



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - UFC
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA
ALUNO: JOSENIR BARRETO DE SOUSA

Estudo da influência dos parâmetros operacionais na eletrodeposição de camadas eletrocatalíticas de ligas de Ni-Fe.

FORTALEZA – CEARÁ
JUNHO - 2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**Estudo da influência dos parâmetros operacionais na
eletrodeposição de camadas eletrocatalíticas de
ligas de Ni-Fe.**

Josenir Barreto de Sousa

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA - CEARÁ

2007

São fúteis e cheias de erros as ciências que não nasceram
da experimentação, mãe de todo conhecimento.

(Leonardo da Vinci)

*Dedico este trabalho aos meus filhos, Caio e Cleiton,
que são a razão maior da minha vida...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fonte de fé e meu porto seguro na caminhada pela vida.

A minha mãe, Maria Nise Barreto de Sousa, e ao meu pai José Rodrigues de Sousa, pela presença constante em todos os momentos, pelo apoio, pelo incentivo e pelas orações...

A Violeta, minha esposa, e a meus filhos, Caio e Cleiton, pelo amor, pelo apoio, pela compreensão e pela paciência...

À UFC, ao DQOI e ao DQAFQ, pela possibilidade da realização deste curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro concedido.

Ao Prof. Dr. Pedro de Lima Neto, pela orientação, pela participação e pela atenção a mim dedicadas e também pelo crescimento profissional que me proporcionou durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo de Eletroquímica, especialmente aos colegas Rafael e Gustavo, pela amizade e colaboração na parte experimental deste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFC, pelas análises de MEV e EDX.

À minha irmã, Josimeire Barreto Rolim e ao meu cunhado Neilson Rolim, pelo apoio, pelo incentivo e por toda dedicação.

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVEATURAS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO I.....	16
I.1. Introdução	16
I.2 – Objetivos	19
CAPÍTULO II.....	20
II.2. Estado da Arte.....	20
CAPÍTULO III.....	23
III.1. Aspectos Teóricos da RDH	23
III.1.1. Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH)	23
III.1.2. Eletrocatalise	27
III.1.3. Ultra-som	29
III.1.3.1. Histórico	29
III.1.3.2. Princípios Fundamentais	30
III.1.3.2.1. Definição	30
III.1.3.2.2. Origem das ondas ultra-sonoras	31
III.1.4. Curva de Polarização de Estado Estacionário	33
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS	37
IV.1. Eletrodos.....	37
IV.1.1. Eletrodo de Trabalho	37
IV.1.2. Eletrodo Auxiliar	38
IV.1.3. Eletrodo de Referência.....	38
IV.1.4. Eletrodeposição.....	39
IV.2. Soluções	41
IV.2.1. Solução Eletrolítica	41
IV.2.2. Solução para desengraxe dos eletrodos de trabalho	41

IV. 2.3. Solução para ativação da superfície dos eletrodos de trabalho antes da eletrodeposição.	41
IV. 2.3. Solução para ativação da superfície dos eletrodos de trabalho após a eletrodeposição.	42
IV.2.4. Banho para eletrodeposição da liga de Ni-Fe.....	42
IV.3. Célula Eletrolítica	43
IV.4. Caracterização Física do material.....	44
IV.4.1. Estudos Micrográficos	44
IV.4.2. Análise Química	44
IV.5. Caracterização Eletroquímica	44
IV.5.1. Medidas Potenciodinâmicas	44
IV.6. Condições experimentais.....	45
IV.6.1. Eletrodeposição.....	45
IV.7. Operação Contínua.....	46
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
V.1. Influência dos parâmetros operacionais	47
V.1.2. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	47
V.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	49
V.1.4. Voltametria Cíclica.....	52
V.1.5. Efeito da ativação do eletrodo	53
V.1.6. Energia de Ativação Aparente para a RDH	55
V.1.7. Operação Contínua	57
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	63
CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Desenho esquemático do banho Ultra-sônico.	32
Figura 02 – Desenho esquemático do eletrodo de trabalho em aço carbono.....	37
Figura 03 – Desenho esquemático do eletrodo Auxiliar.	38
Figura 04 – Desenho esquemático do eletrodo de referência Hg/HgO/OH ⁻ (NaOH 0,5 mol.dm ⁻³).	39
Figura 05 – Desenho esquemático da montagem para eletrodeposição.....	39
Figura 06 – Desenho esquemático da montagem para ativação.....	42
Figura 07 – Desenho esquemático da célula eletrolítica.....	43
Figura 08 – Desenho esquemático da montagem do sistema para o ensaio de Operação Contínua.....	46
Figura 09 – Variação do teor de Ni para depósitos obtidos na presença e na ausência da radiação de ultra-som no banho 1 e no banho 2 eletrodepositado a 28°C em função da densidade de corrente.	48
Figura 10 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 10 mA.cm ⁻² – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.	50
Figura 11 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 10 mA.cm ⁻² – Com ultra-som e a temperatura ambiente.....	50
Figura 12 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 20 mA.cm ⁻² – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.	50
Figura 13 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 20 mA.cm ⁻² – Com ultra-som e a temperatura ambiente.....	50
Figura 14 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 30 mA.cm ⁻² – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.	51
Figura 15 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 30 mA.cm ⁻² – Com ultra-som e a temperatura ambiente.....	51
Figura 16 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 40 mA.cm ⁻² – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.	51
Figura 17 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 40 mA.cm ⁻² – Com ultra-som e a temperatura ambiente.....	51
Figura 18 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 50 mA.cm ⁻² – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.	51
Figura 19 – Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a 50 mA.cm ⁻² – Com ultra-som e a temperatura ambiente.....	51

Figura 20 – Voltamograma cíclico para eletrodeposição de Ni-Fe em NaOH 0,5 mol.dm⁻³, obtido a 50 mV.s⁻¹ – Banho 2 – Sem e Com ultra-som – 50 mA.cm⁻² e a 28°C.....	52
Figura 21 – Voltamograma cíclico para eletrodeposição de Ni-Fe em NaOH 0,5mol.L⁻¹, obtido a 50mVs⁻¹ – Banho 2 – Sem ultra-som na temperatura de 28°C e 55 °C – 10mAcm⁻².....	53
Figura 22 – Curva polinomial, obtido a partir da carga voltamétrica nos eletrodeposições de Ni-Fe, sob ação do ultra-som, variando-se o tempo de ativação.....	54
Figura 23 - Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtido a 10 mA.cm⁻² – Com ultra-som e a 55 °C – Sem ativação.....	55
Figura 24 - Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtido a 10 mA.cm⁻² – Com ultra-som e a 55 °C – Após ativação	55
Figura 25 – Curvas típicas de polarização obtidas a diferentes temperaturas para o eletrodo eletrodepositado a DC = 40 mA.cm⁻² e a uma temperatura de 55 °C.....	55
Figura 26 – Gráfico de Arrhenius – Gráfico de erro para o depósito de 40 mA.cm⁻² em função da temperatura.....	56
Figura 27 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a DC = 10 mA.cm⁻² e para o eletrodo de aço carbono a uma temperatura de 28 °C.	58
Figura 28 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a DC = 30 mA.cm⁻² e para o eletrodo de aço carbono a uma temperatura de 28 °C.	58
Figura 29 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a DC = 50 mA.cm⁻² e para o eletrodo de aço carbono a uma temperatura de 28 °C.	59
Figura 30 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a DC = 10 mA.cm⁻² e a uma temperatura de 55 °C e o eletrodo de aço carbono.....	60

- Figura 31 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e $DC = 135 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a $DC = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$ e a uma temperatura de 55 °C e o eletrodo de aço carbono. 60**
- Figura 32 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e $DC = 135 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a $DC = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e a uma temperatura de 55 °C e o eletrodo de aço carbono. 61**
- Figura 33 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e $DC = 135 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a $DC = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ e a uma temperatura de 55 °C e o eletrodo de aço carbono. Uma comparação com os eletrodos de níquel puro e com a liga metalúrgica de Ni-Fe. 62**

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Composição dos banhos eletrolíticos	43
Tabela 02 - Corrente aplicada e tempo de depósito durante a eletrodeposição	45
Tabela 03 – Razão entre $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}]$ nos banhos 1 e 2 e Ni/Fe no eletrodepósito.....	49
Tabela 04 – Parâmetros eletroquímicos para a RDH na liga de Ni-Fe em NaOH $0,5\text{mol dm}^{-3}$ em diferentes temperaturas.	56
Tabela 05 – Valores de energia de ativação para sistema que envolve o níquel.....	57

LISTA DE ABREVEATURAS

- CUS – Com Ultra-som;
- DC – Densidade de Corrente;
- EDV – Etapa Determinante da Velocidade;
- EDX – Energia Dispersiva de Raios-X;
- Fe – Ferro;
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Ni – Níquel;
- RDH – Reação de Desprendimento de Hidrogênio;
- SUS – Sem Ultra-som;
- i_1 – Corrente Obtida na Etapa de Volmer;
- i_2 – Corrente Obtida na Etapa de Heyrovsky;
- i_3 – Corrente Obtida na Etapa de Tafel;
- k_1 – Constante de Velocidade da Etapa de Volmer;
- k_2 – Constante de Velocidade da Etapa de Heyrovsky;
- k_3 – Constante de Velocidade da Etapa de Tafel;
- H_{ads} – Hidrogênio Adsorvido;
- θ – Fração do Recobrimento Superficial;
- β – Coeficiente de Transferência;
- F – Constante de Faraday;
- R – Constante Universal dos Gases;
- T – Temperatura em Kelvin;
- η – Sobrepotencial Aplicado ao Sistema;
- η_c – Sobrepotencial Catódico;
- η_a – Sobrepotencial Anódico;
- IR – Queda Ôhmica Gerada pela Resistência R, Quando Circula uma Corrente I;
- A – Área Superficial;
- b – Tangente de Tafel;
- i_0 – Densidade de Corrente de Troca;
- Γ_i – Unidade de Área;
- λ – Comprimento de Onda;
- A – Amplitude;

- T – Período;
 P – Potencia;
 f – Freqüência;
 e – Espessura;
 n – Números de Elétrons Envolvidos na Reação;
 zF – Número de Coulombs Envolvidos;
 $\Delta G^{0\ddagger}$ – Energia Livre Padrão de Ativação;
 $f(\theta)$ – Função do Recobrimento Superficial;
 q – Carga.
 ca – Carga anódica

RESUMO

O presente trabalho mostra o estudo da influência da radiação de ultra-som sobre a eletrodeposição de ligas de Ni-Fe. Foram avaliados a estabilidade e o desempenho eletrocatalítico das ligas para a Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) em meio alcalino. As ligas eletrodepositadas de Ni-Fe foram obtidas em solução 0,06 mol.dm⁻³ de Ni₂SO₄.6H₂O, 0,48 mol.dm⁻³ de Na₃C₃H₅O₇.2H₂O, 0,71 mol.dm⁻³ de Na₂CO₃ e 0,16 mol.dm⁻³ (banho 1) e 0,04 mol.dm⁻³ de FeSO₄.7H₂O (banho 2). Foi adicionado 8,4 mL.L⁻¹ de H₂SO₄ para manter o pH abaixo de 1. A eletrodeposição foi realizada sob controle galvanostático variando-se a densidade de corrente de 10 mA.cm⁻² a 50 mA.cm⁻², na temperatura ambiente (\equiv 28°C) e de 55°C na presença e na ausência da radiação de ultra-som. Todos os revestimentos foram depositados em um disco de aço-carbono com área geométrica exposta de 0,7 cm². A RDH foi estudada em solução de NaOH 0,5 mol.dm⁻³. Foi utilizada para todos os experimentos o eletrodo auxiliar de Pt e o eletrodo de referência de Hg/HgO, OH⁻ (0,5 mol.dm⁻³). Os revestimentos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Voltametria Cíclica (VC) e as propriedades eletrocatalíticas das ligas de Ni-Fe foram avaliadas por Curva de Polarização de Tafel e por Operação Contínua. Os resultados mostraram que o ultra-som aumentou a quantidade de Fe eletrodepositada e as ligas obtidas sob a ação da radiação de ultra-som apresentaram o melhor desempenho para a RDH.

Palavras-chaves: eletrodeposição, Ni-Fe, operação contínua, RDH.

ABSTRACT

The present work shows the study of the ultrasound irradiation influence in the electrodeposition of Ni-Fe coatings. The electrocatalytic performance of these coatings for the hydrogen evolution reaction (her) in alkaline medium was also evaluated. The Ni-Fe coatings were obtained from plating solutions containing 0.06 mol.dm⁻³ Ni₂SO₄.6H₂O, 0.48 mol.dm⁻³ Na₃C₃H₅O₇.2H₂O, 0.71 mol.dm⁻³ Na₂CO₃ and 0.16 mol.dm⁻³ (bath 1) and 0.04 mol.dm⁻³ FeSO₄.7H₂O (bath 2). It was also added 8.4 mL L⁻¹ H₂SO₄ to maintain the pH below 1. The electrodepositions were carried out under galvanostatic control in the range of 10 mA cm⁻² to 50 mA cm⁻², at room temperature (\approx 28°C) and at 55°C in the presence and in the absence of ultrasound irradiation. All coatings were deposited on disk mild steel substrate with an exposed geometric area of 0.7 cm². The hydrogen evolution reaction was studied in 0.5 mol.dm⁻³ NaOH. In all electrochemical experiments Pt was the auxiliary electrode and Hg/HgO, OH⁻ (0,5 mol.dm⁻³) was the reference one. The coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV) and the electrocatalytic properties of the Ni-Fe coating were evaluated by Tafel polarization and long-term performance tests. The results showed that the use of the ultrasound irradiation leads to an increase of the Fe content in the electrodeposits. Additionally, the coatings obtained in presence of ultrasound also present the best performance for her.

Keywords: electrodeposition, Ni-Fe, long-term performance test, her

CAPÍTULO I

I.1. Introdução

A enorme participação das fontes não renováveis na oferta mundial de energia coloca o mundo diante de um desafio: a busca por fontes alternativas de energia. E isso é urgente, pois o planeta pode, literalmente, entrar num colapso se forem mantidos os atuais modelos de desenvolvimento sócio-econômico, com base no consumo de petróleo.

Sem dúvida, a fonte mais amplamente usada no século XX e início do século XXI é a derivada de combustíveis fósseis como o carvão, petróleo e o gás natural. Porém, pelo fato de serem recursos naturais não renováveis e por ter seu uso em larga escala e de forma desordenada, esta fonte de energia caminha para o esgotamento. Vale ressaltar que, a princípio, nenhuma fonte de energia pode ser considerada inesgotável. Para várias delas o processo de reposição natural envolve milhões de anos e condições favoráveis (como é o caso do petróleo), daí, estas fontes serem classificadas de não renováveis. Da mesma forma, outras fontes de energia, em que sua utilização pela humanidade não representa qualquer variação significativa em seu potencial (como é o caso da solar), ou até mesmo em que sua reconstituição pode ser feita sem grandes dificuldades (como é o caso da biomassa), estas são classificadas de fontes renováveis de energia.

