície enriquecida em Fe. Provavelmente a relaxação que está sendo observada para o diagrama da liga, estaria relacionada ao intermediário responsável pelo diagrama de impedância obtido durante a eletrodeposição de Fe puro.

## IV.2 – Efeito do Substrato

Após se ter verificado a forte influência do pH da solução sobre a redução da liga Ni-Fe em ambas as regiões da curva de polarização e observado que a partir de um certo potencial o tipo de liga predominante na superfície do eletrodo também apresenta uma considerável influencia sobre a cinética de redução da liga, realizou-se uma breve investigação sobre a influencia do tipo de substrato sobre a redução de hidrogênio e da liga Ni-Fe.

### IV.2.1 – Curvas de Polarização

As Figuras IV.34 a IV.36 mostram as curvas de polarização obtidas numa solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 1,22 M em pH 1,5 e para solução 1,22 M ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , CRL=50%) sobre diferentes substratos (Pt, Ni e Fe) a fim de verificar se o metal base interferiria de maneira significativa na cinética de redução do íon hidrogênio e da liga.

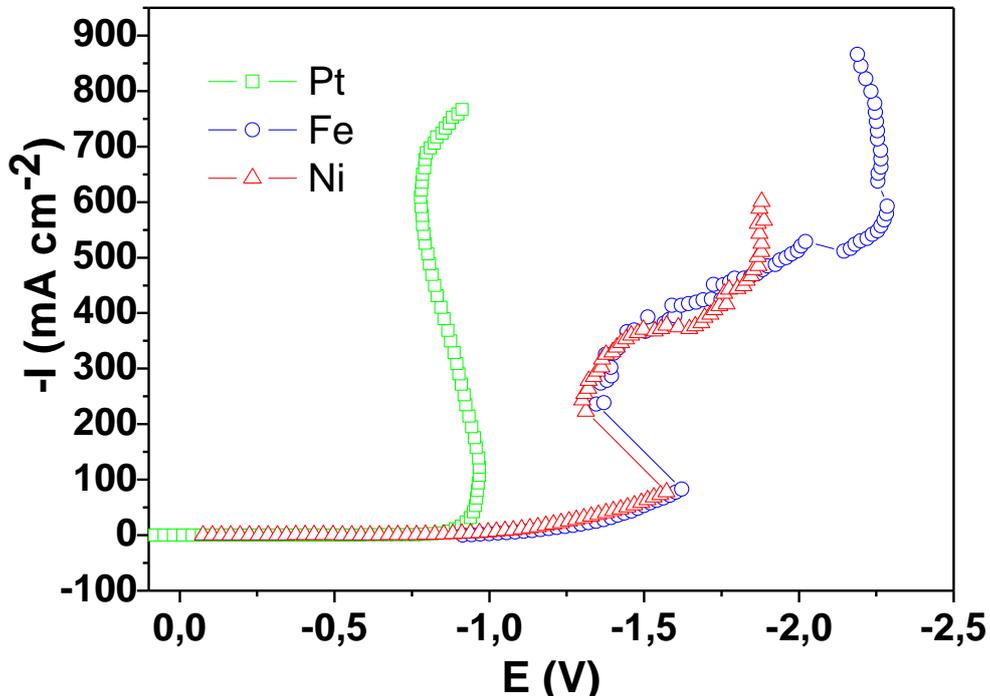


Figura IV.34: Efeito da superfície do eletrodo sobre a reação de redução do hidrogênio. Solução 1,22 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 1,5.

Pode-se verificar que a redução dos íons hidrogênio é acentuadamente maior sobre superfície de Pt. As correntes obtidas para essa reação sobre eletrodos de Ni e Fe apresentam valores similares e o mesmo perfil. A redução de hidrogênio sobre essas superfícies é menos favorecida do que em Pt. No entanto observa-se que em menores polarizações (abaixo de -1.5 V) ocorre uma pequena diferença. Nessa faixa de potencial as correntes de hidrogênio sobre o eletrodo de Ni se apresentam um pouco maiores que sobre eletrodo de Fe. Esse comportamento pode ser melhor observado através da Figura IV.35 que mostra uma ampliação da região I da Figura IV.34.

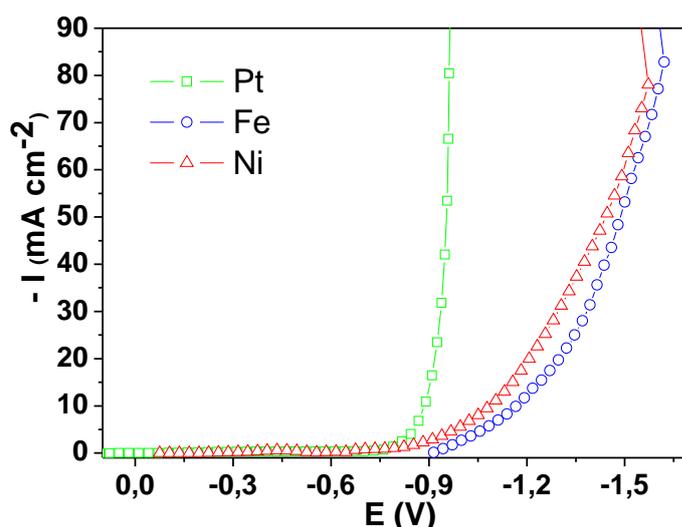


Figura IV.35: Ampliação da região I da Figura II.34. Solução 1,22 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 1,5.

O efeito do eletrodo sobre a cinética de eletrodeposição da liga Ni-Fe também foi investigado. Curvas de polarização foram obtidas para soluções com pH variando entre 1 – 3. Esses resultados podem ser observado na Figura IV.36 que mostra as curvas obtidas através da solução da liga Ni-Fe, sobre eletrodos de Pt, Ni e Fe nesses respectivos pH.

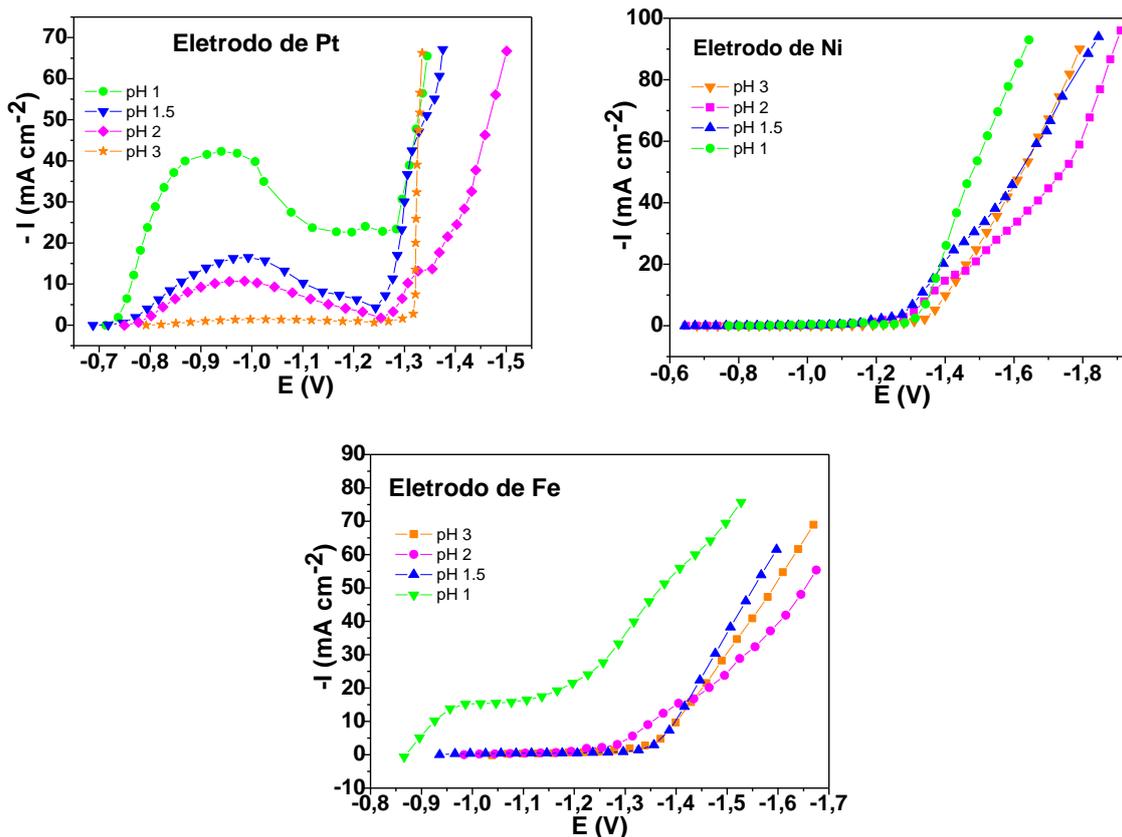


Figura IV.36: Efeito da superfície do eletrodo sobre a eletrodeposição da liga Ni-Fe. Solução 1,22 M de  $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$  (CRL = 50%).

Os resultados mostram um aspecto interessante da influência do eletrodo sobre a cinética de redução da liga. Inicialmente pode-se observar a presença das duas regiões distintas como já havia sido verificado nas curvas de polarização obtidas sobre eletrodo de platina. Na região I a diferença é marcante: sobre uma superfície de Pt observa-se a presença de um máximo em corrente que diminui com o aumento do pH. Enquanto que numa superfície de Ni o que se verifica é um patamar de corrente que não aparenta ser dependente do pH da solução, a influência do pH nessa superfície só vai ser notada na região II. Sobre eletrodo de Fe o comportamento apresenta uma discrepância apenas em pH 1. Enquanto que para soluções com pH variando entre 1,5 – 3 aparentemente, não há alteração significativa de corrente. Para pH 1, a corrente apresenta um significativo aumento nessa região e observa-se a

presença de um patamar, o que torna esse comportamento diferente do que foi observado tanto sobre a superfície de Pt, quanto sobre a de Ni.

Na região II da curva nota-se diferenças na densidade de corrente, mas o perfil das curvas e o comportamento em relação ao pH da solução permanece o mesmo. A pouca influência do tipo de superfície para os resultados da região II, provavelmente se deve ao fato de que para uma faixa de polarização que corresponda à região II das curvas, a superfície inicial (níquel, ferro ou platina) já está totalmente recoberta pelo tipo de liga recém depositada através de toda a extensão da região I. Dessa forma a redução que ocorre na região II, vai ser menos influenciada pelo substrato inicial, e seu comportamento é ditado pela liga que predomina a partir do final da região I.

Pode-se supor através desses resultados que a superfície inicial é determinante para redução de hidrogênio, o que justifica o fato de que as maiores discrepâncias foram observadas na região I das curvas. No entanto, para a região II as diferenças não foram significativas uma vez que as tendências relacionadas a esta região estão amarradas ao tipo de liga existente no início da região

## IV.2.2 – Impedância Eletroquímica

Medidas de impedância eletroquímica também foram obtidas para a liga Ni-Fe nas mesmas condições utilizadas para a obtenção das curvas de polarização em função do substrato. Os diagramas foram obtidos para soluções com pH variando entre 1 e 3. Como a principal influência do substrato foi observada na região I das curvas, apenas diagramas obtidos nessa região serão mostrados.

As Figuras IV.37 e IV.38 apresentam, respectivamente, a comparação entre as curvas de polarização e os diagramas de impedância, para soluções com pH 3.

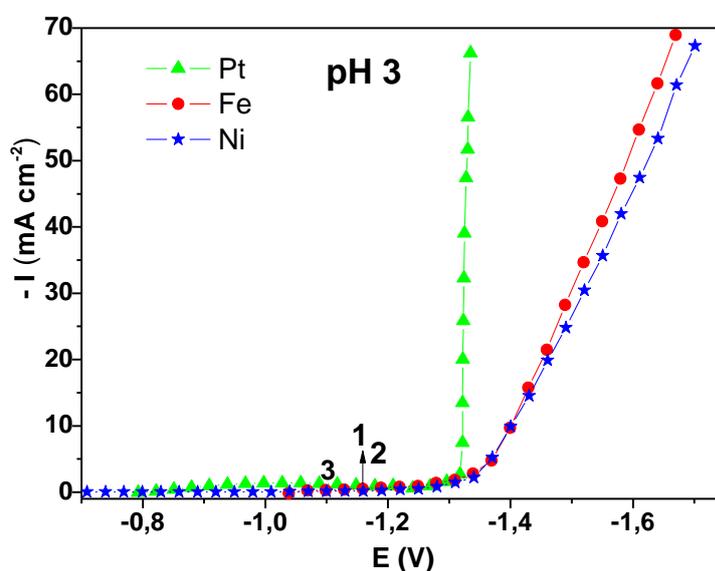


Figura IV.37: Comparação entre as curvas de polarização obtidas, numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub> (CRL = 50%), pH 3, sobre eletrodos de Pt, Fe e Ni.

Inicialmente se observa que as correntes para a liga obtida sobre platina são maiores do que as obtidas sobre ferro e níquel. Os pontos indicados na Figura IV.37 correspondem à região onde os diagramas de impedância foram obtidos. Esses diagramas podem ser verificados na Figura IV.38.

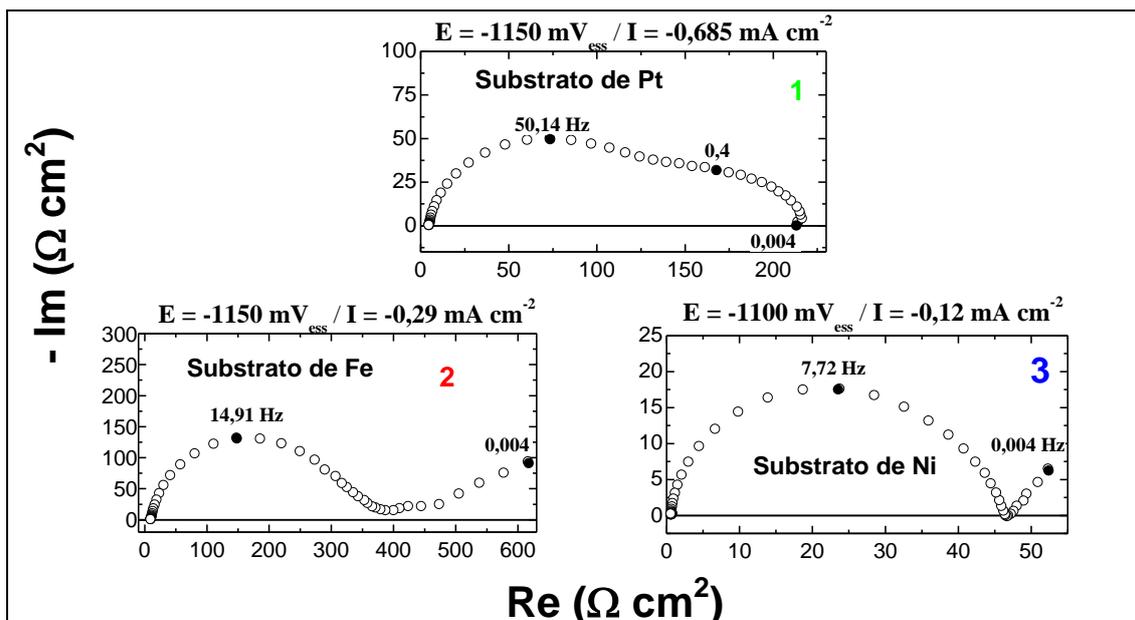


Figura IV.38: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região I, numa solução 1,22 M  $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , (CRL = 50%) pH 3, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni.

Nesse caso, uma das diferenças observadas é que a densidade de corrente para o diagrama obtido sobre o substrato de platina é maior do que as que foram obtidas sobre os demais substratos. Esse comportamento era esperado uma vez que a principal reação nessa região é a redução dos íons hidrogênio. A superfície de platina, dessa forma, favorece a redução dessa espécie o que justifica a densidade de corrente mais alta. No entanto, além do arco referente à relaxação da dupla camada elétrica, percebe-se também a presença de um arco capacitivo em baixa frequência. Este arco é comum para os diagramas obtidos sobre os três diferentes substratos. Esse comportamento sugere que os intermediários responsáveis pela deposição da liga Ni-Fe são os mesmos, independentemente da superfície inicial utilizada para a redução destas espécies, da mesma forma que comentado anteriormente, como nessa região a redução de hidrogênio é predominante, considera-se que a relaxação do intermediário de hidrogênio está acoplada com os intermediários de níquel e ferro.

A Figura IV.39 apresenta a comparação entre as curvas de polarização obtidas em soluções com pH igual a 2 sobre os eletrodos de níquel, ferro e platina.

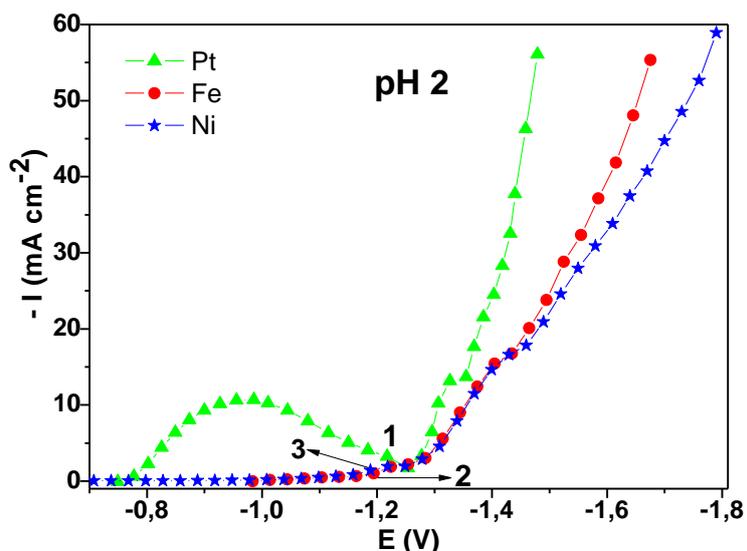


Figura IV.39: Comparação entre as curvas de polarização obtidas numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 2, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni.

Do mesmo modo que o observado para pH 3, as correntes de redução da liga são maiores sobre substrato de platina. Nesse caso percebe-se uma maior diferença na região I. A Figura IV.40 apresenta os diagramas de impedância obtidos nos pontos indicados nas curvas acima.

