



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**GRUPO DE ELETROQUÍMICA E CORROSÃO**

# **Eletrodeposição e Caracterização de Revestimentos de Co-Mo e Avaliação Frente à Corrosão e à Reação de Desprendimento de Hidrogênio**

**Paulo Naftali da Silva Casciano**

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientadora:** Prof. Dra. Adriana Nunes Correia

**Fortaleza-CE**  
**Julho de 2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

*De que se queixa, pois, o homem vivente?*

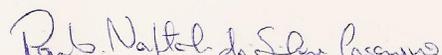
*Queixe-se cada um dos seus pecados.*

*Esquadrinhemos os nossos caminhos,*

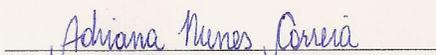
*e provemo-los, e voltemos para o Senhor*

*Lamentações 3: 39 e 40*

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

  
Paulo Nafali da Silva Casciano

Dissertação aprovada em: 31/07/2009

  
Dra. Adriana Nunes Correia  
(Orientador - UFC)

  
Dr. Hugo Barbosa Suffredini  
(UFABC)

  
Dr. Pedro de Lima Neto  
(UFC)

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo que tem feito em minha vida: *“E em nenhum outro há salvação, porque também debaixo do céu nenhum outro nome há, dado entre os homens, pelo qual devamos ser salvos (Atos 4:12)”*.

Aos meus pais, Francisco Casciano Neto e Maria Cléia da Silva Casciano, por terem me ensinado o caminho da verdade em que hoje acredito por minha decisão: *“Tão somente guarda-te a ti mesmo, e guarda bem a tua alma, para que não te esqueças das coisas que os teus olhos viram, e que elas não se apaguem do teu coração todos os dias da tua vida; porém as contarás a teus filhos, e aos filhos de teus filhos (Deuteronômio 4:9)”*. Também pelo investimento em meus sonhos.

Ao restante de minha família, especialmente à minha prima Sônia Casciano de Queiroz Paiva pelo incentivo em estudar.

Aos meus amigos, especialmente do GELCORR e da Banda Adhonay que, de certa forma, contribuíram na minha vida em todos os sentidos.

À Profa. Simone da Silveira Sá Borges pela orientação durante a minha graduação.

Ao Renato Alexandre Costa de Santana pela co-orientação em meu mestrado.

Em especial, aos meus eternos orientadores: Adriana Nunes Correia e Pedro de Lima Neto, pela confiança e ensino.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Aos Laboratórios de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC pelas análises de MEV, EDX e Microdureza, Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC pelas análises de Difração de Raios-X, Grupo de Espalhamento de Luz do Departamento de Física da UFC pelas análises de Espectroscopia Raman e Laboratório de Microscopia Atômica do Departamento de Física da UFC pelas análises de MEV e EDX.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido.

A todos que, mesmo não sendo citados, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	6
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	9
<b>RESUMO</b> .....	10
<b>ABSTRACT</b> .....	11
<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b> .....	12
I.1. Definição de Corrosão .....	13
I.2. Corrosão Eletroquímica e Passivação.....	15
I.3. Hidrogênio .....	16
I.4. Eletrocatalise – Reação de Desprendimento de Hidrogênio .....	17
I.5. Eletrodeposição .....	20
I.6. Eletrodepósitos de Co-Mo .....	21
I.7. Planejamento Experimental.....	24
<b>CAPÍTULO II – TÉCNICAS UTILIZADAS</b> .....	26
II.1. Caracterização Física.....	26
II.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X .....	26
II.1.2. Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica .....	26
II.1.3. Determinação da Microdureza dos Revestimentos .....	27
II.1.4. Difração de Raios-X .....	28
II.1.5. Espectroscopia Raman .....	29
II.2. Ensaio Eletroquímico.....	29
II.2.1. Curva de Polarização Potenciodinâmica Linear .....	29
II.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	30
II.2.3. Voltametria Cíclica .....	31
II.2.4. Curva de Polarização em Estado Estacionário .....	32
<b>CAPÍTULO III – OBJETIVOS</b> .....	34
<b>CAPÍTULO IV – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	35
IV.1. Composição da Solução Eletrolítica.....	35
IV.2. Célula Eletroquímica.....	35
IV.3. Eletrodo.....	35
IV.4. Obtenção do Depósito.....	36
IV.5. Caracterização Física.....	38
IV.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X .....	38
IV.5.2. Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica .....	38
IV.5.3. Tratamento Térmico .....	38

IV.5.4. Determinação da Microdureza dos Revestimentos .....	38
IV.5.5. Difração de Raios-X .....	39
IV.5.6. Espectroscopia Raman .....	40
IV.6. Ensaio Eletroquímico.....	40
IV.6.1. Curva de Polarização Potenciodinâmica Linear .....	40
IV.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	40
IV.6.3. Voltametria Cíclica .....	40
IV.6.4. Curva de Polarização em Estado Estacionário .....	41
IV.7. Equipamentos.....	41
<b>CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
V.1. Caracterização Física.....	42
V.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X.....	42
V.1.2. Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica.....	46
V.1.3. Tratamento Térmico.....	50
V.1.4. Medidas de Microdureza.....	55
V.1.5. Difração de Raios-X.....	56
V.2. Ensaio Eletroquímico.....	59
V.2.1. Curvas de Polarização Linear.....	59
V.2.2. Espectroscopia Raman.....	61
V.2.3. Ensaio de Impedância Eletroquímica.....	64
V.2.4. Voltametria Cíclica.....	65
V.2.5. Curvas de Polarização em Estado Estacionário.....	68
<b>CAPÍTULO VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>71</b>
<b>CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>72</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema para o cálculo da microdureza pela metodologia de Vickers.....	27
<b>Figura 2:</b> Interferência entre raios a nível planar.....	28
<b>Figura 3.</b> Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.....	30
<b>Figura 4:</b> Representação de Nyquist (a);Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito(b).....	31
<b>Figura 5:</b> Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica.....	32
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática da célula eletroquímica. Para eletrodeposição (a) e para os ensaios eletroquímicos (b). Indicados, tem-se: • eletrodo auxiliar de Pt, , eletrodo de trabalho, $\mathcal{f}$ eletrodo de referência (eletrodo de Hg/HgO/ (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) ou calomelano saturado) e „ solução eletrolítica.....	36
<b>Figura 7:</b> Fluxograma ilustrativo desde tratamento superficial até ao final da deposição.	37
<b>Figura 8.</b> Gráfico referente ao tratamento térmico das amostras.....	39
<b>Figura 9:</b> Imagens de MEV para revestimento Co-Mo sobre cobre em diferentes condições de eletrodeposição, sendo (I) o substrato de cobre e os eletrodepósitos (II) tipo A, (III) tipo B, (IV) tipo C, (V) tipo D e (VI) tipo E.....	42
<b>Figura 10.</b> Gráfico de Pareto para os efeitos do planeamento fatorial da liga Co-Mo sobre a porcentagem de molibdênio.....	44
<b>Figura 11.</b> Superfície de resposta da liga Co-Mo para a porcentagem de molibdênio, por energia dispersiva de raios-X, em função da densidade de corrente e do pH da solução eletrolítica.....	45
<b>Figura 12:</b> Imagens em seção transversal para revestimento CoMo sobre cobre em diferentes condições de eletrodeposição, sendo (I) o tipo A, (II) tipo B, (III) tipo C, (IV) tipo D e (V) tipo E.....	46
<b>Figura 13.</b> Imagens frontal e transversal do revestimento CoMo.....	47
<b>Figura 14.</b> Gráfico de Pareto para os efeitos do planeamento fatorial da liga Co-Mo sobre a espessura dos revestimentos.....	48
<b>Figura 15:</b> Superfície de resposta da liga Co-Mo para a espessura dos revestimentos, em função da densidade de corrente e do pH da solução eletrolítica...	49

<b>Figura 16.</b> Imagens de MEV para revestimento CoMo sobre cobre em diferentes condições de eletrodeposição após o tratamento térmico em 200°C, sendo (I) o tipo A, (II) tipo B, (III) tipo C, (IV) tipo D e (V) tipo E.....	50
<b>Figura 17.</b> Imagens de MEV para revestimento CoMo sobre cobre em diferentes condições de eletrodeposição após o tratamento térmico em 400°C para (I) o tipo B, (II) tipo C, e após o tratamento térmico em 600°C para (III) tipo B, (IV) tipo C.....	51
<b>Figura 18.</b> Porcentagem de molibdênio para os revestimentos submetidos a tratamento térmico.....	52
<b>Figura 19.</b> Mapeamento da amostra B submetida a tratamento térmico em 600 °C. (I) imagem do mapeamento; (II) mapeamento do Co, Mo, O e Cu; (III) mapeamento do Co; (IV) mapeamento do Mo; (V) mapeamento do O; (VI) mapeamento do Cu.....	53
<b>Figura 20.</b> Mapeamento da amostra B submetida a tratamento térmico em 600 °C. (I) imagem do mapeamento onde o círculo é referente a região da quantificação em linha. ; (II) mapeamento do Co, Mo, O e Cu; (III) mapeamento do Co; (IV) mapeamento do Mo; (V) mapeamento do O; (VI) mapeamento do Cu.....	53
<b>Figura 21.</b> Imagem referente à quantificação em linha na amostra B submetida a 600 °C.	54
<b>Figura 22.</b> Porcentagem metálica em linha a partir da Figura 21.....	54
<b>Figura 23.</b> Resultados de medidas de dureza para cada tipo de revestimento.....	55
<b>Figura 24.</b> Difratomogramas de raios-X para os revestimentos A, B, D e E sem tratamento térmico.....	56
<b>Figura 25.</b> Difratomogramas de raios-X para os revestimentos A, B, D e E com tratamento térmico a 200°C.....	57
<b>Figura 26.</b> Difratomogramas de raios-X para os revestimentos B e C com tratamento térmico a 400°C.....	57
<b>Figura 27:</b> Difratomogramas de raios-X para os revestimentos B, e C com tratamento térmico a 600°C.....	58
<b>Figura 28:</b> Curvas de polarização potenciodinâmica para Co-Mo sobre cobre, obtidas a 1 mV s <sup>-1</sup> após 30 minutos de imersão em meio de NaCl 0,1 M.....	59
<b>Figura 29:</b> Curvas de polarização potenciodinâmica para CoMo sobre cobre, obtidas a 1 mV s <sup>-1</sup> após 30 minutos de imersão em tampão de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , com HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0,1875 M e CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0,0125 M.....	60
<b>Figura 30:</b> Espectros de Raman para o revestimento C imerso em solução de NaCl e para o revestimento E submetido à aplicação de potencial -0,7 V.....	62

<b>Figura 31:</b> Espectros de Raman para o revestimento C imerso em meio de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , para o revestimento D submetido à aplicação de potencial -0,4 V e para o revestimento E submetido à aplicação de potencial de -0,4 e a -0,8.....	62
<b>Figura 32:</b> Diagrama de Nyquist com tempo de imersão do revestimento C em meio de solução de NaCl.....	64
<b>Figura 33:</b> Diagrama de Nyquist com tempo de imersão do revestimento C em meio de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .....	65
<b>Figura 34:</b> Voltametrias cíclicas para os revestimentos de CoMo sobre cobre, obtidas a $50 \text{ mV s}^{-1}$ em NaOH 0,5 M.....	65
<b>Figura 35:</b> Gráfico de Pareto para os efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo sobre a área eletroativa.....	67
<b>Figura 36:</b> Superfície de resposta da liga Co-Mo para a área ativa dos revestimentos, em função da densidade de corrente e do pH da solução eletrolítica.....	68
<b>Figura 37:</b> Curvas de polarização em estado estacionário em diferentes temperaturas para o revestimento E.....	69
<b>Figura 38:</b> Gráfico de Arrhenius referentes aos parâmetros eletroquímicos para a RDH sobre o revestimento de Co-Mo do tipo E.....	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Exemplos de fontes de energia convencionais e renováveis.....	13
<b>Tabela 2:</b> Composição da solução eletrolítica.....	35
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros de densidade de corrente e pH para a eletrodeposição.....	37
<b>Tabela 4:</b> Resultado da ANOVA para a porcentagem de Mo da liga Co-Mo.....	44
<b>Tabela 5:</b> Relação entre composição, espessura e eficiência dos revestimentos.....	46
<b>Tabela 6:</b> Resultado da ANOVA para a espessura da liga Co-Mo.....	48
<b>Tabela 7:</b> Compostos presentes nos revestimentos Co-Mo submetidos a 600°C.....	58
<b>Tabela 8:</b> Atribuição das bandas existentes nos espectros de Raman.....	63
<b>Tabela 9:</b> Razão entre as cargas obtidas para cada revestimento e a carga do cobalto puro.....	66
<b>Tabela 10:</b> Resultado da ANOVA para a área eletroativa da liga Co-Mo.....	66
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros eletroquímicos para a RDH sobre o revestimento de Co-Mo tipo E.....	69

## RESUMO

Este trabalho objetiva a eletrodeposição de Co-Mo sobre substrato de cobre e analisar a influência da densidade de corrente e do pH da solução eletrolítica durante a eletrodeposição. Os revestimentos foram obtidos sob controle galvanostático no intervalo de densidade de corrente de  $30 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $60 \text{ mAcm}^{-2}$  e pH de 6 a 8. Os revestimento de Co-Mo apresentaram morfologia nodular com trincas independente do valor de densidade de corrente e pH usado. Por meio de Energia Dispersiva de Raios-X, o revestimento obtido em  $60 \text{ mA.cm}^{-2}$  e pH 8 apresentou maior porcentagem de molibdênio, 32%. A análise por Difração de Raios-X mostra que os revestimentos são amorfos. A eficiência no processo de eletrodeposição é maior quando a densidade de corrente é de  $30 \text{ mAcm}^{-2}$  e pH igual a 6. O estudo eletroquímico para a corrosão foi realizado em meio de solução de NaCl e solução de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ . Entre os tipos de revestimentos não houve diferença nas propriedades corrosivas, porém, entre os meios, o de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  mostrou-se mais agressivo e a composição do filme de passivação depende do meio agressor. No estudo eletroquímico para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) utilizou-se o revestimento com maior área ativa (com maior porcentagem de molibdênio). Por meio de curvas de polarização em estado estacionário, realizadas em um intervalo de temperatura de 30 a 60 °C, foi possível determinar a energia de ativação para a RDH sobre o revestimento de Co-Mo, obtendo-se um valor de  $18,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## ABSTRACT

This work objective of this work was to electrodeposit Co-Mo on copper substrate and analyze the influence of current density and pH of the electrolytic solution during electrodeposition. Coatings were produced under galvanostatic control in the current density interval of  $30 \text{ mAcm}^{-2}$  to  $60 \text{ mAcm}^{-2}$  and pH 6 to 8. The Co-Mo coatings presented a nodular morphology with cracks, independently of the value of current density and pH employed. An analysis of the coating obtained with  $60 \text{ mAcm}^{-2}$  and pH 8 by energy-dispersive X-ray spectroscopy revealed a high percentage of molybdenum, 32%. An X-ray diffraction analysis indicated that the coating were amorphous. The efficiency of the electrodeposition process was highest at a current density of  $30 \text{ mAcm}^{-2}$  and pH 6. The electrochemical corrosion study was carried out in a medium of NaCl solution and of  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  solution. The corrosion property of the various types of coatings showed no difference, but the  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  medium was more aggressive and the composition of the passivation film was found to be dependent on the aggressive medium. The coating with the largest active area (containing the highest percentage of molybdenum) was used for the electrochemical study of the hydrogen evolution reaction (HER). Based on steady-state polarization curves carried out in a temperature range of 30 to 60 °C it was possible to determine the activation energy for the HDR on the Co-Mo coatings, obtaining a value of  $18.41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUÇÃO**

Devido à variedade de materiais (metais, ligas metálicas, polímeros, etc.) o papel de escolha destes, por um profissional, para uso em estruturas ou equipamentos se torna difícil. O material ideal terá que apresentar três características importantes: propriedades desejadas, menor custo possível e durabilidade. As propriedades intrínsecas dos materiais (físicas e mecânicas) são, na sua maioria, encontradas na literatura.

Porém, quando se relaciona a durabilidade do material com a sua resistência à corrosão, prever como será seu comportamento se torna trabalhoso. Isto porque a natureza do meio corrosivo e as condições de exposição do material a este meio têm que ser consideradas. Neste aspecto, os problemas causados pela corrosão de materiais se tornam frequentes em diversos setores da atividade humana (construção civil, automobilística, ferroviária, marítima, odontológica, indústria química, etc.) proporcionando grandes gastos econômicos diretos (substituição e prevenção dos materiais) e indiretos (consequência da corrosão dos materiais). Destas perdas, as mais prejudiciais são as indiretas, pois são de difícil avaliação e na maioria das vezes de custos bem mais elevados. Gentil aborda algumas perdas indiretas: paralisações acidentais, perdas de produtos, contaminações de produtos, etc. [1]. Deve-se considerar a importância social com relação a fatores de segurança à saúde humana, em que acidentes devido à corrosão são imprevisíveis. Como exemplo, há um artigo referente à queda de uma plataforma metálica: “*Queda de plataforma pode ter sido provocada por mau estado dos materiais*”. A queda da plataforma metálica, em princípio, foi devida à corrosão. Os trabalhadores caíram de uma altura de 9,5 metros do solo [2]. Mediante estes problemas que abrangem diversas áreas, causando gastos econômicos e riscos de vida, o estudo da corrosão, no que se refere na melhor forma de evitá-la ou até mesmo minimizá-la, tem crescido e se mostrado importante do ponto de vista tecnológico, econômico e social na preservação da natureza quanto do homem.

Os problemas causados pela corrosão ao homem se tornam não tão interessante quando se passa a analisar a situação ambiental do Planeta. Segundo o economista Herman Daly da Universidade de Maryland, o dilema ambiental de hoje é o resultado de uma lógica econômica que ignora os limites naturais para o crescimento [3]. Várias formas de energia foram utilizadas no decorrer da história da sociedade de forma sucessiva ou simultânea, dependendo da disponibilidade e do custo de obtenção. A Revolução Industrial, no século

XVIII, marca um aumento intensivo de fontes energéticas (carvão) na Europa Ocidental e em seguida nos Estados Unidos. Uma sucessiva ampliação na produção, primeira nos Estados Unidos e depois no Oriente Médio, teve como consequência a entrada do petróleo na matriz energética mundial na metade do século XIX. Isso devido a uma facilidade econômica e técnica de exploração, transporte e armazenamento. Porém, com o aparecimento da eletricidade uma nova era da civilização é marcada no final do século XIX, dando à sociedade um novo patamar de qualidade de vida [4].

Atualmente, as fontes de energia se dividem em duas vertentes: fontes de energia renováveis (alternativas) e fontes de energia não renováveis (fósseis ou convencionais).

**Tabela 1: Exemplos de fontes de energia convencionais e renováveis.**

<b>Fontes Convencionais</b>	<b>Fontes Renováveis</b>
Carvão	Hídrica, marés
Petróleo	Eólica, Ondas
Gás natural	Solar, Biomassa de resíduos
Urânio	Geotérmica, Hidrogênio

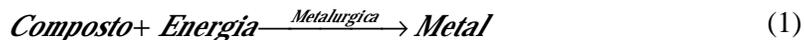
As fontes de energia alternativas são uma solução tanto do ponto de vista econômico como ambiental. O investimento neste tipo de energia aumenta a cada ano. Um estudo realizado pela ONU em julho de 2008 mostrou que os investimentos em energias renováveis e sustentáveis durante 2007 foram de US\$ 148 bilhões, representando um aumento de 60% em relação ao ano de 2006. O estudo verificou também que para 2012 e 2020 os investimentos em energia deverão chegar a US\$ 450 bilhões e 600 bilhões, respectivamente [5].

No presente trabalho será apresentado o estudo de revestimentos metálicos para possível utilização na proteção contra a corrosão e como material eletrocatalítico.

### **I.1. Definição de Corrosão**

Várias definições são apresentadas na literatura. Algumas definições são incompletas ou até mesmo apresentam exceções. Como exemplo há uma definição bastante simples e conhecida que considera os aspectos energéticos (equações 1e 2): “*a corrosão é o processo em que o metal volta ao seu estado inicial (minério), ou seja, é o processo inverso da*

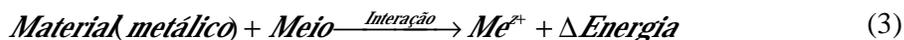
*metalurgia extrativa*” [6]. Ela também se limita apenas à corrosão metálica e não cita influências do meio em que o material se encontra.



