

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

**“ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DO TIPO Ni-X (X=P, Cu OU Cu-P)
A PARTIR DE BANHOS CONTENDO ASPARTATO”**

Matheus Macedo de Brito*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração:
QUÍMICA

Orientador(a): Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos

*** bolsista FAPESP (Proc. N° 2017/18389-2)**

São Carlos - SP

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Matheus Macedo de Brito, realizada em 25/11/2022.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto (UNICAMP)

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (IQSC/USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Livre pra poder buscar o meu lugar ao sol”

CBJr

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus e à minha família que sempre estiveram junto comigo neste caminho, desde os primeiros passos, ao quais começaram desde antes desta jornada se iniciar.

Agradeço à Profa. Ivani por todo o apoio, orientação e pelos ensinamentos ofertados ao longo de mais de dez anos de trabalho e convívio.

Agradeço a todos os meus diversos colegas de trabalho que passaram todos esses anos comigo, cada um acrescentando algo em sua maneira à minha experiência.

Um agradecimento a todos os meus amigos, alguns que estão comigo desde o início da graduação na Física, aos com quem pude dividir casa, aos que pude dividir garrafas e aos que pude dividir tantas histórias e que são um grande apoio.

Agradeço muito à Daiane, por todo o amor recebido, pelo companheirismo, pelos brownies quando estou nos picos de estresse e pelo tempo dividido comigo.

Agradeço a todos aqueles que oram, que desejam boas energias ou desejam o bem a mim e a queles próximos. Tenho certeza de que foi de grande ajuda.

Por fim, gostaria de agradecer à FAPESP pelo auxílio financeiro que possibilitou o trabalho realizado.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Composição de algumas ligas Monel.....	2
TABELA 3.1 - Composição dos banhos contendo aspartato como agente complexante	20
TABELA 4.1 - Valores dos potenciais padrão de redução e logaritmo das constantes de formação necessários para os cálculos das concentrações em equilíbrio e dos potenciais de equilíbrio	37
TABELA 4.2 - Atribuição de bandas com suas respectivas ligações para o ácido aspártico.....	48
TABELA 4.3 - Atribuição de bandas com suas respectivas ligações para o complexo $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$	50
TABELA 4.4 - Análise semiquantitativa da composição dos filmes de Ni-P realizada por EDX.....	82
TABELA 4.5 - Análise semiquantitativa da composição dos filmes de Ni-Cu realizada por EDX	82
TABELA 4.6 - Análise semiquantitativa da composição dos filmes de Ni-Cu-P realizada por EDX..	82
TABELA 4.7 - massa dos eletrodepósitos produzidos com os diferentes banhos a distintas j_{dep} e a $q_t = 40 \text{ C cm}^{-2}$	87
TABELA 4.8 - Composição, densidade superficial, eficiência de deposição, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e morfologia dos eletrodepósitos de Ni produzidos em diferentes valores de j_{dep}	99
TABELA 4.9 - Composição, densidade superficial, eficiência de deposição, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e morfologia dos eletrodepósitos de Ni-P produzidos em diferentes valores de j_{dep}	100
TABELA 4.10 - Composição, densidade superficial, eficiência de deposição, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e morfologia dos eletrodepósitos de Ni-Cu produzidos em diferentes valores de j_{dep}	101
TABELA 4.11 - Composição, densidade superficial, eficiência de deposição, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e morfologia dos eletrodepósitos de Ni-Cu-P produzidos em diferentes valores de j_{dep}	102
TABELA 4.12 - Composições dos filmes obtidas via EDX para as amostras de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P.....	113
TABELA 4.13 - Densidades de corrente parciais e eficiência calculadas para os filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P.....	118

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Mecanismo típico proposto na literatura para a redução de Ni(II).....	7
FIGURA 1.2 - Diferentes estados de protonação do aminoácido ácido aspártico	15
FIGURA 4.1- Diagrama de distribuição de espécies para o sistema de Ni-Asp.	29
FIGURA 4.2 - Diagrama de distribuição de espécies para o sistema de Cu-Asp.	30
FIGURA 4.3 - Diagrama de distribuição de espécies para o sistema Ni-Cu-Asp.....	31
FIGURA 4.4 - Titulação potenciométrica de 0,525 mol L ⁻¹ de H ₂ Asp com solução de NaOH 2,22 mol L ⁻¹	32
FIGURA 4.5 - Titulação potenciométrica de 0,25 mol L ⁻¹ de NiSO ₄ + 0,525 mol L ⁻¹ de H ₂ Asp com solução de NaOH 2,22 mol L ⁻¹	33
FIGURA 4.6 - Titulação potenciométrica de 0,0125 mol L ⁻¹ de CuSO ₄ + 0,025 mol L ⁻¹ de H ₂ Asp com solução de NaOH 2,22 mol L ⁻¹	34
FIGURA 4.7 - Titulação potenciométrica de 0,25 mol L ⁻¹ de NiSO ₄ + 0,0125 mol L ⁻¹ de CuSO ₄ + 0,525 mol L ⁻¹ de H ₂ Asp com solução de NaOH 2,22 mol L ⁻¹	35
FIGURA 4.8 - Potenciais de redução dos complexos em relação ao pH do banho.	38
FIGURA 4.9 - Espectro na região do UV-visível para os banhos de Ni-Cu-Asp e para o banho na ausência de CuSO ₄ . O banho foi diluído por um fator de dois para que a absorbância fosse menor do que 1 e obedecesse a lei de Lambert-Beer.....	39
FIGURA 4.10 - Curva de calibração para as concentrações de Ni e Ni+Cu obtidas através de diluições dos banhos de Ni-Cu-Asp.....	40
FIGURA 4.11 - Variações na condutividade, pH e absorbância do banho de Ni-Cu-Asp ao longo de 96 dias.	42
FIGURA 4.12 - Variações na condutividade, pH e absorbância do banho de Ni-Cu-P-Asp ao longo de 96 dias.	43
FIGURA 4.13 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Visível para o banho de Ni-Asp após distintos períodos de eletrólise em uma célula de compartimento único. Diluições não foram empregadas.....	44
FIGURA 4.14 - Esquematização da célula de dois compartimentos utilizada para a eletrólise do banho de Ni-Asp, sendo que a configuração (a) é relativa à cronopotenciometria do cátodo e (b) é relativa à cronopotenciometria do anodo.	45
FIGURA 4.15 - Cronopotenciometria do (a) anodo de platina e (b) catodo de aço na célula de dois compartimentos em regime galvanostático de 10 mA.	45
FIGURA 4.16 - Espectros de absorção eletrônica para o banho de níquel após períodos consecutivos de eletrólise (a) no compartimento do catodo e (b) no compartimento do anodo. Diluições não foram empregadas.....	46
FIGURA 4.17 - Amostra de complexo oxidado obtido pela reação de Ni(II)-Asp com Na ₂ S ₂ O ₈	47
FIGURA 4.18 - Espectro de IV do ácido aspártico.....	48
FIGURA 4.19 - Espectro de IV do complexo [Ni(Asp) ₂] ²⁻	49
FIGURA 4.20 - Comparação entre o espectro do complexo de [Ni(Asp) ₂] ²⁻ e de seu produto de oxidação.	50
FIGURA 4.21 - Voltametrias de varredura linear a 10 mV s ⁻¹ para os banhos de Ni-Asp e Ni-P-Asp.	52
FIGURA 4.22 - Voltametrias de varredura linear a 10 mV s ⁻¹ para os banhos de Cu-Asp, Ni-Asp e Ni-Cu-Asp.	53
FIGURA 4.23 - Voltametrias de varredura linear a 10 mV s ⁻¹ para os banhos de Ni-Cu-Asp e Ni-Cu-P-Asp.	54
FIGURA 4.24 - Transientes potencioestáticos normalizados e comparados com os modelos de nucleação instantânea e progressiva para o banho de Ni-Asp.....	56
FIGURA 4.25 - Transientes potencioestáticos normalizados e comparados com os modelos de nucleação instantânea e progressiva para o banho de Ni-Cu-Asp.....	56

FIGURA 4. 26- Voltametrias de varredura triangular a 2 mV s^{-1} para (a) Ni-Asp com $E_{\text{rev}} = -0,90 \text{ V}$, (b) Ni-P-Asp com $E_{\text{rev}} = -0,80 \text{ V}$, (c) Ni-Cu-Asp com $E_{\text{rev}} = -0,90 \text{ V}$ e (d) Ni-Cu-P-Asp com $E_{\text{rev}} = -0,80 \text{ V}$.	58
FIGURA 4.27 - Imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica no modo contato para amostras produzidas por varredura voltamétrica linear a 2 mV s^{-1} em (a) Ni-Asp com $E_{\text{final}} = -0,90 \text{ V}$, (b) Ni-P-Asp com $E_{\text{final}} = -0,80 \text{ V}$, (c) Ni-Cu-Asp com $E_{\text{final}} = -0,90 \text{ V}$ e (d) Ni-Cu-P-Asp com $E_{\text{final}} = -0,80 \text{ V}$.	59
FIGURA 4.28 - Voltametrias do eletrodo de aço a diferentes velocidades de varredura no banho de Ni-Asp.	60
FIGURA 4.29 - Voltametrias do eletrodo de aço a diferentes velocidades de varredura no banho de Ni-P-Asp.	61
FIGURA 4.30 - Voltametrias do eletrodo de aço a diferentes velocidades de varredura no banho de Ni-Cu-Asp.	61
FIGURA 4.31 - Voltametrias do eletrodo de aço a diferentes velocidades de varredura no banho de Ni-Cu-P-Asp.	62
FIGURA 4.32 - Comportamento do potencial de pico em relação ao logaritmo da velocidade de varredura das voltametrias para Ni-Asp, Ni-P-Asp, Ni-Cu-Asp e Ni-Cu-P-Asp.	63
FIGURA 4.33 - Comportamento da densidade de corrente de pico em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura das voltametrias para (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.	64
FIGURA 4.34 - Voltametrias utilizando o eletrodo de disco rotatório de aço realizadas a 2 mV s^{-1} em diferentes velocidades de rotação para os banhos Ni-Asp.	65
FIGURA 4.35 - Voltametrias utilizando o eletrodo de disco rotatório de aço realizadas a 2 mV s^{-1} em diferentes velocidades de rotação para os banhos Ni-P-Asp.	66
FIGURA 4.36 - Voltametrias utilizando o eletrodo de disco rotatório de aço realizadas a 2 mV s^{-1} em diferentes velocidades de rotação para os banhos Ni-Cu-Asp.	66
FIGURA 4.37 - Voltametrias utilizando o eletrodo de disco rotatório de aço realizadas a 2 mV s^{-1} em diferentes velocidades de rotação para os banhos Ni-Cu-P-Asp.	67
FIGURA 4.38 - Comparação entre a curva voltamétrica registrada a 1200 rpm e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ e a curva calculada de j_k para os banhos de (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.	68
FIGURA 4.39 - Comparação entre as curvas obtidas para os quatro banhos a 1200 rpm e as j_{lim} estimadas para esta condição.	69
FIGURA 4.40- Gráfico de Tafel para a curva voltamétrica obtida a 1200 rpm para o banho de (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.	71
FIGURA 4.41 - Etapas de reação propostas para a redução de Ni.	71
FIGURA 4.42 - transientes cronopotenciométricos obtidos durante o processo de eletrodeposição em regime galvanostático nos banhos de (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.	73
FIGURA 4.43 - Potencial mediano registrado durante os transientes cronopotenciométricos em relação a densidade de corrente de eletrodeposição para os quatro banhos empregados.	74
FIGURA 4.44 - medidas de pH próximas ao cátodo durante a eletrodeposição galvanostática dos filmes a partir dos banhos contendo aspartato.	75
FIGURA 4.45 - Micrografias de elétrons secundários com energia de feixe igual a 25 kV para os filmes de Ni produzidos com (a) -4 mA cm^{-2} , (b) -10 mA cm^{-2} , (c) -20 mA cm^{-2} , (d) -40 mA cm^{-2} , (e) -60 mA cm^{-2} , (f) -80 mA cm^{-2} e (g) -100 mA cm^{-2} .	76
FIGURA 4.46 - Ampliação de uma trinca do eletrodepósito de Ni produzido a -4 mA cm^{-2} e o respectivo espectro de EDX mostrando a composição química dentro da trinca.	77
FIGURA 4.47 - Micrografias de elétrons secundários com energia de feixe igual a 25 kV para os filmes de Ni-P produzidos com (a) -4 mA cm^{-2} , (b) -10 mA cm^{-2} , (c) -20 mA cm^{-2} , (d) -40 mA cm^{-2} , (e) -60 mA cm^{-2} , (f) -80 mA cm^{-2} e (g) -100 mA cm^{-2} .	78