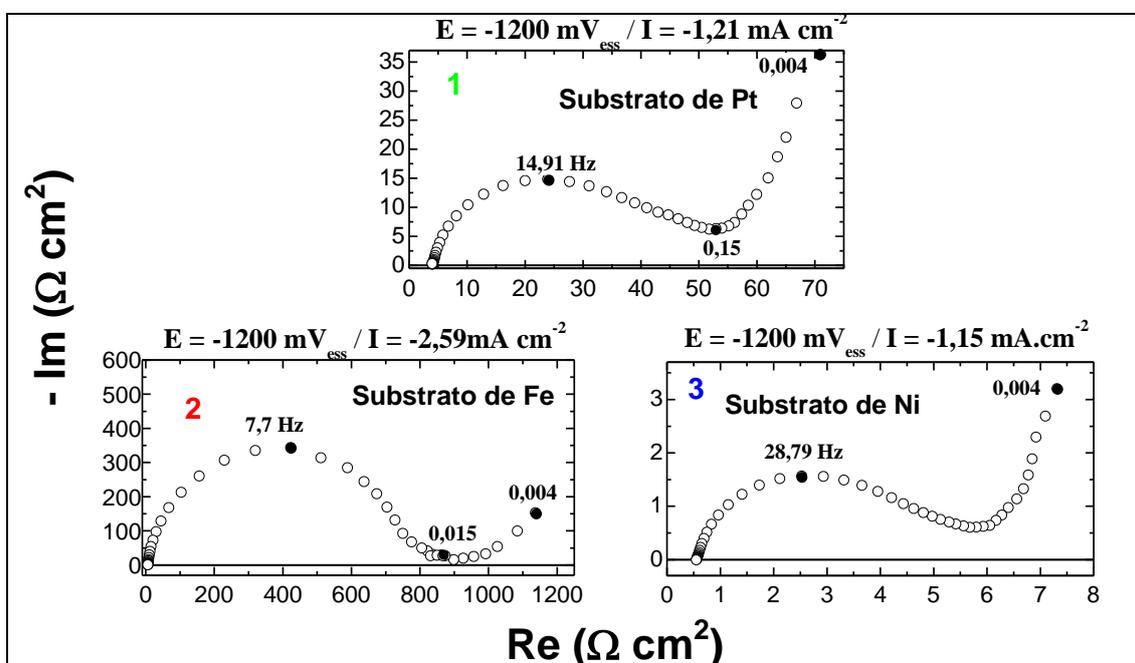


Figura IV.40: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região I, numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 2, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni.

Os diagramas obtidos em pH 2 sobre os diferentes substratos apresentam uma semelhança ainda maior do que os obtidos em pH 3. Aqui novamente se verifica além do arco capacitivo da dupla camada (5 – 25 Hz), outro arco capacitivo em frequências mais baixas. A semelhança entre esses arcos é grande o suficiente para confirmar que o substrato não apresenta influência sobre a formação do intermediário que dá início à redução da liga Ni-Fe nesse pH nem sobre a formação da espécie que leva à redução de hidrogênio.

O mesmo tipo de investigação foi realizado para soluções com pH 1,5 e 1. A Figura IV.41 apresenta as curvas de polarização para a eletrodeposição da liga Ni-Fe obtida sobre os três tipos de substrato. Aqui novamente se observa que as correntes são maiores sobre o substrato de platina.

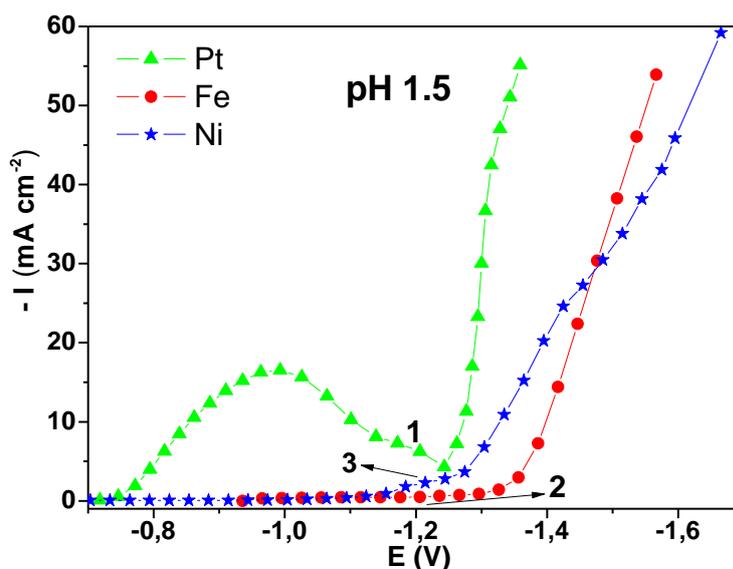


Figura IV.41: Comparação entre as curvas de polarização obtidas numa solução 1,22 M NiSO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>, (CRL = 50%) pH 1,5, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni.

Os diagramas de impedância obtidos nos pontos indicados nas curvas de polarização estão mostrados na Figura IV.42. Novamente, como observado anteriormente, o comportamento entre os diagramas é muito semelhante. Uma das principais diferenças é a densidade de corrente relacionada a cada um deles. Observa-se que a densidade é maior para o diagrama obtido sobre um substrato de platina.

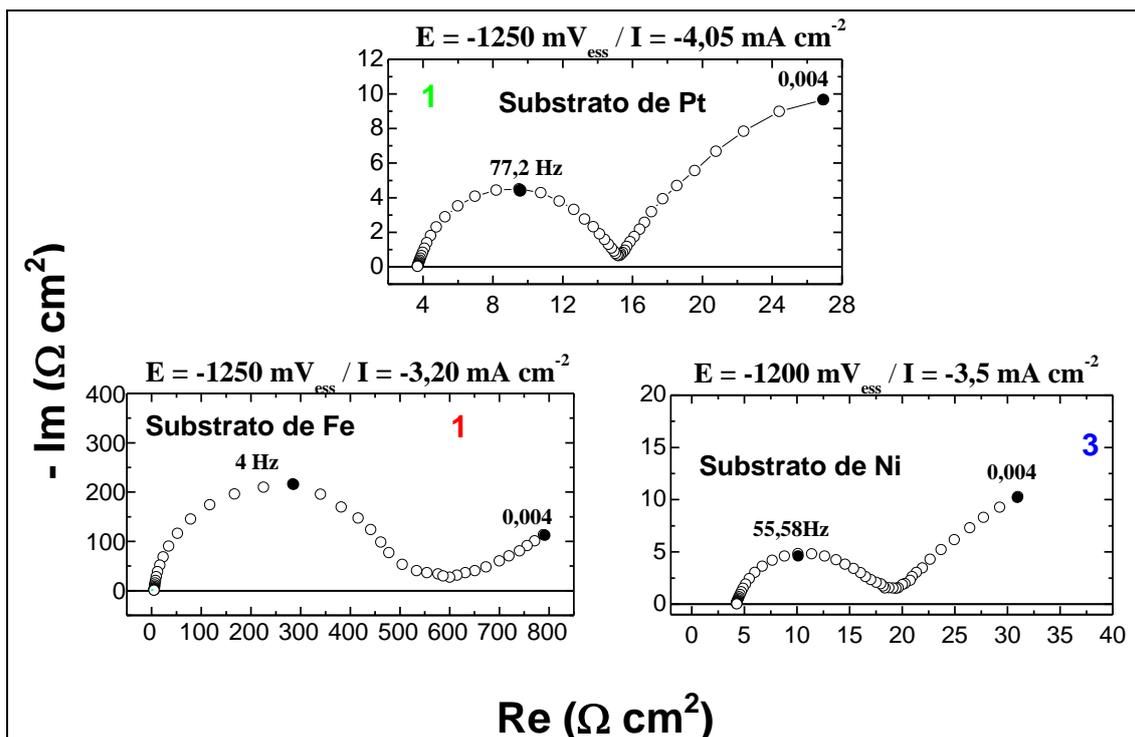


Figura IV.42: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região I, numa solução 1,22 M  $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , (CRL = 50%) pH 1,5, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni.

A Figura IV.43 apresenta as curvas de polarização obtidas nas soluções com pH igual a 1, sobre os eletrodos de platina, níquel e ferro. Neste caso, as maiores correntes novamente são observadas sobre eletrodo de platina, especialmente na região I das curvas.

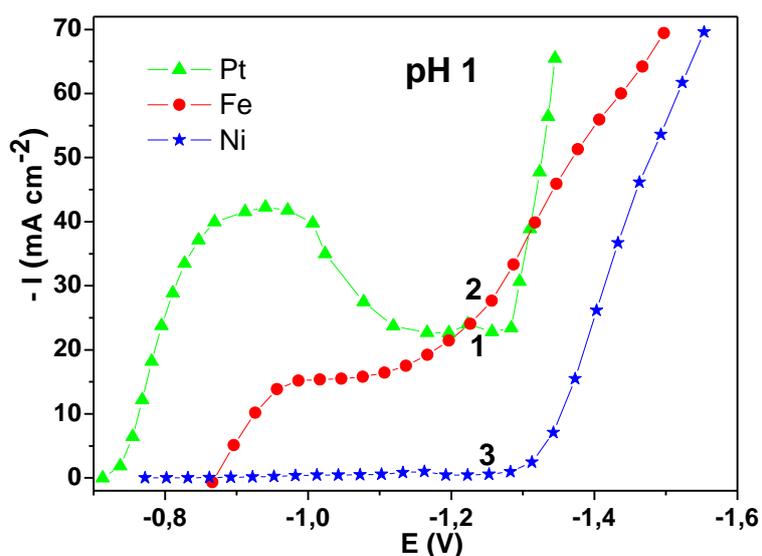


Figura IV.43: Comparação entre as curvas de polarização obtidas numa solução 1,22 M  $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , (CRL = 50%) pH 1, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni.

A Figura IV.44 ilustra os diagramas obtidos nos pontos indicados na Figura IV.43. Nesse caso, também é possível observar que os processos que ocorrem sobre os três diferentes substratos são representados por um arco capacitivo em baixa frequência. Este arco representa as relaxações das espécies de níquel, ferro e hidrogênio. Esse comportamento, assim como nos anteriores sugere que o mecanismo de redução das espécies na região I das curvas de polarização independe do tipo de substrato utilizado.

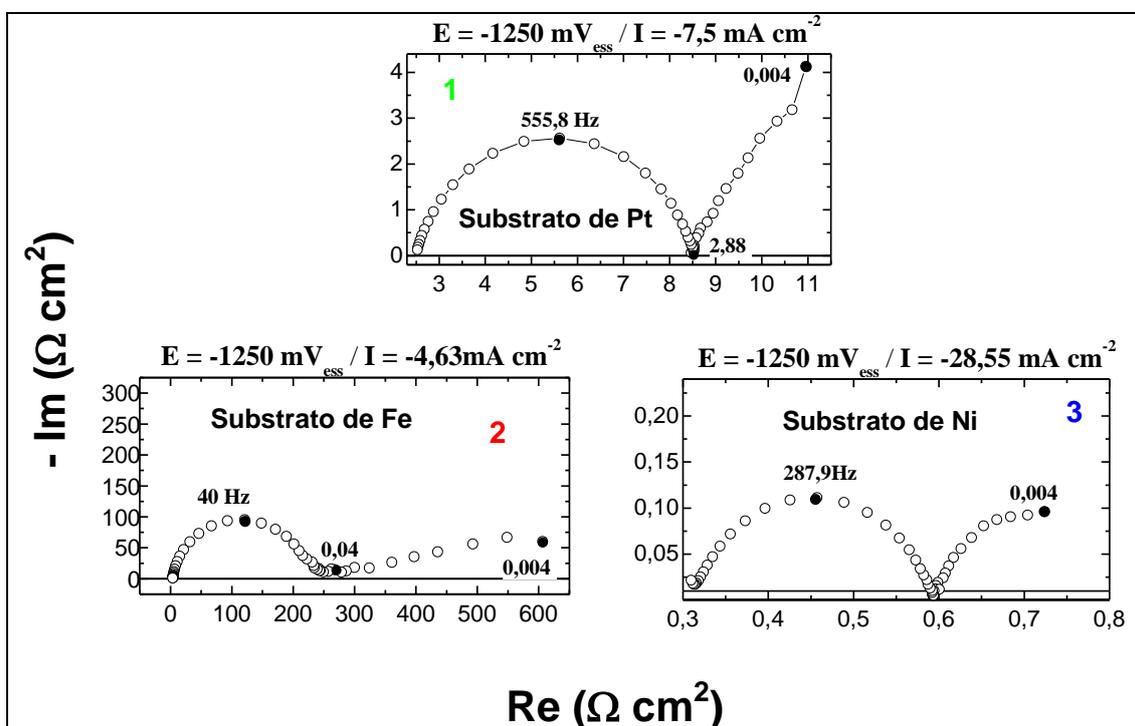


Figura IV.44: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos na região I, numa solução 1,22 M  $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , (CRL = 50%) pH 1, sobre os eletrodos de Pt, Fe e Ni.

Os resultados apresentados acima foram importantes no sentido de garantir que o substrato inicial não apresenta influência sobre o tipo de intermediário que leva à deposição da liga Ni-Fe. Dessa maneira, pode-se afirmar que o tipo de substrato que será utilizado como eletrodo de trabalho não interfere no mecanismo de eletrodeposição da liga.

### IV.3 – Efeito da Velocidade de Rotação do Eletrodo

O efeito da velocidade de rotação do eletrodo foi estudado através da obtenção de curvas de polarização potencioestática na solução ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , CRL = 50%), para o eletrodo de disco rotatório de platina, a 25°C, nos pH 2 e 3. Para tal, a velocidade do eletrodo variou entre 150 – 1000 rpm.

As Figuras IV.45 e IV.46 apresentam o efeito da velocidade de rotação sobre as soluções com pH no seio da solução iguais a 2 e 3, respectivamente. Como citado anteriormente as curvas apresentam duas regiões distintas para as três velocidades de rotação testadas. Com relação ao efeito da rotação pode-se verificar que a principal influência sobre o transporte de massa ocorre na região I das curvas para ambos os pH estudados. Nesse caso se observa que com o aumento da velocidade de rotação, as correntes relacionadas com esta região das curvas também aumentam. Já se conhece através da composição química que a principal reação nessa região das curvas é a redução de hidrogênio

No entanto, na região II onde a redução metálica ocorre com mais eficiência, o transporte de massa não exerce influência no processo e as curvas obtidas para as rotações de 150, 650 e 1000 rpm se encontram praticamente sobrepostas para ambos os pH investigados. Assim, é possível sugerir que a principal reação que sofre a influência do transporte de massa é a redução do hidrogênio. Esse resultado corrobora com os obtidos por FABRI MIRANDA *et al* [73], que estudaram o efeito do transporte de massa sobre a eletrodeposição da liga Zn-Ni em meio de sulfato. Foi observado que a principal influência sobre o transporte de massa ocorria na região das curvas onde a redução de hidrogênio predominava sobre a redução metálica. Esse efeito é observado até a velocidade de rotação de 1000 rpm, acima dessa velocidade, não se observou alteração nas correntes relacionadas à região I das curvas.

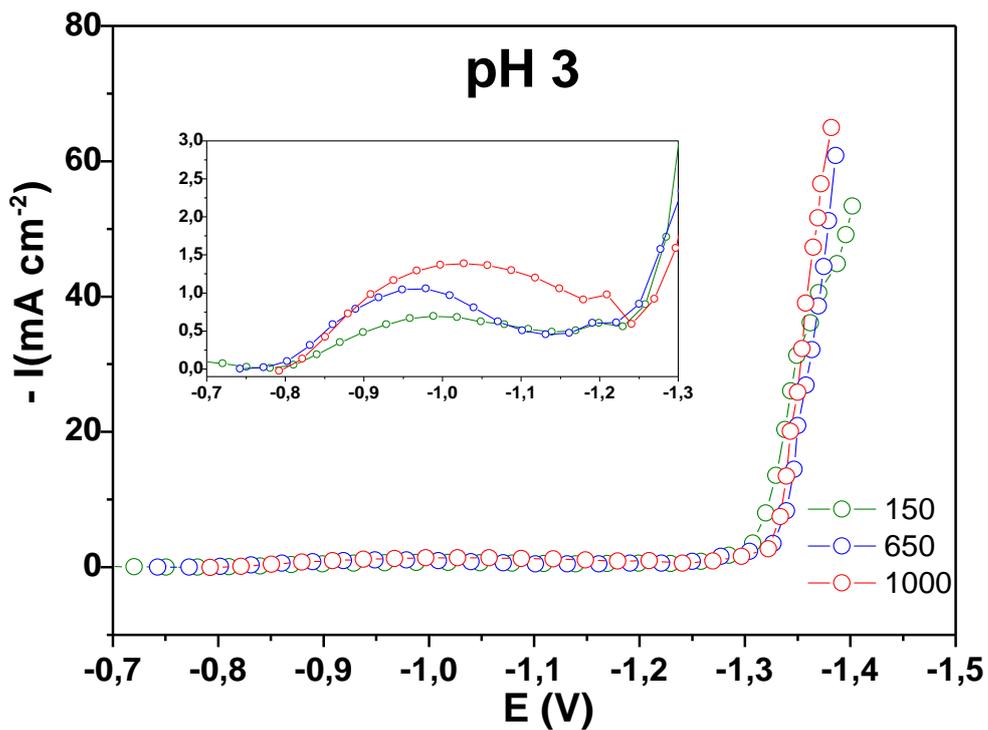


Figura IV.45: Efeito da velocidade de rotação do eletrodo sobre a deposição da liga Ni-Fe. Solução ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , CRL = 50%) , pH 3.