Outra definição, esta mais ampla, é: “*a corrosão é a destruição e a inutilização para o uso do material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra*” [1,6,7]. Embora esta definição não se limite a materiais metálicos e apresente a importância do meio no processo de corrosão, ela não é feliz no que diz respeito ao termo inutilização do material por sofrer corrosão. O produto de corrosão do alumínio, óxido de alumínio, forma uma barreira de proteção não deixando o metal em contato com o meio e assim proporcionando-lhe maior durabilidade na sua utilização. Ao contrário da definição apresentada, a corrosão no alumínio, e assim como em outros materiais, é benéfica na sua proteção.

Devido a estas exceções, uma definição generalizada se torna necessária e assim muitas das vezes pouca utilizada para casos específicos de corrosão: “*a corrosão é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra*” [6]. A transformação do material é exclusivamente devida à interação do material com o meio corrosivo.

O presente trabalho dará ênfase apenas à corrosão dos materiais metálicos. Assim, a transformação no processo corrosivo será de um metal para um íon metálico de acordo com a equação 3.



A equação 3 mostra alguns aspectos importantes no processo de corrosão metálica: a espontaneidade do processo depende se a variação da energia é positiva (processo não espontâneo) ou negativa (processo espontâneo); o produto de corrosão pode ou não favorecer a proteção do material metálico diminuindo a velocidade reacional; levando em consideração que a natureza da transformação do material metálico seja de deterioração, as seguintes formas de combate à corrosão podem ser analisadas: modificação do metal, modificação do meio corrosivo, colocação de uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, além de fornecimento de energia.

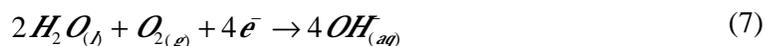
## 1.2. Corrosão Eletroquímica e Passivação

A classificação do processo de corrosão varia entre autores. Entre as classificações relatadas na literatura, a mais aceita é a classificação em corrosão química e corrosão eletroquímica. Para entender a diferença nas classificações partir-se-á do princípio de que a corrosão metálica é um processo de oxidação do metal, perdendo elétrons para outra espécie presente no meio. Quando esta transferência de elétrons do metal para a espécie oxidante é de forma direta, ou seja, sem condução elétrica, trata-se de uma corrosão química. Isto porque as espécies redutoras e oxidantes estão no mesmo local. Entretanto, quando existe uma distância, seja na ordem de Angstroms ou de metros, entre as espécies do processo redox, há uma condução elétrica caracterizando uma corrosão eletroquímica. Neste caso, o local onde ocorre o processo de oxidação chama-se de ânodo e o local onde ocorre o processo redução chama-se de cátodo. Nos casos de corrosão, o do tipo eletroquímico é o mais acentuado.

A oxidação dos materiais metálicos é representada por uma semi-reação anódica como é mostrada na equação 4. Os elétrons originados pela reação anódica são consumidos na redução das espécies eletroativas presente no meio (eletrólito). A semi-reação catódica representa a redução destas espécies. O deslocamento dos ânions do eletrólito para o ânodo e o deslocamento do cátion do eletrólito para o cátodo garante a neutralidade do sistema.



Existe uma dependência entre os tipos de semi-reações catódicas e o meio em que elas ocorrem. Considerando um eletrólito aquoso neutro ou ácido desaerado e um meio aquoso ácido aerado, o íon hidrogênio e o oxigênio gasoso são propícios à redução, respectivamente (equação 5 e 6). Para um meio aquoso neutro ou básico, a equação 7 representa o tipo de reação que ocorre.



Existem casos que os íons metálicos gerados na reação anódica reagem com o meio formando produtos de corrosão que se aderem às superfícies metálicas em forma de película.

Esta película possui espessura na ordem de Angstroms e são frequentemente óxidos que agem como barreira entre o metal e o meio proporcionando uma diminuição na velocidade de corrosão. Quando este fenômeno ocorre diz-se que o metal sofreu passivação [1,6,7]. A equação 8 mostra de maneira generalizada a reação de formação da película de passivação.



### 1.3. Hidrogênio

Das fontes de energias renováveis, o hidrogênio é considerado por especialistas como o combustível do futuro, pois possui pontos positivos no ramo econômico e ambiental (alta eficiência energética e não produz poluente) relativamente às outras. As células a combustível, hoje fonte de estudo para a geração de energia elétrica e o uso em veículos, deverão ser um grande avanço na tecnologia da próxima década, consistindo em um sistema que oxida hidrogênio e reduz oxigênio produzindo água e calor. O fluxo elétrico (corrente contínua) externo da célula fornece trabalho elétrico. Devido o fornecimento de hidrogênio a estes dispositivos, se torna necessário à produção de hidrogênio, visto que ele não é um combustível primário. Uma reportagem mostrada pela revista *Época* faz a propaganda do carro eleito o “carro verde mundial” durante o Salão do Automóvel de Nova York, o Honda FCX Clarity, que é movido a células a combustível, sendo três vezes mais econômico que a gasolina e atinge 160 Km/h [3].

Hoje em dia, a forma mais barata de se produzir hidrogênio é por meio da reforma a vapor de combustíveis fósseis. O hidrogênio obtido por este método é impuro. Como solução para as impurezas, tem-se a produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água que proporciona um combustível puro, mas com um custo de produção maior que pelo método de reforma a vapor. O custo do hidrogênio eletrolítico é proporcional à voltagem de operação do material utilizado, materiais eletrocatalíticos, para promover sua redução [8].

#### I.4. Eletrocatalise - Reação de Desprendimento de Hidrogênio

Quando se aplica um mesmo sobrepotencial e uma dada reação eletroquímica se processa com velocidades diferentes dependendo do substrato eletródico, ocorre o fenômeno de eletrocatalise.

As reações nos eletrodos metálicos são reações heterogêneas, onde a transferência de carga ocorre entre o substrato e o reagente. Para que a transferência do elétron seja possível é necessário que a energia do elétron a ser transferido, do reagente, seja igual à energia do nível de Fermi no substrato. O mesmo para um processo inverso, onde o orbital molecular do reagente deverá possuir a mesma energia do elétron do nível de Fermi do substrato para que possa recebê-lo. Quando material eletródico participa da reação promovendo sítios para a adsorção dos participantes, a situação energética favorável à transferência de carga aumenta consideravelmente.

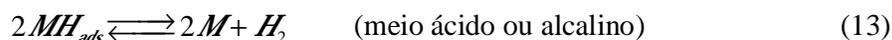
A eletrocatalise relacionada com a produção de hidrogênio é da maior importância quando se trata do custo do hidrogênio eletródico. O mecanismo para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) é composto por três etapas onde pode haver a combinação de duas ou três delas. As três etapas são as de Volmer, Heyrovsky e Tafel. A primeira etapa, de Volmer, consiste no processo de adsorção do hidrogênio no substrato. Isto é possível pela descarga do próton hidratado em meio ácido (equação 9) ou das moléculas de água em meio alcalino (equação 10).

Etapa de Volmer:



Esta descarga proporciona um grau de recobrimento de átomos de hidrogênios adsorvidos quimicamente nos sítios livre do metal (M).

As etapas de Heyrovsky e de Tafel são etapas de dessorção. Na etapa de Heyrovsky, a dessorção é eletroquímica, onde próton hidratado em meio ácido (equação 11) ou a molécula de água em meio alcalino (equação 12) são descarregados sobre os hidrogênios adsorvidos formando moléculas de hidrogênio. Já na etapa de Tafel (equação 13), a dessorção é química independente do meio. Nesta etapa os hidrogênios adsorvidos se combinam formando moléculas de hidrogênio.

Etapa de Heyrovsky:Etapa de Tafel:

Assim, a RDH pode ocorrer em três combinações das etapas discutidas: Volmer - Heyrovsky, onde logo após a adsorção ocorre uma dessorção eletroquímica; Volmer – Tafel, onde logo após a adsorção ocorre uma dessorção química; Volmer – Heyrovsky – Tafel, onde após a adsorção é possível uma dessorção eletroquímica e química.

Faz-se necessário um estudo referente ao grau de recobrimento superficial já que há um processo de adsorção. O estudo do grau de recobrimento é possível por meio de isotermas de adsorção. Também se faz importante o estudo de parâmetros como coeficiente angular de Tafel e ordem eletroquímica de reação para o estudo cinético da RDH. Esse estudo cinético é possível por meio de curvas de polarização de estado estacionário.

Vários materiais eletródicos são propostos para promover a RDH. O estudo desses materiais é amplo na literatura. Trabalhos referentes a materiais eletródicos para eletrocatalise são citados a seguir como exemplo.

Tavares e colaboradores [9] realizaram o estudo da RDH em meio ácido de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sobre microeletrodo de Pt, em várias temperaturas (25-75°C). Um novo modelo é proposto como Volmer-Heyrovsky, sendo a etapa de Heyrovsky determinante da velocidade reacional.

Gonzalez e colaboradores [10] analisaram a RDH por meio de curvas de polarização em estado estacionário em eletrodos de Ni-S tendo aço como substrato, em meio de KOH 28 % a várias temperaturas (23-80°C) e pH. Os resultados sugerem uma rápida transferência de carga seguida por uma lenta dessorção eletroquímica. O mecanismo Volmer-Heyrovsky é confirmado por meio de medidas de impedância. Um valor de 85 mV dec<sup>-1</sup> para a inclinação de Tafel é encontrado ser independente da temperatura.

A cinética da RDH sobre aço inoxidável austenítico em meio de ácido sulfúrico foi investigada por Peraldo e Romagnami [11]. O estudo determinou a inclinação de Tafel e a ordem reacional como sendo 130 mV e 0,85, respectivamente. Uma finalização do estudo,

com o grau de recobrimento, teve como conclusão que o processo reacional ocorre por meio de um mecanismo Volmer-Heyrovsky, onde a etapa determinante do processo é uma dessorção eletroquímica. Em outro trabalho, com o mesmo substrato, os autores analisam a RDH em meio de hidróxido de sódio tendo como resultado valores de 110 mV e 0,48 para a inclinação de Tafel e para a ordem reacional, respectivamente. O mecanismo proposto foi o de Volmer-Tafel [12].

Chialvo e Chialvo [13] estudaram ligas Ni-Mo com composições atômicas de 0, 1, 3, 5, 10, 20 e 25% são estudadas para RDH em solução de hidróxido de sódio 2 M a 30 °C. O trabalho revela que para baixos sobrepotenciais ( $< 0,2$  V), a atividade eletrocatalítica é maior quando a liga é composta por 25 % de molibdênio. Para elevados valores de sobrepotenciais, a diferença no comportamento eletrocatalítico não é considerável. Os parâmetros cinéticos corresponderam para um mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel.

Um trabalho realizado por Simprega e colaboradores [14] mostra a influência eletrocatalítica de cádmio em eletrodepósitos de Ni-Mo. A comparação entre os eletrodepósitos de Ni-Mo e Ni-Mo-Cd é estudada em solução de KOH em uma faixa de temperatura de 298 a 348K. Tanto a cinética de evolução de hidrogênio como o comportamento de adsorção das espécies de hidrogênio são considerados para a comparação entre os dois tipos de eletrodepósitos. Os autores têm como resultado que a presença de cádmio aumenta a atividade eletrocatalítica do material eletródico.

Correia e Machado [15] realizaram o estudo da RDH em duas diferentes superfícies de eletrodepósitos em microeletrodos de Pt tanto em meio ácido como em meio básico. As superfícies analisadas foram de Pt/Hg ( em meio ácido de  $\text{HClO}_4$  0,5 M) e Pt/Ni (em meio básico de NaOH 0,5 M). Como base em equações cinéticas, o mecanismo proposto foi o de Volmer-Heyrovsky como diferentes etapas determinantes para as superfícies estudadas. Para ambas as superfícies, curvas de polarização foram realizadas em intervalo de temperatura de 25 a 70°C. Para a superfície de Pt/Ni uma energia de ativação de  $56 \text{ kJ mol}^{-1}$  é obtida, indicando como etapa determinante a de Heyrovsky, enquanto que para superfície de Pt/Hg uma energia de ativação de  $204 \text{ kJ mol}^{-1}$  é obtida, tendo Volmer a etapa determinante.

O trabalho realizado por Suffredini e colaboradores [16] propõe melhorias, relacionadas ao aumento da área em materiais eletródicos, tais como Ni e Ni-Co. Pela eletrodeposição na presença de zinco, o aumento da área ativa é conseguido. Logo após a eletrodeposição, o zinco é removido. Uma superfície altamente porosa é obtida, com um fator de rugosidade de 2200 para o Ni e 4400 para o Ni-Co.

## 1.5. Eletrodeposição

Como já foi mencionado, um dos métodos práticos para combater a corrosão é interpor uma barreira entre o metal e o meio corrosivo. Estas barreiras podem ser revestimentos orgânicos ou inorgânicos. Dentre os revestimentos inorgânicos, destacam-se as ligas metálicas. Algumas ligas são mais facilmente obtidas por eletrodeposição que por processo metalúrgico [17].

O método de eletrodeposição é bastante utilizado para projetar revestimentos protetores de superfícies que proporcionam elevada resistência à corrosão e ao desgaste mecânico. Muitos destes revestimentos possuem propriedades magnéticas. Em vista disto, há uma grande aplicação destes revestimentos na indústria eletrônica e automobilística.

A eletrodeposição possibilita o controle de parâmetros experimentais, como composição da solução eletrolítica, temperatura de deposição, densidade de corrente aplicada, carga a ser depositada. O controle destes parâmetros favorece o estudo das características físicas e químicas dos eletrodepósitos (revestimentos).

O processo de eletrodeposição está relacionado com parâmetros termodinâmicos, cinéticos e eletroquímicos, como transferência de massa e transferência de carga. As variáveis do processo, tais como densidade de corrente, temperatura, agitação, composição do banho eletrolítico, etc., exercem forte influência na estrutura e composição dos eletrodepósitos. Desta forma, a compreensão dos fenômenos envolvidos na eletrodeposição se torna necessária. Analisando a influência destas variáveis é possível classificar os processos de eletrodeposição em cinco sistemas [17]:

- codeposição regular;
- codeposição irregular;
- codeposição de equilíbrio;
- codeposição anômala;
- codeposição induzida.

O presente trabalho dará ênfase à codeposição induzida. Foi Brenner quem apresentou o termo “*codeposição induzida*” para descrever uma situação em que um íon metálico não pode ser reduzido, em uma solução aquosa, e sim, reduzido na presença de outro metal, formando, desta maneira uma liga metálica. Exemplos de codeposição induzida são apresentados por Mo, W e Ge, que só se reduzem na presença dos elementos do grupo do ferro (Fe, Co e Ni) [18]. O mecanismo de codeposição será descrito mais adiante.

## I.6. Eletrodépósitos de Co-Mo

Mencionou-se anteriormente que o processo de eletrodeposição é um método extensamente usado para a produção de revestimentos metálicos. O presente trabalho tem como objetivo geral estudar o revestimento de Co-Mo obtidos por eletrodeposição. O estudo do mecanismo de eletrodeposição de Co-Mo se torna importante, já que o processo de eletrodeposição influencia nas características do eletrodépósito. A formação desse depósito é um processo por codeposição induzida, no qual é necessária a presença de íons de cobalto para que ocorra a redução do molibdato a molibdênio. Certos mecanismos são propostos [17,19] mostrando a influência de um metal M na redução do molibdato a molibdênio, em que M representa um elemento do grupo do ferro (M = Fe, Co e Ni).

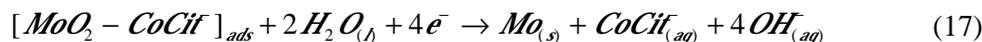
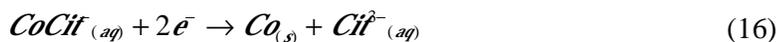
Gómez e colaboradores [17, 19, 20] investigaram a eletrodeposição de Co-Mo na presença de citrato. Um mecanismo é proposto de modo a ocorrer à formação de um complexo intermediário. Segundo os autores, a formação de óxido de molibdênio é favorecida pela presença de  $\text{CoCit}^-$ .



Em seguida, a formação do complexo intermediário ocorre como produto da reação do óxido de molibdênio com  $\text{CoCit}^-$ .



É enfatizado pelos autores que é preciso haver  $\text{Co}_{(s)}$  para favorecer a redução do complexo intermediário à  $\text{Mo}_{(s)}$ .



A presença de certa concentração de citrato para a formação de  $\text{CoCit}^-$  é essencial para o processo de eletrodeposição com base no mecanismo proposto, já que o  $\text{CoCit}^-$  influencia na formação do  $\text{MoO}_2$  (equação 14) e na formação do complexo intermediário,  $[\text{MoO}_2\text{-CoCit}^-]_{\text{ads}}$

(equação 15). Sem uma concentração suficiente de citrato no meio, a eletrodeposição do molibdênio seria dificultada.

A literatura é bastante rica em informações, além dos eletrodepósitos de Co-Mo, sobre ligas de Co e de Mo, binárias ou ternárias com diversas aplicações, tais como revestimentos contra corrosão, materiais magnéticos, materiais eletrocatalíticos. Trabalhos estes que mostram como ocorre a influência de parâmetros operacionais nas características físicas e químicas dos eletrodepósitos.

Estudos também são realizados com base na modificação na concentração dos constituintes da solução eletrolítica. Sanches e colaboradores [21] investigaram a eletrodeposição da liga binária de Ni-Mo sobre disco de platina com diferentes razões molares (1:1, 1:10, 10:1) de Ni:Mo em citrato de sódio em pH 4,0, com a finalidade de observar o comportamento eletroquímico. O estudo voltamétrico mostrou que o potencial do processo de redução se torna menos nobre quando a razão molar passa de 1:1 para 1:10. Porém a corrente de pico do processo é a mesma. Por outro lado, quando a concentração de Ni aumenta (10:1), o potencial do processo é deslocado para potencial mais nobre e o aumento da corrente de pico do processo é observado. Unida à análise química dos filmes depositados é possível observar o processo de codeposição induzida para as razões molares de 1:1 e 1:10.

O estudo da influência de aditivos nos eletrodepósitos de Co-Ni em carbono vítreo foi realizado por Gómez e colaboradores [22]. O efeito do surfactante cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC) no eletrodepósito de Co-Ni é considerável. O aumento da concentração do DTAC na solução eletrolítica leva a formação de eletrodepósitos mais ricos em cobalto e também a observação de potencial de oxidação menos positivo. A influência do DTAC está presente na estrutura, na morfologia e nas propriedades magnéticas do eletrodepósito.

O trabalho realizado por Pané e colaboradores [23] mostra a influência da presença do surfactante AZTMAI (4-butilazobenzeno-4'-(oxietil)trimetilamonio iodeto) na solução eletrolítica nas propriedades magnéticas da liga de Co-Ni. A concentração de surfactante na solução eletrolítica durante a eletrodeposição é alterada, apresentando modificações não só nas propriedades magnéticas, mas também estruturais.

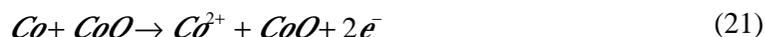
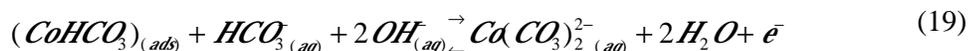
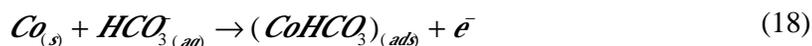
Eletrodepósitos à base de molibdênio são destacados como apropriados para aplicação em sistemas microeletromecânicos, devido ao fato de possuírem propriedades magnéticas segundo Gómez e colaboradores [24]. Este trabalho mostra como a sacarina influencia as propriedades de eletrodepósitos de Co-Ni-Mo com relação ao “estresse” da liga. Observou-se que a presença da sacarina não influencia na composição da liga, mas promove redução no nível de “estresse”.

A utilização de ligas como biomateriais metálicos é citada na literatura [25, 26, 27]. O estudo da corrosão destes materiais é essencial, visto que pode ocorrer a liberação de íons metálicos tóxicos desses biomateriais no organismo. Alguns estudos acerca destas ligas, com aplicação como biomateriais, é realizado em soro fisiológico simulado para a análise da resistência à corrosão [25, 26].

O processo de planejamento experimental foi utilizado por Santana e colaboradores [28] para otimização das condições operacionais como densidade de corrente e agitação mecânica na eficiência catódica para a eletrodeposição de Co-Mo em substrato de cobre. Foi observado que, para maiores agitações e menores densidades de correntes, dentro do planejamento experimental adotado, a eficiência catódica e a porcentagem de cobalto no eletrodepósito aumentam.

Trabalhos referentes ao estudo de eletrodeposição de cobalto também são mencionados. O trabalho realizado por Calderón e colaboradores [29] mostra a eletrodissolução do cobalto em solução tampão de carbonato/bicarbonato. Técnicas de polarização de estado estacionário, medidas de pH interfacial e espectroscopia Raman são usados. Segundo os autores, em princípio ocorre a formação de um filme de CoO e, em seguida, a sua transformação em Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, proporcionando a passivação do metal.