FIGURA 4.48- Micrografias de elétrons secundários com energia de feixe igual a 25 kV para os filmes de Ni-Cu produzidos com (a) -4 mA cm ⁻² , (b) -10 mA cm ⁻² , (c) -20 mA cm ⁻² , (d) -40 mA cm ⁻² , (e) -60 mA cm ⁻² , (f) -80 mA cm ⁻² e (g) -100 mA cm ⁻²	79
FIGURA 4.49 - Micrografias de elétrons secundários com energia de feixe igual a 25 kV para os filmes de Ni-Cu-P produzidos com (a) -4 mA cm ⁻² , (b) -10 mA cm ⁻² , (c) -20 mA cm ⁻² , (d) -40 mA cm ⁻² , (e) -60 mA cm ⁻² , (f) -80 mA cm ⁻² e (g) -100 mA cm ⁻²	80
FIGURA 4.50 - Composição em porcentagem molar para os filmes de (a) Ni-P, (b) Ni-Cu e (c) Ni-Cu-P.....	83
FIGURA 4.51 - Difratoformas típicos para os filmes de Ni e Ni-P eletrodepositados em comparação ao substrato - difratogramas obtidos a partir das amostras preparadas a 20 mA cm ⁻²	84
FIGURA 4.52 - Padrão de difração de Raios X para os filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P; as análises representativas foram obtidas para as amostras produzidas para j _{dep} = 20 mA cm ⁻²	85
FIGURA 4.53 - Ajustes dos padrões de difração por funções de Voigt e Pseudo-Voigt para (a) Ni-Cu na faixa de 42 °2θ a 48 °2θ, (b) Ni-Cu-P na faixa de 42 °2θ a 48 °2θ, (c) Ni-Cu e Ni-Cu-P na faixa de 48 °2θ a 56 °2θ e (d) Ni-Cu e Ni-Cu-P na faixa de 74 °2θ a 79 °2θ.....	86
FIGURA 4.54 - Densidades de corrente parciais em relação à j _{dep} aplicada para os sistemas (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.....	90
FIGURA 4.55 - Correlação entre (a) percentual das densidades de corrente parciais para H ₂ , e (b) eficiência de corrente em relação à j _{dep} para os sistemas de Ni-Asp, Ni-P-Asp, Ni-Cu-Asp e Ni-Cu-P-Asp	91
FIGURA 4.56 - OCP para os filmes de (a) Ni, (b) Ni-P, (c) Ni-Cu e (d) Ni-Cu-P imersos em NaCl 3,5%.....	92
FIGURA 4.57 - Diagrama de Pourbaix para Ni em meio de cloreto, retirado de ref ¹³⁴	93
FIGURA 4.58 - Diagrama de Pourbaix para Cu em meio de cloreto, retirado de ref ¹³⁴	93
FIGURA 4.59 - Superfície dos filmes de Ni após 4 h de imersão em NaCl 3,5%	95
FIGURA 4.60 - Superfície dos filmes de Ni-P após 4 h de imersão em NaCl 3,5%	95
FIGURA 4.61 - Superfície dos filmes de Ni-Cu após 4 h de imersão em NaCl 3,5%.....	95
FIGURA 4.62 - Superfície dos filmes de Ni-Cu-P após 4 h de imersão em NaCl 3,5%.	96
FIGURA 4.63 - Gráficos de Tafel para as curvas de polarização dos filmes de (a) Ni, (b) Ni-P, (c) Ni-Cu e (d) Ni-Cu-P em NaCl 3,5%.....	98
FIGURA 4.64 - (a) e (b), aspecto dos substratos recobertos com uma camada de cobre obtida através do banho de cobre-sorbitol alcalino. (c) teste de dobra para o filme de cobre; a seta indica o local da dobra.....	104
FIGURA 4.65 - (a) e (b), aspecto dos substratos recobertos com a segunda camada de cobre obtida através do banho de cobre-H ₂ SO ₄ . (c) teste de dobra para o segundo filme de cobre; a seta indica o local da dobra.	105
FIGURA 4.66 - (a) e (b), aspecto dos substratos recobertos com uma camada de níquel obtida através do banho de Watts. (c) teste de dobra para o filme de Ni; a seta indica o local da dobra.	105
FIGURA 4.67 - Aspecto das superfícies dos filmes obtidos através dos banhos contendo ácido aspártico.	107
FIGURA 4.68 - Micrografias e diferentes magnificações para o filme de Ni produzido a j _{dep} = 60 mA cm ⁻² e Q = 40 C cm ⁻² sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos.	108
FIGURA 4.69 - Micrografias e diferentes magnificações para o filme de Ni-P produzido a j _{dep} = 60 mA cm ⁻² e Q = 40 C cm ⁻² sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos.	109
FIGURA 4.70 - Micrografias e diferentes magnificações para o filme de Ni-Cu produzido a j _{dep} = 60 mA cm ⁻² e Q = 40 C cm ⁻² sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos.	110
FIGURA 4.71 - Micrografias e diferentes magnificações para o filme de Ni-Cu-P produzido a j _{dep} = 60 mA cm ⁻² e Q = 40 C cm ⁻² sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos.	111

FIGURA 4.72 - Projeções em 3D para o filme de Ni produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos sendo (a) perfil de intensidade do laser e (b) perfil de alturas.	112
FIGURA 4.73 - Projeções em 3D para o filme de Ni-P produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos sendo (a) perfil de intensidade do laser e (b) perfil de alturas.	112
FIGURA 4.74 - Projeções em 3D para o filme de Ni-Cu produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos sendo (a) perfil de intensidade do laser e (b) perfil de alturas.	112
FIGURA 4.75 - Projeções em 3D para o filme de Ni-Cu-P produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos sendo (a) perfil de intensidade do laser e (b) perfil de alturas.	113
FIGURA 4.76 - Análise de XPS realizada para o filme de Ni.	115
FIGURA 4.77 - Análise de XPS realizada para o filme de Ni-P em relação a (a) Ni e (b) P.	116
FIGURA 4.78 - Análise de XPS realizada para o filme de Ni-C em relação a (a) Ni e (b) Cu.	116
FIGURA 4.79 - Análise de XPS realizada para o filme de Ni-Cu-P em relação a (a) Ni, (b) Cu e (c) P.	117
FIGURA 4.80 - Comparação entre as densidades de correntes parciais de cada elemento para os elétrodepósitos produzidos no eletrodo de disco e no eletrodo retangular.	119
FIGURA 4.81 - Curvas de OCP para os filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P produzidos nos substratos retangulares em meio corrosivo de NaCl 3,5%.	120
FIGURA 4.82 - Aspecto da superfície de diferentes amostras ao longo do ensaio de corrosão em câmara de névoa salina.	121
FIGURA 4.83 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de aço após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.	123
FIGURA 4.84 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para os pré-depósitos após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.	124
FIGURA 4.85 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de Ni após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.	124
FIGURA 4.86 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de Ni-P após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.	125
FIGURA 4.87 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de Ni-Cu após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.	126
FIGURA 4.88 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de Ni-Cu-P após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.	126

RESUMO

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DO TIPO Ni-X (X=P, Cu OU Cu-P) A PARTIR DE BANHOS CONTENDO ASPARTATO. Neste presente trabalho, foram abordados aspectos relativos à eletrodeposição de filmes metálicos baseados em Ni – seja o metal puro ou as ligas de Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P- a partir de banhos contendo complexos de aspartato como espécies eletroativas e o ânion hipofosfito como fonte de fósforo para as ligas contendo este elemento. Soluções estáveis foram obtidas em pH 6,0, as quais possibilitaram a formação dos codepósitos desejados, sendo que o teor de P na liga de Ni-P variou entre 15 e 22%, o teor de Cu na liga de Ni-Cu variou entre 13 a 22%, já, na liga de Ni-Cu-P, o teor de P oscilou entre 1 a 3% e o de Cu ficou no intervalo de 24 a 43%, dependendo da densidade de corrente aplicada para a eletrodeposição. Observou-se que as eficiências do processo foram afetadas pela presença de P e de Cu, sendo que o primeiro levava à diminuição e o segundo levava ao aumento deste parâmetro. A morfologia dos filmes que não continham Cu sempre se apresentou lisas, com poucos ou nenhum contorno de grãos visíveis por microscopia, enquanto as ligas contendo Cu apresentaram a formação de estruturas dendríticas na superfície do eletrodo. A análise de composição superficial revelou a presença de óxidos de Ni(II) em todas as amostras, Cu(II) nas ligas de Ni-Cu e Ni-Cu-P, e, nos filmes que continham P, a presença de espécies oxidadas de P(III) e P(V) foram observadas. A condição de deposição de -60 mA cm^{-2} com carga total de 40 C cm^{-2} foi selecionada para produzir filmes para ensaios de corrosão, sendo que o filme de Ni-P mostrou resistência à corrosão em meio de NaCl superior aos filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P, que se mostram melhores do que o filme de Ni. A maior resistência à corrosão do filme de Ni-P foi correlacionada à presença das espécies de Ni(II) e P(V) superficiais, as quais atuam como uma camada protetiva.