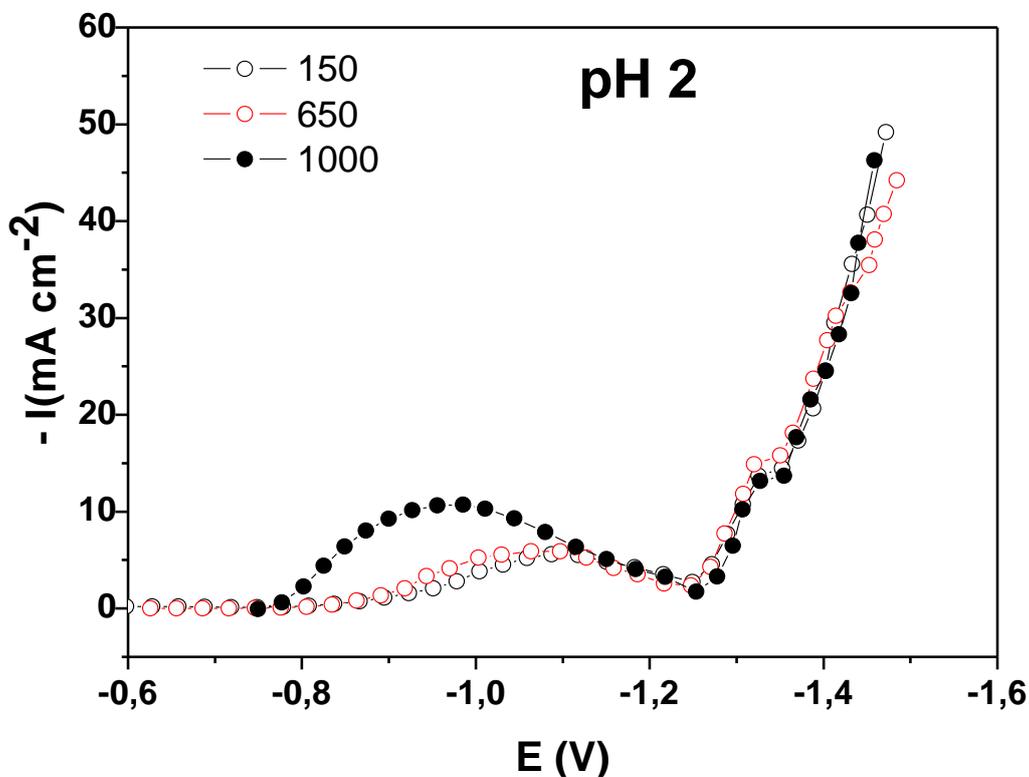


Figura IV.46: Efeito da velocidade de rotação do eletrodo sobre a deposição da liga Ni-Fe. Solução ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , CRL = 50%) , pH 2.

## IV.4. Morfologias das Ligas Ni-Fe

### IV.4.1 – Efeito do pH

As morfologias das ligas Ni-Fe foram obtidas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal o mesmo eletrólito dos ensaios eletroquímicos foi utilizado ( $\text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$ , CRL = 50%), a 25 °C. A velocidade de rotação aplicada foi de 1000 rpm, em pH 1, 2 e 5 . Para investigar o efeito do pH das soluções sobre as morfologias das ligas Ni-Fe os depósitos foram obtidos fixando uma densidade de corrente de aproximadamente  $- 80 \text{ mA cm}^{-2}$ . Estes resultados são apresentados nas Figuras IV.47 a II.49.

A Figura IV.47 (a – c) apresenta as micrografias obtidas para a liga Ni-Fe em uma solução de pH 1. A Figura IV.47 (a) apresenta uma visão geral do eletrodo após a deposição, enquanto que as Figuras IV.47 (b) e IV.47 (c), mostram uma ampliação da região central e da borda do eletrodo, respectivamente. O depósito obtido nesse pH apresentou uma coloração cinza escuro e uma composição química de aproximadamente 40% de Ni e 60% de Fe.

Verificou-se a formação de pequenos núcleos esféricos ao longo de toda a superfície do eletrodo, como mostrado na Figura IV.47 (b), observa-se que em alguns pontos esses núcleos se juntam e formam grãos policristalinos. Outro aspecto notado, é que o crescimento do filme é maior nas extremidades do que na região central do eletrodo, Figura IV.47 (c). O depósito formado nas bordas é menos homogêneo. Esse comportamento é normal uma vez que a distribuição de corrente na borda do eletrodo de disco rotatório não é regular. Vale ressaltar a presença de rachaduras que não é observada na região central. Ainda foi notada a existência de pequenas cavidades com formatos arredondados. Essas cavidades podem estar relacionadas com a evolução de bolhas de hidrogênio, muito comum de ocorrer nesse pH.

Além disso, os resultados da composição química mostram que a redução de hidrogênio é fortemente favorecida em relação à deposição metálica em soluções com pH 1.

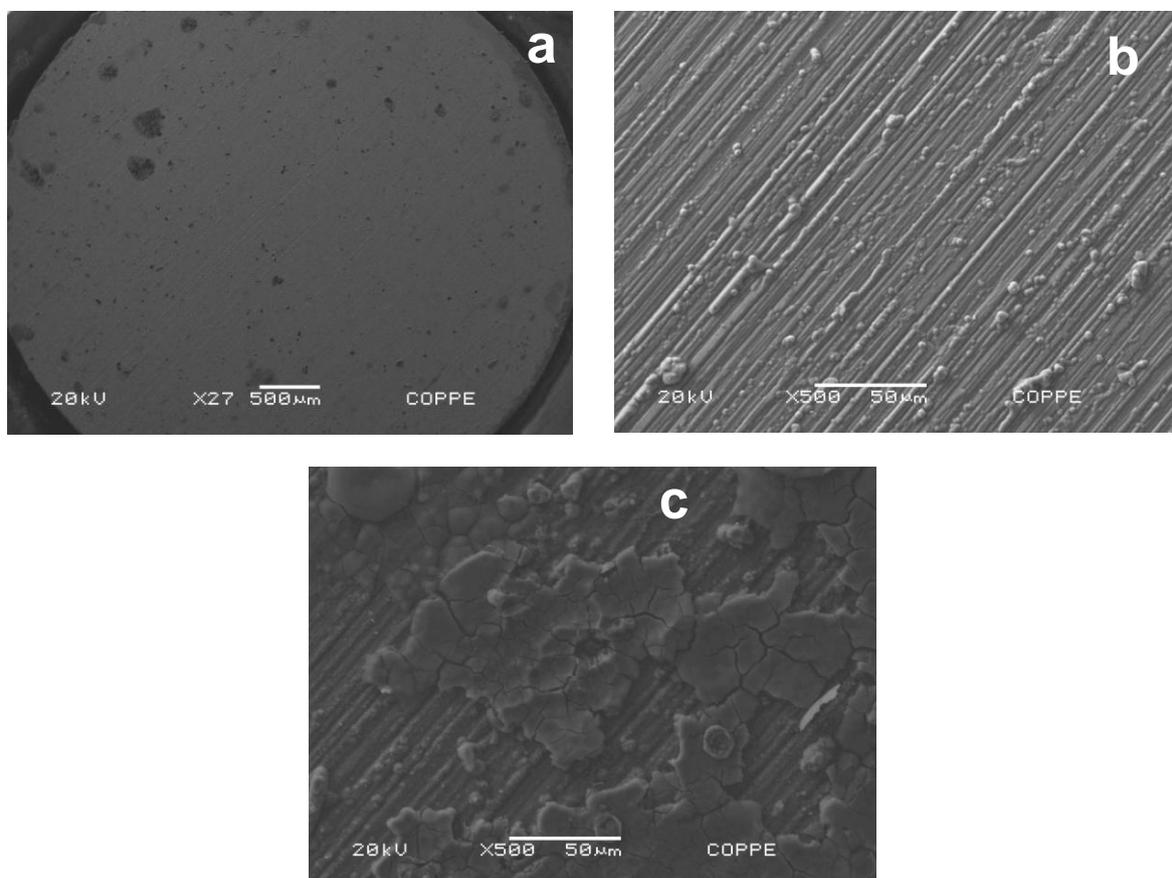


Figura IV.47: Microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Fe (CRL = 50%) sobre substrato de Pt, em pH 1: (a) visão global da superfície, (b) região central, (c) extremidade do eletrodo.

Os filmes eletrodepositados de uma solução de pH 2, podem ser verificados nas Figuras IV.48 (a – c). A Figura IV.48 (a), mostra que esse depósito apresenta uma maior cobertura do substrato e uma coloração mais clara do que os obtidos em pH 1. Novamente é possível verificar a presença de grãos esféricos sobre a superfície, Figura IV.48 (b). No entanto, em pH 2 a coalescência desses núcleos esféricos é maior, dando origem a uma superfície mais homogênea. Pode-se verificar que a

medida que o filme cresce, sítios de esferas maiores são formados sobre a superfície previamente recoberta pela liga.

Em pH 2 a região da borda do eletrodo também apresenta um melhor recobrimento que em pH 1 como pode ser observado na Figura IV.48 (c). Verifica-se uma considerável diminuição na quantidade de rachaduras e um melhor aspecto do filme depositado.

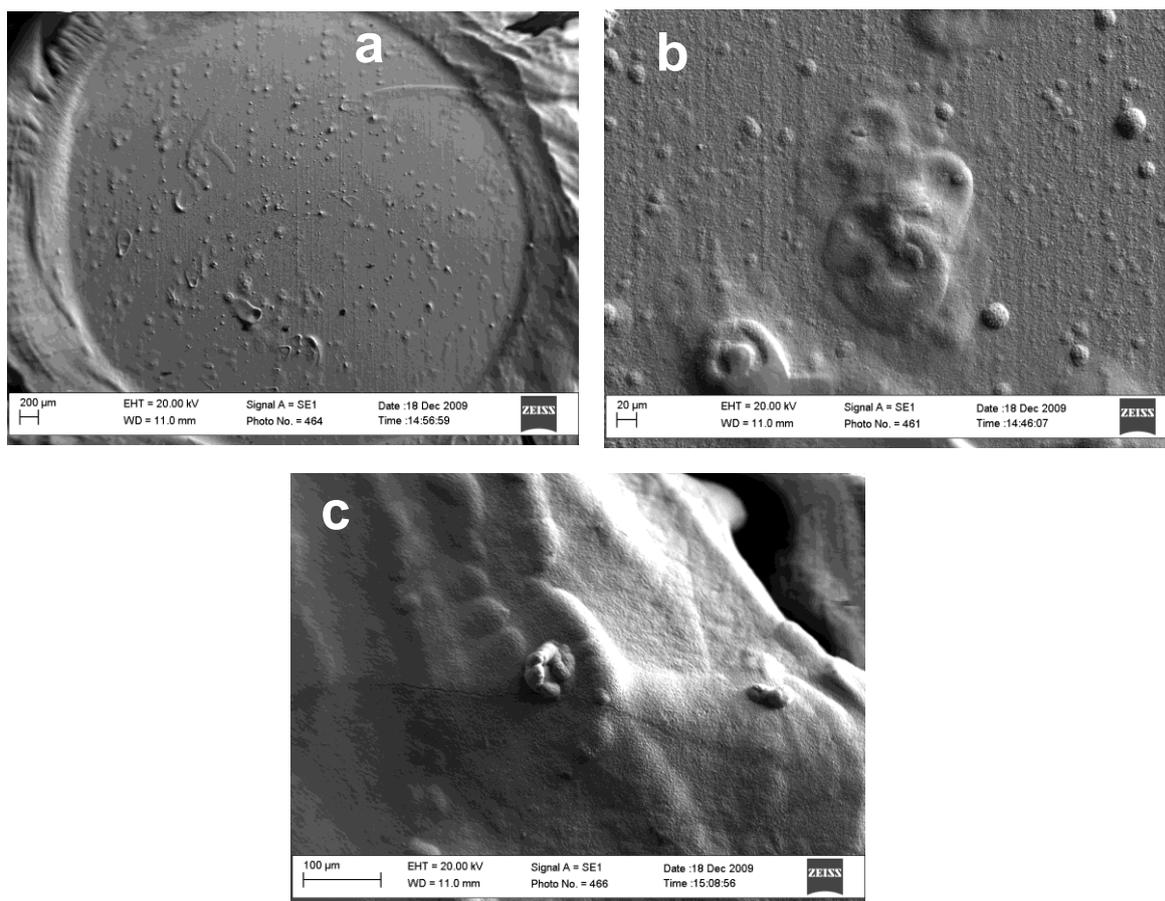


Figura IV.48: Microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Fe (CRL = 50%) sobre substrato de Pt, em pH 2: (a) visão global da superfície, (b) região central, (c) extremidade do eletrodo.

Os depósitos obtidos para solução com pH 5 são analisados nas Figuras IV.49 (a – c). Nesse pH os filmes apresentam uma coloração cinza claro e uma cobertura do substrato bem mais uniforme do que àquelas observadas em pH mais ácido, Figura IV.49 (a). A morfologia da liga em pH 5 é bem mais compacta e homogênea, e a

presença dos núcleos esféricos praticamente não é observada. Provavelmente isso ocorra devido à maior coalescência desses núcleos anteriormente observados. Notam-se marcas arredondadas acentuadas ao longo de toda a superfície. Supõe-se que uma vez que o crescimento do filme é mais acelerado nesse pH, as bolhas de hidrogênio adsorvidas na superfície deixem marcas mais profundas ao se desprenderem da mesma. Uma ampliação da região central do eletrodo, Figura IV.49 (b) mostra uma superfície mais compacta e com uma leve rugosidade.

Como esperado o crescimento foi mais pronunciado na extremidade do eletrodo de trabalho, Figura IV.49 (c). Essa região também apresenta uma maior homogeneidade em relação aos pH anteriores. Neste caso tem-se a presença de marcas ao longo da borda que não chega a se tornar uma rachadura como em pH mais baixo. O depósito tem uma aparência mais uniforme e compacta.

Os resultados mostrados sugerem que se mantendo constantes outros parâmetros que possam influenciar na deposição, tais como: temperatura, densidade de corrente, concentração da solução, entre outros, o aumento do pH favorece a formação de filmes mais compactos e homogêneos para as ligas Ni-Fe, conforme observado no pH 5. Em geral os depósitos obtidos nos três valores de pH investigados apresentam o crescimento de núcleos esféricos.

Esse comportamento é similar ao verificado por AFSHAR *et al* [73], GHORBANI *et al* [74] e BALACHANDRAN *et al* [3]. Esses autores estudaram a eletrodeposição da liga Ni-Fe sobre diferentes substratos, em solução de pH 3. De acordo com os autores o crescimento dos depósitos ocorria segundo a formação de sítios esféricos. O tamanho dos núcleos muda em função do aditivo adicionado e da faixa de polarização aplicada.

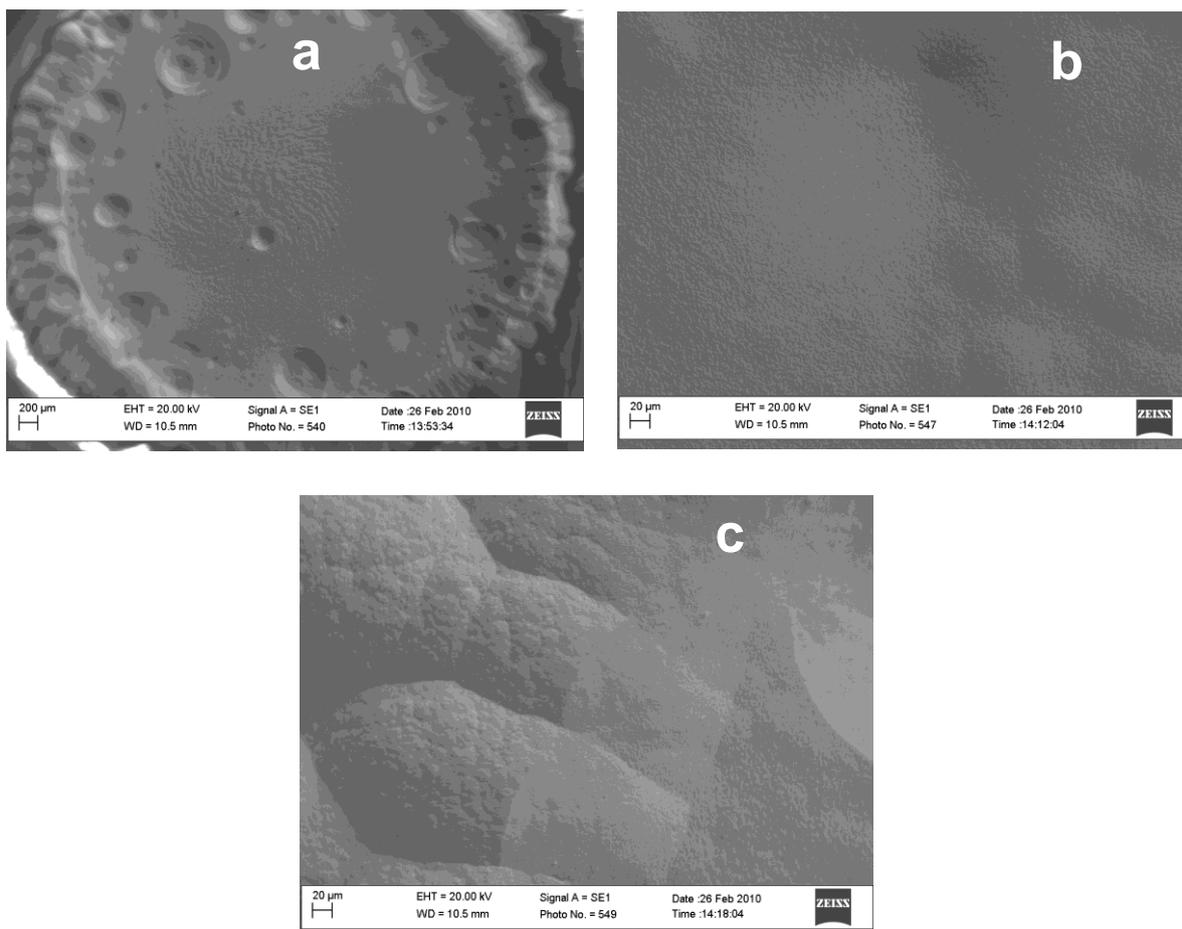


Figura IV.49: Microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Fe (CRL = 50%) sobre substrato de Pt, em pH 5: (a) visão global da superfície, (b) região central, (c) extremidade do eletrodo.

#### IV.4.2 – Efeito da Polarização

O efeito da polarização sobre a morfologia da liga Ni-Fe foi investigado através da deposição de filmes da liga em duas diferentes densidades de corrente ( $-55 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-80 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Manteve-se constante todos os outros parâmetros do banho e o pH = 1. As Figuras IV.50 (a – d) mostram os resultados das micrografias das ligas Ni-Fe obtidas nas duas densidades de correntes citadas acima.

As Figuras IV.50 (a) e (b) apresentam uma ampliação da região central do eletrodo nas densidade de corrente de  $-55 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $-80 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente.

Observa-se que o tipo de nucleação é o mesmo, com a formação de sítios esféricos, ao longo da superfície. No entanto, a presença desses núcleos é bem mais pronunciada em maior densidade de corrente.

Na extremidade do eletrodo, Figuras IV.50 (c) e (d), a principal diferença é que em maiores polarizações (Figura IV.50 (d)), o filme se encontra num maior grau de degradação, apresentando uma maior quantidade de rachadura, como se o filme recém-depositado tivesse se desprendido da superfície. Para menores polarizações (Figura IV.50 (c)), também se observa a presença de rachaduras, contudo elas se apresentam em menor quantidade e a região apresenta uma maior homogeneidade do que o observado para a mesma região numa maior densidade de corrente.