Outro trabalho de Calderón, Barcia e Mattos [30] estuda a cinética do processo de corrosão do cobalto no mesmo eletrólito, solução tampão de carbonato/bicarbonato, utilizando polarização de estado estacionário e medidas de impedância eletroquímica. O mecanismo de dissolução do cobalto até a formação de CoO também é proposto de acordo com as equações 18-21.



Gómez e colaboradores [31] prepararam eletrodepósitos de Co-Mo a partir de uma solução eletrolítica de sulfato-citrato, analisando as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas. Eletrodepósitos com 20-23 % de Mo sobre substrato de cobre e carbono foram obtidos pelos autores a partir de um banho eletrolítico formado com CoSO<sub>4</sub> 0,1 M, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 0,005 M em pH 6,6. Para baixos potenciais de deposição ou densidade de corrente, os

eletrodepósitos apresentaram cristalinidade, com uma morfologia acicular. Quando a eletrodeposição era realizada em potenciais de deposição mais negativos os eletrodepósitos apresentaram uma estrutura mista (cristalina + amorfa).

A aplicação de eletrodepósitos também se direciona a materiais catódicos e a materiais electrocatalíticos como já citado no item 1.4 [14-16].

## **I.7 Planejamento Experimental**

O planejamento experimental permite a determinação das variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

1. redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
2. redução do tempo do processo;
3. redução do custo operacional;
4. melhoria no rendimento do processo.

Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos [32].

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis, sujeita a todas as combinações das demais.

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. Segundo Calado e Montgomery [32], o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores.

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é  $2^k$ , onde 2 significa o número de níveis e  $k$  o número de fatores (variáveis). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. De modo a estimar

todos os parâmetros fornecidos pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Estes pontos correspondem a pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usuais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos.

O planejamento fatorial apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um a um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais [33].

## CAPÍTULO II

### Técnicas Utilizadas

#### **II.1. Caracterização Física**

##### **II.1.1. Microscopia Eletrônica de varredura e Energia Dispersiva de Raios-X**

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons ao invés de fótons (microscópio óptico convencional) para aumentar a resolução da imagem. Sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto são produzidos. Por possuírem cargas, os elétrons podem ser focalizados em campos elétricos ou eletrostáticos e, assim, formar imagens [34].

A Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) possui o mesmo princípio físico, mas adquire resultados diferentes. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar as camadas profundas dos átomos e produzir emissões de raios-X. Por meio da análise dos espectros obtidos é possível determinar os elementos presentes na amostra.

##### **II.1.2. Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica**

A necessidade de se conhecer a eficiência do processo de eletrodeposição dos metais de interesse existe devido à ocorrência de reações paralelas as de interesse como desprendimento de hidrogênio. O processo de eletrodeposição obedece à lei de Faraday, na qual a massa eletrodepositada é diretamente proporcional a carga (Q) aplicada na eletrodeposição (equação 23).

$$m = E \cdot Q / F \quad (23)$$

$$e = \frac{\sum (f_i \cdot a_i / n_i) \cdot Q}{\sum (f_i \cdot d_i)} \cdot F \cdot A \quad (24)$$

em que:

$E$  equivalente químico das espécies;

$f_i$  é a fração em átomos de cada elemento no revestimento;

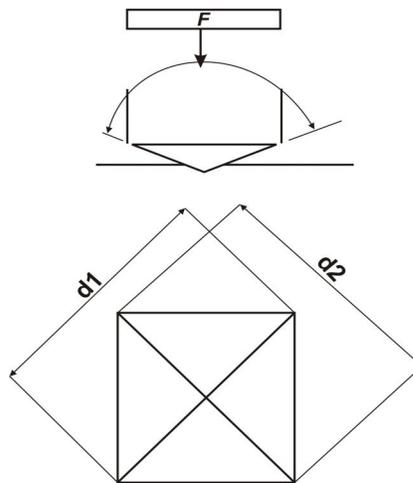
$a_i$  é a massa atômica de cada elemento;

$n_i$  o número de elétrons envolvidos no processo de eletrodeposição de cada elemento.

Realizando arranjos matemáticos com a lei de Faraday e a densidade ( $d / \text{g cm}^{-3}$ ), pode-se obter a equação 24, a qual fornece a espessura,  $e$ , teórica do revestimento, onde  $\Sigma(f_i \cdot a_i / n_i)$  é o equivalente químico médio ponderado e  $\Sigma(f_i \cdot d_i)$  é a densidade média ponderada dos elementos.

### II.1.3. Determinação da Microdureza dos Revestimentos

O método se baseia na penetração de uma ponta de base quadrangular feita de diamante, como pode ser visto na Figura 1 [35]. As cargas aplicadas podem variar de 10 mN a 10 N com certo tempo de aplicação. A dureza é obtida por meio da medida das diagonais da impressão produzida na peça.



**Figura 1.** Esquema para o cálculo da microdureza pela metodologia de Vickers[35].

$$Hv = 1,854 F / D^2 \quad (25)$$

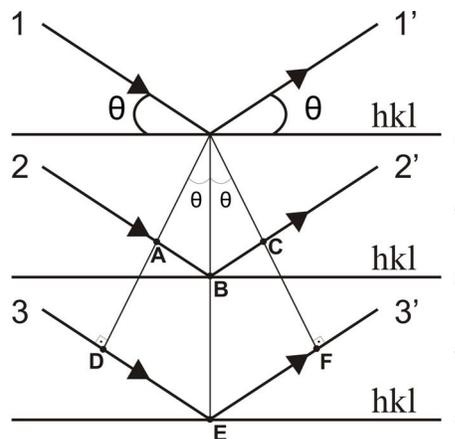
em que  $F$  é a carga aplicada em Kgf e  $D$  é a diagonal média do quadrado de corte em mm.

### II.1.4. Difração de Raios-X

Em 1914, Laue provou a natureza ondulatória dos raios-X provocando um padrão de difração da radiação e a difração se tornou útil para a determinação de estruturas cristalinas [36]. As estruturas monocristalinas são compostas por um conjunto básico de átomos que se repetem periodicamente nas três dimensões. A lei de Bragg, representada na equação 26, diz que para um feixe incidente monocromático, há direções para as quais o espelhamento produzido por todo o conjunto de átomos está em fase (interação construtiva) e produzem picos estreitos de difração responsáveis pelos pontos mais claros no padrão de Laue.

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (26)$$

A Figura 2 ilustra o fenômeno descrito acima. Ao se incidir uma radiação de raios-X de comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 1,54 sobre um conjunto de planos com distância ( $d$ ) 1,994, obtém-se  $\theta = 22,7^\circ$ , ou seja, a incidência de um feixe de raios-X em um plano com ângulo de  $22,7^\circ$  produzirá um pico de intensidade referente a este conjunto de planos de mesma direção cristalográfica. Caso a incidência por ângulo ocorra, outro plano terá preferência.



**Figura 2** Interferência entre raios a nível planar. [36].

### II.1.5. Espectroscopia Raman

Em 1928, o físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman verificou o efeito de espalhamento da luz. Observou-se que para um feixe de luz monocromática a radiação sofria mudança de direção (espalhamento) após atingir a amostra. Este espalhamento pode ser de dois tipos: espalhamento elástico (Rayleigh) e espalhamento inelástico (Raman) [35]. Somente uma pequena porção da luz é dispersada inelasticamente frente às rápidas mudanças de frequência, devido à interação da luz com a matéria, e é uma característica intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente.

## II.2. Ensaio Eletroquímicos

### II.2.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica (equação 27) tanto no sentido de oxidação ( $i_{ox}$ ) como de redução ( $i_{red}$ ), que ocorrem na superfície do eletrodo, se processam com a mesma velocidade reacional de modo que as correntes são iguais ( $i_{ox} = i_{red} = i_0$ ) e chamadas de corrente de troca,  $i_0$ . Um potencial de equilíbrio,  $E_e$ , se estabelece nesta situação. A aplicação de um potencial externo altera o  $E_e$  caracterizando a polarização do eletrodo. A extensão dessa polarização é medida pela sobretensão representada na equação 28.

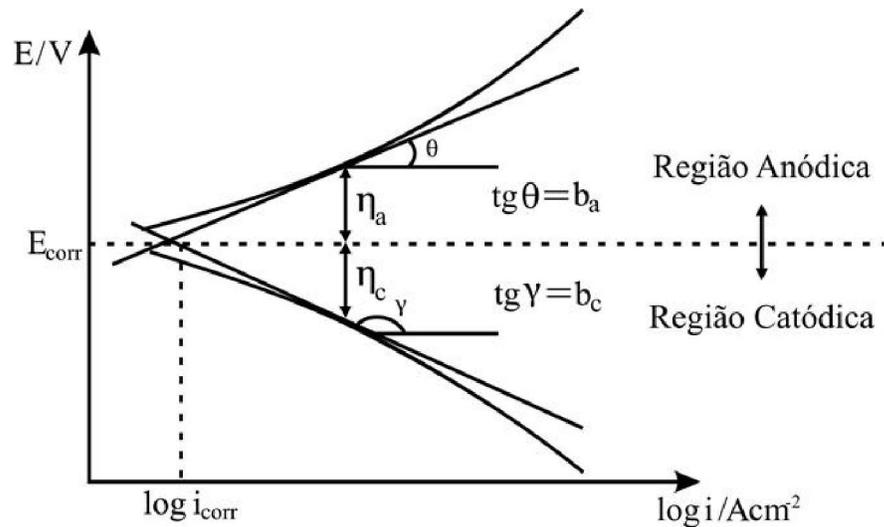
É possível mostrar a relação entre a corrente resultante,  $i$ , com a sobretensão por meio da equação de Tafel (equação 29), em que  $b$  é o coeficiente de Tafel.



$$\eta = E - E_e \quad (28)$$

$$\eta = b \log(i/i_0) \quad (29)$$

A equação 29 é válida enquanto o processo for controlado por ativação. A Figura 3 apresenta uma curva de polarização do potencial em função do logaritmo da corrente [37].



**Figura 3** Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel [37].

Nesta Figura,  $\eta_a$ ,  $\eta_c$ ,  $b_a$  e  $b_c$  são o sobrepotencial anódico e catódico e o coeficiente de Tafel anódico e catódico, respectivamente.

### II.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Esta técnica eletroquímica tem como principal diferença das outras técnicas eletroquímicas a aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequências ( $f$ ) ao invés da aplicação de um potencial em corrente contínua. A aplicação da corrente alternada pode ser em modo potenciostático ou galvanostático. Para um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico  $E(t)$  e a corrente elétrica  $I(t)$  são expressas das seguintes formas:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (30)$$

$$I(t) = B \sin(\omega t + \Phi) \quad (31)$$

$$E(t) = Z I(t) \quad (32)$$

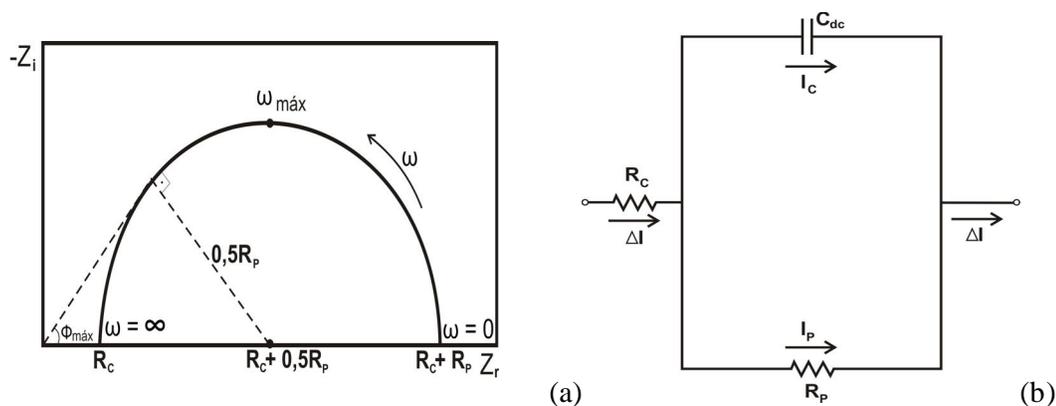
em que  $\omega = 2\pi f$  e  $\Phi$  é a defasagem entre o  $E(t)$  e  $I(t)$ . A relação entre o  $E(t)$  e  $I(t)$  possui semelhança com a lei de Ohm como está descrito na equação 32, no qual  $Z$  é denominada de impedância.

A técnica consiste em variar a frequência dentro de um intervalo, conseguindo, assim, uma relação entre a perturbação aplicada e a resposta [37].

Realizando rearranjos matemáticos, fora do interesse do trabalho, uma relação de  $Z$  com  $Z_r$  (parte real) e  $Z_i$  (parte imaginária) é obtida (equação 33). Estes parâmetros são provenientes de números complexos, sendo de grande importância para analisar a técnica.

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (33)$$

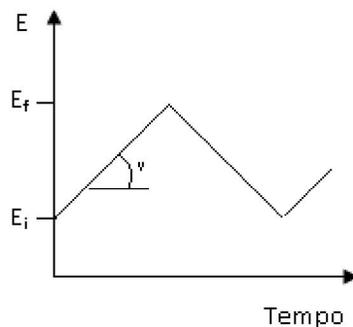
Graficamente, a impedância pode ser representada por meio do diagrama de Nyquist, como apresentado na Figura 4. Os dados fornecidos pelo gráfico são referentes a componentes de um circuito elétrico e este circuito elétrico é equivalente à interface metal-eletrólito, em que  $R_e$  é a resistência elétrica do eletrólito,  $R_p$  é resistência de polarização e  $C_{dc}$  é capacitância da dupla camada elétrica [37].



**Figura 4** Representação de Nyquist (a); Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito(b) [37].

### II.2.3. Voltametria Cíclica

O método de varredura de potencial é largamente utilizado para estudo de processos eletroquímicos (oxidação e redução). O método consiste em, a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura ( $v$ ) constante até um potencial final ( $E_f$ ) e retornar ao valor inicial. A Figura 5 mostra a programação de potencial em função do tempo imposta ao eletrodo de trabalho [38].



**Figura 5.** Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica.

A medida experimental consiste de gráficos (voltamogramas cíclicos) de variação de corrente em função do potencial.

#### II.2.4. Curvas de Polarização de Estado Estacionário

O estudo da cinética da RDH é geralmente realizado por meio da relação entre sobrepotencial e o logaritmo da corrente. A obtenção dessa relação é possível pelo levantamento de curvas de polarização do estado estacionário. A equação de Butler-Volmer faz a relação entre a densidade de corrente aplicada no sistema com o sobrepotencial. [37].

$$i = i_0 [\exp \alpha z F \eta / RT - \exp - (1 - \alpha) Z F \eta / RT] \quad (34)$$

em que:

$i$ : é a densidade de corrente aplicada ao sistema;

$i_0$ : é a densidade de corrente de troca;

$\alpha$ : coeficiente de transferência ou de simetria;

$z$ : números de elétrons envolvidos;

$F$ : constante de Faraday;

$\eta$ : sobrepotencial (diferença entre o potencial aplicado e o de equilíbrio);

$R$ : constante dos gases;

$T$ : temperatura.

Tal equação pode ser simplificada quando o sobrepotencial, em valores absolutos, supera 0,03 V. A equação simplificada se chama equação de Tafel (equação 35) que estabelece uma relação linear entre o sobrepotencial e a densidade de corrente.

$$\eta = b \ln i - b \ln i_0 \quad (35)$$

O coeficiente  $b$  é a inclinação de Tafel anódico ou catódico dependendo do tipo de processo ocorrendo na superfície do eletrodo. Como se trata da RDH, a inclinação de Tafel é catódico ( $b_c$ ) de acordo a equação 36.

$$b_c = -RT/(1 - \alpha) zF \quad (36)$$

A energia de ativação envolvida no processo da RDH é determinada por meio de uma relação linear que há entre  $\ln i_0$  e o inverso da temperatura,  $1/T$ . Assim investigando a RDH em diferentes temperaturas é possível determinar a energia de ativação envolvida  $G_c^*$  no processo (equação 37).

$$\ln i_0 = C - \Delta G_c^* / RT \quad (37)$$

## **CAPÍTULO III**

### **OBJETIVOS**

A dissertação aqui apresentada tem como objetivo geral a obtenção do revestimento de Co-Mo, assim como sua caracterização no aspecto físico e químico e seu comportamento frente à corrosão eletroquímica, como parte de caracterização do revestimento. A análise do comportamento do revestimento de Co-Mo na Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) também será realizada.

Com base no objetivo geral é possível destacar alguns objetivos específicos como:

- caracterizar os revestimentos obtidos por meio da microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X;
- determinar a eficiência catódica no processo de eletrodeposição da liga de Co-Mo;
- estudar o comportamento corrosivo dos revestimentos, por meio da técnica de polarização potenciodinâmica linear;
- monitorar o processo de corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica;
- investigar o mecanismo da RDH, por meio do levantamento das curvas de polarização em estado estacionário em diferentes temperaturas.

## **CAPÍTULO IV**

### **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **IV. 1. Composição da solução eletrolítica**

A composição da solução utilizada na eletrodeposição é descrita na Tabela 2.

***Tabela 2: Composição da solução eletrolítica [39].***

<b>Componentes</b>	<b>Concentração</b>	<b>Função</b>
$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	50,5g/L	Agente complexante
$(NH_4)_2SO_4$	8,5g/L	Agente tamponante
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	1,815g/L	Fonte de molibdênio
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	17,5g/L	Fonte de cobalto
$C_{12}H_{25}NaO_4S$	0,0175g/L	Redutor da tensão superficial

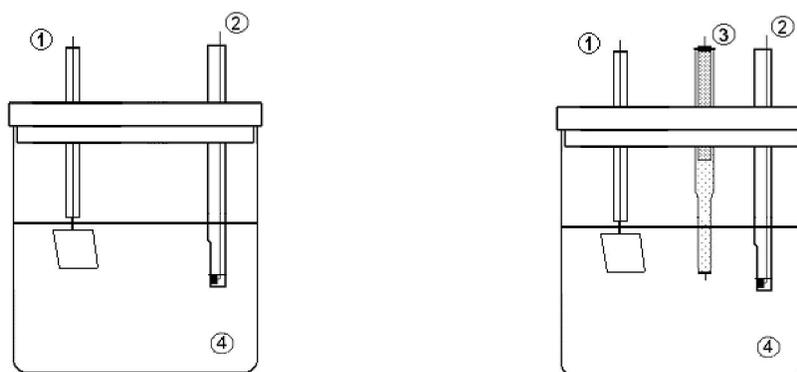
As soluções foram preparadas como água destilada. O pH da soluções apresentou aproximadamente um valor de 7,4.

#### **IV.2. Célula Eletroquímica**

Para a obtenção dos eletrodepósitos utilizou-se uma célula eletroquímica com dois eletrodos (trabalho e auxiliar). Quanto aos ensaios eletroquímicos uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi usada (trabalho, auxiliar e referência). A Figura 1 apresenta a representação esquemática das células utilizadas.

#### **IV.3. Eletrodos**

Como eletrodo de trabalho para a eletrodeposição foi utilizado discos de cobre obtidos comercialmente com área geométrica de  $2 \text{ cm}^2$ . O cobre foi embutido em resina e conectado a um fio de cobre para fazer contato elétrico. Um eletrodo auxiliar de platina (99,5% Heraeus Vectra), na forma de placa conectada a um fio de cobre para contato elétrico, foi utilizado tanto na eletrodeposição como nos ensaios de corrosão.



(a)

(b)

**Figura 6** Representação esquemática da célula eletroquímica. Para eletrodeposição (a) e para os ensaios eletroquímicos (b). Indicados, tem-se: • eletrodo auxiliar de Pt, *e* eletrodo de trabalho, *f* eletrodo de referência (eletrodo de Hg/HgO/ (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ou calomelano saturado) e „ solução eletrolítica.

Como eletrodo de referência para o estudo de corrosão utilizou-se o eletrodo de Hg/HgO/ (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), nas concentrações de 0,1875 mol dm<sup>-3</sup> e 0,0125 mol dm<sup>-3</sup>, respectivamente. O eletrodo de referência para o estudo de corrosão em NaCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> foi o de calomelano saturado (ECS). Para a realização do estudo electrocatalítico do material utilizou-se o eletrodo de Hg/HgO/OH<sup>-</sup> em meio de NaOH 0,5 mol dm<sup>-3</sup> como referência.

#### IV.4. Obtenção dos Depósitos

Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas de Co-Mo foi realizado um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>. A influência das variáveis de entrada (densidade de corrente de eletrodeposição e pH da solução eletrolítica) foi avaliada quantitativamente sobre a porcentagem de Mo, Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica e para a área ativa dos revestimentos, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para diminuir os erros sistemáticos, utilizando o software STATISTICA 5.0 como ferramenta computacional.