ABSTRACT

ELECTRODEPOSITION OF Ni-X (X=P, Cu OR Cu-P) FILMS FROM ASPARTATE CONTAINING BATHS. In the present work, aspects related to the electrodeposition of Ni-based metal films - either pure metal or Ni-P, Ni-Cu, and Ni-Cu-P alloys - from baths containing aspartate complexes as electroactive species and hypophosphite anion as the source of phosphorus for the alloys containing this element were addressed. Stable solutions were obtained at pH 6.0, which allowed the formation of the desired codeposits, with the P content in the Ni-P alloy ranging from 15 to 22%, the Cu content in the Ni-Cu alloy ranging from 13 to 22%, while in the Ni-Cu-P alloy, the P content ranged from 1 to 3% and the Cu content was in the range of 24 to 43%, depending on the current density applied for electrodeposition. It was observed that the process efficiencies were affected by the presence of P and Cu, with the former leading to a decrease and the latter leading to an increase in this parameter. The morphology of the films that did not contain Cu was always smooth, with few or no grain boundaries visible by microscopy, while the alloys containing Cu showed the formation of dendritic structures on the electrode surface. Surface composition analysis revealed the presence of Ni(II) oxides in all samples, Cu(II) in Ni-Cu and Ni-Cu-P alloys, and, in the films containing P, the presence of oxidized P(III) and P(V) species were observed. The deposition condition of -60 mA cm^{-2} with a total load of 40 C cm^{-2} was selected to produce films for corrosion tests, with the Ni-P film showing superior corrosion resistance in NaCl medium than the Ni-Cu and Ni-Cu-P films, which are shown to be better than the Ni film. The higher corrosion resistance of the Ni-P film was correlated to the presence of surface Ni(II) and P(V) species, which act as a protective layer.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Considerações iniciais.....	1
1.2 - As ligas Monel	1
1.2.1 - Composição e propriedades	1
1.2.2 - Aplicações.....	2
1.3 - A eletrodeposição de filmes metálicos.....	3
1.4 - A eletrodeposição de Ni.....	5
1.4.1 - Os banhos para eletrodeposição de Ni	5
1.4.2 - Mecanismos de eletrodeposição de Ni.....	6
1.5 - A eletrodeposição de Ni-P	7
1.5.1 - Aspectos gerais sobre a liga	7
1.5.2 - Os mecanismos para a codeposição de P	8
1.6 - A eletrodeposição de Ni-Cu.....	10
1.7 - A eletrodeposição de Ni-Cu-P	12
1.8 - O aspartato e outros aminoácidos como agente complexante.....	14
1.8.1 - O aspartato	14
1.8.2 - Outros aminoácidos.....	15
2 - OBJETIVOS	17
3 - MATERIAIS E METODOLOGIA	17
3.1 - Materiais utilizados	17
3.1.1- Eletrodos de trabalho e substratos.....	17
3.1.2 - Células e demais eletrodos	18
3.1.3 - Banhos para eletrodeposição contendo ácido aspártico como agente complexante.....	19
3.1.4 - Demais soluções.....	21
3.2 - Metodologia	22
3.2.1- Preparo dos eletrodos de trabalho	22
3.2.2 - Ensaios e equipamentos	23
3.2.3 – Confeção de um sensor de pH baseado em óxido de bismuto.....	25
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 - A química dos banhos para eletrodeposição	28
4.1.1 - A composição dos banhos para eletrodeposição	28
4.1.2 - Investigação potenciométrica dos sistemas Ni-Asp, Cu-Asp e Ni-Cu-Asp	31

4.1.3 - Aplicação da equação de Nernst para os complexos presentes nas soluções.....	35
4.1.4 - Caracterização dos complexos no banho por espectrofotometria na região do UV-visível	38
4.1.5 - Estabilidade dos banhos em relação ao tempo de estocagem	40
4.1.6 - Estabilidade dos banhos após eletrólise	43
4.2 - Voltametrias de varredura linear dos banhos sobre substratos de aço	51
4.2.1 - O efeito da adição de H_2PO_2^- ao banho de deposição de Ni	51
4.2.2 - O efeito da adição de Cu^{2+} ao banho de deposição de Ni	52
4.2.3 - O efeito da adição de H_2PO_2^- ao banho de deposição de Ni-Cu	54
4.3 - Ensaio sobre nucleação por saltos potencioestáticos.....	54
4.4 - Voltametrias cíclicas com distintos potenciais de reversão	57
4.5 - Investigação da formação de núcleos por microscopia de força atômica	58
4.6 - Voltametrias a diferentes velocidades de varredura de potencial	60
4.6.1 - Avaliação dos modelos cinéticos pertinentes ao experimento	62
4.7 - Voltametrias com o eletrodo de disco rotatório	64
4.7.1 - Densidades de corrente de transferência de carga.....	67
4.7.2 - Comparação entre resultados experimentais e a densidade de corrente limite estimada ...	68
4.7.3 - Aplicação do modelo de Tafel	70
4.8 - Eletrodeposição galvanostática de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P.....	72
4.8.1 - Transientes cronopotenciométricos.....	72
4.8.2 - Medidas de pH próximas à superfície do eletrodo utilizando um eletrodo sensor de óxido de Bi	74
4.8.3 - Caracterização morfológica dos filmes por microscopia eletrônica de varredura	75
4.8.4 - Microanálise dos filmes por EDX.....	80
4.8.5 - Análise estrutural por difração de raios-X	83
4.8.6 - Densidades de corrente parciais e eficiência de corrente	87
4.9 - Ensaio de corrosão em meio de NaCl 3,5%	91
4.9.1 - Medidas de potencial em circuito aberto.....	91
4.9.2 - Curvas de polarização lineares.....	96
4.11 - O aumento da escala do processo de eletrodeposição: utilização de substratos retangulares	103
4.11.1 - Os banhos utilizados para a formação dos pré-depósitos.....	103
4.11.2 - A deposição dos filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P utilizando os banhos contendo ácido aspártico	106
4.11.3 - Análise morfológica dos filmes por MEV e MCVL	107
4.11.4 - Composição química dos filmes	113
4.11.5 - Densidades de corrente parciais e eficiência de deposição	118
4.11.6 - Ensaio de corrosão.....	119
5 - CONCLUSÕES	127

5.1 - Eletrodos de disco	127
5.2 - Eletrodos retangulares	128
6 - REFERÊNCIAS	130

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações iniciais

A força motriz deste trabalho foi a busca de sintetizar via eletrodeposição filmes com propriedades semelhantes às ligas do tipo Monel, compostas majoritariamente por Ni (tipicamente de 63% a 70% em massa), Cu (em torno de 30% em massa) e outros elementos dependendo da especificação. Desta forma, a eletrodeposição de filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P foi investigada como uma forma de se sistematizar o entendimento do processo de eletrodeposição levando em conta as espécies em solução e do papel de cada elemento no material sintetizado.

Assim, nesta Introdução, serão apresentadas as propriedades das ligas Monel, os aspectos por detrás da eletrodeposição, a escolha do agente complexante, um breve compilado do estado da arte da formação de filmes dos materiais estudados e os mecanismos envolvendo a codeposição induzida de P.

1.2 - As ligas Monel

1.2.1 - Composição e propriedades

As ligas Monel são ligas com base em Ni e Cu, também apresentando em suas composições os elementos minoritários Fe, Mn, Si, S e C; em algumas ligas específicas, Al e Ti podem ser encontrados. A composição de algumas ligas é apresentada na tabela a seguir.

TABELA 1.1 - Composição de algumas ligas Monel

Liga Monel	Ni* / %massa	Cu / %massa	Fe / %massa	Mn / %massa	Si / %massa	S / %massa	C / %massa	Al / %massa	Ti / %massa
400 ¹	63,0 mín.	28,0 – 34,0	2,5 máx.	2,0 máx.	0,5 máx.	0,024 máx.	0,3 máx.	--	--
R-405 ²	63,0 mín.	28,0 – 34,0	2,5 máx.	2,0 máx.	0,5 máx.	0,025 - 0,060	0,3 máx.	--	--
K-500 ³	63,0 mín.	27,0 – 33,0	2,0 máx.	1,5 máx.	0,5 máx.	0,01 máx.	0,25 máx.	2,30 – 3,15	0,35 – 0,85

*Pode conter Co como interferente

Dentre estas ligas, a mais antiga e mais utilizada é a Monel 400, a qual foi patenteada em 1906⁴⁻⁶. Estas costumam se apresentar como soluções sólidas, não sendo possível o processo de tempera, porém podem ser endurecidas por processos de conformação a frio¹ ou, no caso das ligas que contém Al e Ti, por envelhecimento em condições controladas de temperatura buscando a formação de precipitados superficiais de Ni₃(Ti, Al)^{3,7}. Em geral, estas ligas apresentam grande resistência em meios corrosivos, são bastante tenazes e mantêm suas propriedades em temperaturas elevadas e apresentam boa soldabilidade por métodos comuns¹⁻⁷. Em casos de aplicações que necessitem de materiais não-magnéticos, a liga K-500 é indicada^{3,7}.

1.2.2 - Aplicações

Durante grande parte do século XX, as diversas ligas Monel apresentaram diferentes aplicações industriais, cotidianas e bélicas^{4,5}. Na indústria, tais ligas foram usadas na construção de encanamentos para águas salinas e petróleo cru, destilarias e em plantas de alquilação para a produção de combustíveis, uma vez que este processo era realizado na presença de ácidos

minerais, até na indústria alimentícia, uma vez que estas ligas resistem ao ataque de alimentos ácidos^{4,5}. Durante a Primeira e Segunda Guerras Mundiais estes materiais foram utilizados na aviação e na produção de utensílios militares diversos; a produção de combustíveis nas plantas de alquilação também foram importantes nestes períodos de guerra⁴. Em aplicações cotidianas, vários tipos de objetos eram fabricados com estes materiais, como utensílios de cozinha, torneiras, pias, instrumentos hospitalares, telhas de metal, entre outros^{4,5}. Devido à grande resistência à corrosão em meios salinos, as ligas Monel apresentam diversas aplicações marítimas, como fabricação de tubulações para água do mar, trocadores de calor, peças para navios, entre outras^{5,8,9}. Atualmente, tais ligas também são investigadas para construção de placas bipolares para células a combustível¹⁰, na confecção de dispositivos elétricos e eletrônicos^{5,11}, para aplicação nas indústrias aeroespacial, automotiva e nuclear^{6,12,13}.

1.3 - A eletrodeposição de filmes metálicos

A eletrodeposição de metais é uma técnica na qual uma fonte de eletricidade é utilizada para realizar a eletrólise de uma solução – seja esta aquosa, orgânica, líquido iônico ou um sal fundido – de modo a se depositar uma camada metálica sobre o cátodo da célula eletrolítica utilizando como precursor uma forma oxidada deste metal -seja este um sal simples ou uma espécie complexa¹⁴⁻¹⁷.

A origem desta técnica é antiga, sendo utilizada desde antes da descoberta do elétron. O advento de fontes de eletricidade como a Pilha de Volta (1796)^{14,15,18} permitiu o desenvolvimento de processos utilizando as reações eletrolíticas para a produção de artefatos metálicos por eletrodeposição, sejam objetos artísticos e decorativos ou peças obtidas via eletroformação. Ainda, especula-se que um experimento de 1772 utilizando um capacitor (garrafa de

Leyden) para decompor uma solução salina pode ser considerado o primeiro processo de eletrodeposição¹⁵.

Como toda metodologia, a eletrodeposição apresenta vantagens e desvantagens para a sua utilização. Em relação à aplicação mais convencional que é em meio aquoso, podem ser citadas como vantagens:

- A baixa temperatura de operação, a qual não ultrapassa 100 °C. Em muitas ocasiões o processo de deposição pode ser conduzido em temperatura ambiente ou levemente acima, na faixa de 40 a 60 °C^{16,17};
- Facilidade operacional, baixo custo de equipamentos e relativamente pouca demanda de energia¹⁶⁻¹⁸;
- A possibilidade de conferir a um substrato metálico um recobrimento capaz de modificar as propriedades da peça original, como resistência à corrosão, dureza, soldabilidade, melhoria do aspecto visual, entre outros, de modo rápido e de baixo custo¹⁹⁻²³;
- Por conta de fenômenos cinéticos, há a possibilidade de obtenção de fases não estáveis à temperatura ambiente (tradicionalmente produzidas por processos de tratamento térmico) ou até mesmo fases de elementos não miscíveis como Ag-Ni e Ag-Co^{24,25}.

Entretanto, a técnica apresenta desvantagens e entre estas podem ser citadas:

- Perda de eficiência pela produção de hidrogênio em paralelo à produção do eletrodepósito^{26,27};
- Incorporação de oxigênio^{16,26,28} e outros elementos como enxofre²⁹⁻³¹, carbono^{25,31} e hidrogênio^{26,31,32} aos filmes devido à decomposição de aditivos, agentes complexantes ou da própria reação de desprendimento de hidrogênio (RDH);

- Alguns banhos – como aqueles comumente utilizados para deposição de Ag, Au, Zn, Cr, entre outros – são bastante tóxicos, apresentando problemas relativos à operação e posterior descarte dos mesmos^{16,17,33,34};
- A utilização de muitas substâncias aditivas nos banhos de deposição^{16,26,30,35,36}, dificultando a manutenção dos mesmos uma vez que estas são consumidas e podem levar à geração de produtos indesejáveis.