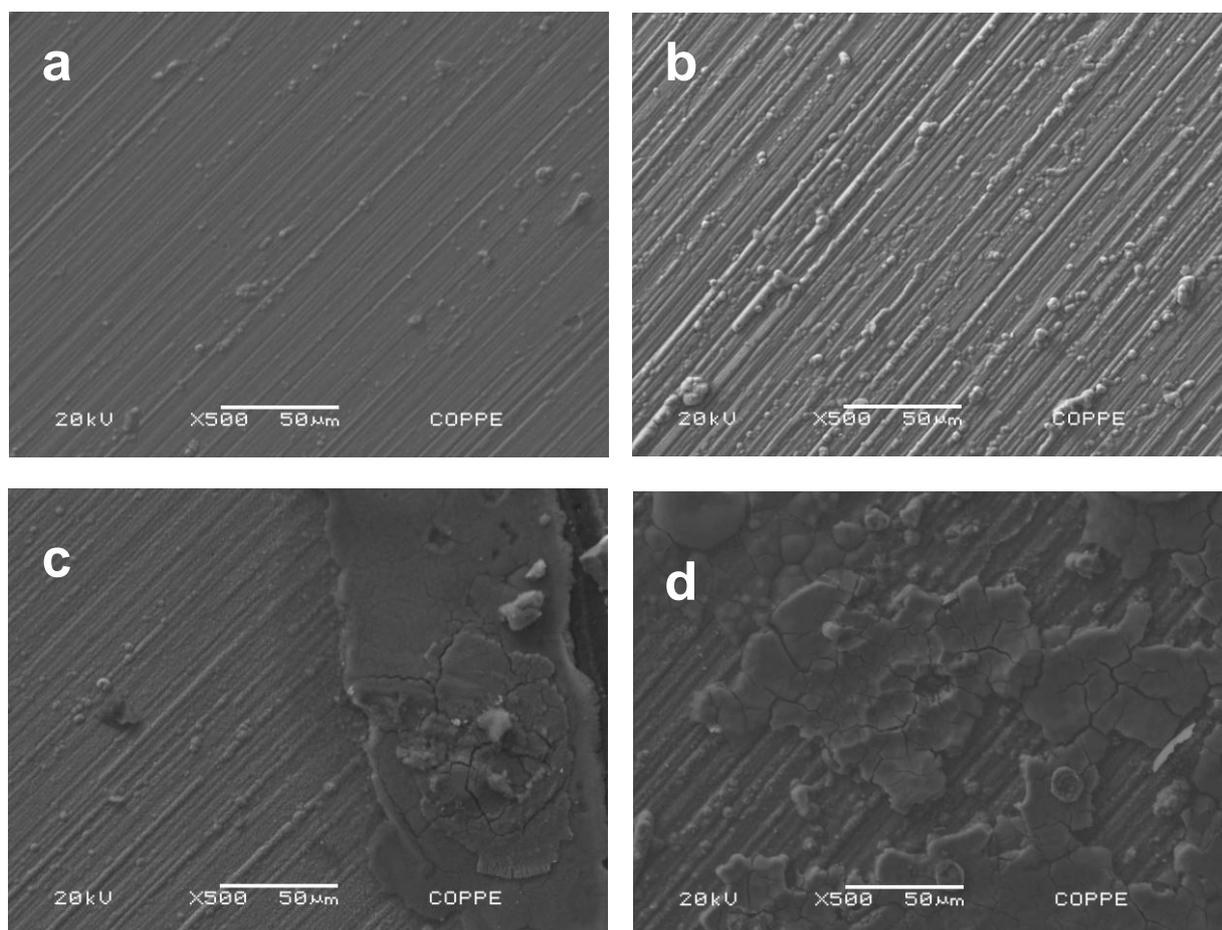


Figura IV.50: Microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Fe (CRL = 50%) sobre substrato de Pt, em pH 1: (a) região central =  $55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b) região central =  $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (c) extremidade do eletrodo =  $55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (d) extremidade do eletrodo =  $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## V - Discussão

Com base nos resultados experimentais apresentados no capítulo anterior, prosseguiremos com a discussão desses resultados, tendo como base os mecanismos propostos para a deposição da liga Ni-Fe, assim como os mecanismos que descrevem a deposição dos metais Ni e Fe individualmente.

Considerando inicialmente a região I apresentada nas curvas de polarização (Figura IV.2) para um intervalo de pH entre 1 – 3, pode-se verificar a presença de um máximo e de um mínimo de corrente. Os diagramas de pH interfacial para o mesmo intervalo de pH (1 a 3) apresentam uma alcalinização da superfície do eletrodo que acompanha o aumento de densidade de corrente na curva de polarização, como pode ser novamente apresentado na Figura V.1 tomando um dos pH anteriores como exemplo.

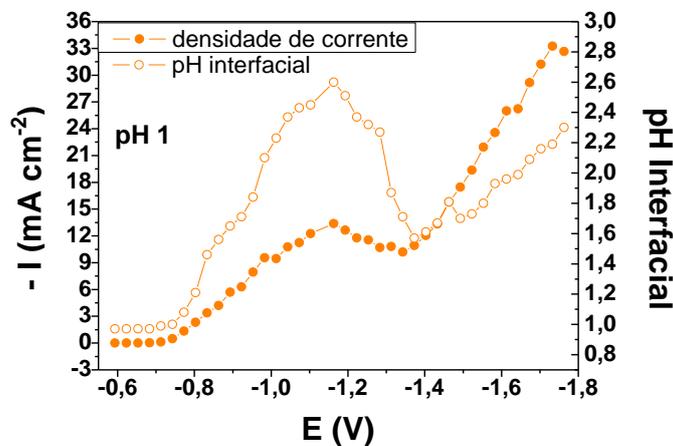


Figura V.1: Relação entre pH interfacial e densidade de corrente obtidas para a liga Ni-Fe (CRL = 50%) para pH 1.

O máximo de corrente na região I, corresponde a um máximo de pH nessa região. É possível então afirmar que tal alcalinização é devida ao desprendimento de hidrogênio.

A reação de redução de hidrogênio, pode num primeiro momento ser descrita através das seguintes reações:



No entanto, ao relembrarmos os resultados que mostram a sobreposição das curvas de polarização para a liga Ni-Fe e para uma solução de sulfato de sódio num mesmo pH, (Figura V.2), observamos que até aproximadamente o máximo de corrente apresentado na região I, a corrente de desprendimento de hidrogênio durante a eletrodeposição da liga é maior do que a observada para a redução dos íons hidrogênio no sulfato.

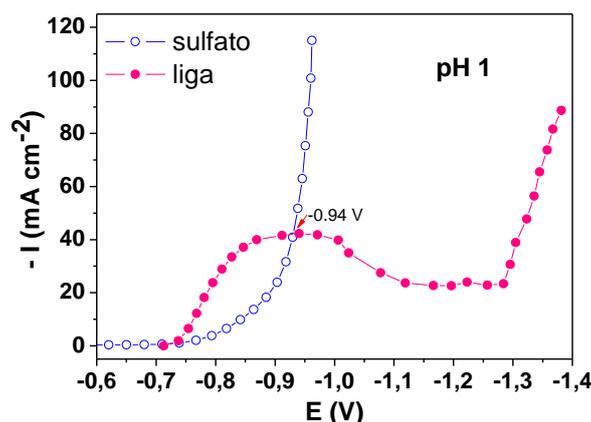
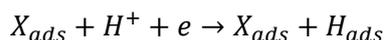


Figura V.2: Comparação entre as curvas de polarização obtidas em 1,22M de  $NiSO_4 + FeSO_4$  (50%) e 1,22 M de  $Na_2SO_4$ .

Levando em conta que, pelo menos a princípio, as reações (V.1) e (V.2) são capazes de descrever os fenômenos que estão ocorrendo na solução de sulfato de sódio, chega-se à conclusão de que na eletrodeposição da liga, existe pelo menos uma espécie química, que chamaremos inicialmente  $X_{ads}$ , que é responsável pela aceleração da reação de redução de hidrogênio. Ou seja, a espécie adsorvida  $X_{ads}$ , catalisa o desprendimento do hidrogênio, e essa etapa poderia ser descrita segundo a reação abaixo:



V.3

Faz-se a consideração de que a velocidade da reação V.3 seja muito maior do que a reação V.1, de modo que todo o raciocínio a respeito da reação de desprendimento de hidrogênio possa ser feito considerando-se a reação V.3 como a principal responsável pela redução do íon hidrogênio.

A natureza da espécie catalisadora de hidrogênio  $X_{ads}$  pode ser especulada (Tabelas IV.2 a IV.5) observando-se os resultados da composição química dos depósitos obtidos na região I das curvas de polarização. Conforme foi observado, para soluções com pH variando de 1 até 2, a quantidade de Fe na liga está crescendo com o aumento da polarização até aproximadamente o máximo de corrente observado nessa região. Em pH 3, no entanto, o teor de Fe começa a diminuir antes do máximo de corrente ser atingido.

Considerando este resultado, e sabendo que durante a eletrodeposição individual de Fe em soluções de sulfato [38], também ocorre a catálise da redução do  $H^+$  pelo intermediário  $Fe(I)_{ads}$ , podemos considerar para o caso da liga Ni-Fe que o intermediário  $Fe(I)_{ads}$  também seria responsável pelo aumento da corrente de desprendimento de hidrogênio, ou seja,  $X_{ads} \equiv Fe(I)_{ads}$ .

Com base no raciocínio anterior, chega-se à conclusão de que para a corrente correspondente à região I, que é principalmente devida à evolução de hidrogênio parar de crescer e atingir um valor máximo é necessário que a concentração superficial de  $X_{ads} \equiv Fe(I)_{ads}$  pare de crescer. Além disso, como se observa (Figura V.2) que após o valor de máximo, a corrente começa a diminuir, é necessário que a concentração superficial desse intermediário também diminua.

Como foi observado na composição química dos depósitos de Ni-Fe, o máximo em corrente, implica em um máximo da porcentagem de Fe na liga, e a partir desse máximo há um enriquecimento da liga em Ni. Pode-se concluir dessa forma, que o

crescimento da concentração superficial da espécie  $Ni(I)_{ads}$  é responsável pelo máximo de corrente.

Para o intervalo de pH variando entre 1 e 2, o máximo de corrente se desloca para maiores valores de sobretensão mais negativos com o aumento do pH (Figura V.3). Portanto, o aumento do pH da solução, considerando este intervalo de pH, faz com que se torne cada vez mais difícil a formação do intermediário  $Ni(I)_{ads}$ . Ou seja, o aumento do pH faz com que se necessite de uma maior polarização catódica para que ocorra a formação do intermediário de Ni.

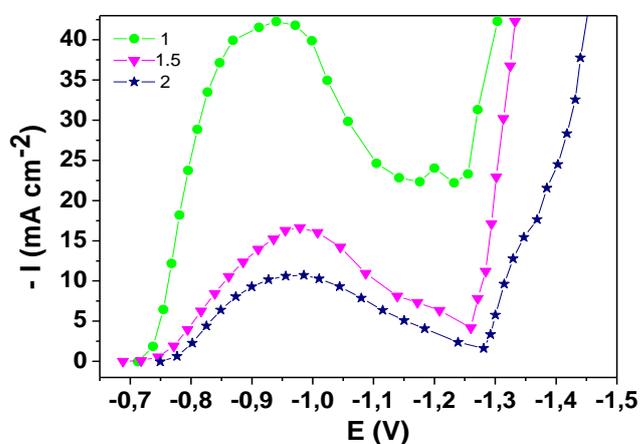


Figura V.3: Ampliação da região I das curvas de polarização para pH entre 1 – 2.

Levando-se em conta este resultado, juntamente com o fato de que a presença deste intermediário implica em uma diminuição da redução de hidrogênio, pode-se acreditar que a natureza química dessa espécie poderia ser definida pela seguinte etapa reacional:



Supondo que ocorra um aumento do pH no seio da solução, naturalmente a concentração de íons hidrogênio vai diminuir, provocando uma diminuição na concentração superficial do intermediário  $H_{ads}$ . Essa diminuição faria então com que fosse necessário uma maior polarização catódica para a formação do intermediário

$(NiH)_{ads}^+$ . Dessa forma, este intermediário além de não catalisar a reação de desprendimento de hidrogênio, ele acarreta numa diminuição da concentração de  $H_{ads}$ , pois precisa dessa espécie para ser formado. Essa suposição é corroborada pelos resultados obtidos por EPELBOIN *et al* [29]. Os autores sugeriram a formação de um intermediário de níquel que não catalisaria a redução de hidrogênio. No estudo realizado por VAES *et al* [74] também se verificou que há uma redução nas correntes de hidrogênio em presença de níquel, tanto em soluções de sulfato, quanto em cloreto.

Após o máximo, com o aumento da polarização verifica-se um enriquecimento da liga em níquel, que é proveniente do intermediário  $(NiH)_{ads}^+$ . Observou-se também que a corrente continua caindo até atingir um mínimo. A composição dos depósitos obtidos nesse mínimo para pH entre 1 – 2, é de aproximadamente Ni75-Fe. O diagrama de fases da liga Ni-Fe obtido na ASM Phase Alloys Diagrams Center (Figura V.4), mostra que, caso as condições termodinâmicas sejam atingidas, pode ocorrer a formação do composto  $FeNi_3$ .

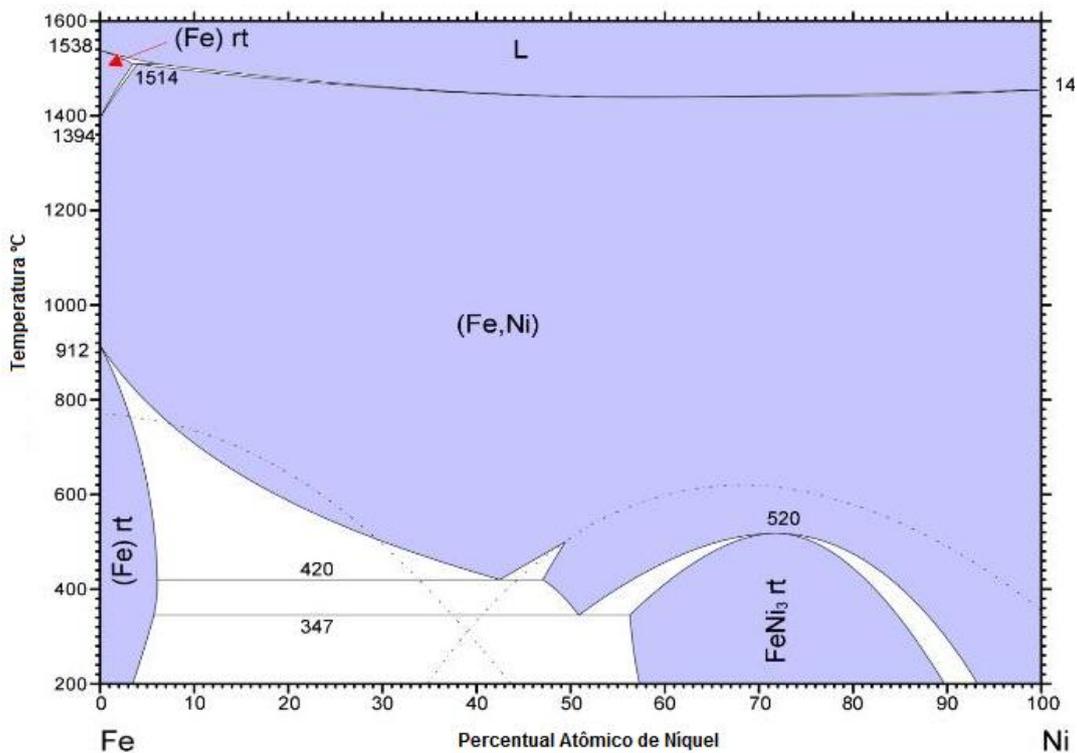


Figura V.4: Diagrama de fases para a liga Fe-Ni, obtido da ASM Phase Alloys Diagrams Center [75].

É possível então, concluir que o mínimo de corrente observado para as curvas obtidas de soluções com intervalo de pH entre 1 e 2 (Figura V.3), ocorre quando a superfície do eletrodo estiver recoberta pelo composto intermetálico, provavelmente o  $FeNi_3$ . Essa afirmação é corroborada por alguns trabalhos encontrados na literatura [69, 76-80], que também observaram a formação desse composto durante a obtenção de filmes da liga Ni-Fe.

A partir desse mínimo, observa-se o início da região II onde as correntes voltam a crescer novamente. Nessa região verificou-se que o teor de ferro na liga volta a predominar sobre o de níquel (Tabelas IV.2 a IV.5). Poderíamos supor que neste caso este crescimento aconteceria pelo surgimento de um novo intermediário para o ferro,  $Fe^*(I)_{ads}$ . Dessa forma a cinética de eletrodeposição seria favorecida por esse novo intermediário, que seria o responsável por fazer com que os depósitos obtidos nessa região estivessem enriquecidos em ferro.

Outra consideração a ser feita a respeito dessa nova espécie, é que ela também catalisaria o hidrogênio, o que justificaria o novo aumento do pH interfacial nessa região, assim como os altos valores de correntes parciais de hidrogênio obtidos através da análise química dos depósitos, sobretudo para os pH 1 e 1,5. Dessa forma poderíamos considerar que o intermediário  $Fe^*(I)_{ads}$ , seria formado segundo as etapas abaixo:



Pode-se considerar que a diferença entre os dois intermediários de ferro presentes nesse intervalo de pH,  $Fe(I)_{ads}$  e  $Fe^*(I)_{ads}$ , decorre da diferença do substrato. Na região I o intermediário  $Fe(I)_{ads}$  se forma sobre platina, enquanto que na região II a espécie  $Fe^*(I)_{ads}$  cresce sobre uma superfície recoberta pelo composto  $FeNi_3$ .

Um resumo do comportamento dos diagramas de impedância obtidos para soluções da liga NiFe com pH no seio variando entre 1 e 2, em comparação com o diagrama obtido para a eletrodeposição individual de Ni e de Fe obtido por DÍAZ *et al* [38] em pH 2,5, pode ser verificado na Figura V.5.