A análise do trabalho dedica-se a cinco tipos de revestimentos realizados sob controle galvanostático. Para se ter uma igualdade teórica nas espessuras dos depósitos fixou-se uma carga de 288 C para cada revestimento, modificando, durante a

eletrodeposição, a densidade de corrente e o pH da solução eletrolítica. O tempo para cada deposição foi estimado por meio da Lei de Faraday:

$$Q = I.t \quad (22)$$

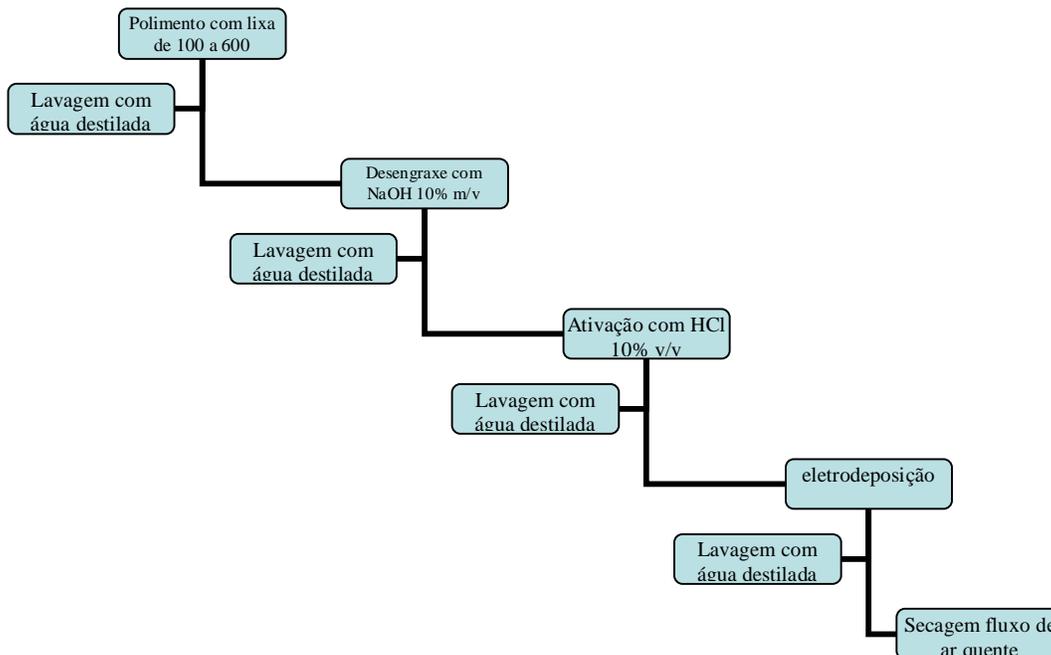
na qual Q é a carga em Coulomb (C), I é a corrente em Ampère (A) e t o tempo em segundos (s). A relação entre os parâmetros de densidade de corrente e pH são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Parâmetros de densidade de corrente e pH para a eletrodeposição.

Depósito	Densidade Corrente (i / mAcm <sup>-2</sup> )	pH	Tempo de Deposição (min)
A	30	6	80
B	60	6	40
C	45	7	53,33
D	30	8	80
E	60	8	40

O pH foi ajustado adicionando ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de amônio para reduzir e elevar o pH, respectivamente. O ajuste da densidade de corrente foi realizado por uma fonte de corrente contínua. Todos os depósitos foram realizados em temperatura ambiente e em triplicata.

A Figura 7 mostra toda a seqüência desde o tratamento superficial até a deposição.



**Figura 7.** Fluxograma ilustrativo desde tratamento superficial até ao final da deposição.

## **IV.5. Caracterização Física**

### **IV.5.1. Microscopia Eletrônica de varredura e Energia Dispersiva de Raios-X**

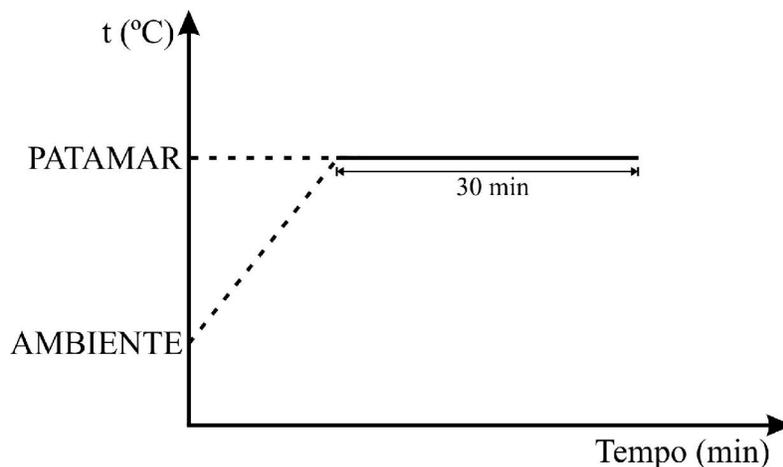
A caracterização morfológica dos revestimentos foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram obtidas imagens frontais, com o objetivo de verificar a morfologia do revestimento Co-Mo, e transversais, com o intuito de determinar a espessura da camada do revestimento e observar a composição. A análise da composição química dos revestimentos foi realizada por EDX. As análises por EDX foram frontais a superfícies do revestimento, com ampliação de 100 vezes permitindo uma ampla faixa analisada, e na transversal. As análises foram realizadas em triplicata.

### **IV.5.2. Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica**

Para analisar a eficiência no processo de eletrodeposição, cálculos de acordo com a seção II.1.2 foram realizados para obter os valores de espessura teórica que são consideradas como rendimento de 100 %. Por meio da análise por MEV, a espessura real será medida e, em função dela, a eficiência do processo.

### **IV.5.3. Tratamento Térmico**

Os revestimentos foram tratados termicamente nas temperaturas de 200 , 400 e 600 °C, em atmosfera de nitrogênio, em um forno. Após a introdução das amostras no forno, realizou-se um fluxo contínuo de nitrogênio antes, durante e após (resfriamento) ao tratamento térmico. A taxa de aquecimento foi de 10 °C / min com tempo de permanência de 30 minutos na temperatura de patamar, como pode ser visto na Figura 8.



**Figura 8** Gráfico referente ao tratamento térmico das amostras.

#### **IV.5.4. Determinação da Microdureza dos Revestimentos**

Para as análises de microdureza usou-se uma carga de deposição de 1000 C para evitar qualquer influência do substrato de cobre sobre os resultados da medida. Cada medida foi repetida dez vezes sobre o mesmo revestimento em locais diferentes e posteriores cálculos estatístico foram realizados. A carga aplicada sobre o revestimento foi de 10 mg (0,01 N), com um tempo de aplicação de 30 segundos.

#### **IV.5.5. Difração de Raios-X**

Para avaliação da estrutura e/ou da cristalinidade do revestimento foi empregada a técnica de difração de raios-X. Utilizou-se para tal fim dois difratômetro de raios-X, O primeiro operando com uma radiação de cobre ( $\text{CuK} \lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) em 40 kV e 25 mA, com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$ . O segundo operando com uma radiação de cobalto ( $\text{CoK} 1; \lambda = 1,789 \text{ \AA}$  e  $\text{CoK} 2; \lambda = 1,792 \text{ \AA}$ ) em 40 KV e 30 mA, com passo de  $0,01313^\circ$  e velocidade de 20,40/s. Para ambos o ângulo de incidência foi de  $3^\circ$  e os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de  $2\theta$  compreendida entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ . O programa para a caracterização dos parâmetros cristalográficos foi o X'Pert High Score.

#### **IV.5.6. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterização do filme de passivação formado sobre os revestimentos em diferentes condições: filme de passivação formado por imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> e em solução tampão de bicarbonato/carbonato pH 8,8 por seis dias; e por aplicação de potencial na região de passivação por 30 minutos em meio de NaCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> e em solução tampão de bicarbonato/carbonato pH 8,8

#### **IV.6. Ensaio Eletroquímicos**

##### **IV.6.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear**

Com o objetivo de determinar os valores de potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) dos depósitos de Co-Mo, a técnica de polarização potenciodinâmica foi utilizada. As curvas de polarização foram obtidas a uma velocidade de 1 mV s<sup>-1</sup> em uma região de -1,3 V a 0 V em NaCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> e em solução tampão de bicarbonato/carbonato pH 8,8 com objetivo de avaliar o comportamento dos revestimentos. As medidas foram realizadas em triplicata.

##### **IV.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

Experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados nos mesmos eletrólitos utilizados (solução tampão de bicarbonato/carbonato pH 8,8 e em NaCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>) para a obtenção das curvas de polarização. Foram obtidos sob uma perturbação de potencial com frequência entre 40 kHz e 6 mHz, enquanto que a amplitude do sinal senoidal foi de 10 mV.

##### **IV.6.3. Voltametria Cíclica**

O cálculo da área ativa de cada tipo de revestimento de Co-Mo foi realizada por meio da técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> em uma faixa de potencial de -1,4 V a -0,15 V. O teste foi realizado em um solução de NaOH 0,5 M e sem agitação.

#### **IV.6.4. Curvas de Polarização de Estado Estacionário**

Com o intuito da avaliação da energia de ativação para a RDH no revestimentos de Co-Mo, as curvas de polarização de estado estacionário foram levantadas em diferentes temperaturas (30-60°C) em meio básico de NaOH 0,5 M.

#### **IV.7. Equipamentos**

Os equipamentos utilizados no presente trabalho foram:

- para ajuste de pH da solução eletrolítica: pHmetro modelo B474 (Micronal);
- para obtenção dos eletrodepósitos: fonte de corrente contínua modelo DC Power Supply MPL-1303 (Minipa);
- para a realização de MEV e EDX: microscópio eletrônico modelo XL-30 (Philips) e modelo Vega XMU (Tecsán USA, Inc.);
- para tratamento térmico: forno do tipo túnel, com câmara interna de quartzo, dotado de controlador programável de temperatura;
- para medidas de microdureza dos revestimentos: microdurômetro modelo HMV-2-Series - Micro Hardness Tester (Shimadzu);
- para análises da cristalinidade dos revestimentos: difratômetro de raios-X DMAXB (Rigaku);
- para realização dos ensaios eletroquímicos: potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie).
- para realização da espectroscopia Raman: microscópio Raman modelo Scanning Near-field Optical Microscope (SNOM) alpha300S (Witec focus innovations)

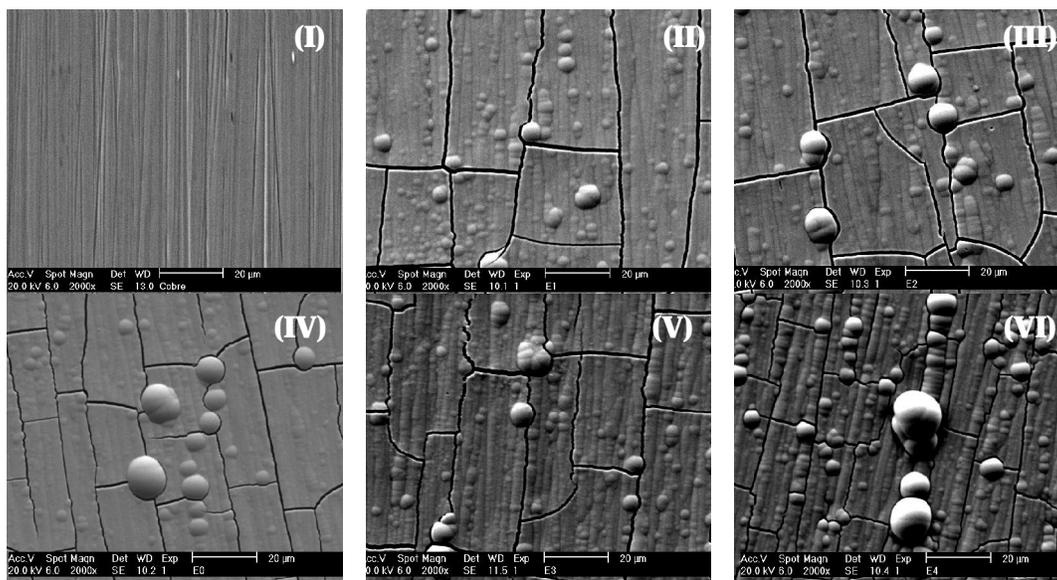
## **CAPÍTULO V**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **V.1. Caracterização Física**

##### **V.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X**

O estudo prévio dos eletrodepósitos de Co-Mo consistiu na verificação da influência da densidade de corrente e do pH na morfologia do revestimento. A Figura 9 apresenta as micrografias superficiais dos revestimentos de Co-Mo para cada condição de eletrodeposição.



**Figura 9** *Imagens de MEV para revestimento Co-Mo sobre cobre em diferentes condições de eletrodeposição, sendo (I) o substrato de cobre e os eletrodepósitos (II) tipo A, (III) tipo B, (IV) tipo C, (V) tipo D e (VI) tipo E.*

Os revestimentos apresentaram um aspecto brilhante com boa aderência e observa-se, pelo MEV, que em todas as condições de densidade de corrente e pH, os revestimentos mostraram-se homogêneos. Esta homogeneidade está relacionada como a concentração de citrato na solução eletrolítica para a formação de  $\text{CoCit}^-$ . Quando a concentração de citrato é muito menor que a concentração de  $\text{Co}^{2+}$  na solução eletrolítica, revestimentos não homogêneos são obtidos [19].

Todos os revestimentos apresentam trincas e a formação de nódulos. Para os obtidos em 60 mA cm<sup>-2</sup> e em pH 8 há mais trincas e mais nódulos. Gómez e colaboradores [40] relatam que a porcentagem de Mo influencia a morfologia. As trincas ocorrem devido a uma alta porcentagem de Mo no revestimento sendo que para menos de 20 % de Mo não apresentam trincas de acordo com o trabalho desenvolvido pelos mesmos autores [41, 42].

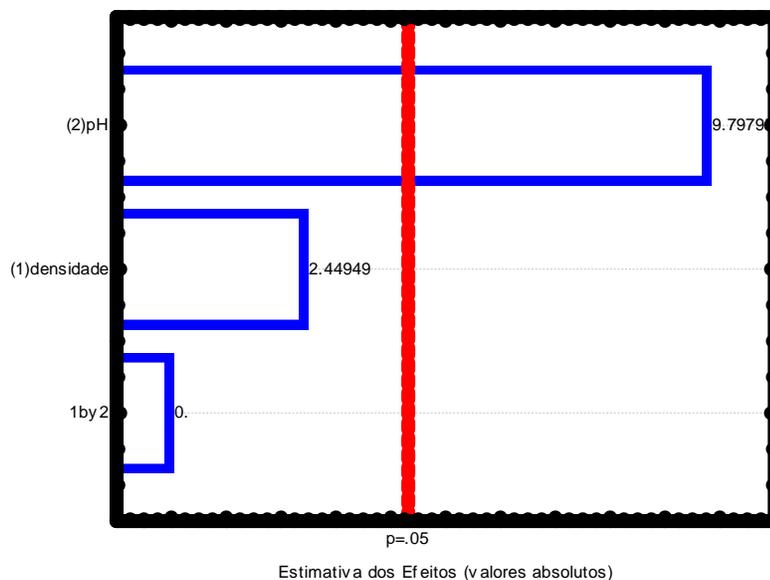
A análise por EDX mostrou diferença na composição de Mo revestimento. É possível estabelecer um modelo matemático de primeira ordem considerando um valor de probabilidade de 95% de confiança satisfatório ( $P < 0,05$ ). A influência das variáveis (densidade de corrente e pH da solução eletrolítica) sobre a porcentagem de Mo é mostrada na equação 38.

$$\% Mo = 13,83 + 0,033j + 2 pH \quad (38)$$

O valor para o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) para o modelo utilizado foi de 0,9807. Assim, o modelo de regressão prevê uma relação entre as variáveis independentes e a resposta (porcentagem de Mo) de aproximadamente 98%.

A Figura 10 mostra o gráfico de Pareto, com um nível de confiança de 95 %, para o cálculo dos efeitos lineares principais e o efeito de interação. A magnitude de cada efeito é representada por meio das barras e a linha tracejada corresponde ao valor de  $P = 0,05$ , o qual indica o quanto deve ser grande o efeito para que tenha significado estatístico. É possível perceber por meio da equação 38 e da Figura 10 que as variáveis influenciam positivamente nos valores de porcentagem de Mo e que a variável independente pH foi quem mais influenciou na porcentagem de Mo.

A tabela 4 mostra a análise de variação (ANOVA) para o modelo. Os resultados mostram que os modelos estatísticos são significantes e preditivos para  $P < 0,05$  (isto é, = 0,05 ou 95 % de confiança), uma vez que a significância do modelo pode ser indicada por um valor de P menor que 0,05 e F o maior possível [43]. Valores altos de F indicam que uma maior faixa de valores de resposta pode ser explicada por uma equação de regressão [39].



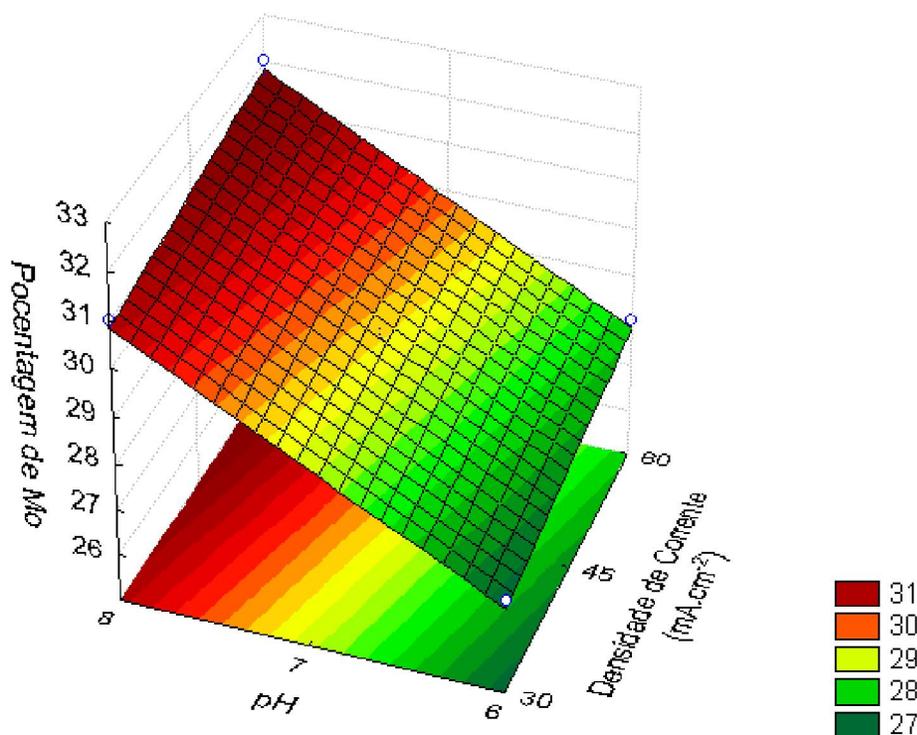
**Figura 10.** Gráfico de Pareto para os efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo sobre a porcentagem de molibdênio.

**Tabela 4:** Resultado da ANOVA para a porcentagem de molibdênio da liga Co-Mo.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de Corrente	1	1	1	6	0,134
pH	16	1	16	96	0,01
Interação	0	1	0	0	1
Erro Residual	0,33	2	0,166		
Soma Total	17,33	5			

A análise de superfície de resposta (Figura 11) mostra muito bem como cada variável influencia na resposta. Observa-se certo crescimento na porcentagem de Mo com o aumento do pH da solução eletrolítica e da densidade de corrente. De acordo com Gómez e colaboradores [19] e Subramania e colaboradores [44], as espécies de  $\text{CoCit}^-$  são convertidas em  $\text{HCoCit}$  quando o pH da solução eletrolítica passa de 6,6 para 4,0. A espécie  $\text{HCoCit}$  é mais susceptível para a redução do cobalto. Quanto mais básica for a solução eletrolítica mais predominante será a espécie  $\text{CoCit}^-$ . O  $\text{CoCit}^-$  é essencial para a formação de  $\text{MoO}_2$  e do intermediário,  $[\text{MoO}_2\text{-CoCit}^-]_{\text{ads}}$ , como é visto nas equações 14 e 15 e é a partir do intermediário formado que se obtém a eletrodeposição de molibdênio. Por a espécie  $\text{CoCit}^-$  estar em concentração menor em solução ácida, a

eletrodeposição de Mo é dificultada, assim proporcionando menor porcentagem do mesmo nos revestimentos.



**Figura 11.** Superfície de resposta da liga Co-Mo para a porcentagem de molibdênio, por energia dispersiva de raios-X, em função da densidade de corrente e do pH da solução eletrolítica.