É importante salientar que as conseqüências pela opção em usar as fontes não renováveis de energia é prejudicial à biosfera terrestre, daí ser necessário programar medidas mitigadoras, entre elas a redução da participação destas fontes no consumo mundial de energia, até por que é forçoso se constatar que mais cedo ou mais tarde a oferta destas fontes não renováveis será reduzida, obrigando ao uso de outras fontes de energia. Nesse aspecto, muitos especialistas mostram que as fontes renováveis são as únicas capazes de suprir a necessidade da humanidade e ainda é a solução para o desenvolvimento econômico e ambiental sustentável.

Muitos deles chegam a propor a substituição das fontes de energia não renovável imediatamente, reduzindo com isso os efeitos ambientais causados pelo seu uso.

Uma fonte de energia, que podemos considerar viável, pois é considerada não poluente, que permite a redução do efeito estufa é a hidrelétrica. No entanto, como ela depende naturalmente de alguns fatores como: disponibilidade de água para a construção da usina hidrelétrica e distância da mesma aos centros consumidores, seu uso em larga escala termina passando por limitações¹. Outros entraves que se pode destacar quando se refere às hidrelétricas é que até chegar ao consumidor, a transmissão é feita, normalmente, por meio de cabos de alta tensão. Quando a distância é muito grande, o seu uso torna-se inviável, sem contar que, até o momento, ainda não há como armazenar esta energia. Por isso o seu uso tem que ser igual e constante, tal como sua produção, pois de outra forma, perde-se na usina hidrelétrica a energia produzida em excesso.

A energia térmica é obtida nas usinas termoelétricas através da queima de combustíveis como carvão, óleo e derivados do petróleo e atualmente, também pela cana-de-açúcar (biomassa), que aquecem a água, transformando-a em vapor. Entretanto, várias preocupações são pertinentes quanto ao seu uso como: os gases originados da queima do combustível devem ser filtrados, para evitar assim a poluição atmosférica; a água uma vez aquecida, necessariamente precisa ser resfriada antes de ser devolvida aos rios, para não colocar em risco a vida dos animais aquáticos. Os custos relativamente altos e as incertezas sobre tarifas e níveis de consumo arrefeceram o interesse dos investidores por essa fonte de energia.²

A energia nuclear é obtida pela fissão do núcleo do átomo de urânio enriquecido, que a partir disso, libera uma enorme quantidade de energia. Devido aos custos elevados de instalação, a necessidade de qualificação de profissionais envolvidos, o uso de tecnologia incorporada ao processo que é sofisticada e cara, as pressões populares e a falta de respostas sobre o que fazer com o lixo atômico ou resíduos radioativos, são fatores limitantes para o uso dessa fonte de energia.

A energia eólica é produzida através da transformação da energia cinética dos ventos em energia elétrica. Para fazer a conversão, usa-se um aerogerador. No

Brasil, essa fonte de energia é muito utilizada na região Nordeste, devido a viabilidade do clima e localização geográfica.³

Nas últimas três décadas, o uso da energia solar tem sido muito cogitado, precisamente em países tropicais, que dispõem de condições excelentes de radiação solar o ano inteiro, como é o caso do Brasil. Esse tipo de energia oferece atrativos para seu uso como: sua capacidade de renovação e por proporcionar menor impacto ambiental, sendo assim considerada uma fonte limpa de energia e é viável na aplicação junto às fontes consumidoras, o que elimina a necessidade de transporte através de grandes distâncias. Devido aos elevados custos de fabricação e manutenção, a utilização dessas células não oferece vantagem para extenso uso comercial pois os custos financeiros para sua obtenção superam os benefícios.

O biogás, constituído principalmente pelo gás metano, é obtido a partir de reações anaeróbicas (sem oxigênio) da matéria orgânica existente no lixo, que é recolhido nas cidades e depositado nos aterros sanitários. Entretanto, a tecnologia de aproveitamento dessa fonte de energia ainda está sendo aprimorada, fato que a torna cara

O hidrogênio pode ser adquirido, dentre outras formas, por decomposição térmica ou eletroquímica da água e a partir da quebra de hidrocarbonetos procedentes do petróleo. O seu uso pode ser feito diretamente, como combustível de queima, com um conteúdo energético bem superior ao gás natural, assim como também, transformando-o em energia elétrica por intermédio de uma célula a combustível. No caso do Brasil, seria bastante vantajoso a produção e aproveitamento do hidrogênio, visto que, essa fonte de energia poderia ser produzida eletroliticamente na própria usina hidrelétrica, ou em sistemas que utilizam energia eólica, aproveitando a grande disponibilidade de energia elétrica existente. Além disso, poderia ser conduzido até o centro consumidor como líquido, em recipientes criogênicos, ou como gás, através de gasodutos, num processo bem mais barato que a atual transmissão de energia elétrica por cabos. Assim sendo, a produção eletrolítica do hidrogênio e sua transformação eletroquímica em energia elétrica surgem como potencial candidato a combustível do futuro. No entanto, para que esse fato se torne realidade, ainda se faz necessário desenvolver

eletrolisadores que produzam o hidrogênio eletrolítico a um preço mais baixo, significando buscar materiais que sejam mais eficientes na produção eletrolítica do hidrogênio.

As ligas metálicas despontam como um dos melhores eletrolisadores. Dessas, destacamos o Ni e suas ligas, que apesar de apresentarem uma microestrutura superficial pouco rugosa, apresentam um alto desempenho para a RDH, por isso, são utilizadas tanto na indústria (ligas metalúrgicas) como no meio científico.

As ligas de Ni-Fe são consideradas uma das mais promissoras, pois apresentam boas características tais como: baixa dilatação térmica, elevada permeabilidade magnética, excelente qualidades estruturais e mecânicas.⁴

A radiação de ultra-som vem sendo utilizada na eletrodeposição de ligas metálicas, com a finalidade de modificar a estrutura superficial. Nesse trabalho, foram feitos eletrodepósitos sob radiação de ultra-som.

I.2 – Objetivos

Diante do exposto o objetivo desse trabalho é estudar a influencia dos parâmetros operacionais na eletrodeposição de ligas de Ni-Fe tais como: densidade de corrente, ultra-som, concentração do banho e temperatura e avaliar o desempenho destas camadas frente à Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH).

CAPÍTULO II

II.2. Estado da Arte

A eletrodeposição de metais sob substrato de metais diferentes ou não, tem sido há muito tempo tema de pesquisa, principalmente, as propriedades químicas e físicas.

Han *et al*⁵ estudaram a eletrodeposição de Ni-S como cátodo frente a RDH, sobre o efeito da densidade de corrente, da temperatura e do pH e da concentração da tioureia (TU) foi investigado também as propriedades eletroquímicas como o sobrepotencial para a RDH, densidade de corrente de troca e a energia de ativação. Os resultados indicaram que os fatores que mais influenciaram na quantidade de enxofre na liga foram a concentração da TU e densidade de corrente e que os eletrodos de Ni-S se mostraram mais eficientes para a RDH que outras ligas de Ni.

Metikos *et al*⁶ investigaram a atividade eletrocatalítica, a composição e a área ativa superficial de ligas de Ni-Zr em relação a RDH. A atividade eletrocatalítica foi relacionada com a densidade de corrente de troca e com a transferência de carga. O fator de rugosidade foi deduzido por medidas de espectroscopia de impedância. Foi observado que a atividade catalítica aumenta com o aumento da quantidade de Ni.

Martinez *et al*⁷ estudaram o desprendimento de Hidrogênio em solução ácida de liga de Ni-Mo (15 at% Mo) eletrodepositado em banho de citrato num eletrodo de carbono vítrio. Os parâmetros cinéticos e as constantes de reação para as etapas de Volmer, Heyrovsky e de Tafel para a RDH foram deduzidos a partir das curvas de polarização e da espectroscopia de impedância. A atividade catalítica elevada foi interpretada pela porosidade dos depósitos de Ni-Mo15 que apresentam um grande número de sítios ativos. O principal fator que influencia na atividade catalítica é o efeito eletrônico sinérgico que através de cálculos complexos da estrutura e das propriedades magnéticas de Ni-Mo sugerem um aumento da densidade eletrônica dos orbitais d no nível de Fermi e os resultados indicaram que a taxa de recombinação do íon-átomo aumenta, considerando o mecanismo de Volmer-Heyrovsky onde ocorre a dessorção de H₂.

Solmaz *et al*⁸ avaliaram o desempenho das ligas de Boro (B) desencapado, B revestido de Ni e B revestido de liga de Ni-Zn (Zn lixiviado) em solução básica usando eletrólise, polarização catódica e técnicas de espectroscopia de impedância. Os eletrodos foram submetidos a operação contínua para avaliar o desempenho da atividade eletrocatalítica e da corrosão. Os resultados mostraram que os eletrodos lixiviado, principalmente o eletrodo de B-Ni-NiZn, obteve um sobrepotencial menor que os outro eletrodos e uma boa atividade eletrocatalítica frente a RDH, mas este eletrodo não ofereceu uma proteção anti-corrosiva adequada.

Ispas *et al*⁹ estudaram a influência do campo magnético estático na eletrodeposição de ligas de Ni-Fe. Os resultados mostraram que o sentido do campo magnético em relação ao campo elétrico afeta a composição, eficiência e morfologia das camadas eletrodepositadas. Foi usada a técnica de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM) para determinar a corrente parcial frente a RDH. Observa-se que quando o campo magnético é perpendicular ao campo elétrico aumenta a taxa de RDH, enquanto que nenhuma variação foi observada quando os campos elétricos e magnéticos são paralelos.

Dominguez-Crespoa *et al*¹⁰ avaliaram a cinética da RDH em ligas de Ni-Mo, Co-Mo, Ni-Co e Ni-Co-Mo, obtidos a partir dos pós por processo mecânico usando as curvas de polarização e de espectroscopia de impedância. Os resultados mostraram a presença de duas fases: uma solução sólida de fcc e compostos intermetálicos de Ni, Co e Mo. A atividade catalítica para a RDH foi observada para as ligas de Ni-Co, um melhor desempenho quando comparada com o Ni em pó.

Jafarian *et al*¹¹ investigaram a atividade eletrocatalítica para a liga monocristalina de Ni-Fe-Co frente a RDH em solução básica. As medidas de polarização de estado estacionário e de espectroscopia de impedância foram usadas para determinar a inclinação de Tafel, a densidade de corrente de troca, a energia de ativação e taxa de recobrimento das superfícies. Os espectros obtidos por impedância mostraram três semicírculos, o de maior frequência foi atribuído à geometria do eletrodo, enquanto que os outros eram devido a cinética do eletrodo. Os resultados mostraram também que a liga de Ni-Fe-Co possui uma atividade eletrocatalítica um pouco mais elevada que o Ni puro.

Damian *et al*¹² estudaram a atividade eletrocatalítica de eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo sobre uma matriz tridimensional de polianilina (PANI) frente a RDH. Usando o PANI obtinham-se camadas mais rugosas, aumentando a atividade eletrocatalítica para a RDH. A camada de Ni com Mo resulta em melhor atividade catalítica quando comparada ao Ni puro, devido a melhoria intrínseca do material, melhoria esta que provocou uma diminuição significativa da energia de ativação quando comparada com camada de Ni/PANI.

Han *et al*¹³ obtiveram ligas de Ni-S-Co por eletrodeposição em banho Watts modificado pela adição de Tiourea (TU) e de CoCl_2 ao banho. As propriedades eletroquímicas, incluindo a RDH foram avaliadas pela inclinação de Tafel e pela densidade de corrente de troca. Os resultados indicaram que a estrutura da liga de Ni-S-Co é amorfa e possui uma atividade catalítica mais elevada do que outros eletrodos incluindo os de Ni-S e Ni-S-La devido ao elevado índice de enxofre. O mecanismo da RDH mostrou uma reação rápida de Volmer e reação Lenta de Heyrovsky e uma elevada propriedade catalítica devido a uma grande quantidade de átomos de H adsorvidos.

CAPÍTULO III

III.1. Aspectos Teóricos da RDH

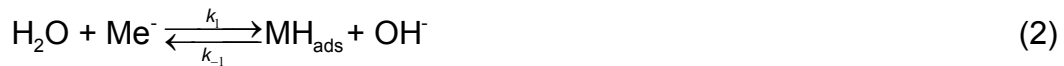
III.1.1. Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH)

O método de eletrólise da água foi descoberto no início do século XVIII por Nicholson, Carlisle e Crvikshank¹⁴, quando passaram uma corrente elétrica entre dois eletrodos imersos numa solução aquosa. Observaram que o hidrogênio desprendia-se do eletrodo polarizado negativamente e o oxigênio, no eletrodo polarizado positivamente¹⁵.

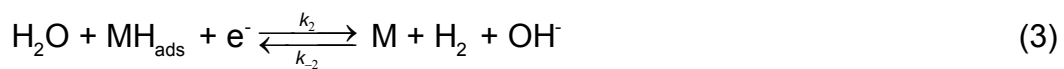
A RDH pode ocorrer em meio ácido ou básico. Por ser o meio de interesse no desenvolvimento do presente estudo será apresentado apenas o meio alcalino. A reação global é representada por:



Vários mecanismos foram propostos para esta reação, mas atualmente, apenas dois são aceitos como prováveis, sendo que ambos apresentam-se compostos por duas etapas. A primeira etapa, comum aos dois mecanismos, é conhecida como reação de Volmer, constituída de uma reação de descarga das moléculas de água sobre sítios livres na superfície do eletrodo, formando átomos de hidrogênio adsorvido.



Na segunda etapa ocorre o processo de dessorção que pode acontecer por via eletroquímica, química ou ambas. A reação de Heyrovsky descreve a dessorção por via eletroquímica, este processo se dá devido à descarga de uma molécula de água sobre um sítio na superfície já ocupada por átomos de H_{ads} , com formação da molécula de H_2 .



No segundo caso, para a dessorção por via química, ocorre uma recombinação de dois átomos de H_{ads} em sítios superficiais vizinhos, esta etapa da reação é conhecida como reação de Tafel¹⁶.



As expressões que fornecem as velocidades para as reações acima são¹⁷:

$$i_1 = 2F \left\{ k_1(1-\theta) \exp\left(\frac{-\beta F}{RT} \eta\right) - k_{-1} \theta \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (5)$$

$$i_2 = 2F \left\{ k_2 \theta \exp\left(\frac{-\beta F}{RT} \eta\right) - k_{-2} (1-\theta) \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (6)$$

$$i_3 = 2F \left\{ k_3 \theta^2 - k_{-3} (1-\theta)^2 \right\} \quad (7)$$

Onde: $i_1, i_2, i_3 \rightarrow$ Correntes obtidas, respectivamente, nas etapas de Volmer, Heyrovsky e Tafel

$k_1, k_2, k_3 \rightarrow$ Constante de velocidade;

$\theta \rightarrow$ fração do recobrimento superficial do eletrodo por H_{ads} ;

$\beta \rightarrow$ coeficiente de transferência;

$F \rightarrow$ constante de Faraday;

$\eta \rightarrow$ sobrepotencial aplicado ao sistema;

$R \rightarrow$ constante universal dos gases

$T \rightarrow$ temperatura em Kelvin

A RDH pode ocorrer por qualquer um dos mecanismos: Volmer-Tafel ou Volmer-Heyrovsky, isso depende da natureza do material eletródico utilizado, bem como das condições impostas na interface do eletrodo-solução¹⁸, sendo que qualquer uma das etapas pode ser determinante da velocidade (edv).