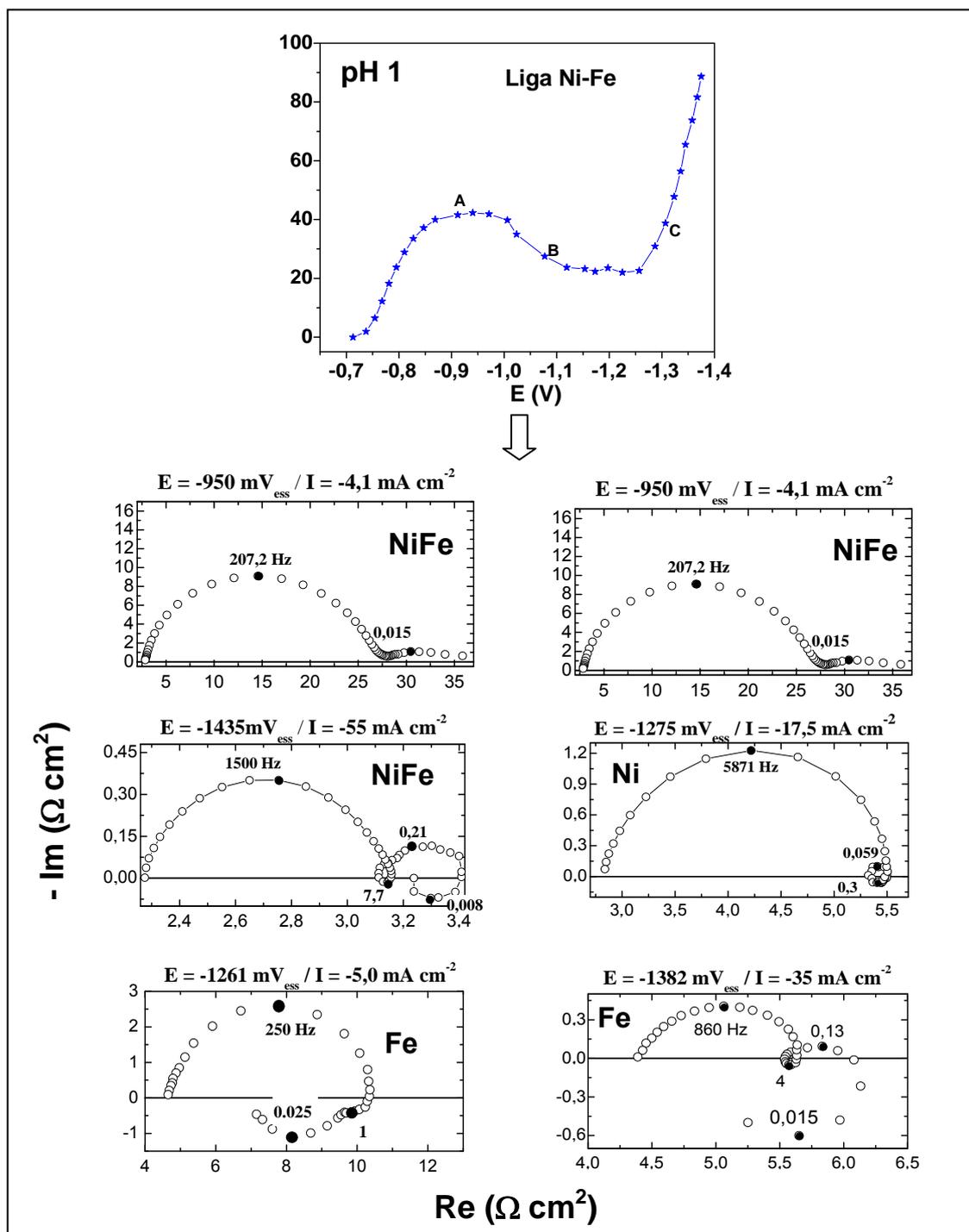


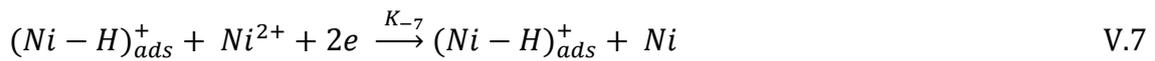
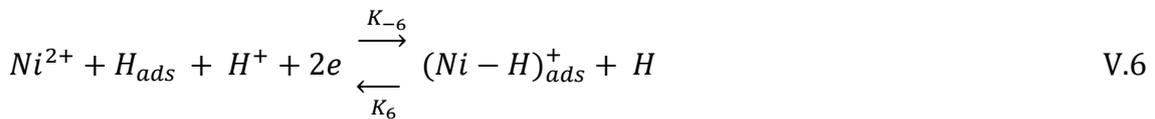
Figura V.5: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos para a liga Ni-Fe e para os metais individuais Ni e Fe (obtido por DÍAZ *et al* [38]). pH da solução = 1.

Pode-se observar a presença de um arco capacitivo ( $\sim 0,015$  Hz) no diagrama A obtido aproximadamente no máximo da região I, este arco é relacionado ao intermediário  $Fe(I)_{ads}$ , catalisador da redução de hidrogênio e à espécie  $H_{ads}$ . Com o aumento da polarização, esse arco em média frequência tende a diminuir e a relaxação relacionada ao intermediário  $(NiH)_{ads}^+$  (0,008 Hz) surge no diagrama, devido ao crescimento dessa espécie na superfície. Esse comportamento pode ser observado no diagrama B, obtido depois do máximo de corrente. Em polarizações referentes à região II, o diagrama muda novamente. Observa-se a presença de um arco indutivo ( $\sim 8$  Hz). Esse arco corresponderia a um novo intermediário de ferro  $[Fe^*(I)]_{ads}^+$ , que surge sobre a superfície recoberta pela espécie  $FeNi_3$  (diagrama C). Além do arco indutivo em média frequência, observado a partir do início da região II, observa-se um arco capacitivo (0,2 Hz) que diminui à medida que o teor de ferro na liga aumenta, este arco é seguido por outro arco indutivo em baixíssimas frequências (0,008 Hz), associado à relaxação do hidrogênio.

É provável então, que o novo arco capacitivo seja formado pela relaxação de uma nova espécie de níquel  $[Ni^*(I) - H]_{ads}^+$ , que começa a se formar no início da região II, assim como o novo intermediário de ferro, sobre a superfície do composto  $FeNi_3$ . É interessante observar também as diferenças entre os diagramas obtidos para a liga Ni-Fe nessa faixa de pH e o diagrama obtido durante a eletrodeposição de ferro puro e níquel puro. No entanto, em altas polarizações (densidade de corrente acima de  $-30 \text{ mA cm}^{-2}$ ), pode-se observar que o diagrama da liga passa a se assemelhar mais com o diagrama do ferro puro nessa mesma faixa de polarização. Isto se deve provavelmente ao fato de que nessas densidades de corrente, a liga que recobre a superfície inicial já está consideravelmente rica em ferro.

Pode-se resumir então que o mecanismo que governa a eletrodeposição da liga Ni-Fe para soluções com pH variando entre 1 – 2 pode ser dividido em duas partes. A primeira parte estaria relacionada com a cinética das reações que ocorrem

na região I das curvas de polarização. Essas reações ocorrem inicialmente sobre um substrato puro de platina e poderiam ser descritas pelo mecanismo reacional abaixo:



No modelo acima  $\theta_i$  corresponde à fração da superfície do eletrodo que é recoberta pela espécie adsorvida  $i$ .

Consideramos nesse caso que  $\theta_1 \equiv H_{ads}$ ,  $\theta_2 \equiv Fe(I)_{ads}$  e  $\theta_3 \equiv (Ni - H)_{ads}^+$ .

As reações V.1 a V.5 refletem os principais fenômenos que ocorrem antes do máximo de corrente. Nesse caso a redução de hidrogênio predomina, e é catalisada pelo intermediário de ferro segundo a equação V.5. A partir do máximo de corrente a cinética das reações V.6 e V.7 passam a predominar sobre as demais, o que acarreta numa diminuição do desprendimento de hidrogênio e num aumento da concentração de níquel nos depósitos.

Considerando que a isoterma de Langmuir é válida para esse mecanismo, a corrente associada a esses processos poderia ser descrita pela equação V-1:

$$\begin{aligned} \frac{I}{F} = & -k_{-1}[H^+](1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_{-2}[H^+]\theta_1 - k_{-3}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_{-4}\theta_2 \\ & - k_{-5}[H^+]\theta_2 - 2k_{-6}[H^+]\theta_1 + 2k_6\theta_3 - 2k_{-7}\theta_3 \end{aligned} \quad \text{V-1}$$

O balanço de massa das espécies  $\theta_i$  em função do tempo levaria às equações V-2 a V-4.

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k_{-1}[H^+](1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_{-2}[H^+]\theta_1 + k_{-5}[H^+]\theta_2 - k_{-6}[H^+]\theta_1 + k_6\theta_3 \quad \text{V-2}$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k_{-3}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_{-4}\theta_2 \quad \text{V-3}$$

$$\beta \frac{d\theta_3}{dt} = k_{-6}[H^+]\theta_1 - k_6\theta_3 \quad \text{V-4}$$

No estado estacionário, pode-se considerar  $\beta \frac{d\theta_1}{dt} = 0$ ,  $\beta \frac{d\theta_2}{dt} = 0$  e  $\beta \frac{d\theta_3}{dt} = 0$ , então:

$$k_{-1}[H^+](1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + k_{-5}[H^+]\theta_2 = k_{-2}[H^+]\theta_1 \quad \text{V-5}$$

$$k_{-3}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) = k_{-4}\theta_2 \quad \text{V-6}$$

$$k_{-6}[H^+]\theta_1 = k_6\theta_3 \quad \text{V-7}$$

Substituindo as equações V-5 a V-7, a equação da corrente estacionária V-1 poderia ser simplificada para:

$$\frac{I}{F} = -2k_{-2}[H^+]\theta_1 - 2k_{-4}\theta_2 - 2k_{-7}\theta_3 \quad \text{V-8}$$

O comportamento da região I da curva de polarização pode ser resumido pelo modelo da seguinte forma:

- a) Antes do máximo de corrente, a reação predominante é a redução de hidrogênio. Como foi verificado anteriormente essa redução é catalisada pelo intermediário de ferro, e como a eficiência metálica nessa região de potencial é extremamente baixa, pode-se afirmar que a principal contribuição para a corrente vem através de  $2k_{-2}[H^+]\theta_1$ .

b) Com o aumento da polarização, após o máximo de corrente, o intermediário de níquel começa a predominar na superfície e a corrente passa a ser dependente de  $2k_{-7}\theta_3$ . No entanto uma vez que a eficiência metálica ainda é baixa, a corrente gerada através dessa espécie não é suficiente para manter os valores de corrente iniciais. Levando também em consideração que a formação do intermediário de hidrogênio diminui devido a uma diminuição do número de sítios ativos ocupados pela espécie catalisadora de hidrogênio, a corrente total cai.

O perfil dos diagramas de impedância obtidos nessa região pode ser descritos por:

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{E}} = \frac{1}{R_t} - F(2K_{-6}[H^+] + K_{-2}[H^+] - K_{-1}[H^+] - K_{-3}) \frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}} - F(K_{-5}[H^+] + K_{-4}[H^+] - K_{-1}[H^+] - K_{-3}) \frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{E}} - F(2K_{-7} - 2K_{-6}[H^+] - K_{-1}[H^+] - K_{-3}) \frac{\tilde{\theta}_3}{\tilde{E}} \quad V-9$$

Onde,  $R_t$  é a resistência de transferência de carga e  $F$  é a constante de Faraday.

$$\frac{1}{R_t} = F[-b_{-1}k_{-1}[H^+](1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + b_{-2}k_{-2}[H^+]\theta_1 - b_{-3}k_{-3}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + b_{-4}k_{-4}\theta_2 + b_{-5}k_{-5}[H^+]\theta_2 + 2b_{-6}k_{-6}[H^+]\theta_1 + b_6k_6\theta_3 + b_{-7}k_{-7}\theta_3] \quad V-10$$

Antes do máximo de corrente, as relaxações das espécies  $\frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}}$  e  $\frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{E}}$  predominam sobre a superfície e são responsáveis pelos diagramas de impedância obtidos nessa faixa de potencial. Os diagramas A e B mostrados na Figura V.5 ilustram o perfil dessas relaxações. Antes do máximo, o diagrama A apresenta um arco capacitivo além da relaxação da dupla camada.

Partindo do modelo apresentado, para que as relaxações de  $\frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}}$  e  $\frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{E}}$  mostrem arcos capacitivos é necessário que:

$$2K_{-6}[H^+] + K_{-2}[H^+] - K_{-1}[H^+] - K_{-3} > 0$$

$$\text{ou seja, } 2K_{-6}[H^+] + K_{-2}[H^+] > K_{-1}[H^+] + K_{-3} \quad \text{V-11}$$

E,

$$K_{-5}[H^+] + K_{-4}[H^+] - K_{-1}[H^+] - K_{-3} > 0$$

$$\text{Então, } K_{-5}[H^+] + K_{-4}[H^+] > K_{-1}[H^+] + K_{-3} \quad \text{V-12}$$

O arco capacitivo relacionado à relaxação de  $\theta_1$  está acoplado à relaxação de  $\theta_2$  e por isso se observa apenas um arco capacitivo em baixa frequência.

A condição mostrada pelas equações V-11 e V-12 é necessária para que a relaxação dos intermediários de ferro e hidrogênio gerem arcos capacitivos. Essa condição concorda com o modelo proposto, pois fazendo a constante  $K_{-5}[H^+]$  grande, temos um aumento da espécie de hidrogênio adsorvida, o que é razoável, uma vez que a maior parte da corrente nessa região vem da redução de hidrogênio.

Após o máximo, a corrente cai em virtude do crescimento de  $\theta_3$ , consome o intermediário de hidrogênio. A relaxação dessa espécie também origina um arco capacitivo e a mesma consideração feita nas equações V-11 e V-12 é necessária nesse caso, assim:

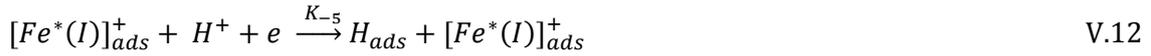
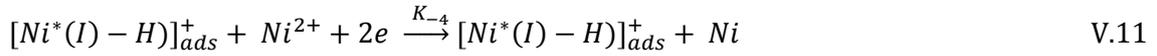
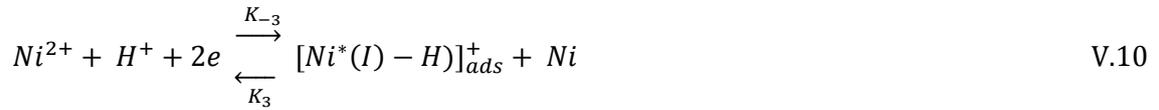
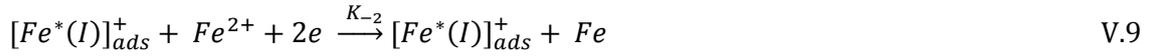
$$2K_{-7} - 2K_{-6}[H^+] - K_{-1}[H^+] - K_{-3} > 0$$

$$\text{Dessa forma, } 2K_{-7} > 2K_{-6}[H^+] + K_{-1}[H^+] + K_{-3} \quad \text{V-13}$$

Essa análise corrobora com os resultados experimentais, uma vez que o aumento da cinética de  $K_{-7}$  explicaria além da queda da corrente, o aumento no teor de níquel nas ligas Ni-Fe obtidas na faixa de potencial que começa após o máximo de corrente e se estende até o final da região I da curva de polarização, onde a superfície do eletrodo se encontrará recoberta pela espécie  $\text{FeNi}_3$ .

Como já foi mencionado anteriormente, para essa faixa de pH (1 – 2), as reações da região II da curva de polarização ocorrem sobre a superfície do composto

FeNi<sub>3</sub> e não sobre platina, como na região I. Em virtude disso, novos intermediários e outro mecanismo, o qual chamaremos de Parte II serão apresentados para descrever o comportamento cinético da liga nessa região. O modelo responsável pela região II das curvas, em soluções com pH entre 1 – 2, é descrito pelas reações a seguir:



Novamente,  $\theta_i$  corresponde à fração da superfície que é recoberta pelo intermediário adsorvido i. Através do mecanismo acima considera-se as seguintes espécies adsorvidas:  $\theta_1 \equiv [Fe^*(I)]_{ads}^+$ ,  $\theta_2 \equiv [Ni^*(I) - H]_{ads}^+$  e  $\theta_3 \equiv H_{ads}$ .

Como comentado anteriormente essas espécies se adsorvem sobre o composto FeNi<sub>3</sub> no início da região II das curvas de polarização. Essa região apresenta um deslocamento para potenciais mais catódicos com o aumento do pH. A corrente apresentada na região II pode ser descrita pelo modelo proposto através da equação V-14 mostrada abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{I}{F} = & -k_{-1}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + k_1\theta_1 - 2k_{-2}\theta_1 - 2k_{-3}[H^+](1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + 2k_3\theta_2 \\ & - 2k_{-4}\theta_2 - k_{-5}[H^+]\theta_1 - k_{-6}[H^+]\theta_3 \end{aligned} \quad V-14$$

O balanço de massa das espécies  $\theta_i$  em função do tempo levaria às equações V-15 a V-17.

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k_{-1}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_1\theta_1 \quad \text{V-15}$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k_{-3}[H^+](1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_3\theta_2 \quad \text{V-16}$$

$$\beta \frac{d\theta_3}{dt} = k_{-5}[H^+]\theta_1 - k_{-6}[H^+]\theta_3 \quad \text{V-17}$$

Considerando  $\beta \frac{d\theta_1}{dt} = 0$ ,  $\beta \frac{d\theta_2}{dt} = 0$  e  $\beta \frac{d\theta_3}{dt} = 0$ , as equações V-15 a V-17 podem ser reescritas como:

$$k_{-1}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) = k_1\theta_1 \quad \text{V-18}$$

$$k_{-3}[H^+](1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) = k_3\theta_2 \quad \text{V-19}$$

$$k_{-5}[H^+]\theta_1 = k_{-6}[H^+]\theta_3 \quad \text{V-20}$$

Substituindo as equações V-18 a V-20, na equação V-14, a corrente estacionária pode ser simplificada para:

$$\frac{I}{F} = -2k_{-2}\theta_1 - 2k_{-4}\theta_2 \quad \text{V-21}$$

Nesse caso a corrente estacionária da região II das curvas de polarização dependeria principalmente das constantes  $k_{-2}$  e  $k_{-4}$ , responsáveis pela cinética de redução de ferro e níquel na liga segundo mostram as reações V.9 e V.11 do modelo proposto para a região II. O deslocamento dessa região para potenciais mais negativos com o aumento do pH, poderia ser explicado através da cinética de  $k_{-4}$ . Para tal basta observar que essa constante depende do intermediário  $\theta_2 \equiv [Ni^*(I) - H]_{ads}^+$ , que se forma na superfície em presença dos íons  $H^+$ , como mostrado na reação V.10. Uma vez que o pH aumenta, a concentração desses íons diminui e seria necessário uma maior sobretensão para a formação do intermediário

de níquel, que por sua vez influencia a constante  $k_{-4}$  e conseqüentemente a corrente nessa região.