1.4 - A eletrodeposição de Ni

1.4.1 - Os banhos para eletrodeposição de Ni

A aplicação de camadas de Ni sobre diversos tipos de substratos é uma das práticas mais comuns na área da eletrodeposição, sendo utilizada como pré-tratamento de superfícies ou como recobrimento final^{17,30,37} em aplicações diversas, mas principalmente decorativas e anticorrosivas, sendo que os banhos aquosos são os mais convencionais e diversos.

Tais banhos podem ser aqueles sem a utilização de agentes complexantes, como os banhos de Watts modificados ou não pela presença de aditivos como cumarina e sacarina³⁸⁻⁴¹, banhos ácidos à base de sulfato^{38,42} e banhos à base de sulfamato^{43,44}. Na literatura relata-se que estes banhos levam à produção de filmes rugosos e/ou com a presença de cristalitos globulares.

Já os banhos contendo agente complexante são, em geral, baseados em citrato, ou derivados como citrato, e amônio, os quais podem apresentar diferentes características morfológicas dependendo dos parâmetros de operação e da utilização de aditivos, se apresentando lisos^{37,45} ou com a presença de estruturas globulares^{39,46}.

Recentemente, o aminoácido glicina tem sido investigado como agente complexante para a produção de banhos de eletrodeposição para alguns

metais puros e ligas, mas pouca informação é descrita para a deposição de filmes de Ni puro.

Ibrahim e Radadi⁴² encontraram que a utilização de glicina como agente complexante levou à produção de filmes com morfologia bastante refinada, porém tais filmes apresentaram trincas, o que não foi observado em filmes produzidos a partir de banhos análogos na ausência desta molécula.

1.4.2 - Mecanismos de eletrodeposição de Ni

Alguns autores discutiram a cinética da eletrodeposição de Ni, em geral utilizando banhos de sais simples, i. e., na ausência de agentes complexantes para Ni²⁺, modificados por aditivos orgânicos ou inorgânicos^{38,47-51}.

Utilizando banhos do tipo Watts, Saraby-Reintjes e Fleischmann⁴⁷ propuseram um mecanismo cuja reta de Tafel teórica apresentaria coeficiente angular de 120 mV dec⁻¹ e então determinaram valor experimental médio de 135 mV dec⁻¹. Piatti, Arvía e Podestá⁵¹ também propuseram um mecanismo muito semelhante ao apresentado pelos autores supracitados, cujo coeficiente de Tafel também seria igual a 120 mV dec⁻¹, que foi verificado experimentalmente utilizando-se banhos à base de cloreto ácido e perclorato.

Estes dois mecanismos^{47,51} apresentados descrevem um equilíbrio químico rápido, seguido de duas transferências eletrônicas consecutivas, sendo a primeira transferência a etapa lenta e a segunda um processo rápido; tais etapas configuram um mecanismo CEE, do inglês “*Chemical-Electrochemical-Electrochemical*”. A Figura 1.1 demonstra a rota típica proposta por Piatti, Arvía e Podestá⁵¹.

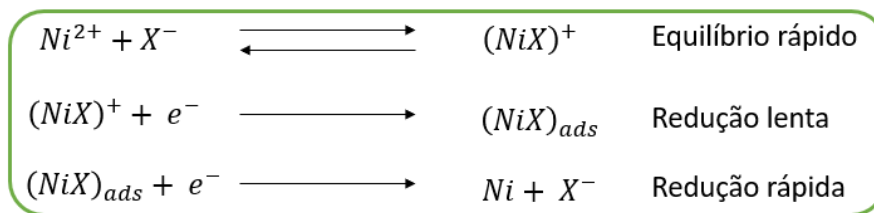


FIGURA 1.1 - Mecanismo típico proposto na literatura para a redução de Ni(II).

Desejando-se avaliar o efeito de alguns aditivos no processo de eletrodeposição de Ni utilizando banhos ácidos à base de sulfato, Mohanty et al.^{38,50} utilizaram tiouréia, piridina, 2-picolina e 4-picolina como aditivos para estes banhos, além de utilizarem substratos de Ni e de aço inox nas investigações. A partir destes trabalhos, identificaram que os coeficientes de Tafel se situam entre 101 mV dec⁻¹ e 166 mV dec⁻¹, podendo variar dependendo da natureza do aditivo e do substrato. Desta forma, nota-se a complexidade na determinação do tipo de mecanismo através da determinação dos coeficientes de Tafel, apesar que é possível estimar que o mecanismo deva ser similar ao mecanismo *CEE* apresentado.

Na literatura relatam-se poucos estudos cinéticos de banhos contendo eletrólitos complexos de Ni. Obradovic, Stevanovic e Despic⁵² encontraram um coeficiente de Tafel de 114 mV dec⁻¹ para a redução do complexo de Ni(II)-citrato enquanto Ibrahim e Radadi⁴² encontraram o valor de Tafel de 320 mV dec⁻¹ para a redução dos complexos de Ni(II)-gly.

1.5 - A eletrodeposição de Ni-P

1.5.1 - Aspectos gerais sobre a liga

As ligas de Ni-P são em geral empregadas em objetos em que são desejadas maior resistência à corrosão e maior dureza do que os filmes de Ni podem fornecer^{53,54}. Outra propriedade importante desta liga é a boa atividade catalítica para a produção de hidrogênio que esta apresenta, além das

características magnéticas adequadas para a produção de dispositivos de armazenamento de dados⁵³. Alguns autores sugerem que, com a composição e tratamento adequados, os filmes de Ni-P possam apresentar dureza superior aos filmes de Cr produzidos a partir de eletrólitos contendo Cr(VI), configurando uma rota alternativa menos tóxica à produção de revestimentos desta natureza^{53,54}.

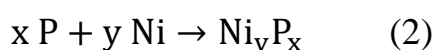
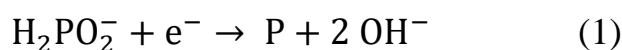
Em geral, os eletrodos de Ni-P são produzidos a partir de banhos ácidos, com pH abaixo de 3,0 e na ausência de agentes complexantes, utilizando H_3PO_3 , H_3PO_4 ou NaH_2PO_2 como fontes de P^{16,53,55,56}, sendo obtidos filmes não-cristalinos, com o conteúdo de P variando entre 10% a 29% em mol. A morfologia dos filmes de Ni-P produzidos a partir destas variedades de banhos é geralmente caracterizada por estruturas globulares compactas⁵⁵⁻⁶¹ e menos rugosas do que as dos filmes de Ni puro⁶⁰⁻⁶².

Pillai, Rajendra, e Karma⁶², e Hu e Bai⁶⁰ investigaram o efeito do conteúdo de P sobre a morfologia dos eletrodepósitos, descobrindo que os filmes se tornaram mais lisos à medida que o conteúdo de P aumentava, sendo a variação de 4% a 16% em mol de P para Pillai, Rajendra, e Karma⁶² e na faixa de 5% a 28% em mol de P para Hu e Bai⁶⁰.

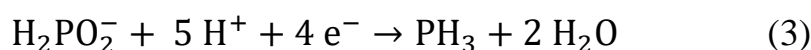
A produção da liga Ni-P a partir de banhos contendo agentes complexantes é frequentemente empregada para o processo autocatalítico de deposição (comumente denominado *electroless*), sendo que estes tipos de banhos pouco são relatados para a eletrodeposição desta liga. Dadvand e Kipouros⁶³ utilizaram um banho à base de citrato e de amônio, os quais atuam como agentes complexantes, para produzir ligas de Ni-P, obtendo filmes de morfologia bastante lisa, independentemente da quantidade de P incorporada. Para estes autores, a %mol de P obtida ficou entre aproximadamente 1 e 6%, sendo que não há informações estruturais destes filmes.

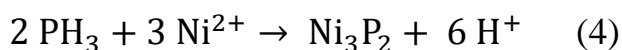
1.5.2 - Os mecanismos para a codeposição de P

Alguns elementos como P, Mo e W não possuem a propriedade de serem depositados em seus estados neutros, i. e., P^0 , Mo^0 e W^0 diretamente a partir de soluções aquosas, seja pela falta de estabilidade do elemento⁶⁴ (como é o caso do P), seja pela cinética desfavorável da reação de redução⁶⁵ (como é o caso de Mo e W). Entretanto, é possível codepositar tais elementos em ligas com determinados metais denominados metais indutores, sendo os mais comuns Fe, Ni e Co. Neste caso, a liga metálica é formada por um processo designado por Codeposição induzida¹⁶. O mecanismo de codeposição induzida de P nos eletrodos de Ni-P é um assunto bastante investigado, sendo que duas alternativas são apresentadas^{53,66}: os mecanismos direto e indireto. Pelo mecanismo direto, observa-se a redução direta de $H_2PO_2^-$ (ou outro oxiácido de P) para P elementar na superfície do eletrodo (equação 1) seguida da recombinação de P com Ni também depositado formando um fosfeto metálico estável (equação 2).



Pelo mecanismo indireto, observa-se a redução de $H_2PO_2^-$ para PH_3 dissolvida em solução (equação 3) e, então, PH_3 atua como agente redutor para Ni^{2+} formando um fosfeto metálico estável (equação 4). Cabe ressaltar que a equação 4 retrata o caso ideal de uma combinação estequiométrica, porém formação de distintos compostos pode ser observada, como discutido por Zeller e Landau⁶⁷. Em geral, nos trabalhos que relatam o mecanismo indireto para a codeposição de P utilizam-se banhos com pH variando entre 1,5 e 4,0^{58,64,66-68}.





Saitou, Okudaira e Oshikawa⁶⁶ construíram modelos cinéticos para a codeposição de P pelos mecanismos direto e indireto, partindo do ânion fosfito como reagente de partida. Pelos modelos descritos, a concentração de P nos filmes deveria aumentar com o aumento da densidade de corrente aplicada, uma vez que a formação da espécie alvo depende apenas do fornecimento de elétrons e da presença do metal indutor. Já para o modelo descrito para o mecanismo indireto, a concentração de P no filme deveria diminuir, uma vez que dado o aumento da polarização haveria a diminuição da disponibilidade de íons H^+ por conta da formação de H_2 , inibindo-se a formação de PH_3 ⁶⁴.

1.6 - A eletrodeposição de Ni-Cu

A eletrodeposição de Ni-Cu não é uma prática comercial muito comum em comparação aos processos para a obtenção de filmes de Ni e de Ni-P, sendo ainda um objeto de interesse principalmente acadêmico. As propostas de aplicação destas ligas obtidas por eletrodeposição são diversas, desde as aplicações convencionais das ligas Monel, utilização como eletrocatalisadores para a produção de H_2 ^{69,70} e para a oxidação de metanol⁷¹, para a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia⁷²⁻⁷⁴, na produção de espelhos metálicos⁷⁵, entre outros.

Buscando a obtenção de filmes de Ni-Cu compostos majoritariamente por Ni, vários métodos de eletrodeposição vêm sendo estudados, utilizando diversos métodos de deposição (potencial ou correntes constante, pulsos de corrente ou de potencial) e composição de banhos (diferentes

fontes de Ni e Cu, diferentes agentes complexantes, diferentes pHs, utilização de aditivos)^{16,76-80}.

Na literatura clássica relata-se que, em princípio, diversos banhos à base de cianeto, ácido oxálico, hidróxido de amônio, pirofosfato, citrato em meio ácido e citrato-amônio, tiosulfato, entre outros^{16,77} foram desenvolvidos para a eletrodeposição da liga Ni-Cu. Segundo Ishikawa et al.⁷⁸, muitos destes processos mais tradicionais para a eletrodeposição desta liga não foram empregados na prática, pois podem apresentar eletrodepósitos não uniformes, opacos, escurecidos ou com formação de pó.