Nestes mesmos artigos é apresentada certa dependência entre as espécies  $\text{MoO}_4^-$  e o pH. Quanto mais básica for solução eletrolítica mais predominante serão as espécies de molibdato, pois a formação do complexo de  $\text{H}_r\text{MoO}_4\text{Cit}^{[5-r]}$  é facilitada em meio ácido, pois r aumenta em meio ácido. Novamente, a eletrodeposição do molibdênio se torna difícil, proporcionando menor porcentagem do mesmo na composição do revestimento.

O revestimento do tipo E apresentou maior porcentagem de Mo na composição que o tipo D, devido ao fato de ter sido eletrodepositado em uma densidade de corrente maior. Este resultado está de acordo com a literatura. Por aplicações de potenciais mais negativos ou de maiores densidades de corrente, a porcentagem de molibdênio aumenta no revestimento [41, 44].

### V.1.2. Cálculo da Eficiência de Corrente Catódica

Examinando a equação 24 pode-se observar, que dentre os cinco tipos de revestimentos, o que pode modificar a eficiência do processo são as frações atômicas de cada elemento no revestimento. As análises por EDX não mostram diferença significativa na composição dos revestimentos, tendo como consequência valores próximos de espessura teórica, como é visto na Tabela 5. Porém, quando são analisadas por MEV as espessuras reais de cada revestimento, apresentadas na Figura 12, os valores não são aproximados como os teóricos.

**Tabela 5:** Relação entre composição, espessura e eficiência dos revestimentos.

Tipos de revestimentos	% Co	% Mo	Espessura teórica ( $\mu\text{m}$ )	Espessura real ( $\mu\text{m}$ )	Eficiência (%)
A	73 $\pm$ 1	27 $\pm$ 1	41,44	13,11	31,63
B	72 $\pm$ 1	28 $\pm$ 1	41,24	8,92	21,63
C	71 $\pm$ 1	29 $\pm$ 1	40,98	10,60	25,80
D	69 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1	40,58	10,80	26,61
E	68 $\pm$ 1	32 $\pm$ 1	40,19	7,22	17,65

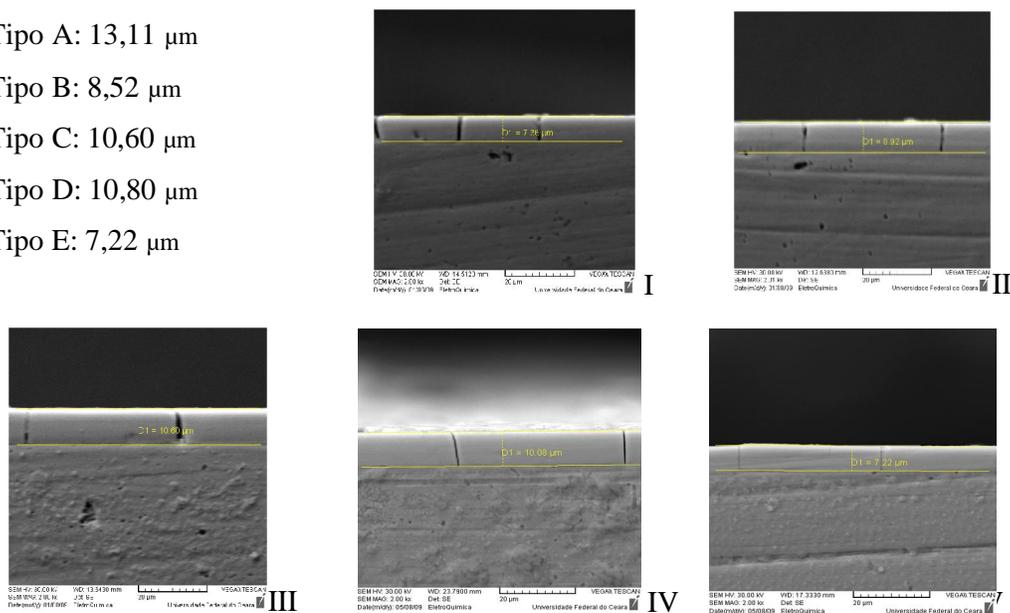
Tipo A: 13,11  $\mu\text{m}$

Tipo B: 8,52  $\mu\text{m}$

Tipo C: 10,60  $\mu\text{m}$

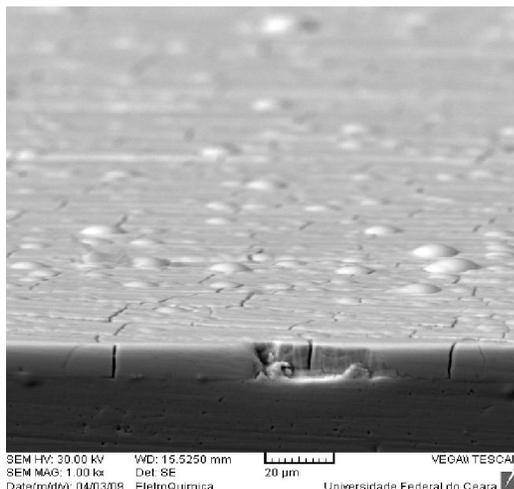
Tipo D: 10,80  $\mu\text{m}$

Tipo E: 7,22  $\mu\text{m}$



**Figura 12.** Imagens em seção transversal para revestimento CoMo sobre cobre em diferentes condições de eletrodeposição, sendo (I) o tipo A, (II) tipo B, (III) tipo C, (IV) tipo D e (V) tipo E.

A figura 13 mostra como as trincas vistas frontalmente chegam ao substrato de cobre.



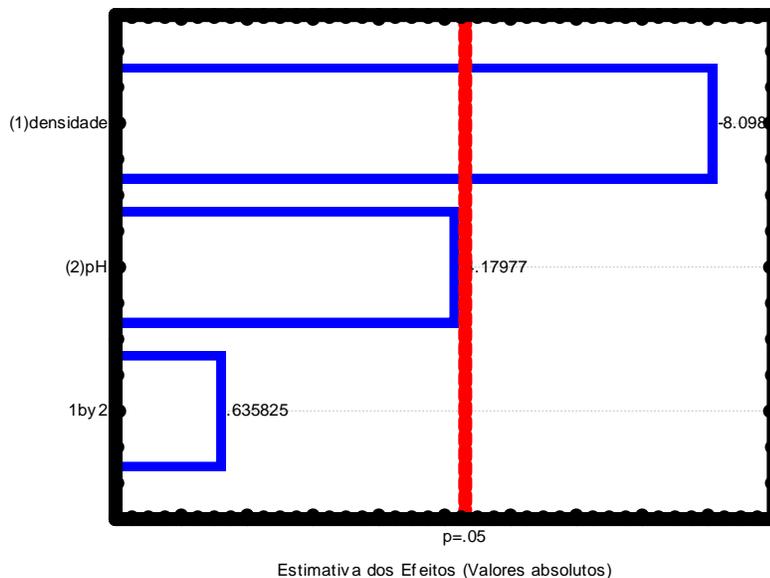
**Figura 13** *Imagens frontal e transversal do revestimento CoMo.*

Do mesmo modo um modelo matemático de primeira ordem é proposto para a análise da espessura considerando um valor de probabilidade de 95% de confiança satisfatório ( $P < 0,05$ ). A influência das variáveis (densidade de corrente e pH da solução eletrolítica) sobre a espessura dos revestimento e mostrada na equação 39.

$$Espessura(\mu m) = 26,256 - 0,2i - 1,46 pH + 0,01i.pH \quad (39)$$

O valor para o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) para o modelo utilizado foi de 0,9766. Assim, o modelo de regressão prevê uma relação entre as variáveis independentes e a resposta (espessura do revestimento) de aproximadamente 97,66%.

A Figura 14 mostra o gráfico de Pareto. É possível perceber por meio da equação 39 e da Figura 14 que as variáveis influenciam negativamente nos valores de espessura dos revestimentos e que a variável independente densidade de corrente foi quem mais influenciou a espessura do revestimento. Diferentemente da análise da porcentagem de molibdênio no revestimento, mesmo não sendo significativo, o efeito sinérgico é maior na análise da espessura.



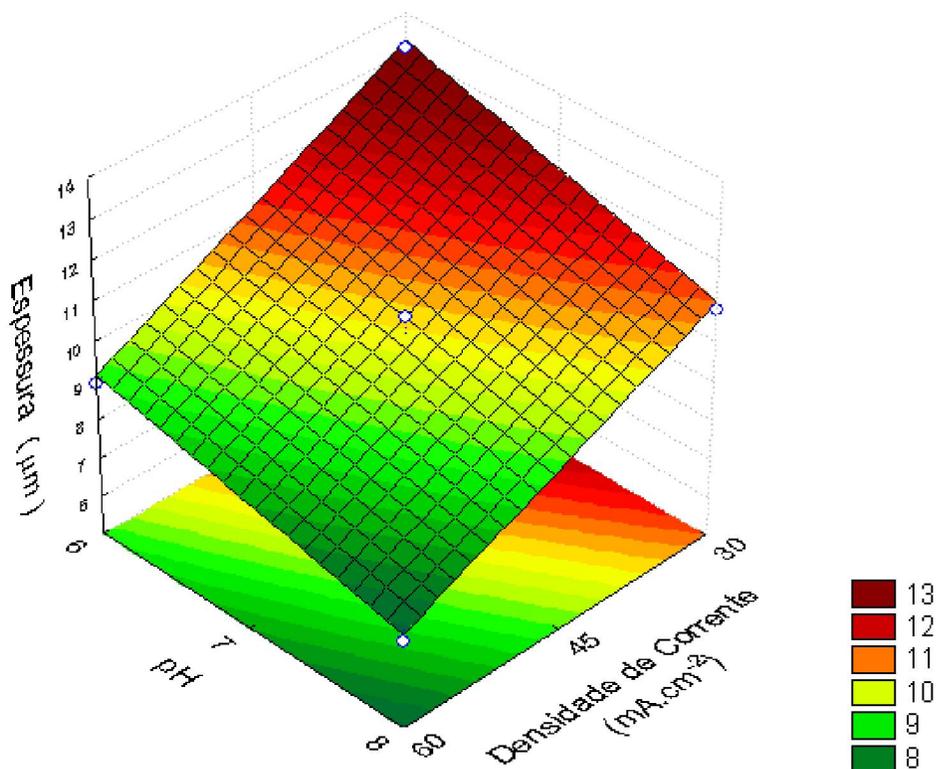
**Figura 14.** Gráfico de Pareto para os efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo sobre a espessura dos revestimentos.

A Tabela 6 apresenta a análise de variação (ANOVA) para o modelo.

**Tabela 6:** Resultado da ANOVA para a espessura da liga Co-Mo.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de Corrente	15,09	1	15,09	65,6	0,015
pH	4,02	1	4,02	17,47	0,053
Interação	0,093	1	0,093	0,4	0,589
Erro Residual	0,49	2	0,23		
Soma Total	19,66	5			

A análise de superfície de resposta apresentada na Figura 15 mostra muito bem como cada variável influencia na resposta. Observa-se certo crescimento na espessura dos revestimentos com a diminuição do pH da solução eletrolítica e da densidade de corrente aplicada.

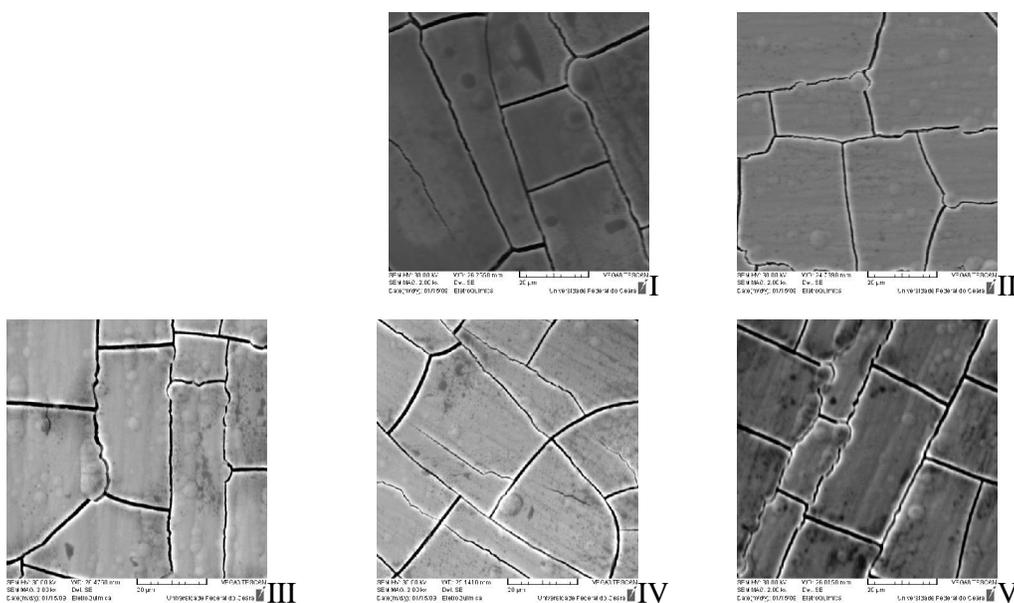


**Figura 15.** Superfície de resposta da liga Co-Mo para a espessura dos revestimentos, em função da densidade de corrente e do pH da solução eletrolítica.

Pelos resultados obtidos, observa-se que as composições não possuem associação com as medidas das espessuras reais. Sendo assim, o que pode estar influenciando os valores das medidas são os parâmetros de eletrodeposição como pH e densidade de corrente. É observado que para o mesmo pH (pH 6 ou pH 8), maiores densidades de correntes fornecem menores rendimentos. Isto ocorre devido à competição existente entre eletrodeposição dos metais de interesse com a ocorrência de reações paralelas, como desprendimento de hidrogênio. Porém, para uma eletrodeposição de mesma densidade é observado que a diminuição do pH proporciona maior rendimento na eletrodeposição.

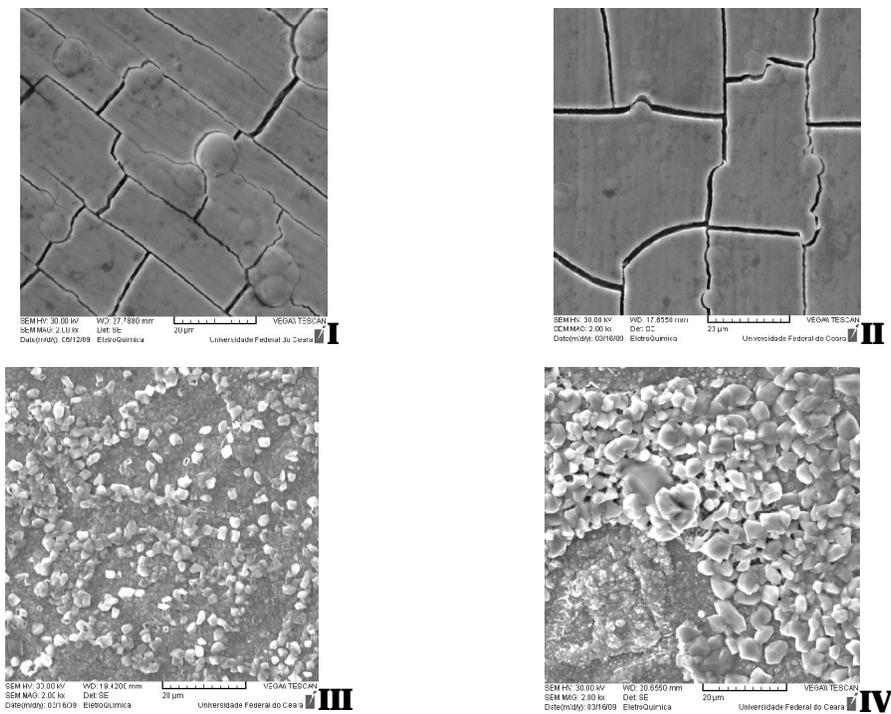
### V.1.3. Tratamento Térmico

A análise preliminar do tratamento térmico dos revestimentos se deteve apenas nas imagens frontais por MEV dos revestimentos e na análise por EDX. A Figura 16 apresenta as imagens para cada tipo de revestimento submetido ao tratamento térmico de 200°C, de acordo com o tópico III.5.3. Comparando com as imagens dos revestimentos antes do tratamento térmico (Figura 9), é possível notar visualmente que a presença de nódulos diminui e que as trincas dos revestimentos submetidos ao tratamento ficam mais acentuadas.



**Figura 16** Imagens de MEV para revestimento CoMo sobre cobre em diferentes condições de eletrodeposição após o tratamento térmico em 200°C, sendo (I) o tipo A, (II) tipo B, (III) tipo C, (IV) tipo D e (V) tipo E.

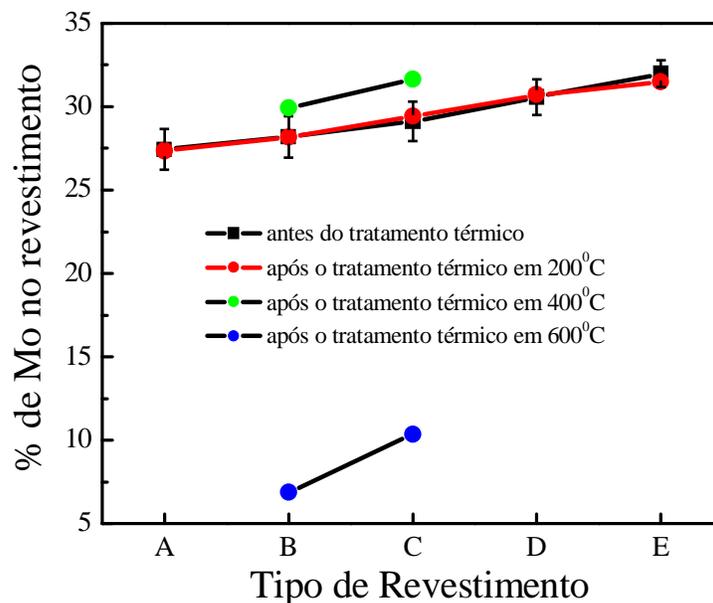
Para o tratamento térmico a 400 e 600°C apenas os revestimentos B e C foram escolhidos já que as morfologias dos revestimentos a 200°C não mostraram diferenças entre si. A Figura 17 mostra as imagens dos revestimentos B e C submetidos a tratamento térmico de 400 e 600 °C.



**Figura 17.** Imagens de MEV para revestimento CoMo sobre cobre em diferentes condições de eletrodeposição após o tratamento térmico em 400°C para (I) o tipo B, (II) tipo C, e após o tratamento térmico em 600°C para (III) tipo B, (IV) tipo C.

As amostras submetidas a tratamento térmico em 400 °C apresentaram uma morfologia com trincas mais acentuadas, assim com o tratamento em 200 °C. Porém, quando as amostra são submetidas ao tratamento térmico em 600 °C, as trincas estão ausentes dos revestimentos e a morfologia deixa de ser nodular.

As análises por EDX dos revestimentos submetidos ao tratamento térmico foram realizadas apenas uma vez. Foi observado que a morfologia, considerando os valores obtidos, é afetada pela mudança na composição, pois as porcentagens de molibdênio de cada revestimento mudam consideravelmente após o tratamento térmico de 400 °C. Quando submetidas à temperatura de 400 °C, a porcentagem de Mo aumenta na superfície (revestimentos B e C). Quando submetidas à temperatura de 600 °C, a porcentagem de molibdênio diminui na superfície, de tal forma que as trincas deixam de existir. Como já comentado, porcentagens de Mo maiores que 20% favorecem a formação de trincas [41, 42]. A Figura 18 apresenta as porcentagens de molibdênio para os revestimentos nas temperaturas de tratamento.