O comportamento típico dos diagramas de impedância obtidos nessa região pode ser observado no diagrama C, apresentado na Figura V.5. Observa-se que além da relaxação da dupla camada tem-se um arco indutivo, seguido de um capacitivo e outro indutivo em baixas freqüências.

Os diagramas de impedância podem ser descritos pela equação V-22.

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{E}} = \frac{1}{R_t} - F(2K_{-2} + 2K_{-5}[H^+] - K_{-1} - 2K_{-3}[H^+] - K_1) \frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}} - F(2K_{-4} - K_{-1} - 2K_{-3}[H^+] - K_1) \frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{E}} - F(K_{-6} - K_{-1} - 2K_{-3}[H^+]) \frac{\tilde{\theta}_3}{\tilde{E}} \quad V-22$$

Onde,  $R_t$  é a resistência de transferência de carga e  $F$  é a constante de Faraday.

$$\frac{1}{R_t} = F[-b_{-1}k_{-1}(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3) + b_1k_1\theta_1 + 2b_{-2}k_{-2}\theta_1 - 2b_{-3}k_{-3}[H^+](1-\theta_1-\theta_2-\theta_3) + 2b_3k_3\theta_2 + 2b_{-4}k_{-4}\theta_2 + b_{-5}k_{-5}[H^+]\theta_1 + b_{-6}k_{-6}\theta_3] \quad V-23$$

A presença do primeiro arco indutivo (~ 8 Hz) foi atribuída à relaxação de  $\frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}}$ , para tal é necessária a seguinte condição:

$$2K_{-2} + 2K_{-5}[H^+] - K_{-1} - 2K_{-3}[H^+] - K_1 < 0$$

Ou seja,  $K_{-2} + 2K_{-5}[H^+] < K_{-1} + 2K_{-3}[H^+] + K_1$  V-24

Se  $K_{-1}$  for grande, tem-se a formação de  $\theta_1$  suficiente para que se observe a presença desse arco indutivo. Essa suposição concorda com o observado experimentalmente, pois como mostrado esse arco cresce à medida que o teor de

ferro nos depósitos aumenta. Logo a constante responsável pela formação do intermediário de ferro  $K_{-1}$ , deve ser grande.

O arco capacitivo (~0,2 Hz) foi relacionado à relaxação do intermediário de níquel,  $\frac{\theta_2}{E}$ . Para que essa relaxação gere um arco capacitivo a equação V-25 deve ser respeitada.

$$2K_{-4} - K_{-1} - 2K_{-3}[H^+] - K_1 > 0$$

$$\text{Ou, } 2K_{-4} > K_{-1} + 2K_{-3}[H^+] + K_1 \quad \text{V-25}$$

Finalmente, em baixíssimas frequências observa-se outro arco indutivo que foi relacionado à relaxação da espécie  $H_{ads}$ ,  $\frac{\theta_3}{E}$ . Da mesma forma que o primeiro arco indutivo a condição apresentada pela equação V-26 deve ser considerada:

$$K_{-6} - K_{-1} - 2K_{-3}[H^+] < 0$$

$$\text{Assim, } K_{-6} < K_{-1} + 2K_{-3}[H^+] \quad \text{V-26}$$

Essa condição é importante, pois garante que o sinal à frente da relaxação dessa espécie na equação V-22 seja negativo. Um sinal negativo promove uma resistência de polarização ( $R_p$ ) menor que a resistência de transferência de carga,  $R_t$ , caracterizando assim um arco indutivo.

Como foi notado durante todo o capítulo de resultados, a eletrodeposição da liga Ni-Fe apresenta duas diferentes tendências, que são inicialmente dependentes do pH da solução. Verificou-se que para pH 3, o comportamento do sistema muda, embora a região I das curvas de polarização, continue apresentando o máximo de corrente que foi observado para menores valores de pH. Podemos então relembrar através da Figura V.6, que a quantidade de ferro na liga obtida em pH 3 começa a diminuir antes do máximo de corrente. Esse comportamento é diferente do que se

observou em menores pH onde o teor de Fe na liga começa a decrescer depois do máximo.

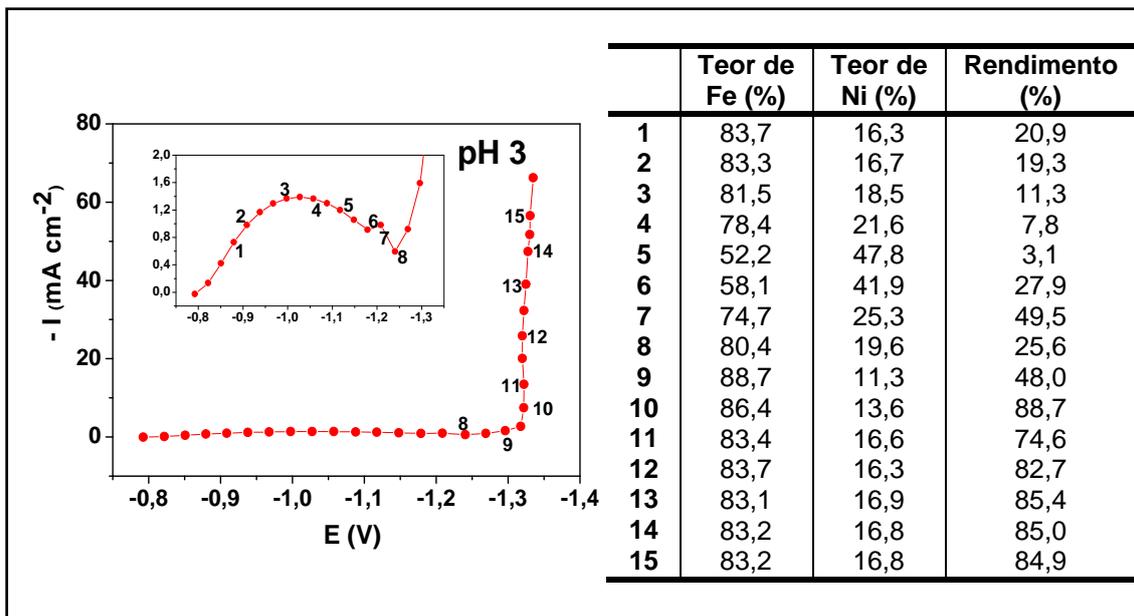


Figura V.6: Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização. Solução com pH 3 (CRL = 50%).

Considerando que a quantidade de ferro diminui antes do máximo, o intermediário responsável pela eletrodeposição inicial de ferro,  $Fe(I)_{ads}$  teria que diminuir, de modo que a reação de redução de hidrogênio e, conseqüentemente, a corrente diminuiriam também. Isso seria o esperado uma vez que esse intermediário de ferro catalisa o despreendimento de hidrogênio. Entretanto, isso não é observado para esse pH, a despeito da quantidade de ferro começar a diminuir, a corrente continua aumentando. Logo temos que considerar que o intermediário de níquel formado nesse caso seria diferente do que foi observado para pH menor que 2,  $(NiH)_{ads}^+$ .

Tal consideração também é corroborada pelo trabalho realizado por EPELBOIN *et al* [29]. Os autores sugerem que as espécies propostas em seu trabalho descrevem bem os resultados para soluções com pH menor que 3. No entanto, foi feita a sugestão de que a eletrodeposição de níquel em soluções com pH menos ácido, ocorreria por intermédio de uma espécie diferente do intermediário  $Ni(I)_{ads}$ . Este novo

intermediário de níquel também seria um catalisador da reação de redução de hidrogênio, e por conseqüência, o teor de ferro na liga começa a aumentar, mas a corrente não diminui. Pode-se supor que este intermediário seja do tipo  $[Ni(OH)]_{ads}^+$ , proposto por Santana *et al* [33,34] para a eletrodeposição do níquel em soluções com pH maior que 3. A Figura V.7 mostra a comparação entre os diagramas de impedância obtidos em pH 3 para a liga Ni-Fe com os diagramas de deposição do Fe individualmente, obtido por DÍAZ *et al* [38].

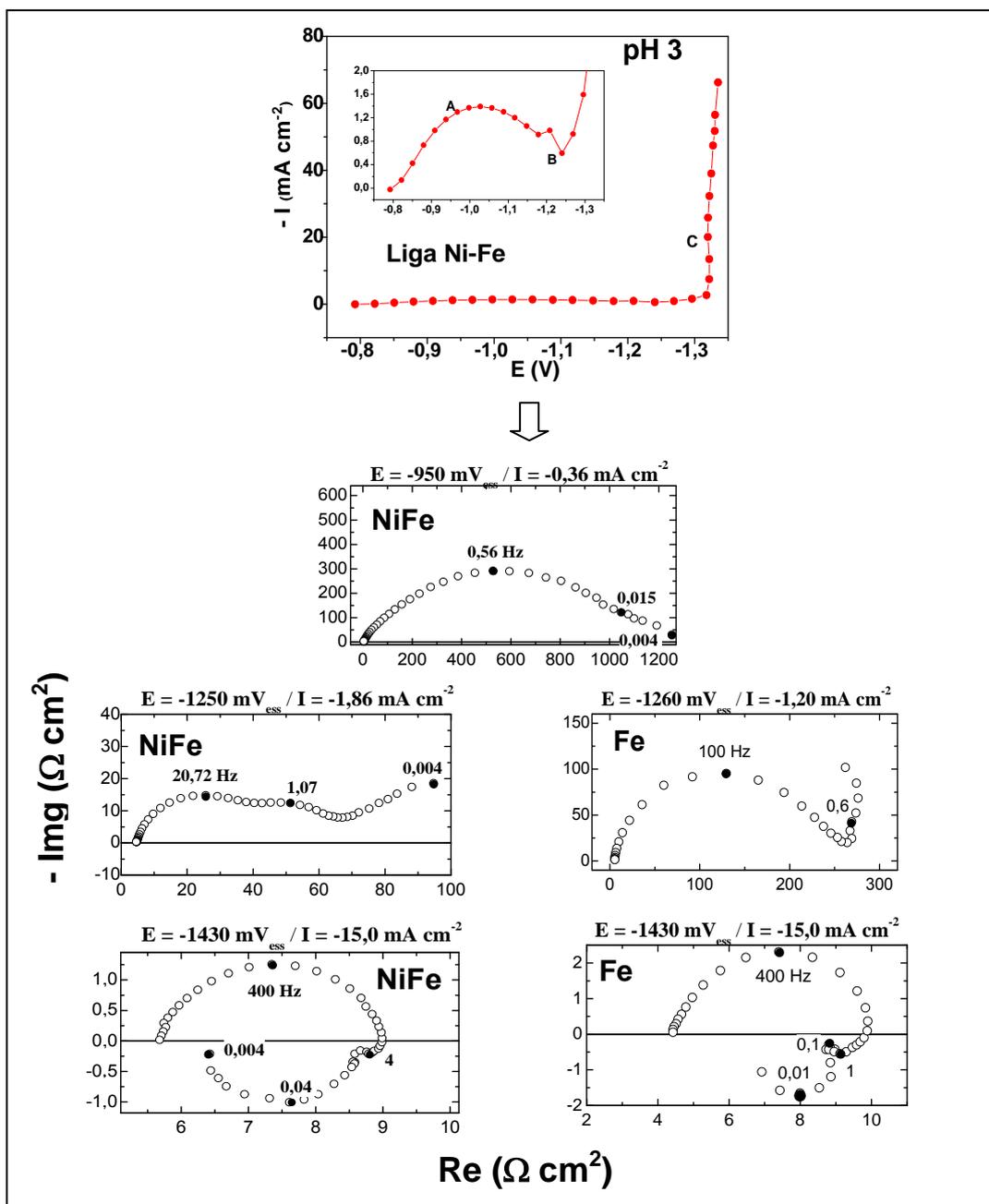


Figura V.7: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos para a liga Ni-Fe e para a deposição de Fe (obtido por DÍAZ *et al* [38]). pH da solução = 3.

Dessa forma para soluções com pH igual a 3, temos a presença de dois intermediários antes do máximo de corrente, ambos capazes de catalisar a redução dos íons hidrogênio. Com o aumento da polarização, observa-se que a corrente apresenta uma queda, e essa queda coincide com o fato de que o teor de ferro na liga volta a aumentar. Isto é um indicativo de que após o máximo de corrente, ocorre a formação de um novo intermediário de ferro, e este não catalisa o hidrogênio.

Comparando os diagramas de impedância da liga obtidos após o máximo (diagrama B – Figura V.7), num potencial onde provavelmente este novo intermediário já tenha sido formado, com o diagrama obtido por DIAZ *et al.* [38] durante a eletrodeposição de Fe no mesmo pH, nota-se uma certa semelhança, o que nos faz supor que o novo intermediário de ferro formado poderia ser do tipo proposto pelos autores citados acima, uma espécie que catalisa a redução de ferro, e inibe a redução de hidrogênio, numa reação do tipo:

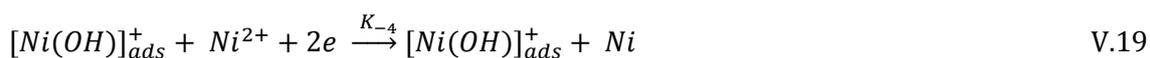


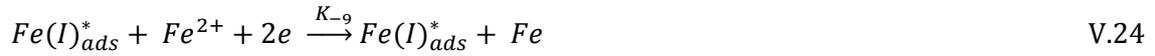
A inibição da redução do hidrogênio e conseqüentemente a queda da corrente ocorreria porque o novo intermediário  $Fe(I)_{ads}^*$  é formado a partir do consumo de  $Fe(I)_{ads}$  que catalisa o hidrogênio. À medida que a nova espécie cresce sobre a superfície, substitui o intermediário  $Fe(I)_{ads}$  e a corrente diminui. No entanto uma vez que estabelecemos que a espécie  $[Ni(OH)]_{ads}^+$  também catalisaria o hidrogênio, considera-se então que a cinética dessa espécie seria pequena em relação à cinética dos intermediários de ferro, pois como se verificou através da análise química, o teor de ferro nos depósitos obtidos em pH 3 predomina sobre o de Ni.

Dessa maneira pode-se considerar que no mínimo de corrente a superfície do eletrodo está recoberta por uma liga praticamente composta por ferro, e o intermediário que predomina nessa região é a espécie  $Fe(I)_{ads}^*$ .

O diagrama de impedância obtido para a liga após o mínimo, já na região II (diagrama C – Figura V.7) é muito semelhante ao observado para a deposição de Fe, o que confirma que a cinética do ferro predomina nessa região sobre a de níquel. No entanto, na região II a corrente volta a crescer, pode-se supor então que nessa região ocorre a formação de um terceiro intermediário de ferro, do mesmo modo que o proposto por DÍAZ *et al* [38]. Esse intermediário voltaria a catalisar a redução de hidrogênio, o que justificaria a alcalinização do pH interfacial nessa região. Essa suposição é validada tomando como base a forte semelhança do digrama da liga obtido na região II (Diagrama C) com o diagrama do ferro puro obtido por DÍAZ *et al*. [38].

Com o intuito de explicar os fenômenos que ocorrem durante a eletrodeposição da liga Ni-Fe através de soluções com pH igual a 3, foi proposto um mecanismo baseado nos modelos proposto por SANTANA *et al*. [33,34] para a deposição individual de níquel e por DÍAZ *et al*. [38] para a deposição individual de ferro.





Considerando válida a isoterma de Langmuir e  $\theta_i$  a fração da superfície recoberta pela espécie adsorvida  $i$ , pode-se escrever os balanços de carga e de massa, conforme mostrado a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{I}{F} = & -k_{-1}(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) + k_2\theta_1 - k_{-3}(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) + k_3\theta_2 - 2k_{-4}\theta_2 \\ & - k_{-5}[H^+](1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) - k_{-6}[H^+]\theta_1 - k_{-7}[H^+]\theta_3 - 2k_{-9}\theta_4 - 2k_{-11}\theta_5 - k_{-12}[H^+]\theta_5 \end{aligned} \quad V-27$$

Considerando, as espécies adsorvidas,  $\theta_1 \equiv Fe(I)_{ads}$ ,  $\theta_2 \equiv [Ni(OH)]_{ads}^+$ ,  $\theta_3 \equiv H_{ads}$ ,  $\theta_4 \equiv Fe(I)_{ads}^*$  e  $\theta_5 \equiv Fe(I)_{ads}^{**}$ , o balanço de massa pode ser escrito como:

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k_{-1}(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) - k_2\theta_1 - k_{-8}\theta_1 + k_8\theta_4 - k_{-10}\theta_1 + k_{10}\theta_5 \quad V-28$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k_{-3}(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) - k_3\theta_2 \quad V-29$$

$$\beta \frac{d\theta_3}{dt} = k_{-5}[H^+](1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) + k_{-6}[H^+]\theta_1 - k_{-7}[H^+]\theta_3 + k_{-12}[H^+]\theta_5 \quad V-30$$

$$\beta \frac{d\theta_4}{dt} = k_{-8}\theta_1 - k_8\theta_4 \quad V-31$$

$$\beta \frac{d\theta_5}{dt} = k_{-10}\theta_1 - k_{10}\theta_5 \quad V-32$$

Considerando  $\beta \frac{d\theta_1}{dt} = 0$ ,  $\beta \frac{d\theta_2}{dt} = 0$ ,  $\beta \frac{d\theta_3}{dt} = 0$ ,  $\beta \frac{d\theta_4}{dt} = 0$  e  $\beta \frac{d\theta_5}{dt} = 0$  a equação da corrente estacionária V-27 pode ser resumida a :

$$\frac{I}{F} = -2k_{.4}\theta_2 - 2k_{.7}[H^+]\theta_3 - 2k_{.9}\theta_4 - 2k_{.11}\theta_5 \quad V-33$$

Antes do máximo de corrente a cinética das constantes  $k_{.9}$  e  $k_{.11}$  é insignificante, pois segundo o modelo essas constantes predominam sobre a região II da curva onde a redução metálica apresenta alta eficiência. Dessa forma a corrente dependeria principalmente de  $2k_{.4}\theta_2$  e  $2k_{.7}[H^+]\theta_3$ . Essa suposição é razoável uma vez que se observa uma diminuição das correntes nessa região com o aumento do pH. Isto ocorre devido à menor disponibilidade de íons  $H^+$  em solução. A constante  $k_{.4}$  também contribui para a corrente, pois este intermediário de níquel não atrapalha a cinética de redução do hidrogênio.