Para a eletrodeposição da liga de Ni-Cu, os banhos mais utilizados são à base de citrato como agente complexante ou modificações do banho de Watts¹⁶, desenvolvido para a eletrodeposição de níquel, adicionando a este banho pequenas quantidades de CuSO_4 e alguns aditivos, como SDS (dodecil sulfato de sódio) e cumarina, para evitar a formação de bolhas e dendritos, respectivamente^{79,80}. No caso dos banhos de Watts modificados para a eletrodeposição de Ni-Cu, foram utilizadas baixas concentrações de Cu^{2+} para que este metal apresente limitações difusionais e, então, a codeposição ocorra, visto que nestes banhos não há a formação de complexos.

Green et al.⁷⁷ relataram que grande parte dos banhos contendo citrato para a eletrodeposição da liga de Ni-Cu eram instáveis e, portanto, propuseram um novo banho. Os autores otimizaram a concentração de citrato e o pH do banho, sendo que o mesmo foi estável por muitas semanas. Estes autores relatam que a eficiência da eletrodeposição galvanostática neste banho foi de quase 100% e o teor de Ni variou entre 60 e 90% em mol dependendo da densidade de corrente aplicada.

Yahalom e Zadoki⁷⁹ estudaram a eletrodeposição de Ni-Cu através de um banho de Watts modificado com 10 a 1000 ppm de CuSO_4 , SDS e cumarina. Pulsos de potencial foram utilizados para realizar a eletrodeposição,

obtendo-se multicamadas intercaladas, com cerca de 0,8 nm de espessura cada uma.

Chassaing et al.⁸¹ investigaram o mecanismo de redução e formação dos eletrodepósitos de Ni-Cu através de um banho contendo citrato e amônia em pH = 9,2 utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica. Como conclusão deste trabalho, inferiram que o mecanismo de redução passa por intermediários de Ni(I)-Cit e Cu(I)-Cit.

Com o intuito de investigar as propriedades magnéticas dos eletrodepósitos de Ni-Cu, Bennett et al.⁸⁰ produziram eletrodepósitos organizados em multicamadas de 1,4 a 6 nm através da modulação dos pulsos de potencial, utilizando um banho de Watts modificado com 150 mg L⁻¹ de CuSO₄ e com cumarina como aditivo.

Eugénio et al.⁷⁴ investigaram a formação de esponjas nanoestruturadas de Ni-Cu visando a sua utilização em supercapacitores. Sendo assim, utilizaram um banho contendo NiSO₄, CuSO₄, HCl e H₂SO₄, sem a presença de agentes complexantes para a obtenção das mesmas pelo método de eletrodeposição galvanostática. Bolhas de H₂, formadas em paralelo ao processo de eletrodeposição de Ni-Cu, serviram como moldes dinâmicos para a obtenção de eletrodepósitos de aspecto esponjoso, com a presença de poros circulares dispersos e recobertos de estruturas dendríticas.

1.7 - A eletrodeposição de Ni-Cu-P

A eletrodeposição é um método pouco relatado para a obtenção de ligas de Ni-Cu-P, porém a deposição *electroless* é bastante investigada. De modo semelhante aos banhos para eletrodeposição das ligas de Ni-Cu, utiliza-se citrato como agente complexante para os cátions metálicos. Até o presente momento, não existem aplicações práticas para esta liga ternária discutida.

Valova et al.⁸² relatam que a adição de Cu às ligas de Ni-P aumenta a sua estabilidade térmica quanto a modificação estruturais e magnéticas que possam ocorrer devido ao aquecimento, já que, devido à presença do P, tais ligas podem ser amorfas e paramagnéticas. Em geral, é reportado também que a adição de Cu às ligas de Ni-P melhora também as características de condutividade elétrica, soldabilidade, resistência à corrosão, bem como e aumenta o desempenho deste recobrimento como barreira de difusão⁸³.

Hu et al.⁸⁴ realizaram a eletrodeposição da liga de Ni-Cu-P a partir de um banho contendo citrato, amônia e ácido bórico através das técnicas de pulsos de corrente. Como resultado, foram obtidos eletrodepósitos contendo cerca de 4% em massa de Cu e 10% em massa de P. Os filmes obtidos apresentaram superfície globular e estrutura composta por fases de Cu, Ni, Cu-Ni e uma porção amorfa de Ni-Cu-P.

A eletrodeposição de Ni-Cu-P foi utilizada para a obtenção de recobrimentos hidrofóbicos por Wang et al.⁸⁵ e de recobrimentos adesivos e superhidrofóbicos por Yu et al.⁸⁶. Os eletrodepósitos foram produzidos galvanostaticamente a partir de banhos levemente ácidos (pH = 5,5) contendo NiSO₄, CuSO₄, NaH₂PO₂, citrato, amônia e SDS como aditivo. Os eletrodepósitos obtidos apresentaram morfologias compostas por estruturas hierárquicas de aspecto semelhantes à “couve-flor”, com micro ou nano rugosidade e dureza maior do que àquela do níquel eletrodepositado puro.

No campo da eletrocatalise, Kim et al.⁸⁷ propuseram a utilização da liga eletrodepositada de Ni-Cu-P como material para a reação de desprendimento de oxigênio, enquanto Cao et al.⁸⁸ e Darband et al.⁸⁹ propuseram a utilização deste material como catalisador para a reação de desprendimento de hidrogênio.

Os filmes produzidos por Kim et al.⁸⁷ foram obtidos a partir de banhos alcalinos em pH = 10,4 contendo etilenodiamina como agente complexante para os cátions. Estes autores observaram que a morfologia do

substrato se tornava mais porosa e irregular conforme a porcentagem de Cu aumentava nos filmes. Um outro fenômeno importante observado foi que apesar da concentração de Cu^{2+} estar na faixa de 0,2 a 11% da concentração de Ni^{2+} no banho, o teor de Cu nos filmes varia de 10 a 79% dos elementos totais para a mesma variação de concentração deste metal no banho.

Cao et al.⁸⁸ e Darband et al.⁸⁹, a partir da utilização de banhos ácidos contendo o cátion NH_4^+ , produziram propositalmente estruturas dendríticas de Ni-Cu-P visando maior área superficial para a reação de desprendimento de H_2 , sendo que os primeiros autores⁸⁸ depositaram as estruturas dendríticas sobre aço inox e os últimos⁸⁹ sobre estruturas dendríticas de Ni-Cu previamente eletrodepositadas. Ambos os trabalhos descrevem tais estruturas como resistentes, apesar da geometria obtida.

1.8 - O aspartato e outros aminoácidos como agente complexante

1.8.1 - O aspartato

O aspartato é o ânion proveniente do ácido aspártico, o qual é um aminoácido não essencial naturalmente produzido por seres vivos e utilizado na síntese de proteínas⁹⁰. Se trata de um amino ácido dicarboxílico capaz de assumir diferentes formas protonadas, assim como mostrado na Figura 1.2.

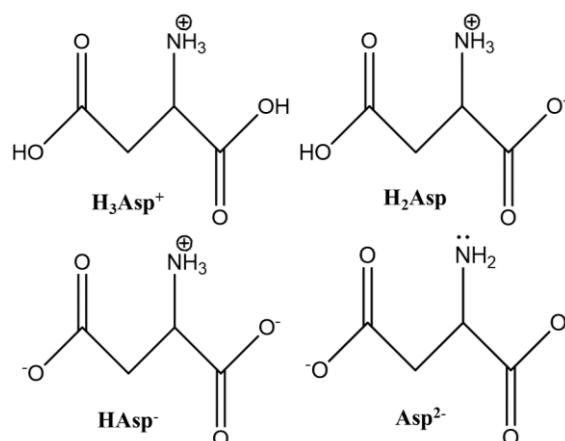


FIGURA 1.1 - Diferentes estados de protonação do aminoácido ácido aspártico.

Na literatura, relata-se que os complexos de $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$, $\beta_2 = 15,35^{91}$, e $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$, $\beta_2 = 12,4^{91}$, são formados no intervalo de pH compreendido entre 5,5 e 12,5. Deste modo, o desenvolvimento de banhos para deposição de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P em meio levemente ácido contendo complexos de aspartato é viável, pois os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} estarão estabilizados em solução na forma de íons complexos⁹².

O ácido aspártico foi utilizado por Rubin⁹² como aditivo em banhos ácidos para a eletrodeposição de ligas de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni, conseguindo obter filmes contendo codepósitos de todos os metais presentes nos banhos, mas pouca informação é encontrada na literatura a respeito da utilização de ácido aspártico ou aspartato na elaboração de banhos para eletrodeposição.

1.8.2 - Outros aminoácidos

A utilização de aminoácidos como agentes complexantes é descrita na literatura por diversos autores, sendo a glicina – o mais simples dos aminoácidos – a molécula mais utilizada. Na eletrodeposição de metais puros e algumas ligas, a glicina é utilizada como agente complexante para os cátions de $\text{Zn}(\text{II})^{93-95}$, $\text{Ni}(\text{II})^{42,93,96}$, $\text{Cu}(\text{II})^{97,98}$, $\text{Cr}(\text{III})^{96,99}$ e $\text{Fe}(\text{II})^{96,99,100}$. O ácido glutâmico,

o qual também é um aminoácido dicarboxílico, é eventualmente relatado como agente complexante para Cu(II)^{101,102}.

Como abordado anteriormente ao longo da discussão a respeito da eletrodeposição de Ni, relata-se que filmes bastante lisos podem ser obtidos a partir de banhos contendo glicina, porém tais filmes se apresentaram trincados⁴². Para o caso da eletrodeposição de Cu, em meio ácido contendo ácido glutâmico (pH = 3,0), os filmes obtidos foram muito irregulares e eventualmente dendríticos¹⁰¹; já quando foi usado um banho alcalino contendo glutamato (pH = 8,0), os filmes obtidos foram lisos e/ou compostos por estruturas regulares¹⁰².

Trabalhando com a redução de cobre em soluções aquosas, Pary et al.¹⁰³ observaram que ao trocar o tamanho dos aminoácidos utilizados como agentes complexantes, isto é, utilizando glicina, alanina ou valina, a cinética de deposição foi afetada, uma vez que o aumento do tamanho do ligante levou à diminuição do coeficiente de difusão das espécies complexas.

2 - OBJETIVOS

Os objetivos centrais deste plano de pesquisa são: verificar a viabilidade da utilização dos banhos à base de aspartato para a produção dos revestimentos propostos e buscar entender de forma sistemática a função de cada componente dos banhos no processo de eletrodeposição e a influência dos componentes das ligas nas propriedades anticorrosivas dos revestimentos.

Os objetivos pontuais desta pesquisa foram: (1) investigar de forma comparativa o processo de eletrodeposição de Ni e das ligas metálicas de Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P a partir do desenvolvimento de banhos levemente ácidos utilizando aspartato (Asp) como agente complexante; (2) caracterizar potenciometricamente estes banhos quanto à estabilidade dos mesmos em relação ao pH e caracterizar via espectrofotometria a degradação destes com o uso e/ou com o tempo de estocagem; (3) obter eletrodepósitos de Ni e de suas ligas por métodos galvanostáticos e caracterizá-los morfológicamente, estruturalmente e determinar suas composições químicas; (4) caracterizar os eletrodepósitos quanto a resistência à corrosão na presença de cloreto; (5) aumentar a escala do processo e investigar o efeito dessa ampliação nas propriedades anticorrosivas destes novos filmes.