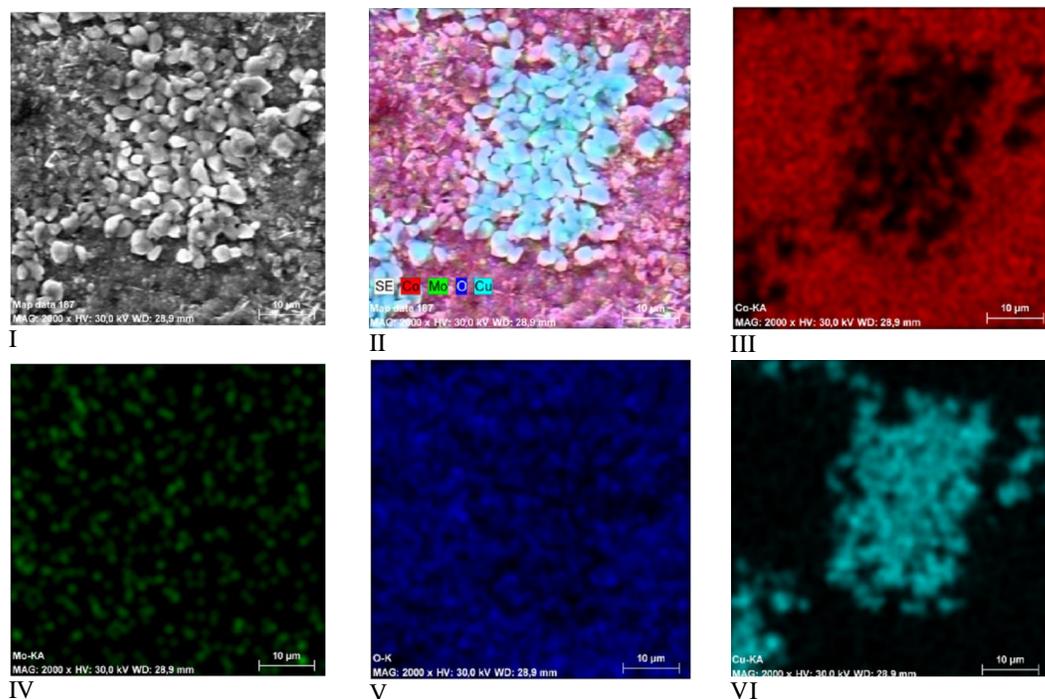


**Figura 18** Porcentagem de molibdênio para os revestimentos submetidos a tratamento térmico.

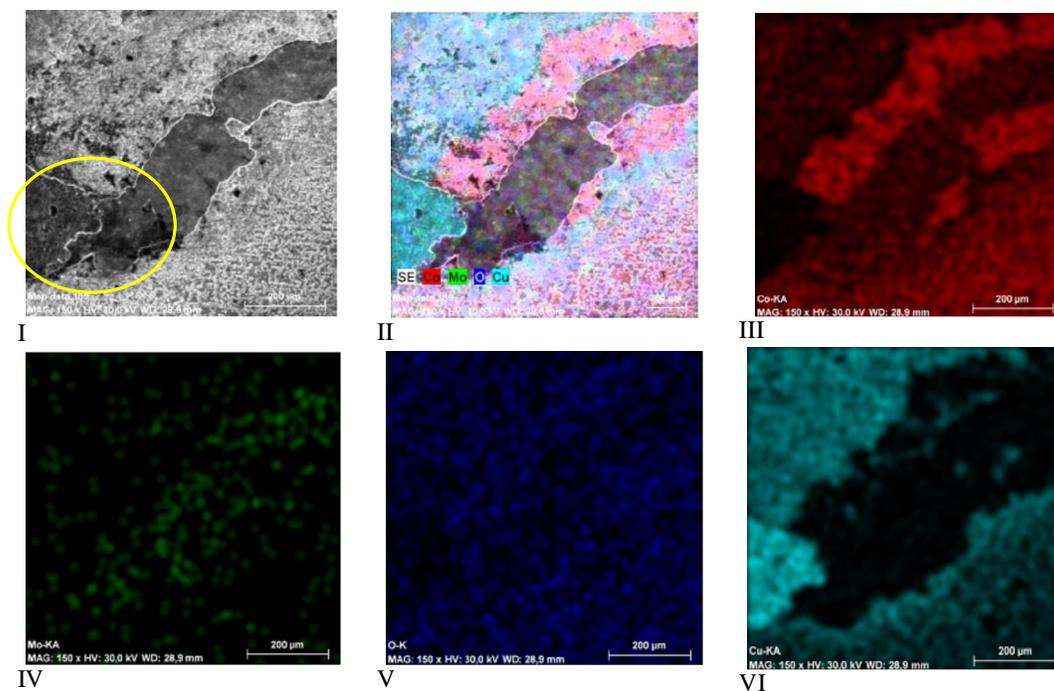
A análise por EDX mostra a presença de cobre na superfície do revestimento. Há migração do cobre do substrato para a superfície do revestimento com aumento da temperatura. Possivelmente óxidos de cobre são formados na superfície. Por mapeamento de cores é observada a presença de cobre e que não há uma distribuição homogênea de cobre sobre a superfície do revestimento (Figura 19).

A Figura 20 ilustra que uma camada, supostamente de óxido de cobre e de óxido de cobalto, está sobre o revestimento de Co-Mo e que o mesmo perde aderência ao substrato. Para uma melhor verificação de cada região mostrada na Figura 20, uma análise de EDX em linha foi realizada como é mostrado na Figura 21. Sobre esta linha há 100 pontos, onde, para cada um, as porcentagens de Co, Mo, O e Cu são medidas. A Figura 21 é a parte inferior à esquerda na Figura 20A assinalada com um círculo. A linha se inicia na região I, passando pela região II e terminando da região III.

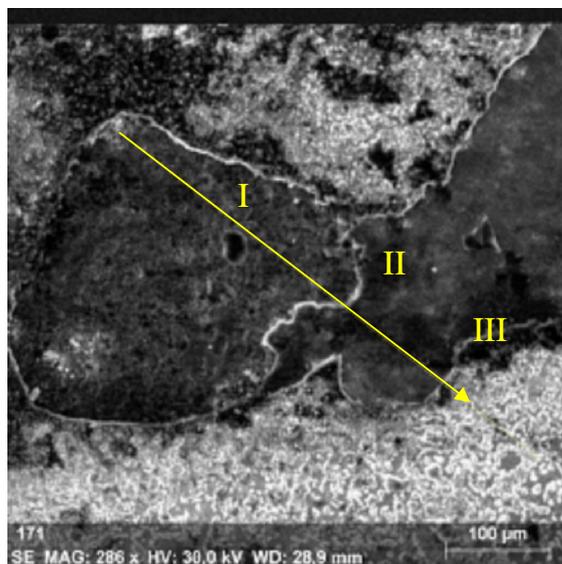
A Figura 22 sugere claramente que a região I é rica em cobre. Na região II, a porcentagem de cobre diminui e aumenta as porcentagens de cobalto e de molibdênio. Para a região III é observado que novamente o aumento da porcentagem de Cu e também de Co.



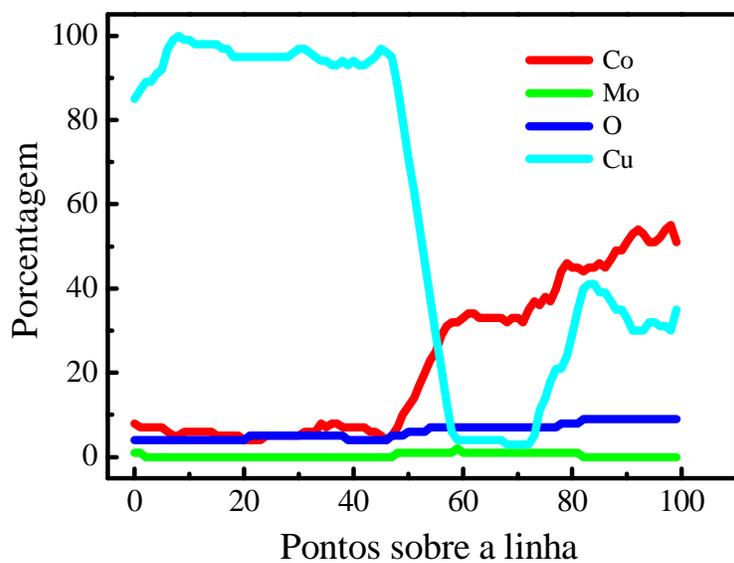
**Figura 19** Mapeamento da amostra B submetida a tratamento térmico em 600 °C. (I) imagem do mapeamento; (II) mapeamento do Co, Mo, O e Cu; (III) mapeamento do Co; (IV) mapeamento do Mo; (V) mapeamento do O; (VI) mapeamento do Cu.



**Figura 20** Mapeamento da amostra B submetida a tratamento térmico em 600 °C. (I) imagem do mapeamento onde o círculo é referente a região da quantificação em linha.; (II) mapeamento do Co, Mo, O e Cu; (III) mapeamento do Co; (IV) mapeamento do Mo; (V) mapeamento do O; (VI) mapeamento do Cu.



**Figura 21.** Imagem referente à quantificação em linha na amostra B submetida a 600 °C.

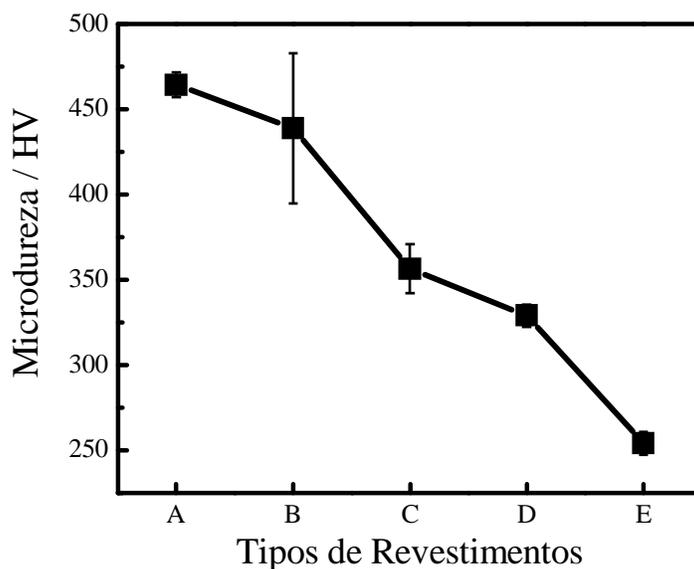


**Figura 22.** Porcentagem metálica em linha a partir da Figura 21.

Com base nessas análises, pode-se observar que a região I é referente ao substrato, a região II ao revestimento Co-Mo e que a região III é supostamente uma camada de óxido de cobre e de óxido de cobalto sobre o revestimento de Co-Mo. Isto está em concordância com o mapeamento de cores da Figura 20.

#### V.1.4. Medidas de Microdureza

A Figura 23 apresenta a dependência da dureza com a composição dos revestimentos Co-Mo. Cada ponto indicado se refere a uma média aritmética de dez medidas realizadas em diferentes regiões dos revestimentos. Subramania e colaboradores [44] encontraram para revestimentos de Co-Mo valores maiores para dureza na presença de maiores teores de molibdênio. Observa-se pela Figura 23 que os resultados de dureza não estão de acordo com que está apresentado na literatura. Entre os eletrodepósitos não há diferença significativas na composição. Assim era de se esperar que também não houvesse diferenças significativas nas medidas de dureza, já que esta é uma propriedade que depende do teor de molibdênio no revestimento [44].



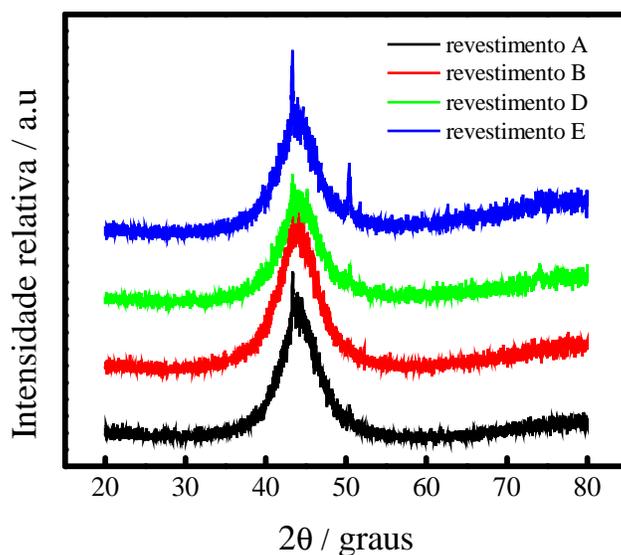
**Figura 23.** Resultados de medidas de dureza para cada tipo de revestimento.

A explicação da diminuição do valor de dureza de A para E pode estar associada à presença das trincas nos revestimentos. Como já citado, maiores densidade de corrente e pH favorecem a eletrodeposição de molibdênio, aumentando as trincas. A presença de trincas pode interferir nos valores das medidas. A maior porcentagem de molibdênio favorece o aumento da dureza, porém o efeito das trincas é maior.

A análise por planejamento experimental não foi realizada, pois o fator principal que influencia os valores de dureza pode ser as trincas e não os fatores primários como densidade de corrente e pH da solução eletrolítica.

### V.1.5 Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para analisar o sistema cristalográfico dos revestimentos. A difração para cada revestimento não submetidos a tratamento térmico é apresentada na Figura 24. Como estudo inicialmente procurou-se analisar primeiro a influencia dos maiores e menores valores de densidade de corrente e pH no sistema cristalográfico dos revestimentos.

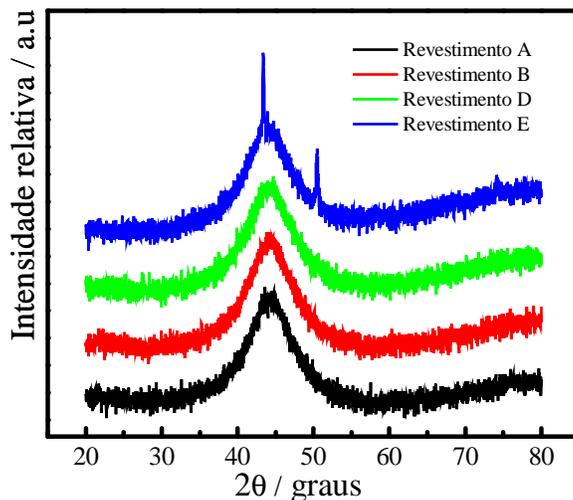


**Figura 24** Difratogramas de raios-X para os revestimentos A, B, D e E sem tratamento térmico.

Todos os difratogramas são semelhantes, não exibindo diferença entre os revestimentos com exceção do revestimento E, que além do aspecto de material amorfo, apresentou os dois picos, característicos para o cobre de acordo com o programa X' Pert High Score, mais intensos. Todos apresentaram características de materiais que tende à amorficidade. O intervalo de 2 que apresentou maior intensidade relativa possui orientações cristalográficas referente ao cobalto [41]. O incremento de molibdênio no revestimento favorece a amorficidade do mesmo [41, 45]. Os aspectos dos difratogramas também podem estar relacionados a tensões internas. Estas tensões internas são as causas das trincas existentes nos revestimentos.

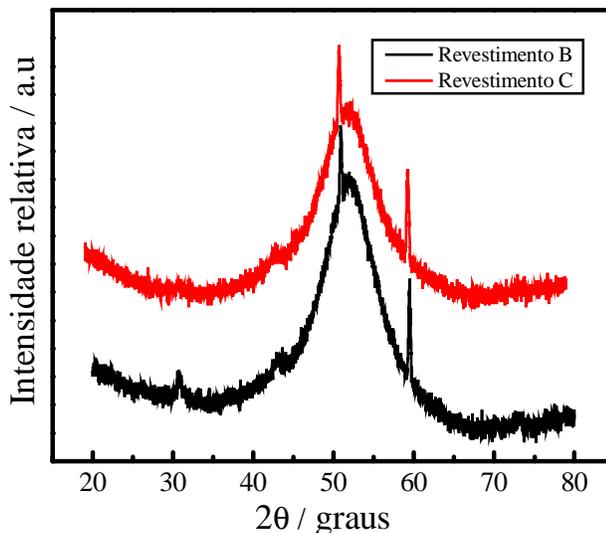
Os revestimentos submetidos a tratamento térmico (200°C, 400°C e 600°C) foram também analisados por difração de raios-X. Na Figura 25 são apresentados os difratogramas dos revestimentos A, B, D e E submetidos a 200°C. O aspecto amorfo dos difratogramas (Figura 24) é o mesmo quando comparado com os difratogramas dos

revestimentos sem tratamento térmico (Figura 25). Desta forma, conclui-se que a temperatura de 200°C não foi suficiente para modificar a estrutura dos revestimentos.



**Figura 25.** Difratoograma de raios-X para os revestimentos A, B, D e E com tratamento térmico a 200°C.

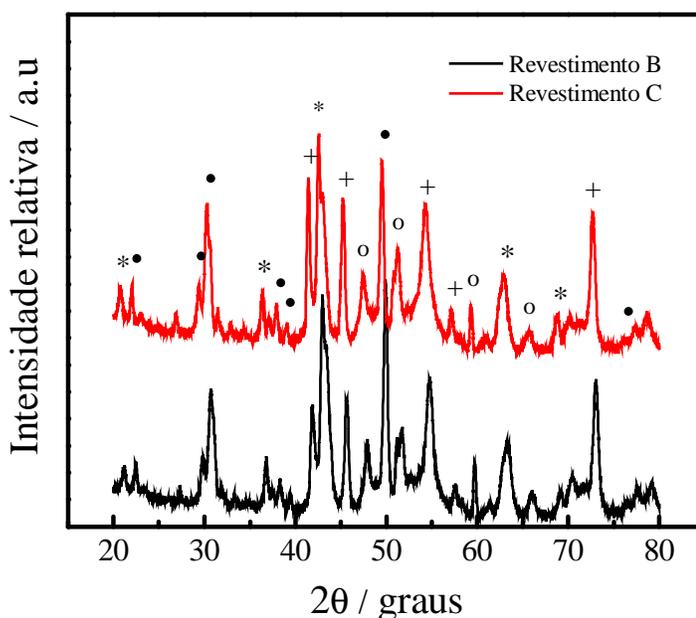
Os picos referentes ao cobre são mais acentuados para o revestimento E. Na seção sobre a espessura dos revestimentos (IV.1.2.) foi visto que o revestimento E é o menos espesso. Isto favorece a penetração da radiação de raios-X, alcançando, assim, o substrato. Sabendo que a estrutura entre os revestimentos não são diferentes, o estudo por tratamento térmico a 400 e 600°C foi realizado apenas para os revestimentos B e C. A Figura 26 apresenta os difratogramas para os revestimentos B e C tratados a 400°C.



**Figura 26.** Difratoogramas de raios-X para os revestimentos B e C com tratamento térmico a 400°C.

Novamente, o aspecto é o mesmo e se repetindo agora no revestimento C. Os picos referentes ao cobre são presentes nos dois substratos. Na seção sobre a espessura dos revestimentos (IV.1.2) foi visto pelas análises transversais por MEV (Figura 13) que as trincas chegam até o substrato. Unido a assim, com o tratamento térmico, as mesmas ficam mais acentuadas como visto pelas análises frontais por MEV (Figuras 16, 17A e 17B). Isso favorece a penetração da radiação de raios-X alcançando o substrato.

A Figura 27 mostra os difratogramas para os revestimentos B e C submetidos a 600°C. Esta temperatura de tratamento térmico não se mostrou ideal para o estudo da influência da temperatura na estrutura cristalina dos revestimentos, pois sobre a superfície dos mesmos há a presença de outros compostos fora do interesse de estudo (estrutura cristalina do revestimento Co-Mo), como se encontra ilustrado na Tabela 7.



**Figura 27.** Difratogramas de raios-X para os revestimentos B e C com tratamento térmico a 600°C.

**Tabela 7:** Compostos presentes nos revestimentos Co-Mo submetidos a 600 °C.

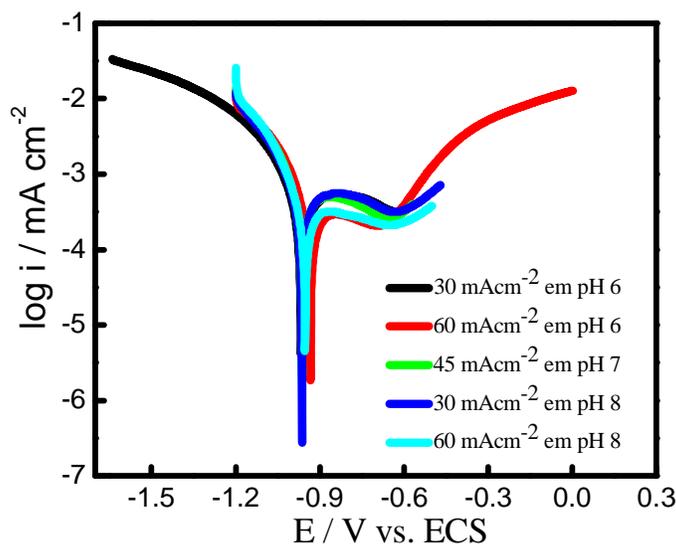
Símbolo	Composto
*	MoO <sub>4</sub>
	CoMoO <sub>4</sub>
+	CuO
O	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## V.2. Ensaio Eletroquímicos

Como ensaios eletroquímicos, realizaram-se curvas de polarização em estado estacionário, ensaios de EIE e voltametria cíclica. Todos os revestimentos foram submetidos a estas técnicas para se analisar a resistência à corrosão e a área eletroativa dos revestimentos, respectivamente.