Normalmente, a determinação do mecanismo de uma reação como a RDH envolve a utilização dos resultados obtidos através das curvas de polarização de estado estacionário, que consiste num dos métodos mais simples de estudo de processos eletródicos. A simplicidade de seu mecanismo de reação e a forte dependência de sua cinética com a superfície eletrocatalítica torna a RDH bastante atraente para estudos em ciências^{19,20}. Por outro lado, a facilidade de obtenção de hidrogênio por eletrólise da água e sua conversão em energia térmica (por combustão direta) ou energia elétrica (quando utilizado em células combustíveis), fazem com que o hidrogênio seja de grande interesse tecnológico, podendo vir a ser o combustível do futuro onde poderia substituir com vantagens os combustíveis fósseis^{21, 22, 23, 24, 25}.

Para que a RDH ocorra com uma velocidade considerável, é necessário aplicar um potencial maior que o valor reversível termodinâmico. Assim a diferença entre o potencial da reação direta e o potencial da reação reversível é definido como sobrepotencial (η)¹⁵.

$$\eta = |\eta_c| + |\eta_a| + IR \quad (8)$$

Onde: $\eta_c \rightarrow$ Sobrepotencial catódico;

$\eta_a \rightarrow$ Sobrepotencial anódico;

$IR \rightarrow$ Queda ôhmica gerada pela resistência R que está relacionada com a condutividade do eletrólito e geometria do eletrolisador, quando circula uma corrente I.

A redução do consumo de energia via minimização da sobrevoltagem catódica η_c depende das características da relação η_c versus i , expressa por:

$$\frac{I}{A} = i = i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{b}\right) \quad (9)$$

ou

$$\eta_c = b \times \ln\left(\frac{I}{i_0 A}\right) \quad (10)$$

Onde: A \rightarrow Área superficial;

b \rightarrow Tangente de Tafel $\rightarrow d\eta / d \ln i$

$i_0 \rightarrow$ Representam a densidade de corrente de troca.

Analisando a equação (10), observa-se que a obtenção com um alto desempenho para a RDH (baixo valor de η_c), em meio alcalino, pode ser conseguido de duas formas:

i) Aumentando-se a área superficial;

ii) Com materiais de baixo valor de b e com alto valor de i_0 .

O aumento da área real acarreta uma diminuição no sobrepotencial através da diminuição da densidade de corrente na superfície do cátodo, de acordo com a equação acima.

É importante que o material apresente um alto valor de i_0 e um baixo valor de b uma vez que densidades de corrente de operação mais altas podem ser atingidas sem um significativo aumento na sobrevoltagem, reduzindo, com isso, o custo de produção do hidrogênio²⁶.

O estudo da cinética de uma reação de adsorção envolve uma expressão matemática que fornece a relação entre a quantidade da espécie adsorvida sobre o eletrodo por unidade de área (Γ_i), e a atividade da mesma no meio da solução, a_i , a uma dada temperatura. Esta relação é a isoterma de adsorção, obtida a partir da condição de igualdade do potencial eletroquímico entre as espécies adsorvidas e as do meio da solução, no equilíbrio²⁷.

III.1.2. Eletrocatalise

A Eletrocatalise pode ser definida como sendo:

“A aceleração da velocidade de uma reação eletródica, pela escolha apropriada do material eletródico”²⁸.

“Efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de qualquer reação eletroquímica”²⁹.

O termo eletrocatalise começou a ser difundido a partir da década de 60, na discussão da influência do material do eletrodo sobre a cinética da RDH.

Na maioria dos casos, o eletrodo não é transformado durante a ocorrência da reação, servindo apenas como receptor ou doador de elétrons e participando do processo através de etapas de adsorção de reagentes e/ou intermediários, logo, verifica-se que a eletrocatalise tem propriedades semelhantes às da catalise heterogênea:

- 1- A atividade eletrocatalítica é função da estrutura eletrônica dos átomos da superfície do material que compõe o eletrodo²⁹.
- 2- As propriedades superficiais químicas e estruturais são fundamentais na definição da velocidade e do caminho da reação²⁹.

Ultimamente, com o avanço no uso dos métodos *in-situ* e *ex-situ* de estudos de superfícies, deu-se início às tentativas de uma melhor compreensão do processo eletrocatalítico e, desta forma, foram estipuladas as primeiras relações entre a atividade eletrocatalítica e as características do eletrocatalisador.

Com o estudo minucioso da eletrocatalise, analisando-se quais as propriedades do material considerado eletrocatalisador responsáveis pela aceleração de uma dada reação eletródica e por que isso acontece, almeja-se chegar ao nível de prever as características ótimas que deve possuir um eletrocatalisador para uma dada reação. Um eletrocatalisador normalmente é avaliado num sentido relativo e não absoluto. Isso porque é difícil calcular com precisão a área superficial do eletrodo e, conseqüentemente, a verdadeira densidade de corrente. Diante disso, conclui-se que o sobrepotencial é apenas um dos parâmetros que deve ser levado em conta para a avaliação de um eletrocatalisador. Os outros parâmetros são: custos, disponibilidade, estabilidade química e mecânica, possibilidade de redução de perdas ôhmicas, entre outros .

Muitas reações eletroquímicas com grandes potenciais tecnológicos só são possíveis quando feitas em condições de maior velocidade ou menor corrente elétrica, ou seja, com a utilização de materiais eletródicos com alta eficácia

eletrocatalítica. Fator, como transporte de massa, pode se tornar etapa determinante no processo de transferência de carga e, dessa forma, o aumento de área superficial exerce papel preponderante sobre sua velocidade²⁹.

A eletrocatalise consiste na diminuição de energia de ativação de transferência de elétrons numa célula eletroquímica.

O processo de oxidação-redução que proporciona uma cinética de transferência de carga lenta na superfície do eletrodo é intercedido por uma transferência de elétrons mais rápida, provocando uma diminuição do sobrepotencial de ativação em processos que podem ser eletroquímico-químico ou químico-eletroquímico.

Um substrato metálico que tenha afinidade para adsorver os reagentes, aumenta consideravelmente a possibilidade de diminuir a energia necessária à transferência de carga, chegando a algumas vezes, a ocorrer espontaneamente²⁹.

III.1.3. Ultra-som

III.1.3.1. Histórico

No século XIX foi demonstrado que o ouvido humano é capaz de detectar sons cujas frequências de ondas estejam entre 16Hz e 20kHz aproximadamente. No início do século XX, conseguiu-se produzir e detectar ondas sonoras com frequências acima desse limite, audíveis pelo homem, dando origem ao termo Ultra-som (Okuno, Caldas & Chow^{30,31}).

Após o naufrágio do Titanic, causado por iceberg, foi organizada em 1912 uma competição para estabelecer um método de detectar iceberg no fundo do mar. Em 1917, Langevin criou a primeira aplicação prática do ultra-som: o SONAR (SOund NAvigation and Ranging), utilizando o método pulso-eco, Paul Langevin tem sido considerado o pai do ultra-som. Alguns anos mais tarde descobriu-se que o

ultra-som produzia aumento da temperatura em tecidos biológicos e entre 1930 e 1940, foi introduzido na prática médica como um recurso terapêutico, usado particularmente para produzir calor em tecidos profundos.

Em 1927, Alfred L. Loomis observou, pela primeira vez, os efeitos das ondas ultra-sonoras em sistemas químicos e biológicos. No entanto, a influência das ondas ultra-sonoras sobre esses sistemas só se desenvolveram alguns anos depois com o surgimento dos transdutores piezoelétricos³².

Em 1950, foram comercializados os primeiros aparelhos geradores de ondas ultra-sonoras, possibilitando o estudo do efeito dessas ondas em sistemas químicos, estudo esse que foi chamada de SONOQUÍMICA e a aplicação dessas ondas é denominado de SONICAÇÃO³².

Nos dias atuais, o ultra-som vem sendo extensamente usado em áreas médicas e indústrias e novos efeitos e aplicações do ultra-som vêm sendo pesquisados.

III.1.3.2. Princípios Fundamentais

III.1.3.2.1. Definição

São ondas mecânicas que transmitem energia através da matéria causando uma oscilação na posição de equilíbrio das suas partículas, que dependem da estrutura molecular do meio.

As ondas ultra-sônicas possuem uma frequência que varia em torno de 20.000 e 20.000.000 de ciclos por segundo (1 ciclo = 1 hertz), que se propaga como uma onda de pressão causando agitação nas moléculas do meio em que estão se propagando, fazendo-as oscilarem, quer o meio seja sólido, líquido ou gasoso³³.

III.1.3.2.2. Origem das ondas ultra-sonoras

Existem, basicamente, dois tipos diferentes de aparelhos que geram ondas ultra-sonoras: o “BANHO” e a “SONDA”. Nos dois casos, a fonte de energia ultra-sonora é uma cerâmica piezoelétrica disposta entre chapas metálicas. Este conjunto cerâmica-placas constitui o transdutor piezoelétrico.

Alguns cristais possuem a propriedade de apresentar o efeito piezoeletrônico, isto é, apresentam uma carga elétrica na sua superfície quando sujeitos a uma deformação mecânica. Neste tipo de efeito, acontece também o efeito inverso, ou seja, o cristal apresenta uma deformação mecânica quando sujeito a um campo elétrico na sua superfície.

Os materiais piezoelétricos apresentam a propriedade de se expandirem e se contraírem quando um campo elétrico é aplicado. Em aparelhos de ultra-som, uma alta frequência de corrente elétrica alternada é aplicada à cerâmica piezoeletrônica que está interligada a uma parede de um recipiente metálico. Em suma, o que se tem é um gerador de frequência que emite um sinal à cerâmica piezoeletrônica, que transforma essas ondas elétricas em mecânicas; as chapas metálicas amplificam estes sinais; o transdutor então transmite os impulsos ultra-sonoros ao meio reacional.

A frequência (f) do sinal máximo é função da ressonância do transdutor piezoelétrico e está relacionada com a espessura (e). Como a espessura é invariável, cada aparelho trabalha com uma frequência invariável.

$$e = \frac{\lambda}{2} \quad (11)$$

como a frequência é dado por:

$$F = \frac{c}{\lambda} \quad (12)$$

temos:

$$F = \frac{c}{2e} \quad (13)$$

No “BANHO”, o transdutor é preso no fundo da cuba do aparelho e a energia ultra-sonora é transmitida através de um líquido, normalmente água. Neste caso, há muita dispersão de energia ultra-sonora e, conseqüentemente, menor influência nos sistemas reacionais³⁴.

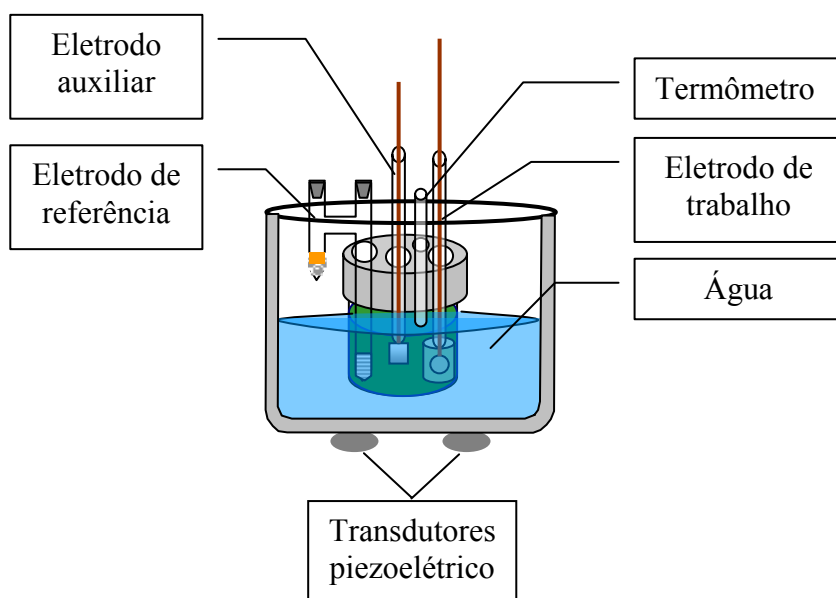


Figura 01 – Desenho esquemático do banho Ultra-sônico.

Características importantes do banho ultra-sônico são:

- a) É uma fonte barata de irradiação ultra-sônica;
- b) Distribuição homogênea da energia produzida;
- c) Fácil adaptação do frasco reacional;
- d) A energia que atinge a reação é muito baixa ($1 - 5 \text{ W/cm}^2$);
- e) Banhos diferentes operam com frequências diferentes, dificultando comparações entre eles;
- f) A água utilizada no banho é um fator limitante de temperatura;
- g) A posição (vertical e horizontal) do frasco reacional é fundamental³⁵.

As primeiras tentativas para colocar em evidência o papel específico das ondas ultra-sonoras na química foram realizadas através de várias reações em meio aquoso como, por exemplo, reações de adição, hidratação, hidrólise de ésteres a acetais, oxidações, ruptura de ligações carbono-carbono e carbono-halogêneo, reduções, rearranjos, polimerizações e despolimerizações. Hoje, a energia ultra-sonora é largamente empregada nos diversos ramos da química³⁶.

III.1.4. Curva de Polarização de Estado Estacionário

Uma das formas mais simples de se identificar a cinética da RDH sobre um determinado material é através das curvas de polarização de estado estacionário, que fornece a relação entre o sobrepotencial, η , aplicado ao eletrodo e o logaritmo da corrente.

Um processo eletródico tem sua equação de velocidade expressa de forma mais conveniente, em termos da corrente aplicada ao sistema. Para o caso de uma

transferência eletrônica simples, como a reação RDH, por exemplo, tem-se, da equação de Butler-Volmer³⁷ que:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) - \exp\left[\frac{-(1-\beta)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (14)$$

Onde: i_0 → densidade de corrente de troca (potencial igual a zero)

n → números de elétrons envolvidos na reação (igual a 1, no caso da RDH)

Dois casos limites desta equação são de especial interesse. Para altos valores de η , onde $\beta F n / RT \gg 1$, o segundo termo do lado direito da equação (14) passa a ser desprezível frente ao primeiro, tendo-se então:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad (15)$$

Ou

$$\eta = \left(\frac{RT}{\beta F}\right) \ln i_0 + \left(\frac{RT}{\beta F}\right) \ln i \quad (16)$$

A equação (15) é conhecida como equação de Tafel, ($\eta = a + b \log i$), onde

$b = 2,303 \frac{RT}{\beta F}$ é conhecida como tangente de Tafel.