3 - MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 - Materiais utilizados

3.1.1- Eletrodos de trabalho e substratos

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos principais de eletrodo/substratos: os eletrodos em disco e os eletrodos retangulares (substratos), ambos produzidos com aço carbono 1020 comercial.

Os eletrodos em disco não desmontáveis foram construídos com tarugos de aço 1020 com 0,50 cm² de face embutidos em resina epóxi da marca Araldite® com cura em 24 h. Os eletrodos em disco desmontáveis foram confeccionados em aço 1020 embutido em PTFE.

Os eletrodos retangulares (substratos) foram confeccionados em chapas de aço 1020 com 0,5 mm de espessura, cortados em 15 mm x 50 mm. Tais eletrodos possuíam um furo para que um gancho fosse inserido de modo a ser fazer o contato elétrico.

3.1.2 - Células e demais eletrodos

Dois modelos de células foram utilizados neste trabalho, sendo a célula de três eletrodos confeccionada em vidro com tampa e capacidade para 50 mL e a célula de dois eletrodos confeccionada em polipropileno com capacidade para 2 L.

Para a célula de três eletrodos, vide Figura 3.1, o eletrodo de trabalho é o do tipo eletrodo em disco, o contra-eletrodo foi confeccionado em placa de Pt e o eletrodo de referência é do tipo Ag/AgCl/KCl_(sat.), denotado SSCE, o qual apresenta +0,199 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

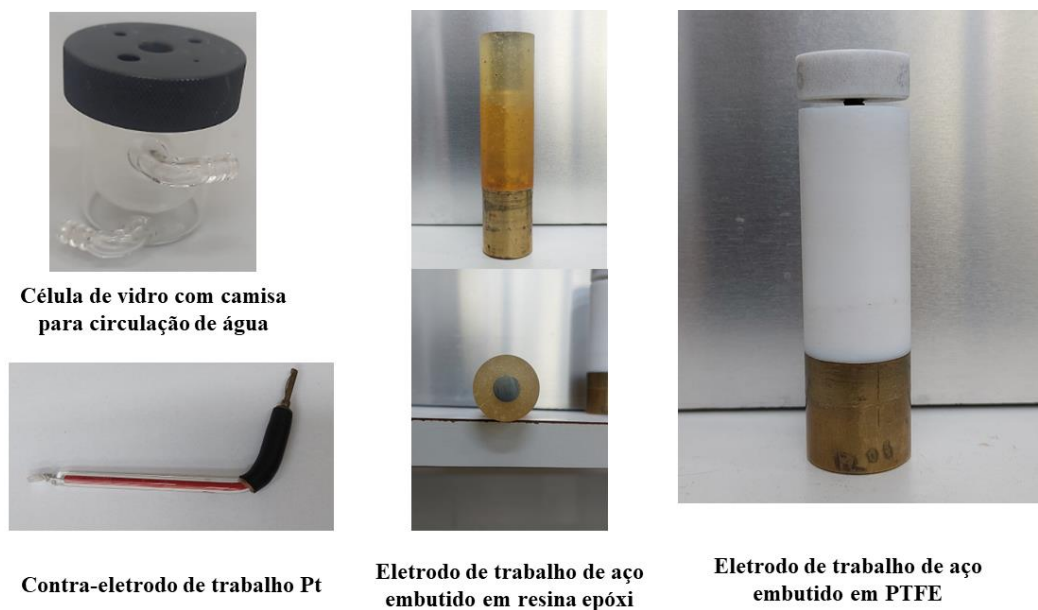


FIGURA 3.1 - Célula de três eletrodos e os eletrodos utilizados.

Para a célula de dois eletrodos, vide Figura 3.2, o cátodo utilizado foi do tipo eletrodo retangular e os anodos utilizados variaram entre Ni (para a deposição de Ni-Watts), Cu (para a deposição de filmes de Cu) e Anodos dimensionalmente estáveis para a eletrodeposição de ligas.



FIGURA 3.2 - Célula de dois eletrodos e os eletrodos utilizados.

3.1.3 - Banhos para eletrodeposição contendo ácido aspártico como agente complexante

Os banhos foram elaborados a partir de sais de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e L(+)-

ácido aspártico (H_2Asp , Acros Organics) em $\text{pH} = 6,0$. O ajuste de pH foi realizado com a adição de NaOH (Mallinckrodt); todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água foi destilada e deionizada. A Tabela 3.1 dispõe das composições do banho para cada um dos sistemas estudados.

TABELA 3.2 – Composição dos banhos contendo aspartato como agente complexante.

Banho	$\text{NiSO}_4 / \text{mol L}^{-1}$	$\text{CuSO}_4 / \text{mol L}^{-1}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 / \text{mol L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{Asp} / \text{mol L}^{-1}$
Ni	0,250	--	--	0,500
Ni-P	0,250	--	0,100	0,500
Ni-Cu	0,250	0,0125	--	0,525
Ni-Cu-P	0,250	0,0125	0,100	0,525

Durante o preparo dos banhos em $\text{pH} = 6,0$, o ácido aspártico era reagido com 1,8 vezes a sua quantidade em mol de NaOH para se formar uma solução de aspartato. então os sais metálicos eram adicionados a esta solução. Seguindo esta metodologia, o pH final da solução estava muito próximo ao desejado, precisando apenas de pequenos ajustes.

Neste trabalho, duas escalas de volume de células foram empregadas: 50 mL e 2 L. Na menor escala, os banhos de eletrodeposição foram armazenados em geladeira enquanto não eram utilizados para evitar o desenvolvimento de colônias de microrganismos (as quais se tornavam visíveis em poucos dias caso o banho fosse armazenado em temperatura ambiente). Na maior escala, não era possível o armazenamento dos banhos sob refrigeração, então o agente antimicrobiano sorbato de potássio (Synth) a 2 g L^{-1} foi utilizado na conservação dos banhos de eletrodeposição.

3.1.4 - Demais soluções

3.1.4.1 - Banho de Cu alcalino

O banho de Cu alcalino foi preparado na escala de 2 L, baseando-se no trabalho de Barbosa et al.¹⁰⁴, sendo 0,15 mol L⁻¹ de CuSO₄.6H₂O (Mallinckrodt), 0,32 mol L⁻¹ de Sorbitol (Merck), e 3,00 mol L⁻¹ de NaOH (Mallinckrodt).

3.1.4.2 - Banho de Cu ácido

O banho de Cu ácido foi preparado na escala de 2 L, segundo a composição descrita por Parthasarady¹⁷, sendo 0,80 mol L⁻¹ de CuSO₄.6H₂O (Êxodo), e 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (PanReac).

3.1.4.3 - Banho de Ni-Watts

O banho de Ni-Watts foi preparado na escala de 2 L, seguindo a composição descrita por Boraei e Ibrahim⁴¹, sendo 0,63 mol L⁻¹ de NiSO₄.6H₂O (Êxodo), 0,09 mol L⁻¹ de NiCl₂.6H₂O (Synth), e 0,60 mol L⁻¹ de H₃BO₃ (Merck).

3.1.4.4 - Banhos de tratamento dos eletrodos retangulares

Na etapa de utilização dos banhos com volume para 2 L, os eletrodos retangulares foram tratados em banhos de limpeza química, um ácido e um alcalino. O banho ácido foi composto por uma solução de HCl (Êxodo) a 1 mol L⁻¹, enquanto o banho alcalino foi composto por 1 mol L⁻¹ de NaOH (Êxodo), 10 g L⁻¹ de Na₂EDTA (Synth) e 10 g L⁻¹ de citrato trissódico (Merck).

3.1.4.5 - Solução de NaOH para titulações

A solução de NaOH (Mallinckrodt) utilizada como titulante foi padronizada com hidrogenoftalato de potássio (Merck) e indicador fenolftaleína, obtendo-se uma concentração de 2,22 mol L⁻¹.

3.1.4.6 - Eletrólito corrosivo

Nos ensaios de corrosão, o eletrólito corrosivo utilizado foi o NaCl (Merck) a 3,5%, ou seja, 35 g L⁻¹. O Sal utilizado foi fornecido pela Merck.

3.2 - Metodologia

3.2.1- Preparo dos eletrodos de trabalho

O tratamento da superfície do eletrodo de trabalho em disco foi realizado através de abrasão em lixas d'água #220, #400, #600, #1200 e #2000, trocando-se a granulometria ao passo que as riscas da lixa anterior fossem removidas e, por fim, o eletrodo foi polido até aspecto espelhado em politriz (Aropol) utilizando uma suspensão de alumina (um micrometro) suportada em feltro. Antes da imersão no banho, o eletrodo foi lavado com água deionizada.

Para os eletrodos retangulares usados nas células de dois eletrodos, adotou-se um o processo de preparo do substrato proposto na literatura ¹⁷, na qual consiste em submeter o substrato a um processo de desengraxe, ataque ácido, ataque alcalino e a utilização de filmes de Cu e Ni antecedendo a camada desejada, o que denominou-se de pré-depósitos.

Como etapa de desengraxe, os substratos foram lavados manualmente com detergente neutro e uma esponja; em seguida, foram enxaguados com água deionizada e então limpos com uma toalha de papel embebida em isopropanol e deixados para secar ao ar.

Em seguida, os substratos foram imersos por 30 s no banho alcalino descrito anteriormente, enxaguados com água deionizada, imersos em um banho

ácido por 10 s, novamente enxaguados, enxugados com papel absorvente, imersos em isopropanol e secos ao ar. Estes eletrodos, foram guardados em sacos plásticos com fecho do tipo *ziplock*.

Para o preparo dos pré-depositos, os substratos já limpos foram lavados com água deionizada, imersos por 15 s em HCl 1M, enxaguados e então imersos nas células de deposição. Entre cada etapa de deposição, os filmes foram enxaguados com água deionizada e imersos brevemente (cerca de 2 s) em HCl 1 mol L⁻¹. Ao fim da deposição de Ni-Watts, os filmes foram lavados, enxugados com papel, imersos em isopropanol e secos ao ar, e então armazenados para as deposições posteriores.

3.2.2 - Ensaio e equipamentos

3.2.2.1 – Equilíbrios em solução

Diagramas de distribuição de espécies em função do pH foram elaborados para as concentrações de eletrólitos nos banhos de deposição. Para este fim utilizaram-se dados contidos na literatura a respeito das constantes de formação dos complexos⁹¹. O cálculo dos balanços de massa para os diagramas foi realizado através do software Hydra/Medusa¹⁰⁵.

A titulação potenciométrica (pHmetro Micronal B474) foi utilizada para a análise da estabilidade dos banhos de deposição em função do pH, titulando os mesmos com solução padrão de NaOH 2,22 mol L⁻¹ já descrita. As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro da marca Orion Star A212.

Um Espectrofotômetro Agilent 8453 foi utilizado na obtenção dos dados espectrofotométricos na região do UV-visível em relação aos banhos de eletrodeposição, seja nos experimentos de estocagem ou nas demais investigações realizadas.

3.2.2.2 – Experimentos eletroquímicos

As medidas eletroquímicas potenciodinâmicas, potenciostáticas e galvanostáticas, além da produção de amostras utilizando os eletrodos em disco foram feitas através dos potenciostatos/galvanostatos Autolab PGSTAT 128N e Gamry PCI-4 750. Em caso de modulação do controle hidrodinâmico, o controlador analógico de rotação PAR 636 foi empregado.

Para a eletrodeposição sobre os eletrodos retangulares, utilizou-se uma fonte digital de tensão estabilizada de 3 A e 32 V da marca Minipa, sendo que após a realização do processo de eletrodeposição, os filmes eram lavados com água e isopropanol e então armazenados em sacos plásticos do tipo *zip lock*. Antes da utilização em outros experimentos, as amostras foram polidas em disco de feltro com pasta abrasiva de alumina.