### V.2.1. Curvas de Polarização Linear

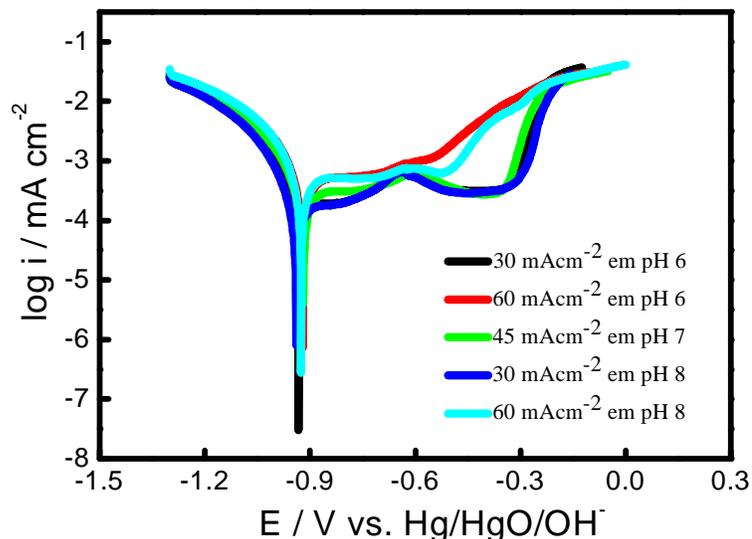
A avaliação dos revestimentos quanto a resistência à corrosão foi realizada por meio de curvas de polarização em estado estacionário, de acordo com o descrito na seção III.6. A influência da densidade de corrosão e do pH foi verificada no potencial de corrosão para cada revestimento. As Figuras 28 e 29 apresentam as curvas de polarização para os revestimentos em meio de solução de NaCl e em tampão de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , respectivamente.



**Figura 28:** Curvas de polarização potenciodinâmica para Co-Mo sobre cobre, obtidas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  após 30 minutos de imersão em meio de NaCl 0,1 M.

Nos dois meios estudados, as curvas de polarização não mostraram diferenças significativas nos potenciais de corrosão. Mesquita e colaboradores [42] em estudos de caracterização de revestimentos de Co-Mo relataram que há uma relação entre o percentual de molibdênio na liga e o potencial de corrosão da mesma, sendo que para

um maior percentual de molibdênio, o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos.



**Figura 29:** Curvas de polarização potenciodinâmica para CoMo sobre cobre, obtidas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  após 30 minutos de imersão em tampão de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , com  $\text{HCO}_3^-$  0,1875 M e  $\text{CO}_3^{2-}$  0,0125 M.

O mesmo é relato no trabalho desenvolvido por Ribeiro [39], onde foi analisada a resistência à corrosão por meio de curvas de polarização em estado estacionário para eletrodepósitos de Co-Mo sobre cobre em meio de NaCl 0,1 M a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Foi verificado neste trabalho que os eletrodepósitos que possuem maior percentagem de molibdênio são também deslocados para potenciais mais positivos. De certa forma, os resultados referentes aos potenciais de corrosão estão de acordo com a literatura [39, 42], pois os revestimentos não apresentaram diferenças significativas na composição, não apresentando diferenças significativas nos potenciais de corrosão.

É possível analisar outras características apresentadas pelas curvas de polarização. Para ambos os meios, a passivação dos revestimentos ocorre logo após o potencial de corrosão. Para as curvas de polarização obtidas em  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , duas regiões de passivação são visíveis, enquanto que para em meio de solução de NaCl apenas uma região é visível. Independente do meio ou da região de passivação, a quebra da mesma ocorre em regiões iguais para todos os revestimentos. O comportamento corrosivo e de passivação do cobalto ou de ligas à base de cobalto depende da composição e do pH do meio [26]. As curvas de polarização para os revestimentos em meio de NaCl apresentam mesma faixa de potencial durante a passivação. Porém, os

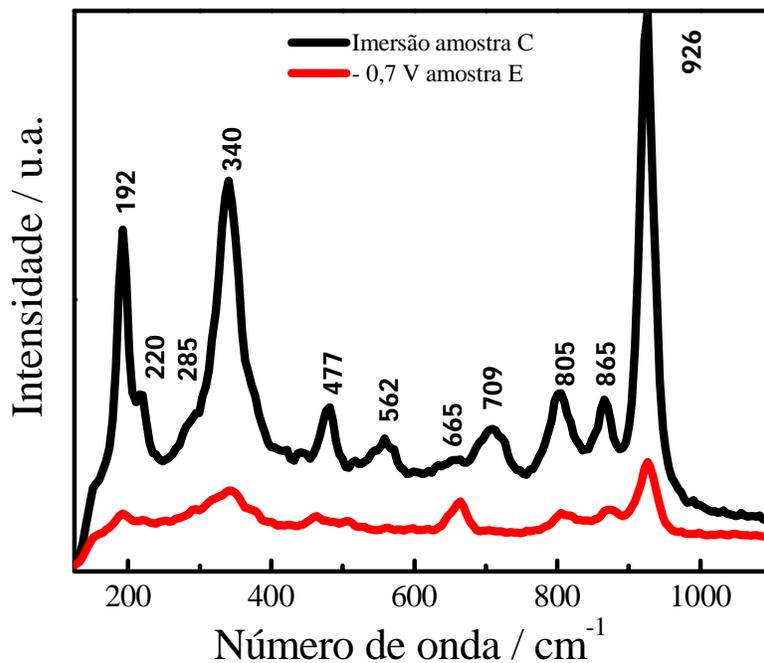
valores de corrente na região de passivação são diferentes entre os revestimentos. O mesmo ocorre para as curvas em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .

Analisando as curvas de polarização em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , a segunda região de passivação logo após o potencial de corrosão possui comportamento diferente da primeira. Há uma queda de corrente para valores iguais para os revestimentos eletrodepositados em densidades de correntes de 30 e 45  $\text{mA cm}^{-2}$  (revestimentos A, C e D). Para os eletrodépósitos obtidos em 60  $\text{mA cm}^{-2}$  (revestimentos B e E), observa-se um aumento da corrente, possivelmente devido à evolução de oxigênio sobre a superfície do revestimento.

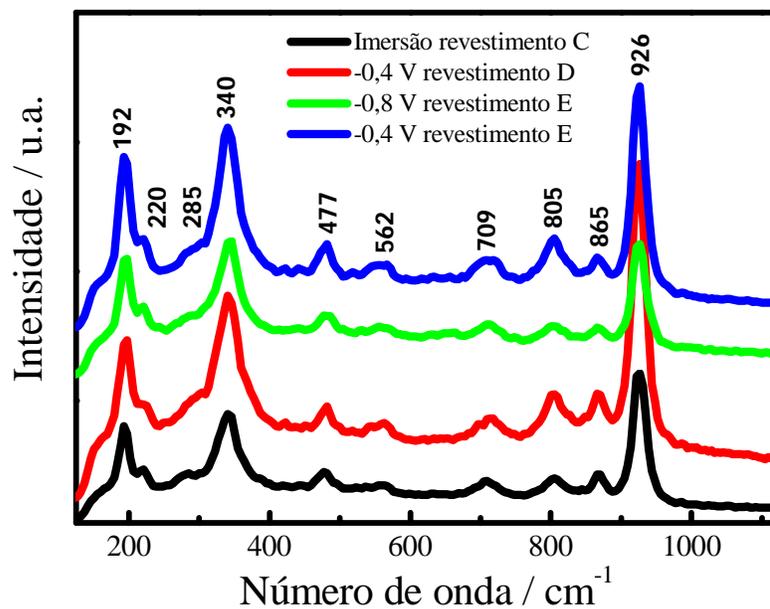
### ***V.2.2 Espectroscopia Raman***

Com objetivo de caracterizar o filme de passivação formado nos dois meios de estudo, a espectroscopia Raman foi realizada em diferentes revestimentos e diferentes condições. Para tal análise, os revestimentos C, D e E foram escolhidos. O revestimento C foi escolhido por ter composição intermediária entre os cinco tipos de revestimentos. Os revestimentos D e E foram escolhidos por apresentarem comportamentos diferentes na segunda região de passivação em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ . Revestimentos do tipo C ficaram em imersão por seis dias em meio de NaCl e  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ . Após este período, a análise por Raman foi realizada. O revestimento do tipo E foi submetido a uma aplicação de potencial de  $-0,7 \text{ V vs. ECS}$  por 30 min em meio de solução de NaCl, potencial este que se encontra na região de passivação, como pode ser visto na Figura 30. O mesmo princípio se aplicou para o revestimento do tipo E em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , aplicando um potencial de  $-0,8 \text{ V vs. Hg/HgO/OH}^-$ , potencial este que se encontra na primeira região de passivação, como pode ser visto na Figura 29. Tanto para os revestimentos do tipo D como do tipo E, um potencial de  $-0,4 \text{ V vs. Hg/HgO/OH}^-$ , foi aplicado também durante trinta minutos em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ . Este potencial se encontra na segunda região de passivação, como pode ser visto na Figura 29. Logo após a aplicação de cada potencial, a análise por Raman foi realizada.

As Figuras 30 e 31 apresentam os espectros Raman para imersão e aplicação de potencial em NaCl e  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , respectivamente. Comparando o espectro do revestimento imerso em meio de solução de NaCl com o submetido à aplicação de potencial de  $-0,7 \text{ V}$  no mesmo meio, observa-se a ausência da banda em torno de  $709 \text{ cm}^{-1}$  e a diminuição da intensidade das bandas, tais como  $192$ ,  $477$  e  $562 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 30:** Espectros de Raman para o revestimentos C imerso em solução de NaCl e para o revestimento E submetido à aplicação de potencial  $-0,7$  V.



**Figura 31:** Espectros de Raman para o revestimento C imerso em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , para o revestimento D submetido à aplicação de potencial  $-0,4$  V e para o revestimento E submetido à aplicação de potencial de  $-0,4$  e a  $-0,8$ .

Quando se compara os revestimentos analisados em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , observa-se que não há diferença para o revestimento C, que foi imerso em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , dos revestimentos D e E submetidos à aplicação de potencial.

Analisando o espectro do revestimento E submetido ao potencial de  $-0,7$  V em meio de solução de NaCl com o revestimento E submetido ao potencial de  $-0,8$  V em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , observa-se que, além da diminuição da intensidade das bandas, também se nota a ausência ou uma grande diminuição nas bandas 192, 477, 562 e 709  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do revestimento E submetido ao potencial de  $-0,7$  V em meio de solução de NaCl. Neste mesmo espectro, uma banda próxima de 665  $\text{cm}^{-1}$  aparece. A Tabela 8 ilustra a atribuição das bandas.

**Tabela 8** Atribuição das bandas existentes nos espectros de Raman. [46-49]

Valor da banda / $\text{cm}^{-1}$	Tentativa de atribuições
192	$\text{Co}_3\text{O}_4$
220	Mo-O-Mo
285	$\text{MoO}_3$
340	$\text{MoO}_3$
477	$\text{Co}_3\text{O}_4$
562	$\text{Co}_3\text{O}_4$
665	$\text{MoO}_3$
709	$\text{Co}_3\text{O}_4$
805	$\text{MoO}_3$
865	Mo-O-Mo
926	M=O

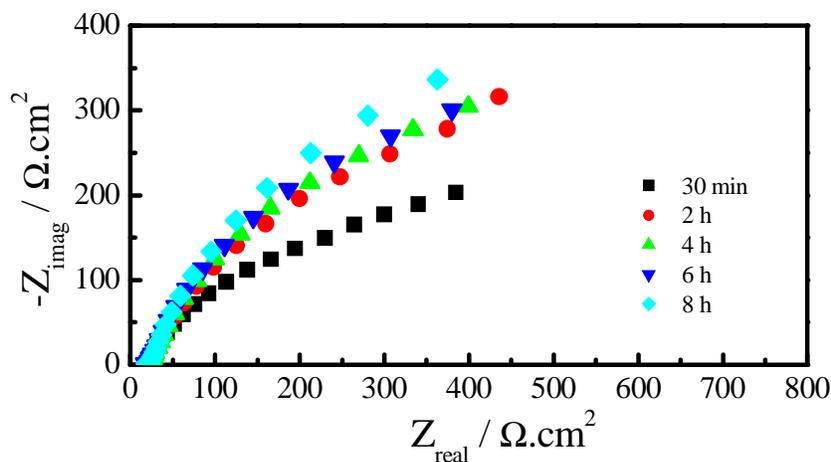
A aplicação de potencial em meio de solução de NaCl não favorece a formação de óxidos de cobalto, ou seja, o filme de passivação formado nesse meio é predominantemente formado por óxidos de molibdênio. Tomando como referência os diagramas de Pourbaix [50], tanto para o cobalto como para o molibdênio, é possível analisar qual espécie tenderá a se dissolver mais facilmente na solução em função do pH. O diagrama de Pourbaix para o molibdênio mostra que o mesmo tende a se passivar entre a faixa de pH 4-8. O diagrama de Pourbaix para o cobalto mostra que o mesmo

tende a passivar em meio alcalino. Como a solução de NaCl é meio neutro, a passivação do molibdênio e a dissolução do cobalto são favorecidas. Isso explica porque a formação dos óxidos de cobalto é dificultada em meio de solução de NaCl.

### V.2.3 Ensaios de Impedância Eletroquímica

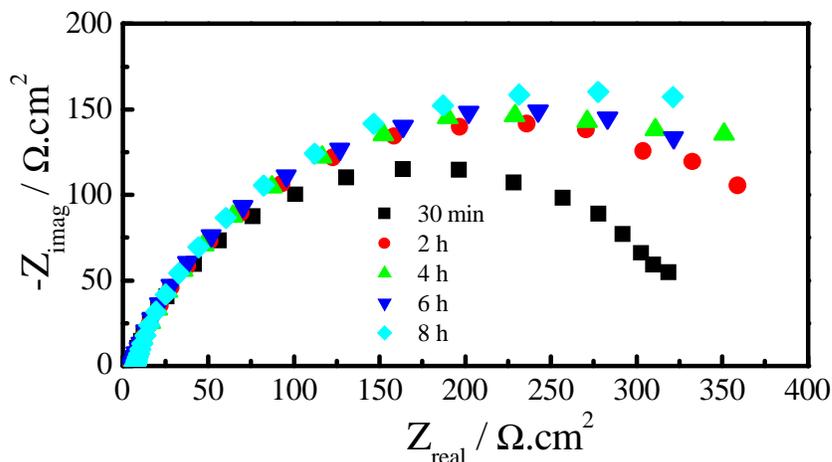
Com base no que já foi visto, pode-se dizer que não há diferença significativa física e química entre os revestimentos. Assim, para o estudo de impedância eletroquímica, escolheu-se o revestimento C. Esse estudo foi realizado em dois meios diferentes semelhantes ao estudo das curvas de polarização. As medidas foram realizadas com tempo de imersão de 30 min, 2 h, 4 h, 6 h e 8 h.

As Figuras 32 e 33 apresentam os diagramas de Nyquist do revestimento C em meio de solução de NaCl e  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , respectivamente.



**Figura 32:** Diagrama de Nyquist com tempo de imersão do revestimento C em meio de solução de NaCl.

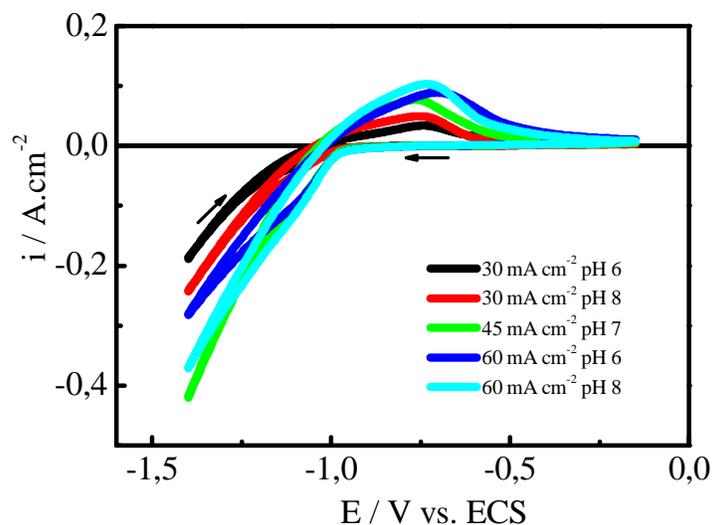
Independente do meio observa-se que após 2 h de imersão o aspecto do arco não muda, como se a superfície do revestimento se estabiliza. Também se nota que a resistência à transferência de carga aumenta com o tempo de imersão. Porém, esta resistência à transferência de carga é maior quando o estudo é realizado em meio de solução de NaCl. O revestimento é mais resistivo à corrosão em meio neutro que em meio alcalino, pois a dissolução do molibdênio é facilitada tornando o revestimento menos resistente a corrosão [39, 42, 50].



**Figura 33:** Diagrama de Nyquist com tempo de imersão do revestimento C em meio de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

#### V.2.4 Voltametria Cíclica

O estudo inicial do revestimento Co-Mo como material electrocatalítico foi realizado analisando a área eletroativa dos revestimentos para a reação de desprendimento de hidrogênio. A Figura 34 apresenta os voltamogramas obtidos para cada revestimento, de acordo com a seção III.6. O processo de oxidação é utilizado como base para a análise da área ativa do revestimento, por meio de associação com a carga (Q) referente ao processo de oxidação [51].



**Figura 34:** Voltamétrias cíclicas para os revestimentos de CoMo sobre cobre, obtidas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{NaOH } 0,5 \text{ M}$ .

Como o objetivo de normalizar a carga de cada revestimento realizou-se o estudo voltamétrico para um eletrodo de cobalto puro nas mesmas condições experimentais. As cargas de cada revestimento foram divididas pela carga referente ao processo de oxidação, formação de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [51], do eletrodo de cobalto puro (200,13  $\mu\text{C}$ ). A Tabela 9 exhibe os resultados obtidos.

**Tabela 9:** Razão entre as cargas elétricas obtidas para cada revestimentos e a carga elétrica para o cobalto puro.

Tipo de Revestimento	$Q_{\text{revestimento}} / Q_{\text{cobalto puro}}$
Tipo A	84,74
Tipo B	172,80
Tipo C	147,50
Tipo D	110,38
Tipo E	175,44

É possível estabelecer um modelo matemático de primeira ordem considerando um valor de probabilidade de 95% de confiança satisfatório ( $P < 0,05$ ). A influência das variáveis (densidade de corrente e pH da solução eletrolítica) sobre a carga do processo de oxidação dos revestimentos é mostrada na equação 40.

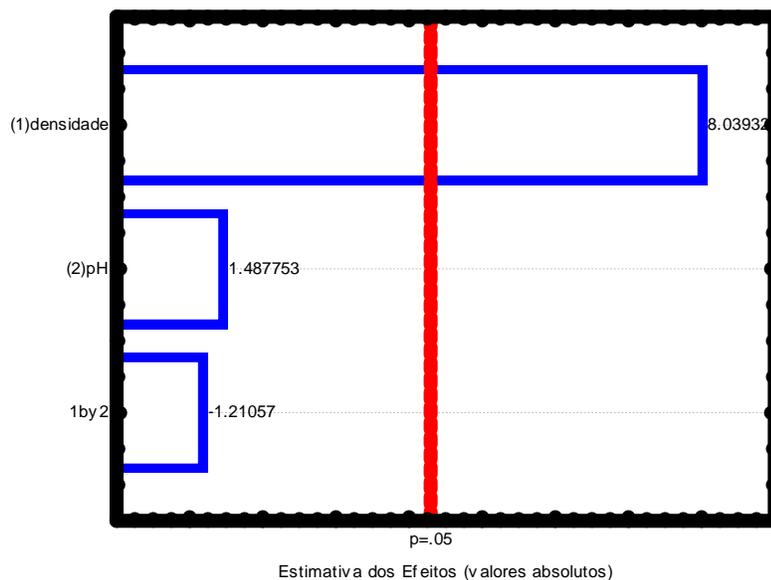
$$Q_{\text{reves}} / Q_{\text{Cobal. puro}} = -145,79 + 5,243i + 24,38 \text{ pH} - 0,384 \text{ ipH} \quad (40)$$

O valor para o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) para o modelo utilizado foi de 0,97155. Assim, o modelo de regressão prevê uma relação entre as variáveis independentes e a resposta (área ativa) de aproximadamente 97%. A Tabela 10 mostra a análise de variação (ANOVA) para o modelo.