No entanto, após o máximo observa-se que a corrente cai, devido à formação da espécie  $\theta_4 \equiv Fe(I)_{ads}^*$ . Isto ocorre porque essa espécie se forma a partir do primeiro intermediário de ferro que é o catalisador de hidrogênio. Uma vez adsorvido sobre a superfície,  $\theta_4 \equiv Fe(I)_{ads}^*$  compete pelos sítios ativos da superfície, assim sendo provoca uma diminuição do intermediário  $H_{ads}$ . A corrente então passa a ter sua principal contribuição vinda de  $2k_{.9}\theta_4$ . No entanto, conforme mostrado anteriormente, a eficiência da deposição metálica ainda é baixa, e a corrente gerada pela etapa V.24 do mecanismo não é suficiente para manter a corrente total inicial e por isso se observa uma queda na corrente a partir do momento em que a cinética de  $k_{.9}$  passa a dominar sobre as demais. Essa espécie é responsável pelo teor de ferro nos depósitos observado no final da região I (aproximadamente 80% em ferro) como pode ser verificado na Figura V.6.

Observa-se que essa concentração de ferro se mantém praticamente constante ao longo de toda a região II, com uma variação entre 80 – 85% de ferro nos depósitos.

Uma vez que nesse pH a eficiência metálica nessa região é bastante alta, e como o teor de ferro nos depósitos é bem superior ao de níquel, pode-se supor que as correntes nessa região são dependentes da redução de ferro. Assim para a região II das curvas em pH 3, a corrente vai ser fortemente influenciada por  $2k_{-9}\theta_4$  e  $2k_{-11}\theta_5$ .

Essa suposição é razoável, pois essas constantes são as principais responsáveis pela redução de ferro na liga, como pode ser observado pelas reações V.24 e V.26 do modelo proposto. A tendência apresentada pelas curvas de se deslocar para potenciais menos catódicos com o aumento do pH, pode ser explicada pelas reações V.23 e V.25, onde são formados os intermediários responsáveis pela redução de ferro. O aumento do pH favorece a formação dessas espécies, então menor sobretensão seria necessária para a redução do metal pelas etapas V.24 e V.26.

O comportamento dos diagramas de impedância poderia ser resumido da seguinte forma:

- a) Antes do máximo observa-se apenas um arco capacitivo (diagrama A – Figura V.7) além da relaxação da dupla camada elétrica. A este diagrama foi atribuída a relaxação da espécie  $\theta_1 \equiv Fe(I)_{ads}$ .
- b) Após o máximo de corrente, a corrente cai devido à formação de um novo intermediário de ferro  $\theta_4 \equiv Fe(I)_{ads}^*$ , junto com este intermediário observa-se também a relaxação da espécie de níquel  $\theta_2 \equiv [Ni(OH)]_{ads}^+$ . A relaxação dessas duas espécies justifica o aparecimento de dois arcos capacitivos além da dupla camada nessa região (diagrama B, Figura V.7).
- c) Finalmente na região linear, o comportamento do diagrama da liga (diagrama C, Figura V.7) é tão semelhante ao do ferro, sugerindo-se que as espécies  $\theta_4 \equiv Fe(I)_{ads}^*$  e  $\theta_5 \equiv Fe(I)_{ads}^{**}$  estejam relacionadas aos dois arcos indutivos em média e baixa frequência, como proposto inicialmente por DÍAZ *et al* [38].

Uma vez que as análises químicas mostraram um teor de Ni entre 10-15% para os depósitos obtidos nessa região, continuamos a considerar que o intermediário responsável por essa redução seria o mesmo observado inicialmente na região I e sugerido no estudo realizado por SANTANA *et al* [33,34] , ou seja,  $Ni(OH)_{ads}^+$ . No entanto, não se observa o efeito dessa espécie nos diagramas de impedância, porque devido à grande quantidade de ferro observada nos depósitos, a relaxação desse intermediário ficaria mascarada pelos intermediários de ferro.

Partindo então do modelo proposto para a eletrodeposição da liga, os diagramas de impedância poderiam ser descritos pela equação abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{I}}{\tilde{E}} = \frac{1}{R_t} & -F(K_{-6}[H^+] - K_{-1} - K_{-2} - K_{-3} - K_{-5}[H^+]) \frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}} -F(2K_{-4} - K_{-1} - K_{-3} - K_{-5}[H^+]) \frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{E}} \\ & -F(K_{-7}[H^+] - K_{-1} - K_{-3} - K_{-5}[H^+]) \frac{\tilde{\theta}_3}{\tilde{E}} -F(2K_{-9} - K_{-1} - K_{-3} - K_{-5}[H^+]) \frac{\tilde{\theta}_4}{\tilde{E}} \\ & -F(2K_{-11} + K_{-12} - K_{-1} - K_{-3} - K_{-5}[H^+]) \frac{\tilde{\theta}_5}{\tilde{E}} \end{aligned} \quad V-34$$

Onde,  $R_t$  é a resistência de transferência de carga e  $F$  é a constante de Faraday.

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_t} = & F[b_{-1}k_{-1}(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) + b_{-2}k_{-2}\theta_1 - b_{-3}k_{-3}(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) + 2b_{-4}k_{-4}\theta_2 \\ & + b_{-5}k_{-5}[H^+](1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4-\theta_5) + b_{-6}k_{-6}[H^+]\theta_1 + b_{-7}k_{-7}[H^+]\theta_3 + 2b_{-9}k_{-9}\theta_4 \\ & + 2b_{-11}k_{-11}\theta_5 + b_{-12}k_{-12}[H^+]\theta_5 ] \end{aligned} \quad V-35$$

O arco capacitivo em baixa frequência, observado para os diagramas obtidos em regiões antes do mínimo é relacionado com a relaxação de  $\frac{\tilde{\theta}_1}{\tilde{E}}$ . Para que a relaxação dessa espécie gere um arco capacitivo, o somatório das constantes deve ser positivo, assim:

$$K_{.6}[H^+] - K_{.1} - K_{.2} - K_{.3} - K_{.5}[H^+] > 0$$

$$\text{Ou, } K_{.6}[H^+] > K_{.1} + K_{.2} + K_{.3} + K_{.5}[H^+] \quad \text{V-36}$$

De modo semelhante ao que foi sugerido para soluções com valores de pH menores que 2, o arco relacionado à relaxação do intermediário de hidrogênio se encontra acoplado à relaxação do intermediário de ferro, então:

$$K_{.7}[H^+] - K_{.1} - K_{.3} - K_{.5}[H^+] > 0$$

$$K_{.7}[H^+] > K_{.1} + K_{.3} + K_{.5}[H^+] \quad \text{V-37}$$

Para tal as constantes  $K_{.6}[H^+]$  e  $K_{.7}[H^+]$  devem ser maiores que as demais. Essa suposição é razoável, uma vez que antes do máximo, os experimentos mostraram que a principal reação é a redução de hidrogênio, que nessa região é especialmente catalisada pelo intermediário  $\theta_1 \equiv Fe(I)_{ads}$ , como sugerido na etapa V.21 do modelo.

Após o máximo são as relaxações de  $\frac{\widetilde{\theta}_2}{\widetilde{E}}$  e  $\frac{\widetilde{\theta}_4}{\widetilde{E}}$ , que geram os dois arcos capacitivos observados além da relaxação da dupla camada elétrica. Para tal é necessário que:

$$\frac{\widetilde{\theta}_2}{\widetilde{E}}: 2K_{.4} - K_{.1} - K_{.3} - K_{.3} - K_{.5}[H^+] > 0, \text{ então } 2K_{.4} > K_{.1} + K_{.3} + K_{.3} + K_{.5}[H^+] \quad \text{V-38}$$

$$\frac{\widetilde{\theta}_4}{\widetilde{E}}: 2K_{.9} - K_{.1} - K_{.3} - K_{.5}[H^+] > 0, \text{ logo, } 2K_{.9} > K_{.1} + K_{.3} + K_{.5}[H^+] \quad \text{V-39}$$

Uma vez que  $K_{.9}$  é grande, além de explicar o arco capacitivo observado, também se torna possível compreender o enriquecimento da liga em ferro uma vez que essa constante leva a deposição do ferro, como mostrado na etapa V.24 do modelo.

Finalmente os dois arcos indutivos, observados no diagrama da liga para a região II estão relacionados com  $\frac{\widetilde{\theta}_4}{\widetilde{E}}$  e  $\frac{\widetilde{\theta}_5}{\widetilde{E}}$ . Aqui para que o modelo seja capaz de produzir esses arcos indutivos, faz-se necessário que o sinal à frente da relaxação dessas espécies na equação V-34, seja negativo.

$$\frac{\widetilde{\theta}_4}{\widetilde{E}}: 2K_{-9} - K_{-1} - K_{-3} - K_{-5}[H^+] < 0, \text{ então } 2K_{-9} < K_{-1} + K_{-3} + K_{-5}[H^+] \quad \text{V-40}$$

$$\frac{\widetilde{\theta}_5}{\widetilde{E}}: 2K_{-11} + K_{-12} - K_{-1} - K_{-3} - K_{-5}[H^+] < 0, \text{ ou } 2K_{-11} + K_{-12} < K_{-1} + K_{-3} + K_{-5}[H^+] \quad \text{V-41}$$

Tais suposições são razoáveis, pois conseguem descrever qualitativamente os resultados experimentais observados.

Pela fato de a tendência observada nas curvas de polarização para pH maior que 3 ser a mesma, supõe-se que as espécies propostas para explicar a eletrodeposição da liga em pH 3 também sejam adequadas para descrever o processo em maiores valores de pH.

Finalmente, é possível então resumir que a eletrodeposição da liga Ni-Fe apresenta duas tendências. A primeira, para pH menor que 2, onde na primeira região observa-se dois intermediários: um de ferro proposto inicialmente por DÍAZ *et al* [38] que catalisa o hidrogênio, e um intermediário de níquel que segundo EPELBOIN *et al* [29] bloquearia a redução de hidrogênio. O início da região II para esse intervalo de pH ocorreria sobre uma superfície recoberta pelo composto  $\text{FeNi}_3$ . A partir desse potencial, com o aumento da polarização, novos intermediários se formariam sobre essa superfície, voltando a catalisar a redução de hidrogênio o que justificaria o aumento do pH interfacial na região II.

Para soluções com pH maior que 3, observou-se que a cinética de ferro predominou sobre a de níquel nas duas regiões da curva de polarização. Sugeriu-se que o comportamento da região I estaria relacionado à presença de quatro intermediários. Antes do máximo estariam presentes um intermediário de ferro do tipo

proposto por DÍAZ *et al.* [38] e um intermediário de níquel diferente do que foi observado por EPELBOIN *et al.* [29], além do intermediário de hidrogênio. Nesse caso, à espécie proposta por SANTANA *et al.* [33,34] seria mais adequada, pois assim ambas as espécies catalisariam o hidrogênio, o que justificaria o contínuo aumento da corrente e do pH interfacial. Após o máximo, surge uma nova espécie de ferro, que bloquearia a redução de hidrogênio. Esse intermediário seria o responsável pelo mínimo de corrente observado na curva de polarização e pela superfície recoberta principalmente por ferro. Com o aumento da polarização, a corrente e o pH interfacial voltam a aumentar, o que pode ser justificado pelo surgimento de um terceiro intermediário de ferro, que voltaria a catalisar a redução de hidrogênio.

A discussão dos resultados acima foi feita de maneira qualitativa, tomando como base trabalhos encontrados na literatura que descrevem a eletrodeposição dos metais Ni e Fe individualmente, para a formulação dos modelos propostos para a eletrodeposição da liga. É importante ressaltar que as interpretações feitas nesse capítulo somente são possíveis levando em consideração os trabalhos anteriores realizados no LNDC, acerca da eletrodeposição dos metais níquel e ferro, bem como os estudos que trataram da investigação de ligas dos metais do grupo do ferro. Entretanto, para uma análise quantitativa, é necessária a simulação dos resultados experimentais observados através dos mecanismos sugeridos.

## VI - Conclusões

Nos capítulos anteriores apresentamos os resultados experimentais relativos a eletrodeposição da liga Ni-Fe em soluções de sulfato. A influência dos parâmetros de deposição tais como pH das soluções, tipo de substrato e o efeito do transporte de massa sobre a cinética de eletrodeposição da liga foram avaliados. Para tal investigação foram utilizadas as técnicas de polarização, impedância eletroquímica e medidas de pH interfacial. A composição dos depósitos foi obtida mediante análise química dos depósitos por absorção atômica. A morfologia dos depósitos foi obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde se observou que o aumento do pH da solução leva a obtenção de filmes mais homogêneos e compactos.

A cinética de deposição da liga Ni-Fe foi investigada através de técnicas eletroquímicas (curvas de polarização, impedância eletroquímica e pH interfacial). Esses resultados podem ser resumidos da seguinte forma:

- a) Inicialmente observou-se a presença de duas regiões distintas nas curvas de polarização (regiões I e II), na primeira delas a redução de hidrogênio prevalece sobre a redução metálica em todos os pH estudados. A região I apresenta um máximo e um mínimo de corrente. O intermediário responsável pelo mínimo de corrente é quem determina o deslocamento das curvas e o tipo de liga existente no início da região II das curvas de polarização. Na segunda região a deposição metálica passa a ocorrer com maior eficiência, entretanto para soluções com pH entre 1 – 2 a redução de hidrogênio ainda predomina sobre a redução da liga. Para pH a partir de 3, a deposição metálica passa a predominar sobre a redução de hidrogênio ao longo de toda a região II da curva de polarização.

- b) Verificou-se para o intervalo de pH estudado (1 – 6), que a eletrodeposição da liga Ni-Fe ocorreria por no mínimo dois mecanismos diferentes. Para soluções com pH menor que 2, dois diferentes mecanismos foram sugeridos para explicar a cinética de deposição. Na região I, o intermediário  $Fe(I)_{ads}$ , que catalisa a redução de hidrogênio predomina sobre a superfície antes do máximo de corrente. A partir desse máximo, surge o intermediário de níquel  $(NiH)_{ads}^+$ , que bloqueia a evolução de hidrogênio causando uma queda na corrente e um enriquecimento no teor de níquel na liga. Essa espécie é responsável pelo composto  $FeNi_3$  que recobre a superfície no mínimo de corrente.
- c) Com o aumento da polarização têm o início da região II, onde o teor de ferro volta a predominar na liga e o pH interfacial aumenta novamente, um novo modelo foi proposto para explicar o comportamento da liga nessa região. Novos intermediários de níquel e ferro ( $\theta_1 \equiv [Fe^*(I)]_{ads}^+$ ,  $\theta_2 \equiv [Ni^*(I) - H]_{ads}^+$ ) juntamente com a espécie  $\theta_3 \equiv H_{ads}$  foram sugeridas como intermediários adsorvidos sobre a superfície recoberta pelo composto  $FeNi_3$ . Nesse intervalo de pH o novo intermediário de ferro volta a catalisar a redução de hidrogênio o que justifica o aumento do pH interfacial na região II.
- d) Para soluções com pH maior que 3, observou-se um comportamento oposto, as curvas tendem a se deslocar para potenciais menos catódicos com o aumento do pH, e a composição química dos depósitos apresenta um alto teor de ferro em ambas regiões da curva. Nesse intervalo de pH, supôs-se que antes do máximo de corrente (pH 3) haveria a presença de dois intermediários sobre a superfície  $Fe(I)_{ads}$  e  $Ni(OH)_{ads}^+$ , ambos capazes de catalisar a redução de hidrogênio, nesse caso o teor de ferro nos depósitos começa a diminuir antes do máximo de corrente, diferentemente do que se observou para pH

entre 1 – 2. No entanto, após esse máximo em corrente, o teor de ferro volta a aumentar e esse aumento coincide com uma queda na corrente na curva de polarização. Esse comportamento estaria relacionado ao surgimento de um novo intermediário de ferro,  $Fe(I)_{ads}^*$ , formado a partir de  $Fe(I)_{ads}$ , essa nova espécie bloqueia a redução de hidrogênio, e é responsável pelo mínimo de corrente e pela superfície composta principalmente de ferro em potenciais próximos ao mínimo. Considera-se que a cinética do ferro é mais rápida que a do níquel o que justifica o alto teor de ferro na liga. Com o aumento da polarização, já em potenciais referentes à região II das curvas, o teor de ferro se mantém e o pH interfacial volta a aumentar, sugerindo o surgimento de um terceiro intermediário de ferro que catalisa a evolução de hidrogênio.

Os resultados que apresentam o transporte de massa para a liga em valores de pH correspondentes aos dois grupos (pH 2 e pH 3), mostram que a principal influência desse transporte se encontra na região I das curvas, onde predomina a evolução de hidrogênio.

O estudo da deposição da liga sobre diferentes substratos mostrou que a cinética de deposição da liga é independente do substrato inicial. Contudo, o substrato apresenta uma influência sobre a redução do hidrogênio. Esta afirmação é corroborada principalmente através das curvas de polarização, onde se observa que a principal influência do substrato ocorre na região I das curvas, na qual a redução de hidrogênio é predominante. Enquanto que na região II, a partir do mínimo de corrente, as curvas apresentam a mesma tendência para todos os substratos estudados, o que poderia ser explicado pelo fato de que após o mínimo, a superfície já estará recoberta pelo composto  $FeNi_3$  ou por uma liga rica em ferro, anulando então o efeito inicial do substrato.

As micrografias dos depósitos mostraram que as ligas obtidas em pH mais alto se apresentam mais compactas e uniformes. No entanto, para todos os valores de pH

investigados, observou-se a presença de núcleos esféricos sobre a superfície do eletrodo.

A discussão dos resultados foi realizada a partir dos mecanismos sugeridos no Capítulo V, os quais tomaram como base a cinética de eletrodeposição individual de níquel e ferro. Para o desenvolvimento desses modelos foi de fundamental importância o conhecimento prévio adquirido em nosso laboratório acerca da cinética de deposição dos metais do grupo do ferro. Entretanto para que tais modelos cinéticos sejam considerados válidos é necessária uma simulação dos resultados experimentais a partir dos mecanismos propostos.

## VII - Trabalhos Futuros

Um estudo da cinética de eletrodeposição da liga Ni-Fe foi desenvolvido levando-se em consideração os processos de eletrodeposição individual dos metais níquel e ferro. Foram propostos três diferentes modelos que podem descrever o comportamento apresentado pela liga. A partir do estudo desenvolvido nesta tese, pode-se fazer algumas sugestões de trabalhos futuros.