Para os diferentes mecanismos propostos para a RDH, são esperados determinados valores para as tangentes das curvas de polarização. A dependência de b com a variação da temperatura, bem como a dependência da concentração de íons OH^- obtido experimentalmente, fornece parâmetros que, comparados com valores teóricos esperados, permitem propor um mecanismo reacional sobre determinado material eletródico³⁸. Entretanto, desvios dos valores teóricos são bastante comuns e podem ser previstos de acordo com o processo de adsorção do intermediário H_{ads} , que é um fator determinante no valor da tangente de Tafel.

A partir da equação cinética geral (14) em termos de corrente para um processo eletródico, que pode ser escrito de forma simplificada (sem explicitar os termos referentes à formação da dupla camada), como:

$$i = zFkf(\theta)\exp\left[-\frac{[\Delta G^{0\pm} \pm \beta\eta F]}{RT}\right] \quad (17)$$

Onde: zF → número de Coulombs envolvidos

$\Delta G^{0\pm}$ → energia livre padrão de ativação

$f(\theta)$ → função que determina o papel do recobrimento superficial por um intermediário eletroativo na cinética da reação eletródica.

Pode-se definir a recíproca da tangente de Tafel como dada por:

$$\frac{d \ln i}{d\eta} = \frac{d \ln f(\theta)}{d\eta} \pm \frac{\beta F}{RT} \quad (18)$$

Esta função (18) é derivada a partir de uma isoterma de adsorção e depende de qual etapa é determinante da velocidade da reação (edv). Desta forma se a edv é a etapa de descarga, dessorção eletroquímica ou recombinação química, a função do recobrimento deverá conter o termo $1-\theta$, θ ou θ^2 , respectivamente. A partir da

equação (18) tem-se ainda que, um duplo valor de tangente de Tafel pode ser obtido para duas regiões distintas de potencial, mesmo que o processo tenha a mesma i_0 . A outra região de interesse corresponde a valores de sobrepotencial muito baixos, onde o sistema se encontra em quase-equilíbrio. Neste caso, pela expansão da exponencial pode-se linearizar a equação de Tafel obtendo-se:

$$i \cong i_0 \frac{F\eta}{RT} \quad (19)$$

Esta região é de especial interesse para a análise da resposta das medidas de impedância faradáica para processos eletródicos sob baixa amplitude de potencial³⁹.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. Eletrodos

IV.1.1. Eletrodo de Trabalho

Foi utilizado como substrato disco de aço-carbono (1010), de $0,7 \text{ cm}^2$ de área geométrica. A esse substrato foi soldado um fio de cobre e o conjunto foi embutido em resina Epoxi[®], que foi escolhida como material de revestimento por ser altamente inerte às soluções utilizadas nas condições dos experimentos. Deixando apenas uma das faces expostas ao eletrólito.

Antes dos experimentos, a superfície do eletrodo foi polida com lixas de carbo de silício em granulometria decrescente até 600, desengraxadas, enxaguadas em água Milli-Q (Millipore Ind. Com. Ltda, São Paulo), e então transferidas imediatamente para a célula eletroquímica.

A Figura 02 mostra um desenho esquemático do eletrodo de aço carbono.

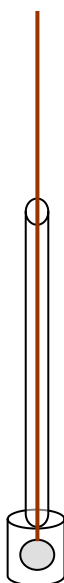


Figura 02 – Desenho esquemático do eletrodo de trabalho em aço carbono.

IV.1.2. Eletrodo Auxiliar

Como eletrodo auxiliar foi utilizado em todas as medidas, uma rede de platina de área geométrica maior que o eletrodo de trabalho. Antes de cada experimento, o eletrodo foi limpo em solução sulfonítrica e enxaguado em água Milli-Q. O desenho esquemático desse eletrodo é apresentado na Figura 03.



Figura 03 – Desenho esquemático do eletrodo Auxiliar.

IV.1.3. Eletrodo de Referência

Para os estudos eletroquímicos utilizou-se como referência o eletrodo Hg/HgO/OH⁻ (0,5 mol.dm⁻³). Uma das principais vantagens na utilização desse tipo de eletrodo é que permite a utilização de solução idêntica ao eletrólito de suporte do experimento, evitando problemas de contaminação, bem como a ocorrência de potencial de junção líquida⁴⁰. As principais desvantagens na utilização desse tipo de eletrodo é que a presença de impurezas metálicas e a não estabilização interferem no valor do potencial¹⁷.

A montagem é mostrada na Figura 04, preenchendo o fundo do recipiente com mercúrio até cobrir o contato de platina. Sobre este é adicionado a pasta de mercúrio e óxido de mercúrio II. O restante do recipiente é preenchido com a solução suporte (NaOH 0,5 mol.dm⁻³).

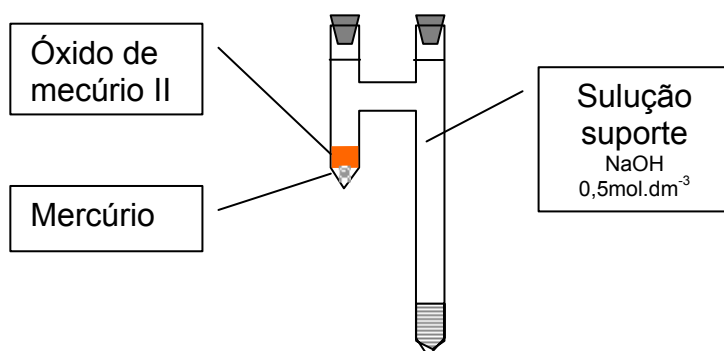


Figura 04 – Desenho esquemático do eletrodo de referência Hg/HgO/OH⁻ (NaOH 0,5 mol.dm⁻³).

IV.1.4. Eletrodeposição

A Figura 05 representa de forma esquemática a montagem do sistema utilizado para eletrodeposição com dois eletrodos.

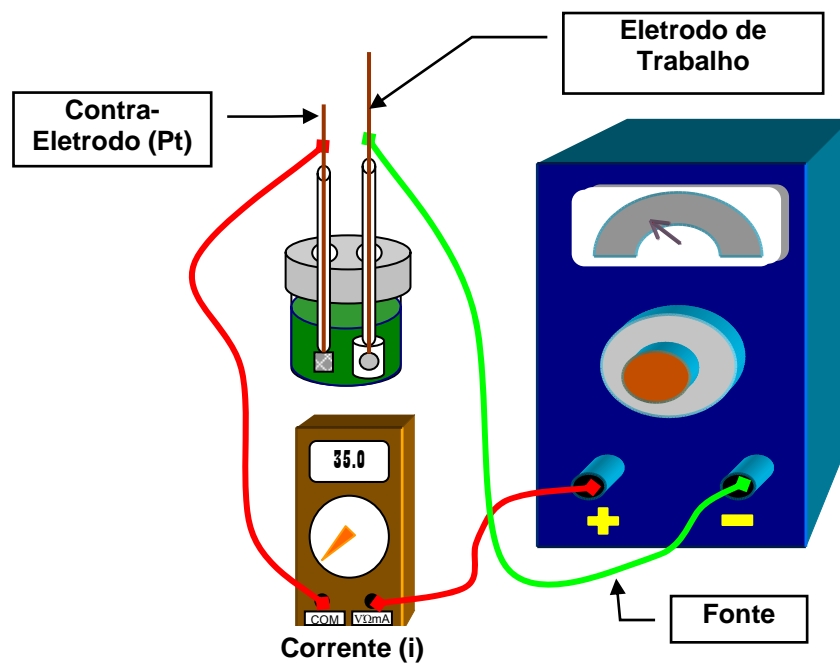


Figura 05 – Desenho esquemático da montagem para eletrodeposição.

A eletrodeposição é o processo de formação de depósito associada a uma reação eletroquímica. Juntamente com a transferência de cargas através da interface eletrodo-eletrólito, ocorrem reações químicas cujos produtos são sólidos. Reações eletroquímicas onde ocorre a formação de depósito podem ser reações redutoras ou oxidantes.

Durante as reações redutoras ocorre a transferência de elétrons para o eletrólito (Deposição catódica) e durante as reações oxidantes ocorre transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (Deposição anódica).

Existem várias técnicas de deposição. Dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito, uma técnica específica é recomendada. Para a deposição de metais, as principais técnicas de eletrodeposição são a **Galvanostática** - corrente constante, **Potenciostática** - potencial constante, **Espontânea** (*Electroless*) – ocorre por reação espontânea sem a necessidade de aplicação de corrente ou potencial e a deposição **Pulsada** – ocorre por aplicação de pulsos de corrente ou potencial⁴¹. Para todas estas técnicas, o tempo de deposição é o fator que controla a espessura do depósito.

Nos experimentos feitos neste trabalho optou-se pelo método de deposição Galvanostática para a obtenção dos eletrodepósitos de Ni-Fe, que foram depositados em triplicatas. Na eletrodeposição sob a ação do ultra-som foi utilizado um equipamento Maxsonic – D-40X como mostra a Figura 05 (pág. 18). Quando a eletrodeposição foi realizada a 55 °C (± 2), esta temperatura corresponde à temperatura máxima atingida pelo ultra-som. Quando o depósito foi realizado sem o ultra-som, foi utilizado um agitador-aquecedor FANEM Mod.258, para atingir a temperatura desejada.

IV.2. Soluções

IV.2.1. Solução Eletrolítica

A solução do eletrólito suporte foi preparada pela dissolução 20g de NaOH Merck P.A. em água purificada Milli-Q até completar um litro, atingindo uma concentração de $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

IV.2.2. Solução para desengraxe dos eletrodos de trabalho

Foi utilizada a solução de NaOH a 10% (m/m) para o desengraxe dos eletrodos. Mergulhou-se o eletrodo nessa solução por dois minutos e logo após lavou-se com água Milli-Q.

IV. 2.3. Solução para ativação da superfície dos eletrodos de trabalho antes da eletrodeposição.

Foi utilizada a solução de HCl a 10% (m/m) para ativação da superfície dos eletrodos. Após o desengraxe mergulhou-se o eletrodo nessa solução por um minuto e lavou-se com água Milli-Q, até completa remoção dessa solução e imediatamente colocou-se o eletrodo na cela eletroquímica.

IV. 2.3. Solução para ativação da superfície dos eletrodos de trabalho após a eletrodeposição.

Para ativação dos eletrodepósitos foi utilizada uma solução de HCl 1 mol dm^{-3} . Montou-se o mesmo equipamento da deposição, porém, invertendo-se a polaridade dos eletrodos como mostra a Figura 06.

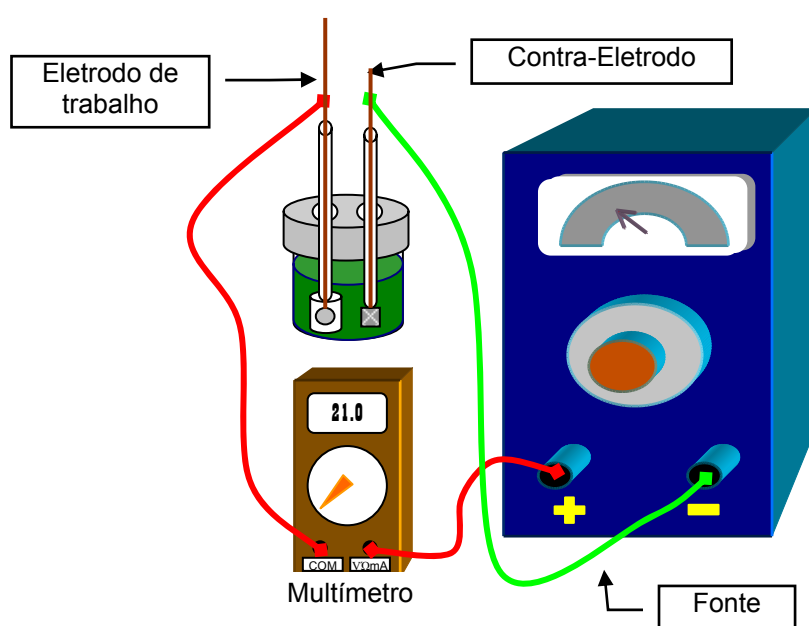


Figura 06 – Desenho esquemático da montagem para ativação.

IV.2.4. Banho para eletrodeposição da liga de Ni-Fe

Para o preparo dos banhos de Ni-Fe, foi utilizado Citrato de Sódio di-hidratado ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como complexante, numa concentração estequiométrica de 0,44 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$, porém para se ter um excesso desse complexante foi utilizado 0,48 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$, Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) como tamponante e Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) suficiente para regular o pH para valores entre 0,5 e 1, além de Sulfato de

Ferro II hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como fonte de Ferro e Sulfato de Níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fonte de Níquel. A Tabela 01 mostra a composição dos banhos.

Tabela 01 – Composição dos banhos eletrolíticos

Substâncias	Banho 1		Banho 2	
	C (g/L)	M / mol.dm ⁻³	C (g/L)	M / mol.dm ⁻³
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64	0,06	64	0,06
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	16	0,16	4	0,04
Na_2CO_3	75	0,71	75	0,71

IV.3. Célula Eletrolítica

Para a avaliação da energia de ativação (E_{at}) e estudos da RDH, foi utilizado uma célula eletroquímica fabricada em vidro pyrex[®] com volume de 50 mL com uma tampa de Teflon[®] com cinco entradas, sendo três para os eletrodos e uma para entrada do termômetro e uma para entrada e saída de gás, como mostra a Figura 07.

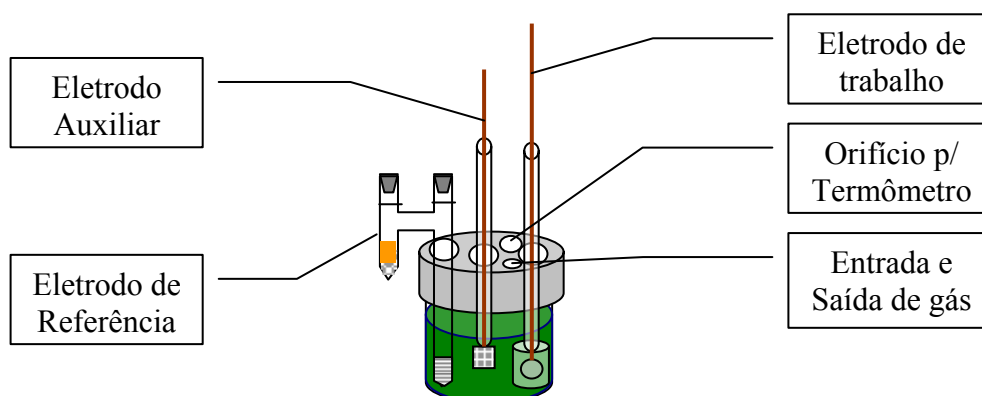


Figura 07 – Desenho esquemático da célula eletrolítica

IV.4. Caracterização Física do material

IV.4.1. Estudos Micrográficos

A análise da morfologia superficial das camadas obtidas foram feitas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo XL-30 (Philips).

IV.4.2. Análise Química

Para o conhecimento da composição química, bem como a análise das diferenças entre os materiais obtidos, a partir dos banhos de eletrodeposição com diferentes quantidades de Ni-Fe e dos eletrodepósitos a diferentes densidades de correntes, foi realizada a análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura modelo XL-30 (Philips).