**Tabela 10:** Resultado da ANOVA para a área eletroativa da liga Co-Mo.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de Corrente	5862,9	1	5862,9	64,63	0,01512
pH	200,789	1	200,789	2,21	0,275
Interação	132,94	1	132,94	1,46	0,3497
Erro Residual	181,43	2	90,7		
Soma Total	6378,124	5			

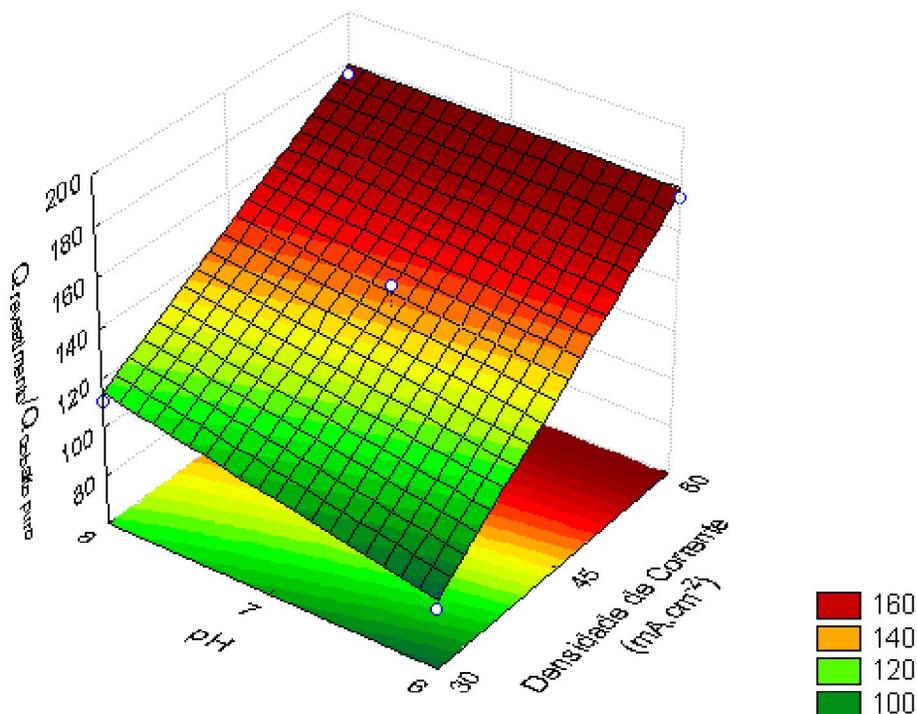
A Figura 35 apresenta o gráfico de Pareto. É possível perceber por meio da Figura 35 que as variáveis influenciam positivamente no valor da carga do processo de oxidação dos revestimentos e que a variável independente densidade de corrente foi a que mais influenciou no resultado.



**Figura 35:** Gráfico de Pareto para os efeitos do planejamento fatorial da liga Co-Mo sobre a área eletroativa.

A análise de superfície de resposta (Figura 36) mostra, muito bem, como cada variável influencia na resposta. Observa-se certo crescimento na razão das cargas (área eletroativa) nos revestimentos com o aumento do pH da solução eletrolítica e da densidade de corrente aplicada.

Os revestimentos obtidos em maiores densidades de corrente de eletrodeposição apresentaram maior área eletroativa. O pH também apresenta influência, proporcionando maior área quando seu valor aumenta de 6 para 8. Porém, para os revestimentos obtidos em  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ , o efeito do pH não é mais tão acentuado. Dentre os dois parâmetros de eletrodeposição estudados, a densidade de corrente se mostra mais influente, pois para pH constante a área eletroativa é maior quando a densidade é maior.



**Figura 36:** Superfície de resposta da liga Co-Mo para a área ativa dos revestimentos, em função da densidade de corrente e do pH da solução eletrolítica.

O aumento da densidade de corrente proporciona uma maior área eletroativa devido a espécies chegar com maior velocidade ao substrato para se reduzirem e também por reduzir maior quantidade de hidrogênio. O aumento do pH, como já visto antes, aumenta a porcentagem de molibdênio na composição do revestimento. Quanto maior a porcentagem de molibdênio no revestimento, uma maior formação de trincas é observada [41, 42], aumentando, assim, a área ativa dos revestimentos.

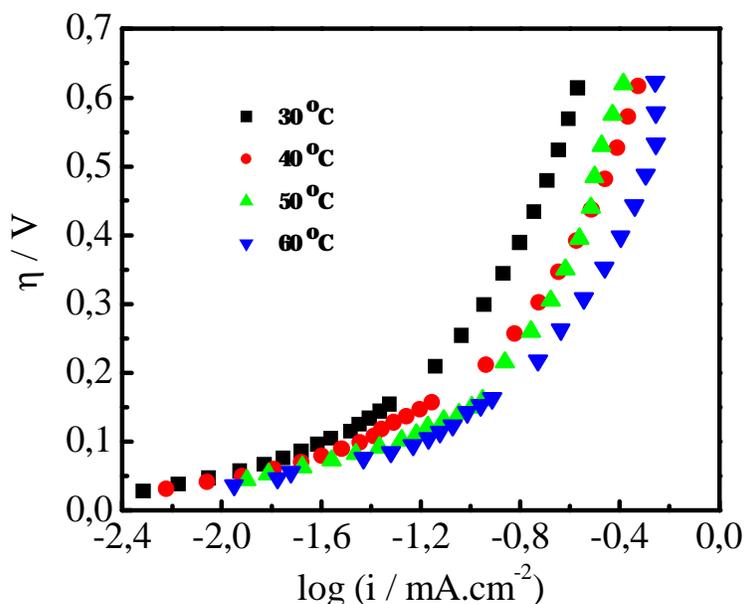
Com base nos resultados de área eletroativa, pode-se afirmar que os revestimentos obtidos nas densidades de correntes mais elevadas serão os mais promissores para os estudos de eletrocatalise envolvidos na reação de desprendimento de hidrogênio.

### ***V.2.5. Curvas de Polarização em Estado Estacionário***

Entre os tipos de revestimentos (A, B, C, D e E), o do tipo E apresentou maior relação  $Q_{\text{revestimento}} / Q_{\text{cobalto puro}}$ . Pode-se assim, associar a uma maior área eletroativa ao

revestimento E quando comparado com os outros revestimentos. Para o estudo cinético na reação de desprendimento de hidrogênio o revestimento E foi escolhido.

Foi estudada o efeito da temperatura no desempenho do revestimento E frente à RDH. As temperaturas analisadas foram 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. A Figura 37 apresenta curvas típicas de polarização nessas temperaturas.



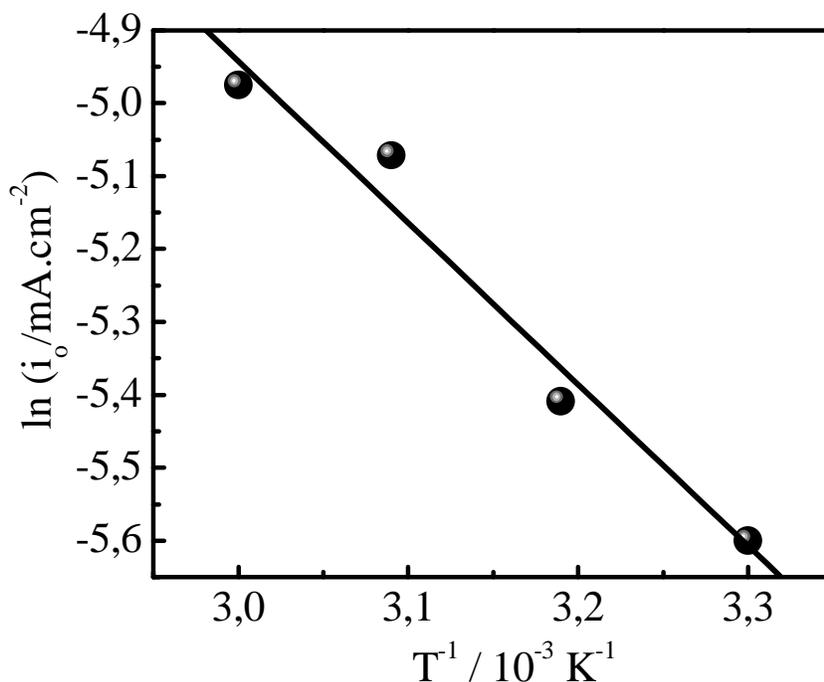
**Figura 37:** Curvas de polarização em estado estacionário em diferentes temperaturas para o revestimento E.

A Tabela 11 mostra os valores da inclinação de Tafel ( $b$ ) para cada curva. O aumento da temperatura favorece a diminuição na inclinação de Tafel. Isso pode estar associado a diversos fatores, entre eles o grau de recobrimento e as constantes de velocidades das reações envolvidas que podem estar se modificando com a variação da temperatura [52]. Para um mesmo sobrepotencial ( $\eta$ ) aplicado, a corrente aumenta, melhorando o desempenho do revestimento.

**Tabela 11:** Parâmetros eletroquímicos para a RDH sobre o revestimento de Co-Mo tipo E.

Temperatura / °C	$b_{\text{experimental}} / \text{mV.dec}^{-1}$	$\log i_0 / \text{mA.cm}^{-2}$
30	126,3	-2,43
40	119,2	-2,35
50	118,8	-2,20
60	116,5	-2,16

Com os valores de  $i_0$ , densidade de corrente de troca, é possível traçar um gráfico de  $\ln i_0$  vs  $1/T$  para adquirir o valor da energia de ativação referente à RDH. O valor encontrado foi de  $18,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$  com base nos quatro pontos do gráfico de Arrhenius, como pode se visto na Figura 38.



**Figura 38:** Gráfico de Arrhenius referentes aos parâmetros eletroquímicos para a RDH sobre o revestimento de Co-Mo do tipo E.

Na literatura é possível obter alguns valores para a energia de ativação da RDH para outros tipos de revestimentos. Revestimentos de Ni sobre substrato de Pt apresentam uma energia de ativação para a RDH de  $56 \text{ kJ mol}^{-1}$  em meio de  $0,5 \text{ M}$  de NaOH de acordo com o trabalho desenvolvido por Correia e Machado [15]. Outro trabalho realizado pelos mesmo autores apresentaram um valor de energia de ativação de  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$  para revestimentos de Ni-Co [53]. Frente a esses resultados citado o valor de energia de ativação para o revestimento do presente trabalho mostra-se mais promissor para a RDH.

## **CAPÍTULO VI**

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com os resultados obtidos, pode-se afirmar que, independente da densidade de corrente aplicada e do pH da solução eletrolítica, durante a eletrodeposição, o revestimento de Co-Mo sempre apresenta trincas e nódulos e apresenta pouca diferença na composição dos revestimentos. A mudança observada na composição é devida à influência, principalmente, do pH da solução eletrolítica na eletrodeposição.

O processo de eletrodeposição é controlado por difusão de massa. A eficiência do processo de eletrodeposição é maior para menores valores de pH e densidade de corrente, onde esse último parâmetro possui maior influência.

O tratamento térmico provoca mudanças na morfologia dos revestimentos, evidenciando mais as trincas sem alterar a composição superficial dos revestimentos consideravelmente a 200°C. O tratamento a 600°C muda drasticamente a morfologia dos revestimentos promovendo a migração de cobre e cobalto para a superfície.

As análises de microdureza mostram uma possível influência das trincas nos valores de dureza, tendo como consequência resultados não condizentes com a literatura.

Os resultados de DRX mostraram que os revestimentos são amorfos e esta característica está associada à presença de trincas. Apenas em tratamento térmico de 600°C a amorficidade se torna ausente. Porém, uma descaracterização é obtida, pois, na superfície há a formação de óxidos de cobalto, cobre e molibdênio.

As curvas de polarização linear realizadas em dois meios diferentes confirmam o que já era de se esperar: nenhuma mudança nos valores de potenciais de corrosão, pois não há diferenças significativas na composição dos revestimentos. Pelos ensaios de EIE, os revestimentos se tornaram menos resistentes à transferência de carga com o tempo de imersão não possuindo diferença após 2 h de imersão. Também se concluiu que o pH é o fator do meio que influencia na corrosão, onde o meio de tampão de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  foi o mais agressivo.

Com relação ao estudo eletrocatalítico dos revestimentos para a reação de desprendimento de hidrogênio é observado que os revestimentos obtidos em densidades de corrente e pH maiores são os mais promissores para o estudo, pois apresentam maior área eletroativa.

**CAPÍTULO VII****REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Gentil, V., Corrosão, 3ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1996.
2. [www.destak.pt/artigos](http://www.destak.pt/artigos) Acesso em: 5 de janeiro de 2009.
3. Helio Gurovitz. A Nova Era da Energia Limpa. **Revista Época**, Ed. 571, 2009.
4. <http://mourabezerra.sites.uol.com.br/energiaemeio.html> Acesso em: 1 jul. 2008.
5. <http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u418138.shtml>. Acesso em: 1 jul. 2008.
6. Panossian, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**, São Paulo, Instituto de Pesquisa Tecnológicas, 1993.
7. Jones, Denny A., Principles and Prevention of Corrosion, 2ª Edição, Prentice-Hall, United States of America, 1992.
8. Gonzáles, E. R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental. **Química Nova**, V. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
9. Tavares, M. C.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H. Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt microelectrodes. **Electrochimica Acta**, V. 46, p. 4359-4369, 2001.
10. Gonzáles, E. R.; Avaca, L. A.; Tremiliosi-Filho, G.; Machado, S. A. S.; Ferreira, M. Hydrogen evolution reaction on Ni-S electrodes in alkaline solutions. **Journal of Hydrogen Energy**, V. 19, n. 1, p. 17-21, 1994.
11. Peraldo, L.; Romagnani, C. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on austenitic stainless steel. **La Chimica e l'Industria**, V. 53, n. 12, p. 1128-1133, 1971.
12. Peraldo, L.; Romagnani, C.; Rosania, M. T. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on austenitic stainless steel in alkaline solutions. **La Chimica e l'Industria**, V. 56, n. 9, p. 589-594, 1974.
13. Chialvo, M. R. G.; Chialvo, A. C. Hydrogen evolution reaction on smooth Ni(1-x) + Mo(x) alloys (0 <math>x</math> <math>0.25</math>). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, V. 448, p. 87-93, 1998.
14. Simpraga, R.; Bai, L.; Conway, B. E. Real area and electrocatalysis factors in hydrogen evolution kinetics at electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-Cd composites:

effect of Cd content and nature of substrate. **Journal of Applied Electrochemistry**, V. 25, p. 628-641, 1995.

**15.** Correia, A. N. and Machado, S. A. S. Hydrogen evolution on electrodeposited Ni and Hg ultramicroelectrodes. **Electrochimica Acta**, V. 43, n. 3-4, p. 367-373, 1998.

**16.** Suffredini, H. B.; Cerne, J. L.; Crnkovic, F.C.; Machado, S. A. S.; Avaca, L.A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 25, p. 415-423, 2000.

**17.** White, R. E.; Bockris, J. O'M.; Conway, B. E. **Modern Aspects of Electrochemistry**, New York, Plenum Press, 1995.

**18.** Santana, R. A.; Campos, A. R.; Prasad, S. Otimização do Banho Eletrolítico da Liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, V. 30, p. 360-365, 2007.

**19.** Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 556, p. 137-145, 2003.

**20.** Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt-molybdenum electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, V. 33, p. 245-252, 2003.

**21.** Sanches, L. S.; Domingues, S. H.; Marino, C. E. B.; Mascaro, L. H. Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings. **Electrochemistry Communications**, V 6, p 543-548, 2004.

**22.** Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Influence of a cationic surfactant in the properties of cobalt-nickel electrodeposits. **Electrochimica Acta**, V 51, p 5703-5709, 2006.

**23.** Pané, S.; Gómez, E.; Garcia-Amorós, J.; Velasco, D.; Vallés, E. Modulation of the magnetic properties of CoNi coatings by electrodeposition in the presence of a redox cationic surfactant. **Applied Surface Science**, V. 253, p. 2964-2968, 2006.

**24.** Gómez, E.; Pellicer, E.; Duch, M.; Esteve, J.; Vallés, E. Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation. **Electrochimica Acta**, V. 51, p. 3214-3222, 2006.

**25.** Metikos-Hukovic, M.; Pilic, Z.; Babic, R.; Omanovic, D. Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution. **Acta Biomaterialia**, V. 2, p. 693-700, 2006.

**26.** Metikos-Hukovic, M.; Babic, R. Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt-chromium-molybdenum alloy. **Corrosion Science**, V. 49, p. 3570-3579, 2007.

27. Marti, A. Cobalt-base alloys used in bone surgery. **Injury, International Journal of the Injured**, V. 31, p. 18-21, 2000.
28. Santana, R. A. C.; Oliveira, A. L. M.; Campos A. R. N.; Prasad S. Otimização das condições operacionais para eletrodeposição da liga Co-Mo, utilizando planejamento experimental. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, V 2, p 01-09, 2007.
29. Calderón, J. A.; Mattos, O. R.; Barcia, O.E.; Córdoba, S.I.; Pereira da Silva, J.E. Electrodeposition of cobalt in carbonate / bicarbonate media. **Electrochimica Acta**. V. 47, p. 4531-4541, 2002.
30. Calderón, J. A.; Mattos, O. R.; Barcia. Reaction model for kinetic of cobalt dissolution in carbonate / bicarbonate media. **Electrochimica Acta**. V. 50, p. 2101-2109, 2008.
31. Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E.; Alcobé, X. Properties of CoMo coatings obtained by electrodeposition at pH 6.6. **J. Solid State Electrochem**. V. 8, p. 497-504, 2004.
32. Calado, V; Montgomery, D.C. **Planejamento de experimentos usando estatística**. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2003.
33. Chiang, K.T.; Chang, F. P.; Tsai, D. C. Modeling and analysis of the rapidly resolidified layer of SG cast iron in the EDM process through response surface methodology. **J. Mater. Processing Technology**, V 182, p. 525-533, 2007.
34. Dedavid, B.A.; Gomes, C. I.; Machado, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostras**. Poto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
35. Shackelford, James F. **Introduction to Materials Science for Engineers**, 4<sup>o</sup> Edição, New Jersey, USA: Prentice Hall, 1996.
36. Drago, Russell S. **Physical Methods for Chemists**, 2<sup>a</sup> Edição, México: Saunders College Publishing, 1992.
37. Wolyneq, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
38. Ticianelli, E. A.; Gonzales, E. R. **Eletroquímica Princípios e Aplicações**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.
39. Ribeiro, O. M. S. Desenvolvimento e otimização de um banho para a eletrodeposição de ligas de Co-Mo resistentes à corrosão. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2008.
40. Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Developing plating baths for the production of cobalt-molybdenum films. **Surface & Coatings technology**, V. 197, p. 238-246, 2005.

41. Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, V. 571, p. 109-116, 2001.
42. Mesquita, F. J. M.; Neto, P. L.; Silva, G. P.; Correia, A. N. Obtenção e caracterização de revestimentos de cobalto-molibdênio. **25° COBRASCORR-CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO**. Salvador, 2005.
43. De Faveri, D.; Torre, P.; Perego, P.; Converti, A. Optimization of xylitol recovery by crystallization from synthetic solutions using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, V. 61, p. 407-412, 2004.
44. Subramania, A.; Priya, A. R. S.; Muralidharan, V.S. Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits. **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 32, p. 2843-2847, 2007.
45. Gómez, E.; Pellicer, E.; Vallés, E. Use of the reverse pulse plating method to improve the properties of cobalt-molybdenum electrodeposits. **Surface & Coatings Technology**. V. 201, p. 2351-2357, 2006.
46. Gallant, D.; Pézolet, M.; Simard, S. Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate. **Journal Physical Chemists**. V. 110, p. 6871-6880, 2006.
47. Haddad, N.; Richard, E. B.; Barama, A. MoOx-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene. Influence of vanadium and phosphorus on physicochemical and catalytic properties. **Catalysis Today**. V. 142, p. 215-219, 2009.
48. Kim, H. S.; Han, S. H.; Kim, K. Interaction of molybdenum oxide with titania: Raman spectroscopic Study. **Bull. Korean Chem. Soc.** V. 12, p. 138-142, 1991.
49. Balcar H.; Mishra D.; Marceau E.; Carrier X.; Zilkova N.; Bastl Z. Molybdenum oxide catalysts for metathesis of higher 1-alkenes via supporting MoO<sub>2</sub>(acetylacetonate)<sub>2</sub> and MoO<sub>2</sub>(glycolate)<sub>2</sub> on SBA-15 mesoporous molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**. V. 359, p. 129-135, 2009.
50. POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, 1ª edição inglesa, 1966.
51. Machado, S. A. S.; Neto, P. L.; Avaca, L.A. A novel procedure in the galvanic deposition of Zn alloys for the preparation of large area Ni and Ni-Co surface. **Journal of Applied Electrochemistry**. V. 26, p. 431-437, 1996.

**52.** Sousa, J. B. Estudo da influência dos parâmetros operacionais na eletrodeposição de camadas eletrocatalíticas de ligas de Ni-Fe. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2007.

**53.** Correia, A. N.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni-Co ultramicroelectrodes. **Electrochemistry Communications**. V. 1, p. 600-604, 1999.

1 (1999) 600–604

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)