3.2.2.3 – Caracterizações

As caracterizações morfológicas e químicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas em microscópios FEI Inspect S 50 e Philips XL-30 TMP. Para análises topográficas, o microscópio confocal de varredura a laser (MCVL) Olympus Lext OLS4100-3D foi empregado. A investigação a respeito da composição das superfícies dos filmes foi realizada via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (do inglês, XPS) utilizando o equipamento Scienta Omicron ESCA+. A análise estrutural foi realizada através de difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Bruker Eco Advance D8.

3.2.2.4 – Ensaio de corrosão

Os experimentos de corrosão foram realizados por medidas de potencial em circuito aberto em solução de NaCl 3,5% utilizando o dispositivo de aquisição de dados NI USB-6210 tanto para os eletrodos em disco quanto para os

eletrodos retangulares. O ensaio de corrosão em câmara de névoa salina com a concentração de 5% de NaCl na névoa foi realizado apenas para os eletrodos retangulares.

3.2.3 – Confeção de um sensor de pH baseado em óxido de bismuto

Para a realização de medidas de pH durante o processo de eletrodeposição próximo à superfície do cátodo, um eletrodo metal/óxido metálico de Bi/Bi_xO_y foi construído²⁷. Este tipo de eletrodo já havia sido relatado como promissor para determinação de pH em soluções fortemente alcalinas¹⁰⁶.

Para a confecção deste eletrodo, um fio de cobre de 0,25 mm de diâmetro foi recoberto por bismuto via eletrodeposição utilizando um banho contendo Bi(NO₃)₃ 0,1 mol L⁻¹ (Mallinckrodt) + HCl 1 mol L⁻¹ (PanReac) – importante ressaltar que deve-se dissolver o sal de bismuto na solução de ácido para que não ocorra precipitação – aplicando um potencial de -0,12 V vs SSCE (Ag/AgCl/KCl_(sat.)) durante 10 minutos, então oxidou-se o filme eletrodepositado em solução de NaOH 2 mol L⁻¹ também durante 10 min, aplicando um potencial de -0,02 V vs SSCE (400 mV mais positivo que o potencial de circuito aberto na solução de NaOH). Após o processo de deposição e oxidação, o eletrodo obtido foi recoberto por resina alquídica comercial deixando apenas uma extremidade de 1 mm exposta.

A resposta do eletrodo de Bi/Bi_xO_y à atividade de H⁺ foi avaliada medindo-se o potencial deste eletrodo em relação a um eletrodo de referência, quando imersos em tampões, variando o pH entre 1,5 e 12; a medida de diferença de potencial foi realizada utilizando uma placa de aquisição de dados com entradas analógicas de alta impedância. A resposta do eletrodo proposto pode ser observada na curva de calibração mostrada na Figura 3.3.

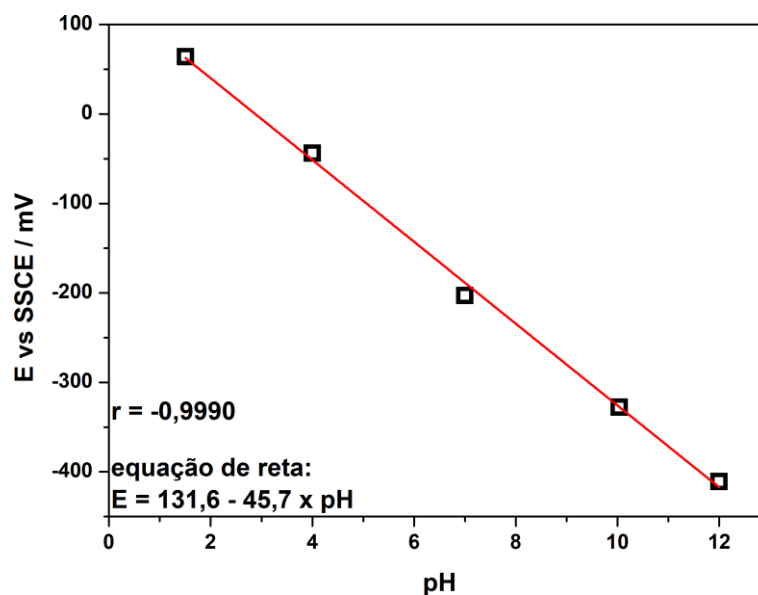


FIGURA 3.3 - Curva de calibração do eletrodo sensor de pH de Bi/Bi_xO_y.

A medida de pH próxima à superfície do cátodo foi realizada acoplando o eletrodo sensor ao eletrodo de trabalho cujas bordas foram isoladas com resina alquídica formando um filme de aproximadamente 0,15 mm. A distância do eletrodo sensor à superfície do cátodo foi de aproximadamente 0,30 mm como pode ser observado no esquema mostrado na Figura 3.4. As medidas de pH foram feitas durante a aplicação de corrente constante entre 0 e -40 mA cm⁻², pois para densidades de corrente maiores, muita oscilação foi detectada no potencial do eletrodo sensor, provavelmente devido à interferência das bolhas de H₂ na superfície do mesmo.

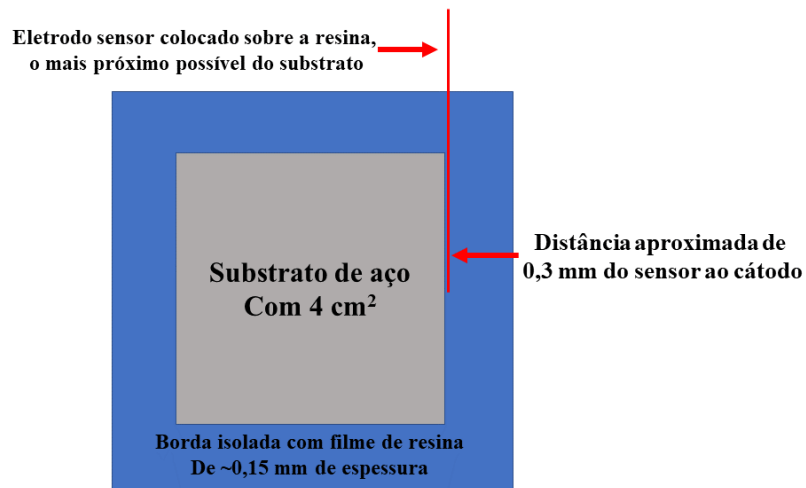


FIGURA 3.4 - Esquema da montagem do sistema de medição de pH próximo ao cátodo.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - A química dos banhos para eletrodeposição

4.1.1 - A composição dos banhos para eletrodeposição

Para início das discussões e das comparações propostas, diagramas de distribuição de espécies para soluções de Ni-Asp (NiSO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2Asp $0,50 \text{ mol L}^{-1}$), Cu-Asp (CuSO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2Asp $0,025 \text{ mol L}^{-1}$) e Ni-Cu-Asp (NiSO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + CuSO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2Asp $0,525 \text{ mol L}^{-1}$) sempre na proporção de 1:2 entre metais:complexante foram construídos com o auxílio do software livre Hydra/Medusa¹⁰⁵ adicionando as constantes de formação⁹¹ dos compostos desejados em sua base de dados. Para os cálculos envolvendo a atividade das espécies em solução, a força iônica adotada foi igual a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Ressalta-se que os diagramas de distribuição de espécies não foram tomados para os sistemas na presença de hipofosfito de sódio, uma vez que tal ânion não apresenta a capacidade de complexar os cátions metálicos utilizados neste trabalho e o único efeito deste sal nos equilíbrios de complexação seria a mudança da força iônica, a qual já está elevada. As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são relativas aos sistemas de Ni-Asp, Cu-Asp e Ni-Cu-Asp, respectivamente.

De acordo com o observado pela Figura 4.1 para o sistema de Ni-Asp, a formação do complexo do tipo $[\text{Ni}(\text{Asp})]$ ocorre a partir de $\text{pH} \sim 3,0$, atingindo seu máximo em torno de $\text{pH} \sim 4,7$. Em princípio, o complexo $[\text{Ni}(\text{Asp})]$ é denotado como neutro, por conta do balanço de cargas do centro metálico com os grupos ligantes, não levando em conta o equilíbrio ácido-base da calda não ligante do ácido aspártico. A partir de $\text{pH} \sim 3,5$ se inicia a formação do complexo do tipo $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$, o qual se torna a espécie majoritária em solução para valores

de pH acima de 4,7 e se mantém estável até aproximadamente pH 11,0, no qual se inicia a formação de Ni(OH)_2 , um composto sólido.

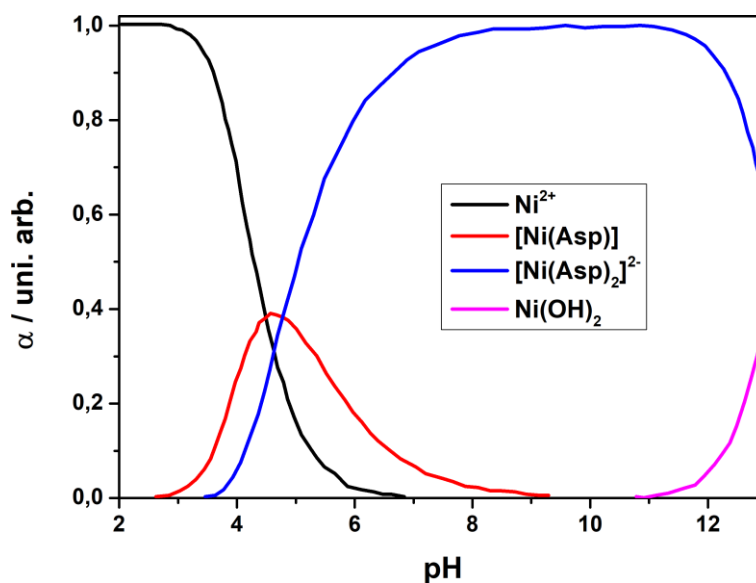


FIGURA 4.1- Diagrama de distribuição de espécies para o sistema de Ni-Asp.

Para a configuração da solução apresentada na Figura 4.2, o complexo de $[\text{Cu(Asp)}]$ apresenta sua formação em valores menores de pH do que seu análogo com Ni(II), sendo que o surgimento desta espécie ocorre em pH ~2,5, atingindo seu máximo em pH ~4,3. A espécie $[\text{Cu(Asp)}_2]^{2-}$ começa a ser formada em pH ~3,2, porém só se torna majoritária a partir de valores de pH maiores do que 5,0. Entretanto, a formação da espécie de Cu(OH)_2 , a qual é sólida, já se inicia em pH ~7,0.

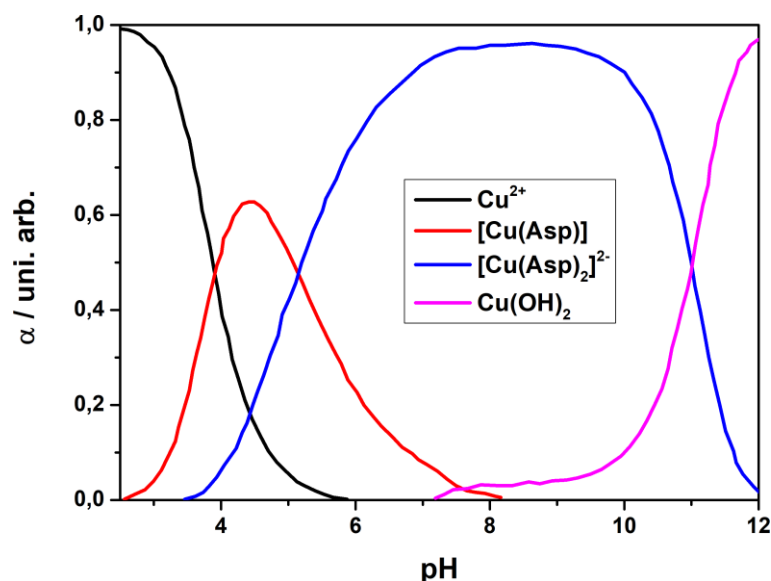


FIGURA 4.2 - Diagrama de distribuição de espécies para o sistema de Cu-Asp.