IV.5. Caracterização Eletroquímica

IV.5.1. Medidas Potenciodinâmicas

Os estudos potenciodinâmicos sobre os materiais foram feitos pela técnica de Voltametria Cíclica, utilizando um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab). Foram realizadas varreduras entre diferentes regiões de potencial, limitadas entre os potenciais -0,35 V e 1,30 V. Foram obtidos voltamogramas para materiais eletrodepositados a diferentes densidades de corrente, com e sem ultra-som e em diferentes temperaturas.

IV.6. Condições experimentais

IV.6.1. Eletrodeposição

Os depósitos foram obtidos aplicando-se uma carga de 100C, em um eletrodo de trabalho de área 0,7 cm², variou-se a temperatura entre a ambiente – (28 °C) e 55 °C, densidade de corrente de 10 mA.cm⁻², 20 mA.cm⁻², 30 mA.cm⁻², 40 mA.cm⁻² e 50 mA.cm⁻², e os depósitos foram realizados na presença e ausência de ultra-som e em triplicatas. De acordo com as relações tem-se que a densidade de corrente (*i*) é relação entre a corrente aplicada e a área geométrica do eletrodo:

$$i = \frac{I}{A} \quad (20)$$

como a carga (*Q*) é o produto da corrente aplicada (*I*) e o tempo (*t*) como segue:

$$Q = i \times t \quad (21)$$

A Tabela 02 apresenta o cálculo da corrente aplicada e os tempos de eletrodeposição:

Tabela 02 - Corrente aplicada e tempo de depósito durante a eletrodeposição

<i>i</i> / mA.cm ⁻²	<i>I</i> / mA	<i>t</i> / min
10	7	240
20	14	120
30	21	80
40	28	60
50	35	47

IV.7. Operação Contínua

O desempenho das camadas frente à RDH sob condições de operação contínua foi avaliado monitorando o potencial com o tempo de operação. O ensaio foi feito sob controle galvanostático a 135 mA.cm^{-2} em $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 56 horas o equivalente a uma semana de operação do eletrodo em uma indústria. Todos os eletrodos foram ativados por 26s num processo de eletrodissolução da camada por meio de eletrólise.

Um desenho esquemático do sistema experimental montado para os ensaios de operação contínua está mostrado na Figura 08.

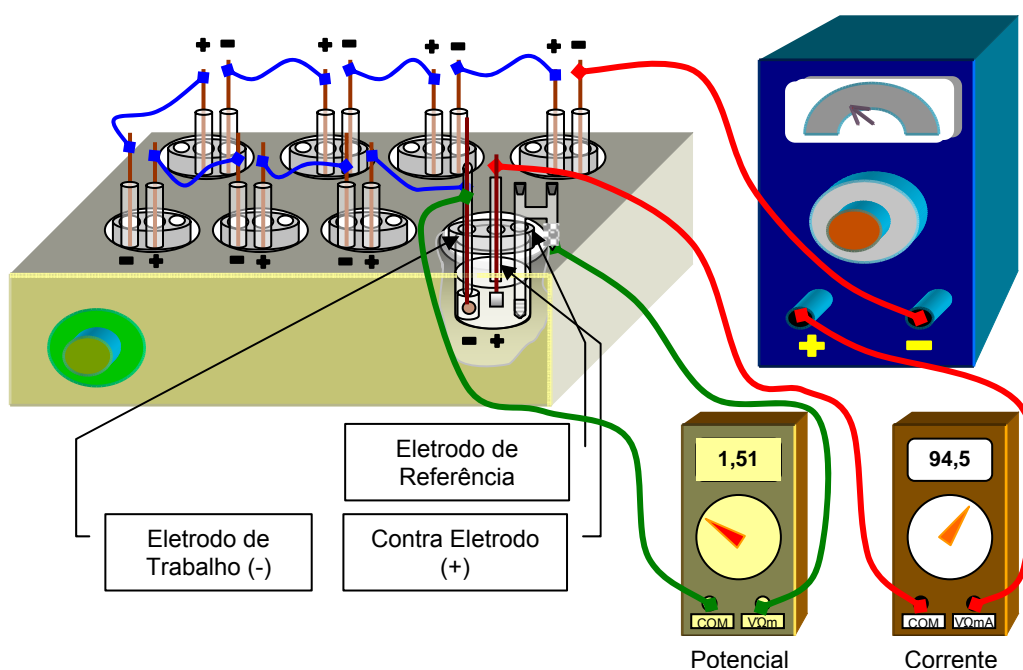


Figura 08 – Desenho esquemático da montagem do sistema para o ensaio de Operação Contínua.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados, a discussão e as caracterizações dos materiais referentes ao estudo da Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) sobre camadas eletrodepositadas de Ni-Fe, obtidas na ausência e na presença de radiação de ultra-som. São apresentadas também as análises da influência dos parâmetros operacionais de deposição na composição, morfologia superficial, medidas eletroquímicas e propriedades eletrocatalíticas.

V.1. Influência dos parâmetros operacionais

V.1.2. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A influência da densidade de corrente na composição química das camadas eletrodepositadas está apresentada na Figura 09. A figura mostra a variação do teor de Ni para os depósitos de Ni-Fe, obtidos a partir dos banhos 1 e 2, a 28 °C na presença e na ausência da radiação de ultra-som. De um modo geral, os eletrodepósitos obtidos sob o efeito da radiação do ultra-som apresentam menores teores de Ni na camada eletrodepositada para os dois banhos estudados. Entretanto, no caso do banho 1, pode-se observar que na densidade de eletrodeposição de 10 mA.cm⁻² o teor de Ni é maior para a camada obtida com ultra-som, enquanto que nas densidades de corrente de 20 mA.cm⁻² e 30 mA.cm⁻² os teores de Ni na camada são similares. Adicionalmente, observa-se que as camadas obtidas com o banho 2 apresentaram teores de Ni crescente no intervalo de

10mA.cm⁻² a 30 mA.cm⁻², seguido de decréscimo para valores de densidade de corrente superiores a 30 mA.cm⁻².

Foi encontrado um teor médio de níquel de 43% (m/m) nos depósitos obtidos com o banho 1 na densidade de corrente de 40 mA.cm⁻² valor muito próximo ao relatado por Suffredini *et al.*⁴² que utilizando as mesmas condições encontraram um teor de 40% (m/m).

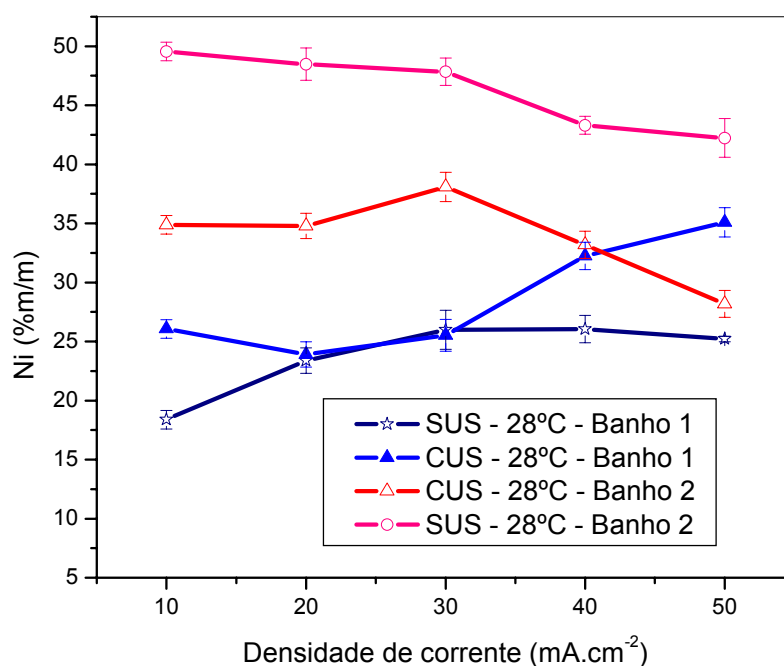


Figura 09 – Variação do teor de Ni para depósitos obtidos na presença e na ausência da radiação de ultra-som no banho 1 e no banho 2 eletrodepositado a 28°C em função da densidade de corrente.

Observando as equações 22 e 23 que mostram o potencial de redução dos metais níquel e ferro, pode-se esperar uma maior deposição do níquel, já que este possui maior potencial de redução, porém de acordo com a Figura 09, observa-se uma maior deposição de ferro, provando que a eletrodeposição da liga Ni-Fe, nessas condições experimentais é anômala, ou seja, o metal de menor potencial de redução é depositado preferencialmente^{43,44}.



A Tabela 03 mostra a razão entre $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ nos banhos e Ni/Fe no eletrodepósito. Nela observa-se que o eletrodepósito que apresenta melhor rendimento em relação ao Ni foi o depósito obtido no banho 2, com densidade de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e sem ação da radiação do ultra-som. Isso provavelmente está associado ao efeito da eletrodeposição de níquel ser favorecida por condições de menor transporte de massa.

Tabela 03 – Razão entre $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ nos banhos 1 e 2 e Ni/Fe no eletrodepósito.

Banho	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ no banho	Densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Ni/Fe na liga	
			SUS	CUS
1	4	10	0,23	0,35
		20	0,31	0,31
		30	0,35	0,34
		40	0,35	0,48
		50	0,34	0,54
2	16	10	0,98	0,54
		20	0,94	0,53
		30	0,92	0,62
		40	0,76	0,49
		50	0,73	0,39

V.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As morfologias superficiais das amostras eletrodepositadas foram observadas por MEV e as correspondentes imagens estão mostradas nas Figuras 10 a 19. Os eletrodepósitos obtidos sem ultra-som apresentam-se bastante trincado, como mostram as Figuras 10, 12 e 14. A presença dessas trincas está associada ao surgimento de tensões durante o processo de eletrodeposição, com os resultados de EDX sugerindo que as trincas estão relacionadas principalmente com o desprendimento de gás durante a eletrodeposição. As Figuras 16 e 18 referentes a ligas eletrodepositadas sem a ação da radiação do ultra-som não apresentam trincas, com isso podendo estar associado à alta densidade de corrente, que aumenta os nódulos. Estes resultados estão de acordo com a literatura^{42,45}.

Deve-se ainda ressaltar que o depósito obtido sob a ação do ultra-som (Figuras 11, 13, 15, 17 e 19) não apresenta trincas, provavelmente, pelo fato do ultra-som aumentar o transporte de massa e com isso diminuir a quantidade de bolhas na superfície do eletrodo, diminuindo as tensões no eletrodeposição. O mesmo fato foi observado para todas as densidades de corrente.

Os depósitos obtidos em densidade de corrente de $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ apresentam uma morfologia semelhante, ou seja, uma superfície bastante nodular, porém os depósitos sob a radiação do ultra-som apresenta uma superfície menos rugosa. Esse fato pode estar associado ao aumento do teor de Ni, como mostram as Figuras 16 a 19.

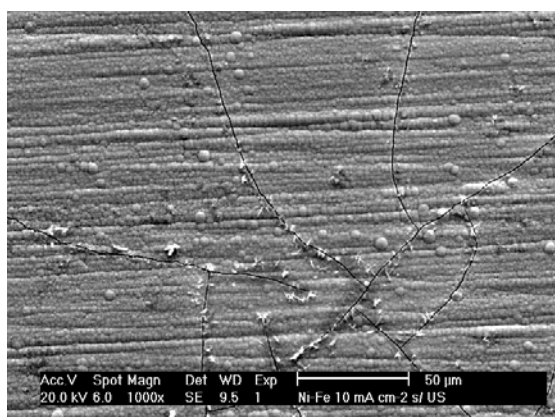


Figura 10 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtida a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.

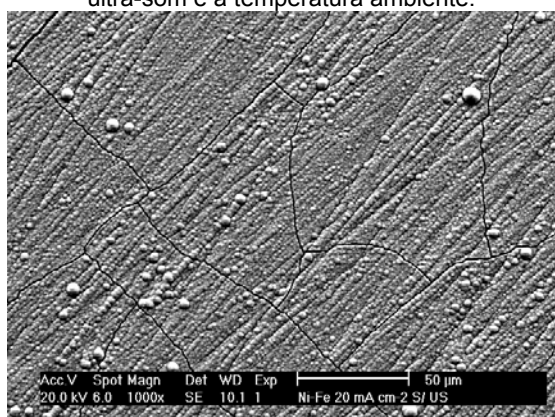


Figura 12 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtida a $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.

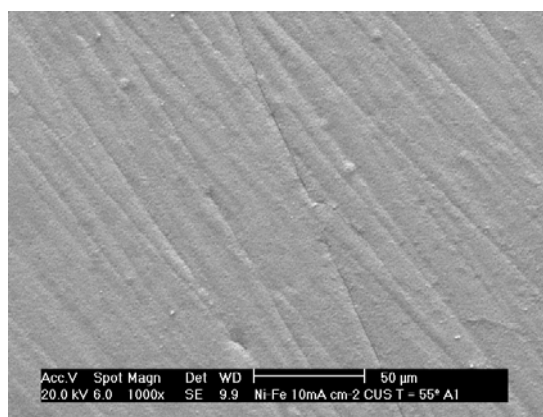


Figura 11 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtida a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ – Com ultra-som e a temperatura ambiente.

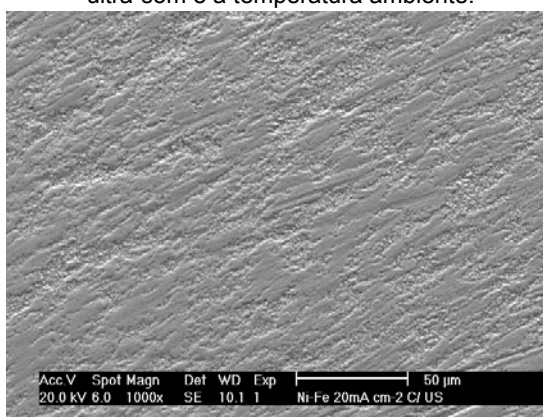


Figura 13 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtida a $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ – Com ultra-som e a temperatura ambiente.

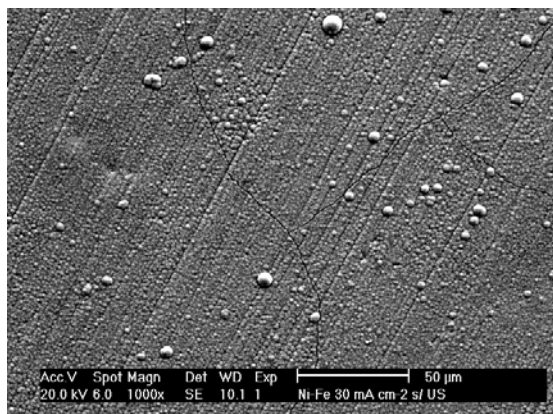


Figura 14 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtido a 30 mA.cm^{-2} – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.