- Simulação dos resultados experimentais observados para a eletrodeposição da liga Ni-Fe através dos mecanismos propostos, como forma de validar o modelo.
- Estudo do efeito da concentração dos íons níquel e ferro no banho eletrolítico.
- Determinação das fases presentes nas ligas Ni-Fe obtidas por eletrodeposição em função do pH da solução.

## VIII - Referências Bibliográficas

- [1] WANG, L., ZHAO, L., HUANG, G., *et al* "Composition, structure and corrosion characteristics of Ni-Fe-P and Ni-Fe-P-B alloy deposits prepared by electroless plating", **Surface and coatings & technology** v. 126, n. 2, pp. 272-278, 2000.
- [2] DONTEN, M., CESIULIS, H., and STOJEK, Z., "Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths", **Electrochimica Acta** v. 50, n. 5, pp. 1405-1412, 2005.
- [3] BALACHANDRAN, R., YOW, H. K., ONG, B. H., *et al* " Effects of ultrasonic field in pulse electrodeposition of NiFe film on Cu substrate", **Journal of Alloys and Compounds** v. 481, n. 1-2, pp. 336-339, 2009.
- [4] TABAKOVIC, I., INTURI, V., THURN, J., *et al* "Properties of Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> (0.1<x<0.9) and invar (x= 0.64) alloys obtained by electrodeposition", **Electrochimica Acta** v. 55, n. 22, pp. 6749-6754, 2010.
- [5] EGBERTS, P., BRODERSEN, P and HIBBARD, G. D., " Mesoscale structure in electrodeposited nanocrystalline Ni-Fe alloys", **Materials science and engineering A** v. 441, n. 1-2, pp. 336-341, 2006.
- [6] FLYNN, D. and DESMULLIEZ, M. P. Y., " Influence of pulse reverse plating on the properties of Ni-Fe thin films", **IEEE Transactions on magnetic** v.46, n. 4, pp. 979-985, 2010.
- [7] QIN, G. W., PEI, W. L., REN, Y. P., *et al* " Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> permalloy nanoparticles: Wet chemical preparation, size control and their dynamic permeability characteristics when composited with Fe micron particles", **Journal of Magnetism and magnetic materials** v. 321, n. 24, pp. 4054-4062, 2009.

- [8] LEITH, S. D and SCHWARTZ, D. T., “ High-rate through-mold electrodeposition of thick (> 200  $\mu\text{m}$ ) NiFe MEMS components with uniform composition”, **Journal of microelectromechanical systems** v. 8, n. 4, pp. 384-392, 1999.
- [9] SAM, S., FORTAS, G., GUITTOUM, A., *et al* “ Electrodeposition of NiFe films on Si(100) substrate”, **Surface science** v. 601, n.18, pp. 4270-4273, 2007.
- [10] ZHOU, X.-M. and WEI, X.-W., “Single crystalline FeNi<sub>3</sub> dendrites: Large scale synthesis, formation mechanism, and magnetic properties”, **Crystal growth & design** v. 9, n. 1, pp. 7-12, 2009.
- [11] O’DONNELL, T., WANG, N., KULKARNI, S., *et al* “Electrodeposited anisotropic NiFe 45/55 thin films for high-frequency micro-inductor applications”, **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 322, n. 9-12, pp, 1690-1693, 2010.
- [12] MYUNG, N. V., PARK, D.-Y., YOO, B.-Y., *et al* “ Development of electroplated magnetic materials for MEMS” , **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 265, n. 2, pp, 189-198, 2003.
- [13] SOLMAZ, R and KARDAŞ, G., “Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis”, **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 14, pp 3726-3734. 2009.
- [14] SU, CHANG-WEI., HE, FENG-JIAO., JU, H., *et al* “ Electrodeposition of Ni, Fe and Ni-Fe alloys on a 316 stainless steel surface in fluoroborate bath”, **Electrochimica Acta** v. 54, n. 26, pp. 6257-6263, 2009.
- [15] OSAKA, T., “Recent development of magnetic recording head core materials by plating method”, **Electrochimica Acta** v. 44, n. 21-22, pp. 3885-3890, 1999.
- [16] BRENNER, A., **Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice**. vol 1 e 2. New York, Academic Press Inc., 1963.
- [17] BENTO, F.R., MASCARO, L.H., “Electrocrystallisation of Fe-Ni alloys from chloride electrolytes”, **Surface & Coatings Technology** v. 201, n. 3-4, pp. 1752-1756, 2006.

- [18] RIEMER,S., GONG, J., SUN, M., *et al* "Influence of solution pH and concentration of saccharin on electrodeposition and properties of 2.4 T CoFe alloys", **Journal of the electrochemical society** v. 156, n.10, pp. 439-447, 2009.
- [19] ALPER, M., KOCKAR, H., SAHIN, T., *et al* " Properties of Co-Fe films: Dependence of Cathode Potentials", **IEEE Transactions on magnetic** v. 46, n. 2, pp. 390-392, 2010.
- [20] DOLATI, A., SABABI, M., NOURI, E.,*et al.*, "A study on the kinetic of the electrodeposited Co-Ni alloy thin films in sulfate solution", **Materials Chemistry and Physics** v. 102, n. 2-3, pp. 118-124, 2007.
- [21] AHADIAN, M. M., IRAJI ZAD, A., NOURI, E.,*et al.*, "Diffusion and segregation of substrate copper in electrodeposited Ni-Fe thin alloys", **Journal of Alloys and Compounds** v. 443, n. 1-2, pp. 81-86, 2007.
- [22] ORINÁKOVÁ, R., TURONOVÁ, A., KLADEKOVÁ, D., *et al.* "Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys", **Journal of Applied Electrochemistry** v. 36, n. 9, pp. 957-972, 2006.
- [23] GAEVSKAYA, T.V., BYK, T.V. and TSYBUL'SKAYA, L.S., "Electrochemically deposited Zinc-Nickel alloys", **Russian Journal of Applied Chemistry** v. 76, n. 10, pp. 1583-1588, 2003.
- [24] TOMACHUK, C. R., "Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths", **Journal of applied electrochemistry** v. 27, n. 9, pp. 1088-1094. 1997.
- [25] MÜLLER, C., SARRET, M. and BENBALLA, M., "Some peculiarities in the codeposition of zinc-nickel alloys", **Electrochimica Acta** v. 46, n. 18, pp. 2811-2817, 2001.
- [26] EBRAHIMI, F., HONGQI, L., "Grain growth in electrodeposited nanocrystalline fcc Ni-Fe alloys", **Scripta Materialia** v. 55, n. 3, pp. 263-266, 2006.

- [27] BOCKRIS, J. O'M., DRAZIC, D. and DESPIC, A. R., "The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron", **Electrochimica Acta** v. 4, n. 2-4, pp. 325-361, 1961.
- [28] MATULIS, J., SLIZYS, R., "On some characteristics of cathodic processes in nickel electrodeposition", **Electrochimica Acta** v. 9, n. 9, pp. 1177-1188, 1964.
- [29] EPELBOIN, I., JOUSSELIN, M. and WIART, R., "Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes", **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 119, n. 1, pp. 61-71, 1981.
- [30] CHASSAING, E., JOUSSELIN, M. and WIART, R., "The kinetics of nickel electrodeposition inhibition by adsorbed hydrogen and anions", **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 157, n. 1, pp. 75-88, 1983.
- [31] WIART, R., "Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy", **Electrochimica Acta** v. 35, n. 10, pp. 1587-1593, 1990.
- [32] PROUD, W. G. and MÜLLER, C., "The electrodeposition of nickel on vitreous carbon: impedance studies", **Electrochimica Acta** v. 38, n.2-3, pp. 405-413, 1993.
- [33] SANTANA, A. I. C., DÍAZ, S. L., BARCIA, O. E., *et al*, "A kinetic study on nickel electrodeposition from sulfate acid solutions, I Experimental results and reaction path", **Journal of electrochemical society** v. 156, n.8, pp. D326-D330, 2009.
- [34] SANTANA, A. I. C., DÍAZ, S. L., BARCIA, O. E., *et al*, "A kinetic study on nickel electrodeposition from sulfate acid solutions, II Reaction modeling", **Journal of electrochemical society** v. 156, n. 8, pp. D331-D335, 2009.
- [35] ORDINE, A. P., DÍAZ, S. L., MARGARIT, I. C. P., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., "Electrochemical study on Ni-P electrodeposition", **Electrochimica Acta** v. 51, n. 8-9, pp. 1480-1486, 2006.

- [36] MOTOYAMA, M., FUKUNAKA, Y., SAKKA, T., *et al.*, "Effect of surface pH on electrodeposited Ni films", **Journal of the Electrochemical Society** v. 153, n. 7, pp. C502-C508, 2006.
- [37] DELIGIANNI, H. and ROMANKIW, L. T., "In situ surface pH measurement during electrolysis using a rotating pH electrode", **IBM J, RES, DEVELOP** v. 37, n. 2, pp. 85-94, 1993.
- [38] DÍAZ, S. L., CALDERÓN, J. A., BARCIA, O. E., *et al* "Electrodeposition of iron in sulphate solutions", **Electrochimica Acta** v. 53, n. 25, pp. 7426-7435, 2008.
- [39] LARSON, R. S., "The role of homogeneous chemical kinetics in the anomalous codeposition of binary alloys", **Journal of the electrochemical society** v. 154, n. 8, pp. D427-D434, 2007.
- [40] MIRANDA, F. J F., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., *et al* "Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes – II. Reaction Modeling", **Journal of the Electrochemical Society** v. 144, n. 10, pp. 3449-3457, 1997.
- [41] LODHI, Z.F., MOL, J.M.C., HAMER, W.J., *et al.*, "Cathodic inhibition and anomalous electrodeposition of Zn-Co alloys", **Electrochimica Acta** v. 52, n. 18, pp. 5444-5452, 2007.
- [42] YIN, K.-M and JAN, S.-L., "Current pulse plating of nickel-iron alloys on rotating disk electrodes", **Surface and Coatings Technology** v. 79, n. 1-3, pp. 252-262, 1996.
- [43] GADAD, S. and HARRIS, T. M., "Oxygen incorporation during the electrodeposition of Ni, Fe, and Ni-Fe alloys", **Technical Papers Electrochemical Science and Technology** v. 145, n. 11, pp. 3699-3703, 2000.
- [44] YIN, K.-M. and LIN, B.-L., "Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel", **Surface and Coatings Technology** v. 78, n. 1-3, pp. 205-210, 1996.
- [45] KIELING, V.C., "Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys", **Surface & Coatings Technology** v. 96, n. 2-3, pp. 135-139, 1997.

- [46] CHOPART, J.-P., AABOUBI, O. and MSELLAK, K., "Electrochemical characterization of Ni-Fe alloy codeposition under MHD control", **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 11, n. 6, pp. 703-710, 2007.
- [47] DAHMS, H., CROLL, I. M., "The anomalous codeposition of iron-nickel alloys", **Journal of the Electrochemical Society** v. 112, n. 8, pp. 771-775, 1965.
- [48] HORKANS, J., "Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe", **Journal of the Electrochemical Society** v. 128, n. 1, pp. 45-49, 1981.
- [49] ANDRICACOS, P.C., ARANA, C., TABIB, J., *et al.*, "Electrodeposition of Nickel-iron alloys", **Journal of the Electrochemical Society** v. 136, n. 5, pp. 1336-1340, 1989.
- [50] HESSAMI, S., TOBIAS, C. W., "A mathematical model for anomalous codeposition of nickel-iron on a rotating disk electrode", **Journal of Electrochemical Society** v. 136, n. 12, pp. 3611-3616, 1989.
- [51] GRANDE, W.C., TALBOT, J. B., "Electrodeposition of thin films of nickel-iron- I. Experimental", **Journal of Electrochemical Society** v. 140, n. 3, pp. 669-674, 1993.
- [52] GRANDE, W.C. and TALBOT, J. B., "Electrodeposition of thin films of nickel-iron- II. Modeling", **Journal of Electrochemical Society** v. 140, n. 3, pp. 675-681, 1993.
- [53] FRICOTEAUX, P., ROUSSE, C., "Influence of the substrate, pH and magnetic field onto composition and current efficiency of electrodeposited Ni-Fe alloys", **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 612, n. 1, pp. 9-14, 2008.
- [54] MATLOSZ, M., "Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys", **Journal of Electrochemical Society** v. 140, n. 8, pp. 2272-2279, 1993.
- [55] KRAUSE, T., ARULNAYAGAM, L., PRITZKER, M., "Model for nickel-iron alloy electrodeposition on a rotating disk electrode", **Journal of Electrochemical Society**, v. 144, n. 3, pp. 960-969, 1997.

- [56] HARRIS, T. M., St. CLAIR, J., "Testing the role of metal hydrolysis in the anomalous electrodeposition of Ni-Fe alloys", **Journal of the Electrochemical Society** v. 143, n. 12, pp. 3918-3922, 1996.
- [57] YIN, K.-M., WEI, J.-H., FU, J.-R., *et al.*, "Mass transport effects on the electrodeposition of iron-nickel alloys at the presence of additives", **Journal of Applied Electrochemistry** v. 25, n. 6, pp. 543-555, 1995.
- [58] BAKER, B. C. and WEST, A. C., "Electrochemical impedance spectroscopy study of nickel-iron deposition – I. Experimentals Results", **Journal of Electrochemical Society** v. 144, n. 1, pp. 164-168, 1997.
- [59] BAKER, B. C. and WEST, A. C., "Electrochemical impedance spectroscopy study of nickel-iron deposition – II.Theoretical Interpretation", **Journal of Electrochemical Society** v. 144, n. 1, pp. 169-175, 1997.
- [60] SASAKI, K. Y. and TALBOT, J. B., "Electrodeposition of iron-group metals and binary alloys from sulfate baths – I. Experimental study", **Journal of the Electrochemical Society** v. 145, n. 3, pp. 981-990, 1998.
- [61] SASAKI, K. Y. and TALBOT, J. B., "Electrodeposition of binary iron-group alloys", **Journal of the Electrochemical Society** v. 142, n. 3, pp. 775-782, 1995.
- [62] SASAKI, K. Y. and TALBOT, J. B., "Electrodeposition of iron-group metals and binary alloys from sulfate baths – II. Modeling", **Journal of the Electrochemical Society** v. 147, n. 1, pp. 189-197, 2000.
- [63] ZECH, N., PODLAHA, E. J. and LANDOLT, D., "Anomalous codeposition of iron group metals- I. Experimental results", **Journal of Electrochemical Society** v. 146, n. 8, pp. 2886-2891, 1999.
- [64] ZECH, N., PODLAHA, E. J. and LANDOLT, D., "Rotating cylinder hull cell study of anomalous codeposition of binary iron-group alloys", **Journal of applied electrochemistry** v. 28, n. 11, pp. 1251-1260, 1998.

- [65] ZECH, N., PODLAHA, E. J. and LANDOLT, D., "Anomalous codeposition of iron group metals- II. Mathematical model", **Journal of Electrochemical Society** v. 146, n. 8, pp. 2892-2900, 1999.
- [66] PODLAHA, E. J. and LANDOLT, D., **Journal of Electrochemical Society**, v. 144, pp. 1672, 1997. *apund in*, ZECH, N., PODLAHA, E. J., LANDOLT, D., "Anomalous codeposition of iron group metals- II. Mathematical Model", **Journal of Electrochemical Society** v. 146, n. 8, pp. 2892-2900, 1999.
- [67] DÍAZ, S.I.L., 2003, *Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição Anômala de Ligas Zinco-Ferro em Meio de Sulfato*, Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [68] DESLOUIS, C., FRATEUR, I., MAURIN, G., *et al* "Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging Jet cell", **Journal of applied electrochemistry** v. 27, n. 4, pp. 485-492, 1997.
- [69] AFSHAR, A., DOLATI, A.G. and GHORBANI, M., "Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloys electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions", **Materials Chemistry and Physics** v. 77, n. 2, pp. 352-358, 2002.
- [70] GHORBANI, M., DOLATI, A.G. and AFSHAR, A., "Electrodeposition of Ni-Fe alloys in the presence of complexing agents", **Russian Journal of Electrochemistry** v. 38, n. 11, pp. 1173-1177, 2002.
- [71] CHEUNG, C., DJUANDA, F., ERB, U., *et al.*, "Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Fe alloys", **NanoStructured Materials** v. 5, n. 5, pp. 513-523, 1995.
- [72] DÍAZ, S. L., MATTOS, O.R., BARCIA, O. E., *et al.*, "ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements", **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 25, pp 4091-4100. 2002.
- [73] MIRANDA, F. J. F., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., *et al.*, "Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes", **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7-8, pp 1041-1049. 1996.

- [74] VAES, J., FRANSAER, J., and CELIS, J-P., "Cathodic inhibition effects during NiFe and ZnNi alloy deposition", **Journal of the electrochemical society** v. 149, n. 11, pp. C567-C572, 2002.
- [75] SWARTZENDRUBER, L.J. Fe-Ni Phase Diagram, ASM Alloy Phase Diagrams Center, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; <http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>, ASM International, Materials Park, OH, 2006.
- [76] MYAGKOV, V. G., ZHIGALOV, V. C., BYKOVA, L. E., *et al* "Solid-state synthesis and phase transformations in Ni/Fe films: Structural and magnetic studies", **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 305, n. 2, pp. 534-545, 2006.
- [77] LAČNJEVAC, U., JOVIĆ, B. M., MAKSIMOVIĆ, V. M., *et al* "An attempt to produce NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder from electrodeposited Fe-Ni alloy powders by subsequent recrystallization in air", **Journal applied electrochemical** v. 40, n. 4, pp. 701-708, 2010.
- [78] SANATY-ZADEH, A., RAEISSI, K. and SAIDI, A., "Properties of nanocrystalline iron-nickel alloys fabricated by galvanostatic electrodeposition", **Journal of alloys and compounds** v. 485, n. 1-2, pp. 402-407, 2009.
- [79] LAČNJEVAC, U., JOVIĆ, B. M., JOVIĆ, V. D. "Morphology and composition of the Fe-Ni powders electrodeposited from citrate containing electrolytes", **Electrochimica Acta** v. 55, n. 2, pp. 535-543, 2009.
- [80] BEDIR, M., BAKKALOĞLU, Ö. F., KARAHAN, İ. H., *et al* "A study on electrodeposited Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> alloy films", **PRAMANA journal of physics** v. 66, n. 6, pp. 1093-1104, 2006.