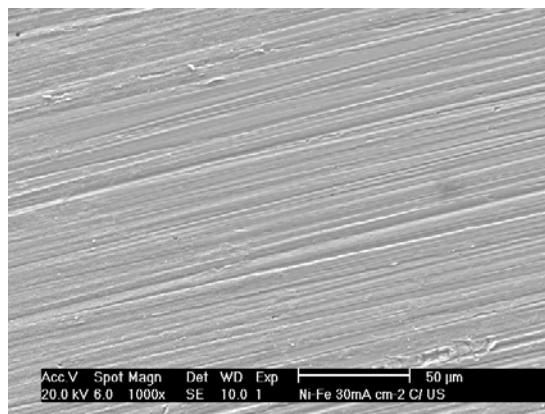


Figura 15 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtido a 30 mA.cm^{-2} – Com ultra-som e a temperatura ambiente.

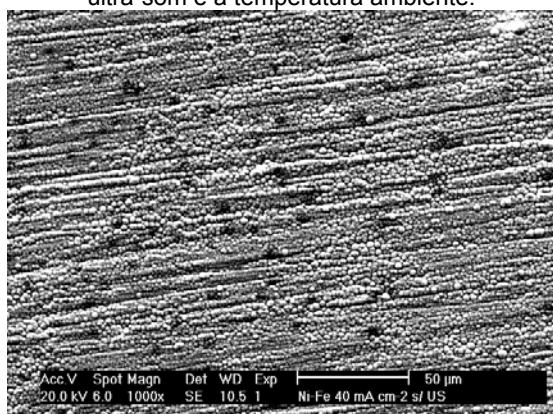


Figura 16 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtido a 40 mA.cm^{-2} – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.

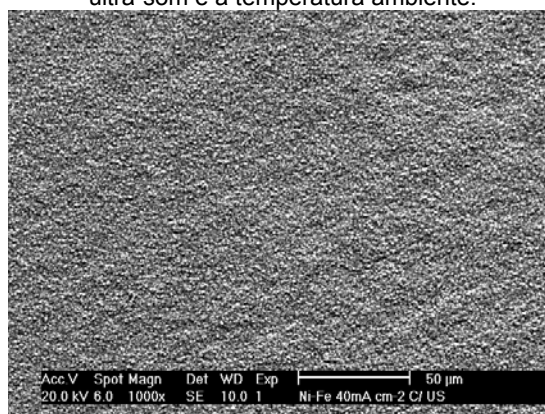


Figura 17 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtido a 40 mA.cm^{-2} – Com ultra-som e a temperatura ambiente.

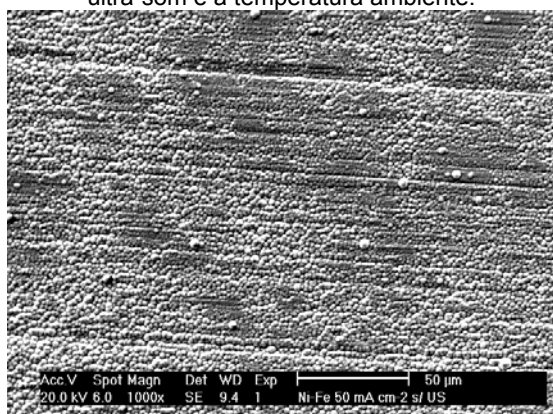


Figura 18 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtido a 50 mA.cm^{-2} – Sem ultra-som e a temperatura ambiente.

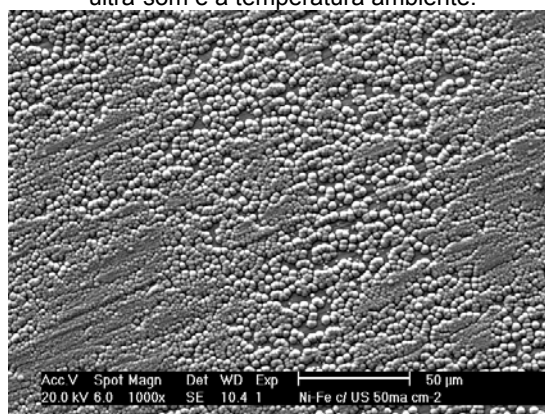


Figura 19 – Micrografia obtida por MEV para eletrodeposição de Ni-Fe obtido a 50 mA.cm^{-2} – Com ultra-som e a temperatura ambiente.

V.1.4. Voltametria Cíclica

A Figura 20 mostra os voltamogramas cíclicos típicos obtidos para os eletrodepósitos de Ni-Fe em meio de NaOH $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ na temperatura ambiente que foram obtidos sem e com o efeito da radiação do ultra-som e na mesma densidade de corrente. Analisando os voltamogramas dessas figuras, observa-se um pico anódico referente à formação de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, (a), em um potencial próximo a $-0,7\text{V}$, resultado semelhante ao encontrado na literatura⁴⁶. Os voltamogramas mostram também um pico catódico referente à redução do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, (b), que se localiza próximo a região de RDH. Adicionalmente, esta figura mostra que os valores de corrente para o eletrodo obtido na presença de ultra-som são menores que aqueles apresentados para os eletrodos de Ni-Fe que foram obtidos sem ultra-som. Este comportamento está associado ao fato de que as camadas de Ni-Fe obtidas com ultra-som apresentaram menores teores de Níquel na sua composição (Vide Fig. 09, pág. 48).

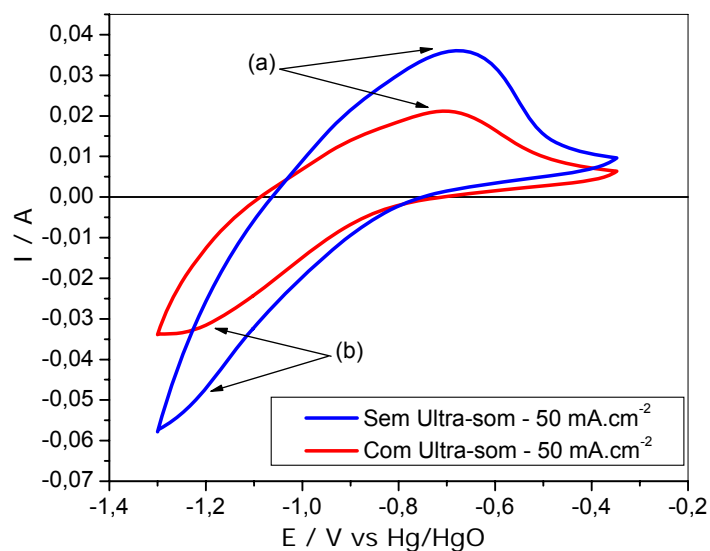


Figura 20 – Voltamograma cíclico para eletrodepósito de Ni-Fe em NaOH $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$, obtido a 50 mV.s^{-1} – Banho 2 – Sem e Com ultra-som – 50 mA.cm^{-2} e a 28°C .

A temperatura também afeta a eletrodeposição de Ni-Fe, como se pode observar na Figura 21, que mostra a voltametria cíclica para depósitos de Ni-Fe

obtidos a 28 °C e 55 °C para a mesma densidade de corrente e sem o uso da radiação do ultra-som onde se verifica que o aumento da temperatura de eletrodeposição leva a uma diminuição das correntes anódicas e catódicas. Este comportamento pode ser associado à diminuição do teor de Níquel na camada devido ao aumento da temperatura de eletrodeposição. Este resultado também foi observado por Seo *et al*⁴⁷ que estudaram o efeito do pH e da temperatura na eletrodeposição de liga de Ni-Fe em banho de sulfamato e determinaram que o aumento da temperatura diminui o teor de Ni depositado.

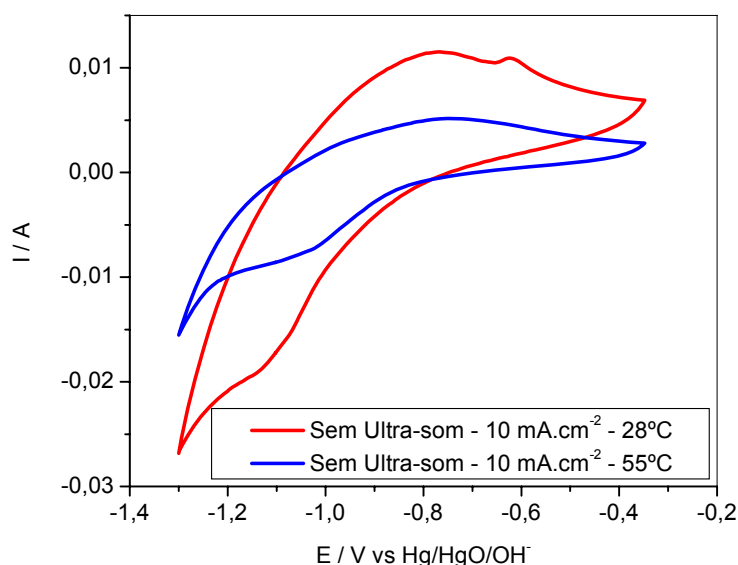


Figura 21 – Voltamograma cíclico para eletrodépósito de Ni-Fe em NaOH 0,5mol.L⁻¹, obtido a 50mVs⁻¹ – Banho 2 – Sem ultra-som na temperatura de 28°C e 55 °C – 10mAcm⁻²

V.1.5. Efeito da ativação do eletrodo

A fim de aumentar a área superficial das camadas de Ni-Fe, foi feita a ativação, que é um processo de eletrodissolução da camada depositada por meio da eletrólise em solução de HCl 1mol.dm⁻³. Experimentalmente, é importante determinar o tempo-ótimo de ativação, pois em tempos muito longos ocorre total dissolução da camada depositada. Este tempo-ótimo foi obtido a partir das cargas voltamétricas determinadas para as camadas de Ni-Fe submetidas a diferentes tempos de eletrodissolução. Os resultados de cargas anódicas versus tempo de

eletrodissolução estão indicados na Figura 22, que mostra a curva típica obtida a partir das cargas voltamétricas depositadas nos eletrodepósitos de Ni-Fe, sob a ação do ultra-som, variando-se o tempo de ativação, onde foi determinado o tempo ótimo de ativação pela curva polinomial dos pontos. Esta figura mostra um aumento da carga anódica (q_a) que com o tempo de ativação atinge um máximo em torno de 26s. Este fato está associado ao aumento da área superficial devido a dissolução da camada mais superficial de Ni-Fe. Após 26s, observa-se o decréscimo de carga anódica que está associado à dissolução da camada de Ni-Fe. A partir destes resultados, todos os estudos de RDH foram feitos com camadas ativadas durante 26s.

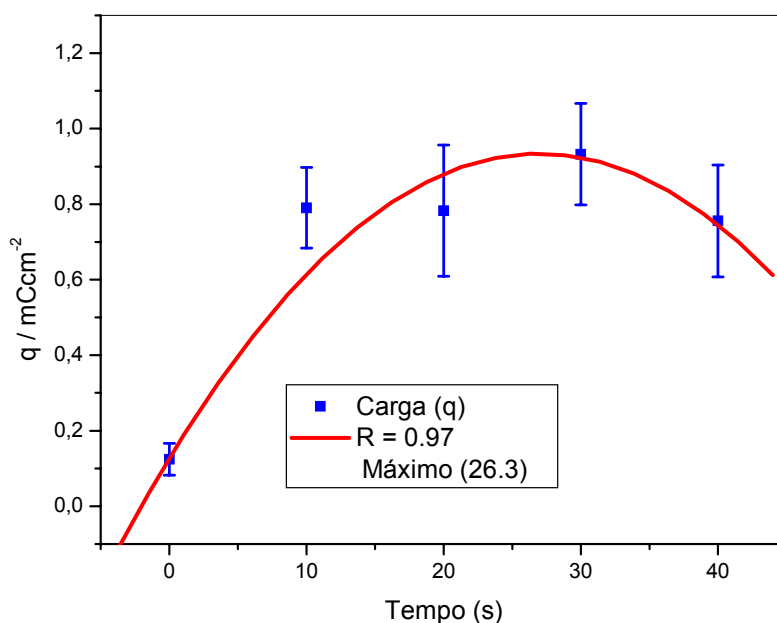


Figura 22 – Curva polinomial, obtido a partir da carga voltamétrica nos eletrodepósitos de Ni-Fe, sob ação do ultra-som, variando-se o tempo de ativação.

As Figuras 23 e 24 mostram as micrografias obtidas por MEV para um mesmo eletrodo antes e depois da ativação por 26 segundos. Observa-se que a ativação provoca um desgaste na superfície acarretando a formação de pites de corrosão e uma área de dissolução da camada fazendo com que, ocorra um aumento da área superficial.

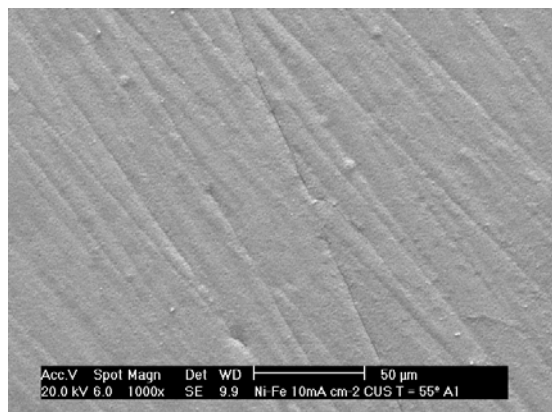


Figura 23 - Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ – Com ultra-som e a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ – Sem ativação

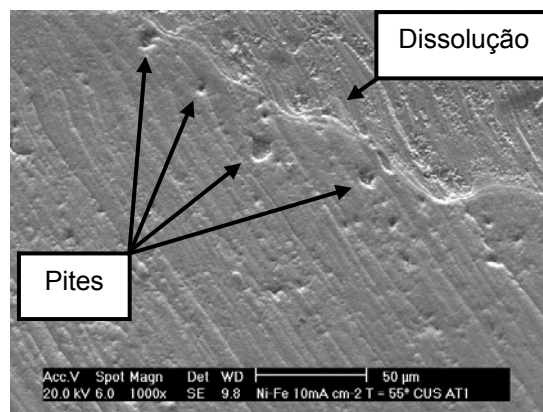


Figura 24 - Micrografia obtida por MEV para eletrodepósito de Ni-Fe obtido a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ – Com ultra-som e a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ – Após ativação

V.1.6. Energia de Ativação Aparente para a RDH

Foi estudado o efeito da temperatura no desempenho dos eletrodos de Ni-Fe frente a RDH. As temperaturas analisadas foram $28 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 25 mostra curvas típicas de polarização nessas temperaturas e os parâmetros característicos estão apresentados na Tabela 03.

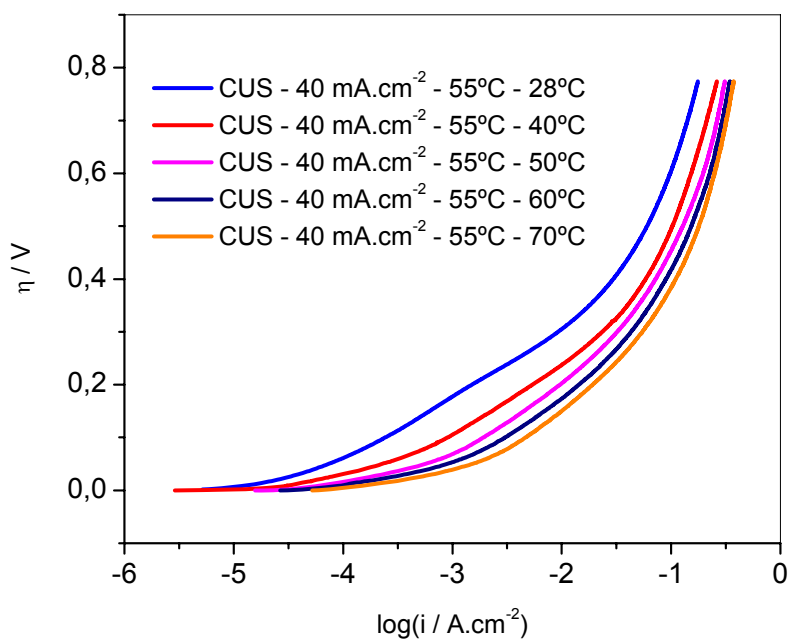


Figura 25 – Curvas típicas de polarização obtidas a diferentes temperaturas para o eletrodo eletrodepositado a $\text{DC} = 40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a uma temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se na Figura 25 uma variação da inclinação de Tafel com o aumento da temperatura. Este resultado está em acordo com o obtido por Ângelo⁴⁸, que estudou a RDH sobre eletrodos de NiCoO₄. Segundo ele, esse comportamento pode ter influência da combinação de diversos fatores como grau de recobrimento com o sobrepotencial e com as constantes de velocidades das reações envolvidas.

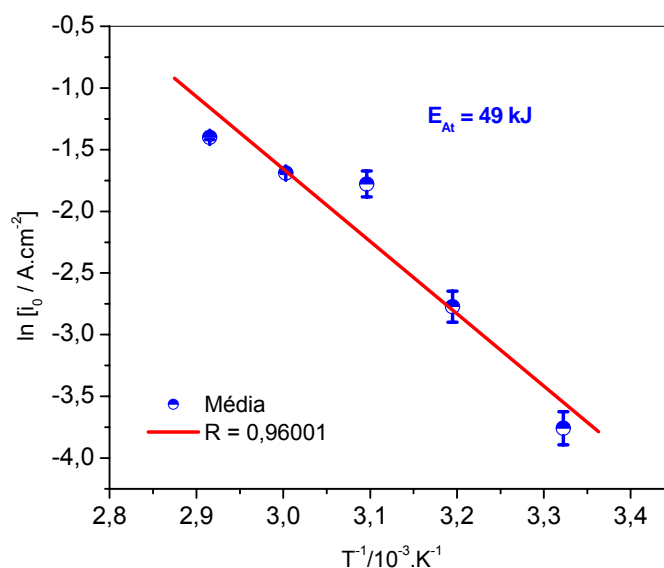


Figura 26 – Gráfico de Arrhenius – Gráfico de erro para o depósito de 40 mA.cm⁻² em função da temperatura.

Tabela 04 – Parâmetros eletroquímicos para a RDH na liga de Ni-Fe em NaOH 0,5 mol.dm⁻³ em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	<i>b</i> experimental (mV.dec ⁻¹)	<i>I</i> ₀ (A.cm ⁻²)	Energia de Ativação aparente (kJ.mol ⁻¹)
28	102,04	-3,76	49
40	84,08	-2,77	
50	57,66	-1,78	
60	50,82	-1,69	
70	45,84	-1,40	

Observa-se na Tabela 04 que os valores da inclinação de Tafel (*b*) diminuem com o aumento da temperatura, sugerindo, que para um mesmo sobrepotencial, a

corrente aumenta, melhorando o desempenho do eletrodo. Com os valores das correntes de troca (i_0) para cada temperatura, pode ser construído gráfico $\log i_0$ versus $1/T$, que pode ser observado na Figura 26, que a partir desta figura calculou-se a energia de ativação aparente para a RDH sobre o eletrodo em estudo, sendo encontrado o valor de 49 kJ.mol^{-1} . Valor muito próximo ao encontrado na literatura, como mostra a Tabela 05 abaixo.

Tabela 05 – Valores de energia de ativação para sistemas que envolvem o níquel.

Autores	Material	Energia de ativação (kJ.mol^{-1})	Referência
Wang et al	Ni – Zn	56,2	[49]
Watanabe et al	Ni – Zr	49,0	[50]
Correia et al	Ni – Pt	56,0	[51]
Correia et al	Ni – Co	49,0	[52]
Hardiman et al	Ni – Co	54,0	[53]
Suffredini et al	Ni – Fe	55,0	[42]
Josenir B. Sousa	Ni – Fe	49,0	Este trabalho

V.1.7. Operação Contínua

Para avaliar a estabilidade e o desempenho dos eletrodos de Ni-Fe frente a RDH, foi feita a operação contínua, que consiste na polarização catódica do eletrodo sob condições galvanostáticas em solução de NaOH $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ a uma temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma densidade de corrente de 135 mA.cm^{-2} durante 3360 minutos. As Figuras 27, 28 e 29 mostram os sobrepotenciais obtidos durante este processo. A Figura 27 compara os eletrodepósitos feitos a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ na ausência e na presença da radiação de ultra-som e densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} . Mostra também os resultados para o eletrodo de aço carbono. Observa-se nessa figura uma diferença acentuada nos sobrepotenciais, sendo que para o eletrodo de Ni-Fe feito sob a ação da radiação do ultra-som obtém-se um menor sobrepotencial em torno de $0,35 \text{ V}$.

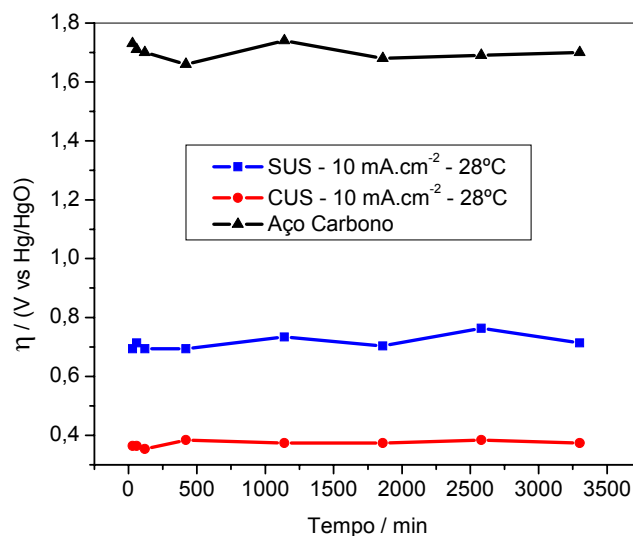


Figura 27 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodeposto sem e com a ação do ultra-som a DC = 10 mA.cm⁻² e para o eletrodo de aço carbono a uma temperatura de 28 °C.

A Figura 28 mostra os eletrodos de Ni-Fe eletrodepostos sem e com a ação da radiação numa densidade de corrente de 30 mA.cm⁻² e a uma temperatura de 28 °C, bem como o eletrodo de aço carbono. Assim como na Figura 27 observa-se na Figura 28 uma diferença no sobrepotencial em torno de 0,20 V, porém não tão acentuada como no caso anterior, mas obtém-se o menor valor de sobrepotencial para o eletrodeposto feito com o efeito do ultra-som.

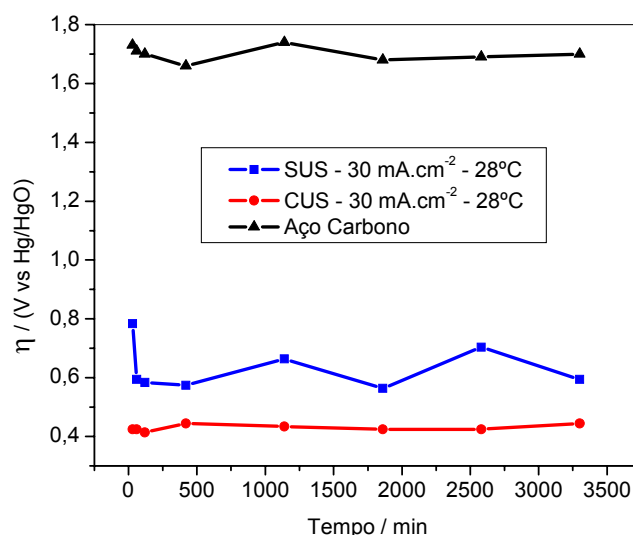


Figura 28 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodeposto sem e com a ação do ultra-som a DC = 30 mA.cm⁻² e para o eletrodo de aço carbono a uma temperatura de 28 °C.

A Figura 29 apresenta o sobrepotencial para o eletrodo de Ni-Fe eletrodepositado a uma temperatura de 28 °C numa densidade de corrente de 50 mA.cm⁻² sem e com a ação da radiação do ultra-som como também o resultado para o eletrodo de aço carbono. Observa-se que os sobrepotenciais estão mais próximos, inicialmente iguais, mais após 1000 minutos o sobrepotencial da camada obtida com ultra-som fica ligeiramente menor.

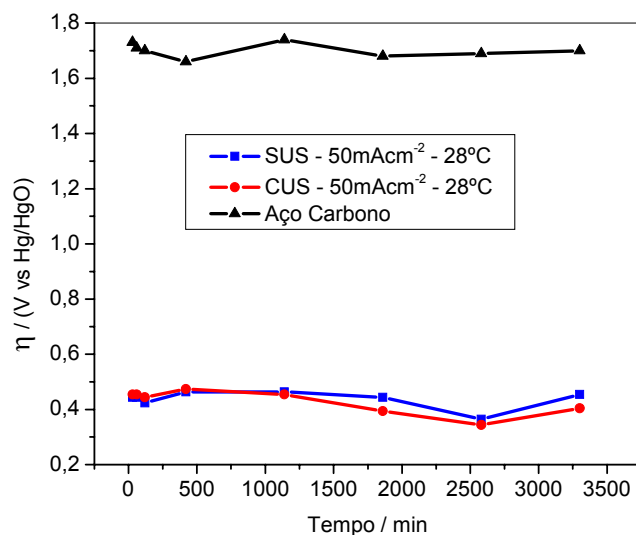


Figura 29 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a DC = 50 mA.cm⁻² e para o eletrodo de aço carbono a uma temperatura de 28 °C.

A Figura 30 mostra o sobrepotencial para o eletrodo de Ni-Fe eletrodepositado a 55 °C e 10 mA.cm⁻² na ausência e na presença da radiação de ultra-som, que mostra também o sobrepotencial pra o aço carbono. Observa-se que o eletrodo feito sob a ação do ultra-som tem um sobrepotencial menor.

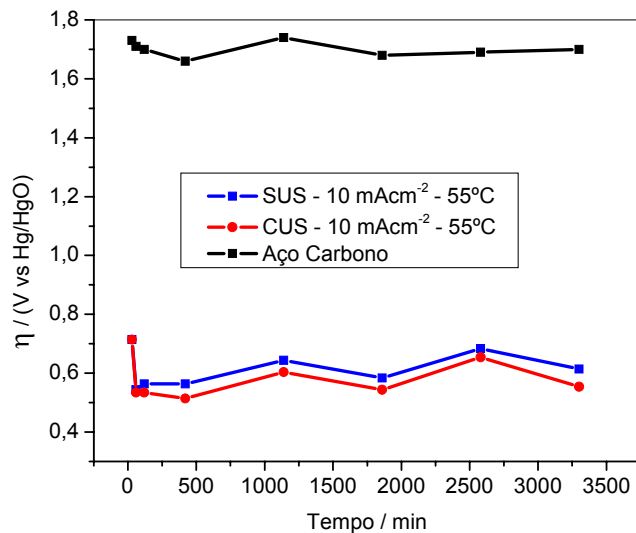


Figura 30 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodeposado sem e com a ação do ultra-som a DC = 10 mA.cm⁻² e a uma temperatura de 55 °C e o eletrodo de aço carbono.

A Figura 31 expõe os eletrodos de Ni-Fe eletrodeposados sem e com a ação da radiação de ultra-som numa densidade de corrente de 30 mA.cm⁻² e a uma temperatura de 55 °C, bem como o sobrepotencial do eletrodo de aço carbono. Observa-se que o eletrodo feito sob a ação da radiação do ultra-som apresenta um sobrepotencial em torno de 0,20 V menor.

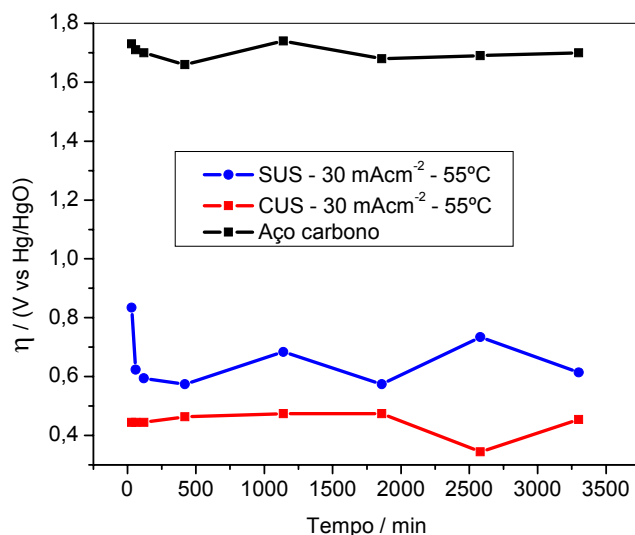


Figura 31 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodeposado sem e com a ação do ultra-som a DC = 30 mA.cm⁻² e a uma temperatura de 55 °C e o eletrodo de aço carbono.

O sobrepotencial dos eletrodos de Ni-Fe na ausência e na presença da radiação do ultra-som a 55 °C e 50 mA.cm⁻² e o eletrodo de aço carbono é mostrado na Figura 32, nela observa-se que o eletrodo feito sob a ação da radiação do ultra-som apresenta menor potencial em torno de 0,20 V.

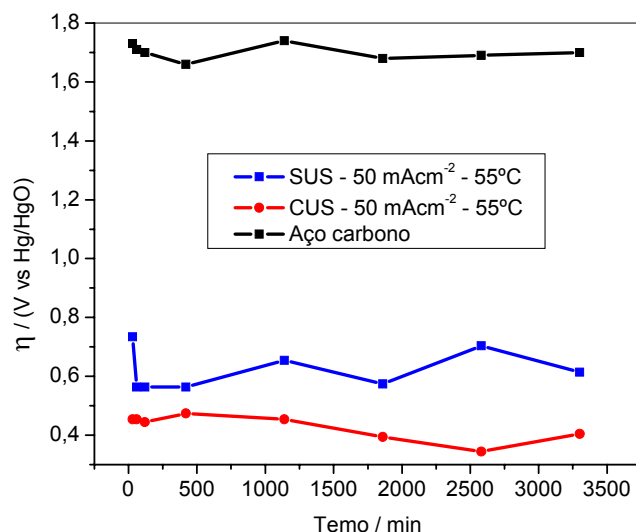


Figura 32 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a DC = 10 mA.cm⁻² e a uma temperatura de 55 °C e o eletrodo de aço carbono.

Da análise das Figuras 27 a 32, observa-se que quanto maior a densidade de corrente de obtenção das camadas menor a diferença no sobrepotencial durante o teste de operação contínua. Adicionalmente, pode-se perceber que o eletrodo obtido sob a ação do ultra-som apresenta menor sobrepotencial. Embora sabendo que os eletrodos obtidos sob a ação do ultra-som apresentam menor quantidade de níquel depositado (Fig 09 – pág. 33), estes eletrodos apresentaram o melhor desempenho frente à RDH. O resultado pode está associado ao fato de que na ativação do eletrodo, ocorre a maior dissolução do ferro, já que este se encontra em maior quantidade no eletrodepósito, aumentando a área superficial do eletrodo. Observa-se ainda que em todos os casos o eletrodo de aço carbono apresenta um sobrepotencial em torno de 1,1 V maior que os eletrodos feitos sob a ação do ultra-som, e que o eletrodepósito de 10 mA.cm⁻² apresentou um sobrepotencial médio de 0,37 V valor muito próximo ao Ni puro (0,35 V) e, praticamente todos os

eletrodepósitos apresentam sobrepotencial abaixo da liga metálica de Ni-Fe (0,49 V). Como mostra a Figura 33.

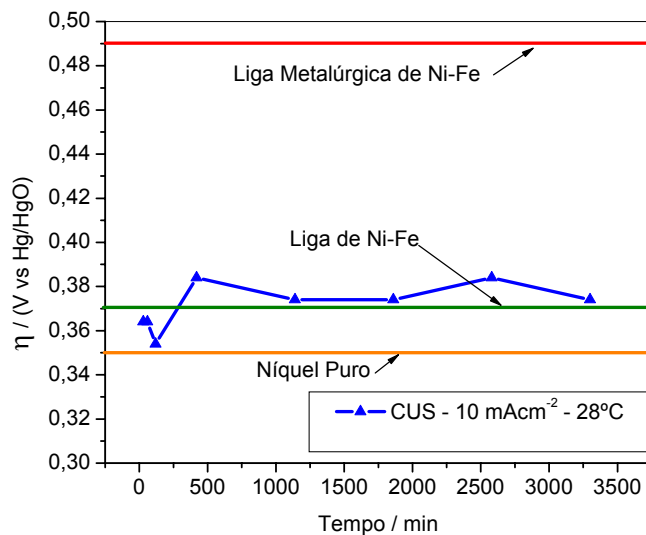


Figura 33 – Curvas típicas de operação contínua obtidas a uma temperatura de 70 °C e DC = 135 mA.cm⁻² para o eletrodo eletrodepositado sem e com a ação do ultra-som a DC = 10 mA.cm⁻² e a uma temperatura de 55 °C e o eletrodo de aço carbono. Uma comparação com os eletrodos de níquel puro e com a liga metálica de Ni-Fe.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A técnica de eletrodeposição foi adequada para obter camadas de Ni-Fe sobre aço carbono na presença e na ausência da radiação de ultra-som.

Há um aumento do teor de Ni na camada com o aumento de contração de íons Ni^{2+} no banho. Entretanto, este teor decresce com o aumento com o aumento da densidade de corrente de eletrodeposição, com o aumento da temperatura e com a presença da radiação de ultra-som.

A morfologia das camadas obtidas na ausência da radiação de ultra-som apresenta trincas quando as camadas são obtidas nas menores densidades de corrente, evoluindo para morfologia granular e sem trincas para aquelas camadas obtidas a densidade de corrente mais elevada. Na presença do ultra-som, as camadas apresentaram uma morfologia mais compacta e sem trincas.

A ativação dissolve o ferro da camada eletrodepositada e que os eletrodos obtidos sob a ação do ultra-som apresentaram os menores sobrepotenciais. Embora sabendo que os eletrodos obtidos sob a ação do ultra-som apresentaram menor quantidade de níquel depositado, estes eletrodos apresentaram o melhor desempenho frente à RDH. Isso pode estar associado ao fato de que na ativação do eletrodo, ocorre a maior dissolução do ferro, já que este se encontra em maior quantidade no eletrodepósito, aumentando a área superficial do eletrodo.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
01. BOMFIM, João Antonio Sarno. *Fontes de Energias*. Disponível em: <http://www.sobresites.com/ciencia/energia.htm>. Acessado em: 25 de junho de 2007.
 02. GUERRINI, Iria Muller. *Fontes Alternativas de Energias*. Disponível em : http://fisica.cdcc.sc.usp.br/olimpiadas/01/artigo1/fontes_eletrica.html. Acessado em: 25 de junho de 2007.
 03. TAMDJIAN, James Onnig. *Geografia geral e do Brasil: estudos para compreensão do espaço: ensino médio / James & Mendes*. São Paulo. **FTD**, 2004 (coleção delta)
 04. K.L. Ou, Y.M. Yeh, S.Y. Chiou, S.Y. Lee. *Properties of nanocrystalline Ni-Fe alloys using microelectroforming in mold insert*. **The Electrochemical Society, Inc.** 2003.
 05. Qing Han, Kuiren Liu, Jianshe Chen, Xujun Wei. *A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes*. **International Journal of Hydrogen Energy** 28 (2003) 1207 – 1212.
 06. M. Metikos-Hukovic, A. Jukic. *Correlation of electronic structure and catalytic activity of Zr-Ni amorphous alloys for the hydrogen evolution reaction*. **Electrochimica Acta** 45 (2000) 4159–4170.
 07. S. Martinez, M. Metikoš-Huković, L. Valek. *Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni-15Mo cathodes for the HER in acid solutions: Synergistic electronic effect*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 245 (2006) 114–121.
 08. Ramazan Solmaz, Gu Ifeza Kardas. *Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings*. **Energy Conversion and Management** 48 (2006) 583-591.
 09. A. Ispas, H. Matsushima, W. Plieth, A. Bund. *Influence of a magnetic field on the electrodeposition of nickel-iron alloys*. **Electrochimica Acta** (2006).
 10. M.A. Domínguez-Crespoa, M. Plata-Torres, A.M. Torres-Huerta, E.M. Arce-Estrada, J.M. Hallen-López. *Kinetic study of hydrogen evolution reaction on Ni₃₀Mo₇₀, Co₃₀Mo₇₀, Co₃₀Ni₇₀ and Co₁₀Ni₂₀Mo₇₀ alloy electrodes*. **Materials Characterization** 55 (2005) 83– 91.
 11. M. Jafarian, O. Azizi, F. Gobal, M.G. Mahjani. *Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction*. **International Journal of Hydrogen Energy** XX – Aceito em 2006.
 12. Alexis Damian, Sasha Omanovic. *Ni and Ni Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix*. **Journal of Power Sources** 158 (2006) 464–476.
 13. Qing Han, Kuiren Liu, Jianshe Chen, Xin Li, Xujun Wei. *Study of amorphous Ni-S-Co alloy used as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium*. **International Journal of Hydrogen Energy** 29 (2004) 243 – 248.
 14. K.E Cox and K.D. Wullianson (Ed), **“Production Tecnology” in Hydrogen: Tecnology and Implications**, v.I, CRC Press Inc., Cleviland, Ohio (1977).
 15. Cerne, José Luiz – *Desenvolvimento de nova metodologia para o estudo da ampliação de escala na eletrodeposição de Ni de alta área*. **Dissertação de mestrado** – USP - São Carlos, 1994.

-
16. Correia, Adriana Nunes - *Reação de desprendimento de Hidrogênio sobre níquel e mercúrio eletrodepositados sobre ultramicroeletrodos de platina - Dissertação de mestrado*, São Paulo – São Carlos, 1994.
 17. Ferreira, Maryssilvia - *Caracterização eletroquímica da reação de Desprendimento de Hidrogênio sobre eletrodo de Níquel modificado. Dissertação de mestrado* – USP - São Carlos, 1994.
 18. A.A. Tanaka – *Estudo da reação de evolução de Hidrogênio sobre cátodos de Tungstênio eletrodepositado e codepósitos de Níquel-Ferro em soluções alcalinas – Dissertação de mestrado*, USP, São Carlos – 1982.
 19. L.A. Avaca; *Contribuição ao estudo da reação de desprendimento de hidrogênio e ao desenvolvimento de materiais eletrônicos.; Tese (Livre docência)* – Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
 20. B.E. Conway – **Theory and principles of Eletrode Process**. The Ronald Press Co., 1965
 21. J.O'M. Bockris – “A Hydrogen Economy” in J. O’Bockris, E. Yager, B.E. Conway and R. White (Ed.): **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**, Plenum Press, New York, 3(1981) 505.
 22. R. L. Leroy – *Industrial water electrolysis: Present and Future. Int. J. Hydrogen Energy*, 8 (1983) 401.
 23. D. P. Gregory - “*Electrochemistry and the H₂ economy*” in Bockris and Conway (ed.). **Modern Aspects of Electrochemistry**, Plenum Press, New York, 10 (1975) 239.
 24. J. H. Kelley and R. Hagler Jr. *Storage, transmission and distribution of hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy*, 5 (1980) 35 – 54.
 25. J. M. Burger – **Int. Hydrogen Energ.** 1 (1976) 55.
 26. Machado, Sergio A. S.; Avaca, L. A. – *The Hydrogen Evolution Reaction on Nickel surfaces stabilized by H-Absorption. Electrochimica Acta*, Inglaterra, v-39, n.10, 1994.
 27. G. J. Huang, K. K. Tang, J. H. Kelly and B. J. Berger, **Int. J. Hydrogen Energy** 4 (1979), 287.
 28. Pletcher, D.; **J. Appl. Electrochem.**, 14, 403 (1984).
 29. Ticianelli, Edson Antônio – **Eletrocatalise** – Resumo apresentado na 27ª reunião SBQ. Junho 2004.
 30. Okuno, E.; Caldas, I. L.; Chow, C. *Física para ciências biológicas e biomédicas*. São Paulo, **Harba**, (1986) - 490.
 31. Bassoli, Dyjalma Antônio – *Avaliação dos efeitos do ultra-som pulsado de baixa intensidade na regeneração de músculos esqueléticos com vista à aplicabilidade em clínicas fisioterapêutica*. São Carlos (2001) – 19.
 32. Martinez, Marco Antonio Utrera, Marian Rosaly Davolos e Miguel Jafelicci Junior – *O Efeito do Ultra-som em Reações Químicas – Química Nova* 23(2), 2000.
 33. Andreucci, Ricardo - *Ensaio por Ultra-som*. www.infosolda.com.br/andreucci. Acesso em 25 de junho de 2007.

-
34. Clésia C. Nascentes, Mauro Korn, Clarivaldo S. Sousa and Marco A. Z. Arruda – *Use of Ultrasonic Baths for Analytical Applications: A new Approach for Optimisation Conditions*. Artigo – **J. Braz. Chem. Soc.** 12(2001).
 35. *Na Introduction Sonochemistry* – www.sonochemistry.info/research.html . Acesso 25 de junho de 2007.
 36. Magalhães, A. S. G. - *Degradação ultra-sônica da borracha natural da seringueira (Hevea brasiliensis)*. **Dissertação de mestrado** – 1998.
 37. J. O'M. Bockis e A. K. N. Reddy – **Modern Electrochemistry** – v.02 – Plenum Press, New York.
 38. B. E. Conway, L. Bai e M. A. Sattar – **Int. J. Hydrogen Energy** – 12 (1987) – 607.
 39. L. Bai - *Evaluation of the coverage by Kinetically involved H intermediates During the Hydrogen Evolution Reaction* – **Tese de Ph D** – Ottawa, Canadá – 1989.
 40. Silva Jr, Ademário Íris da, Araújo Filho, Hiram da costa e Silva, Reinaldo Carvalho – Teste de Desempenho de eletrodos: Eletrodo de Referência – **Química Nova**, 23(4) – 2000.
 41. M. L. Munford, L. Seligman, M. L. Sartorelli, E. Voltolini, L. F. O. Martins, W. Schwarzacher – *Electrodeposition of magnetic thin films of cobalt on silicon*. **Journal of magnetism and magnetic Materials** 226 (2001) 1613-1615.
 42. Suffredini, J.L., H.B.; Cerne, J. L.; Crnkovic, F. C; Machado, S. A> S. E Avaca, L. A. *Recent developments in electrode materials for water electrolysis*. **International Journal of Hydrogen Energy** 25 (2000) 415-423.
 43. Sanches, Luciana S.; Domingues, Sérgio H.; Carubelli, Ademir et al. *Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions*. **J. Braz. Chem. Soc.** 14 (2003) – 556-563.
 44. Jean-Marie Quemper), S. Nicolas, J.P. Gilles, J.P. Grandchamp, A. Bosseboeuf, T. Bourouina, E. Dufour-Gergam. *Permalloy electroplating through photoresist molds*. **Sensors and Actuators** 74 (1999) 1–4
 45. Li, Hoggi e Ebrahimi, Fereshteh. *Synthesis and caracterização of electrodeposited nanocrystalline nickel-iron alloys*. **Materials Science and Engineering A.** 347 (2003) – 93-101.
 46. Machado, S. A. S.; Tiengo, J.; Lima Neto, P. e Avaca, L. A. – *A novel procedure in the galvanic deposition of Zn alloys for the preparation of large area Ni and Ni-Co surfaces*. **Journal of applied Electrochemistry**, 26 (1996) 431 – 437.
 47. Seo, Mõo Hong; Kim, Dong Jin e Kim, Joung Sõo. *The effects of pH and temperature on Ni-Fe-P alloy electrodeposition from a sulfamate bath and the material properties of the deposits*. **Thin Solid Films** 489 (2005) – 122-129.
 48. Ângelo, Antônio Carlos Dias. *Compostos de Níquel e Cobalto como materiais eletródicos para as reações de oxigênio e hidrogênio em meio alcalino*. **Dissertação de mestrado** – USP – São Carlos, 1987.
 49. Hong-Wen Wang*, Shong-Chung Kung - *Crystallization of nanosized Ni-Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method* - **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 270 (2004) 230–236
 50. K. Watanabe, W.M. Shu, E. Motohashi, M. Matsuyama – *Decomposition of methane on Zr-Ni alloys* – **Fusion Engineering and Design** 39–40 (1998) 1055–1060

-
51. A. N. Correia, S. A. S. Machado - *Hydrogen evolution on electrodeposited Ni and Hg ultramicroelectrodes* - **Electrochimica Acta**, Vol. 43. Nos 3-4,
 52. A. N. Correia, S. A. S. Machado and Luis A. Avaca – *Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni – Co ultramicroelectrodes*. **Electrochemistry Communications** 1 (1999) 600 – 604.
 53. Kelfin M. Hardiman, Cyrus G. Cooper, Adesoji A. Adesina, Ruediger Lange – *Post-mortem characterization of coke-induced deactivated alumina-supported Co–Ni Catalysts* – **Chemical Engineering Science** 61 (2006) 2565 – 2573