Dada a mistura completa dos componentes do banho de eletrodeposição de Ni-Cu-Asp, pelo diagrama observado na Figura 4.3, nota-se uma mudança no comportamento das espécies de Cu-Asp. Dado o grande excesso de ligante livre, a partir de pH ~3,0 há a formação da espécie $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$, sendo que a formação de $[\text{Cu}(\text{Asp})]$ passa a ser negligenciada; após a formação de $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$ neste banho, este se mostra estável e não leva à formação de espécies sólidas até pH = 13,0. O comportamento das espécies de Ni-Asp é basicamente o mesmo que o observado para a solução cujo diagrama de especiação é descrito na Figura 4.1. Em resumo, no banho de Ni-Cu, com as concentrações apresentadas, o complexo de $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$ se apresenta mais estável do que quando preparado isoladamente. Tal comportamento pode ser explicado pelo “excesso” de HAsp⁻ em solução, dada a coexistência das espécies de $[\text{Ni}(\text{Asp})]$ e $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ na região de pH na qual a espécie $[\text{Cu}(\text{Asp})]$ seria formada, levando ao deslocamento da reação para a formação do complexo $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$.

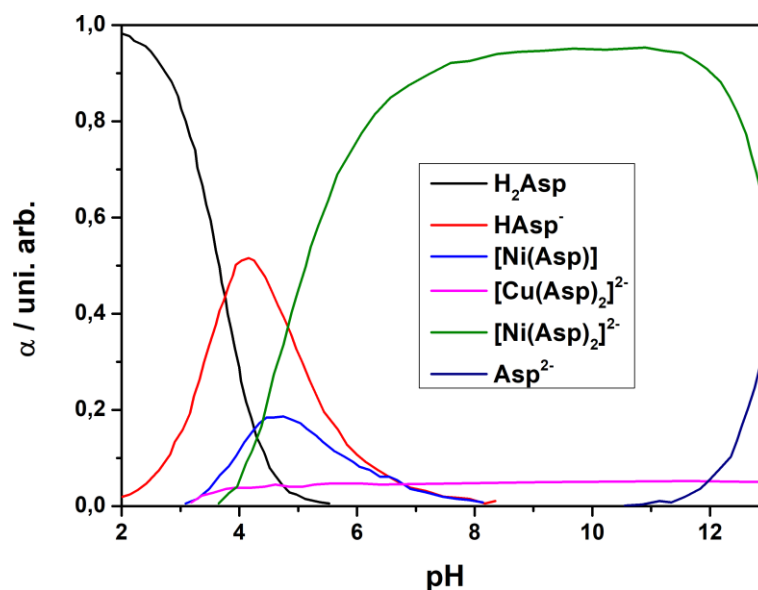


FIGURA 4.3 - Diagrama de distribuição de espécies para o sistema Ni-Cu-Asp.

4.1.2 - Investigação potenciométrica dos sistemas Ni-Asp, Cu-Asp e Ni-Cu-Asp

As titulações potenciométricas foram realizadas para a verificação das regiões de estabilidade das soluções bem como para obter informações experimentais a respeito do equilíbrio das espécies em solução e então comparar os dados experimentais com aqueles preditos pelos diagramas de distribuição de espécies apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

A metodologia adotada foi a medida de pH através de um eletrodo de vidro combinado mediante titulações das soluções de interesse com solução padronizada de NaOH – 2,22 mol L⁻¹ – anotando-se o valor do pH do sistema 20 s após cada incremento de base. O aspecto das soluções foi acompanhado ao longo das titulações. Foram tituladas soluções de (i) H₂Asp 0,525 mol L⁻¹, (ii) NiSO₄ 0,25 mol L⁻¹ + H₂Asp 0,50 mol L⁻¹, (iii) CuSO₄ 0,0125 mol L⁻¹ + H₂Asp 0,025 mol L⁻¹ e (iv) NiSO₄ 0,25 mol L⁻¹ + CuSO₄ 0,0125 mol L⁻¹ + H₂Asp 0,525 mol L⁻¹. Os gráficos apresentados nas figuras de 4.4 a 4.7 ilustram as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas de (i) a (iv), respectivamente.

A curva de titulação potenciométrica do ácido aspártico nas condições de (i) (Figura 4.4) se apresenta como uma típica curva para uma espécie diprótica, com duas regiões de tampão e dois pontos de equivalência, sendo o primeiro relativo ao consumo total de H_2Asp para a formação de $HAsp^-$, localizado em $pH \sim 6,5$, e o segundo relativo ao consumo de $HAsp^-$ para a formação de Asp^{2-} , localizado em $pH \sim 11,3$. Na primeira porção da curva, é assinalada a presença de um sólido branco, o qual se deve à espécie não dissociada H_2Asp , mais especificamente à formação de *zwitterions*, íons dipolares ou ainda sais internos de ácido aspártico, uma vez que, na forma neutra, este aminoácido apresenta uma carboxila desprotonada e o grupo amino protonado. Apresentando este comportamento, tem-se que o primeiro ponto de equivalência é relativo à neutralização do hidrogênio ácido de uma das carboxilas e o segundo ponto de equivalência é relativo à neutralização do hidrogênio ácido do grupo amino.

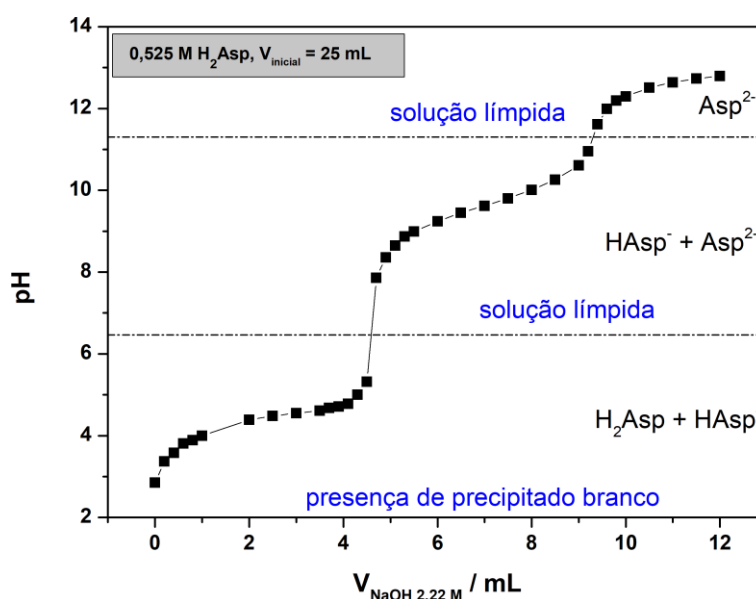


FIGURA 4.4 - Titulação potenciométrica de $0,525\ mol\ L^{-1}$ de H_2Asp com solução de $NaOH\ 2,22\ mol\ L^{-1}$.

Ao realizar a titulação potenciométrica do sistema (ii), ou seja, $NiSO_4\ 0,25\ mol\ L^{-1} + H_2Asp\ 0,50\ mol\ L^{-1}$, como pode ser observado na Figura 4.5, nota-se que abaixo de $pH \sim 3,7$, a coloração do sistema é típica de complexos de $Ni(II)-aquo$ e a presença de precipitados relativos a H_2Asp ; entre $pH\ 3,8$ e $pH\ 5,0$ há o

surgimento de uma tonalidade levemente azul indicando o surgimento de $[\text{Ni}(\text{Asp})]$; entre pH 5,0 e 12,5 nota-se a formação de uma solução de coloração azul intensa e límpida que pode ser correlacionada com a região de estabilidade do complexo $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$; e, por fim, acima de pH 12,5 a solução se torna turva e nota-se a formação de espécies gelatinosas relacionadas à desestabilização do complexo e formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Tal comportamento da curva de titulação condiz com o previsto pelo diagrama de distribuição de espécies da Figura 4.1, já discutido anteriormente. Como abordado anteriormente, apesar do complexo de $[\text{Ni}(\text{Asp})]$ ser descrito como neutro, não foi observada a presença de sólidos coloridos relativos a esta espécie, podendo indicar que o restante da cadeia do aminoácido possa contribuir para a solubilidade desta molécula.

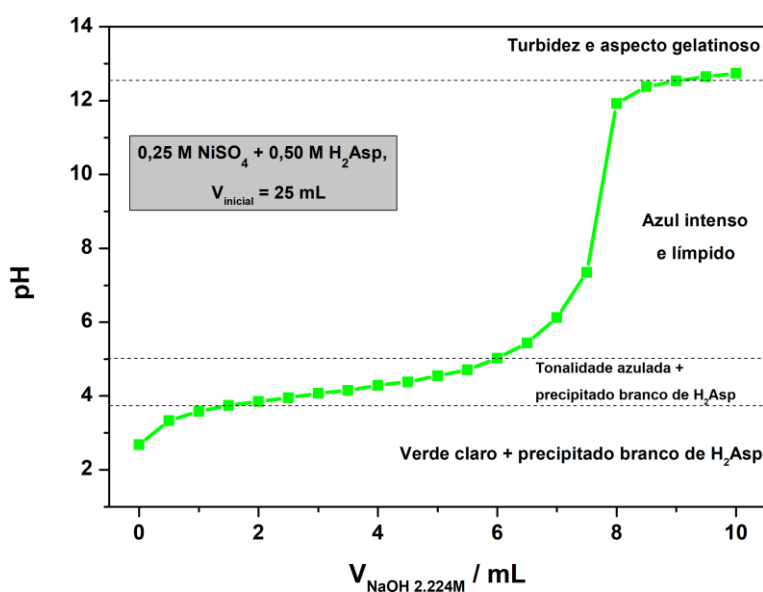


FIGURA 4.5 - Titulação potenciométrica de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de NiSO_4 + $0,525 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Asp com solução de $\text{NaOH } 2,22 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 4.6 descreve o aspecto da solução (iii) CuSO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2Asp $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ao longo da titulação potenciométrica deste sistema. Inicialmente, antes de pH $\sim 2,6$, tem-se a presença dos complexos *aquo* de $\text{Cu}(\text{II})$. Entre pH 2,6 e 3,9, nota-se a formação de uma coloração azulada mais intensa, indicando a formação de complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{Asp})]$; então, entre pH 3,9 e 6,1, há o surgimento de uma coloração azul escura e de um precipitado, o qual se

dissolve acima de pH 6,1, formando uma solução estável de tonalidade azul escura, indicando a formação da região de maior estabilidade de complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$. A solução volta a apresentar presença de precipitado apenas acima de pH 12, pela formação de hidróxido de cobre. Comparando a Figura 4.6 com a Figura 4.2, observamos que não há uma boa descrição do sistema a partir do diagrama de distribuição de espécies, principalmente na região de transição entre os complexos $[\text{Cu}(\text{Asp})]$ e $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$. A formação de uma espécie sólida entre pH 3,9 e 6,1 pode ser relacionada à saturação da espécie de $[\text{Cu}(\text{Asp})]$ no meio, seguida da dissolução desta pela formação do complexo subsequente. Apesar de não apresentar a acurácia desejada, o diagrama de distribuição de espécies da Figura 4.2 ainda consegue prever boa parte da região de estabilidade dos complexos de Cu-Asp.

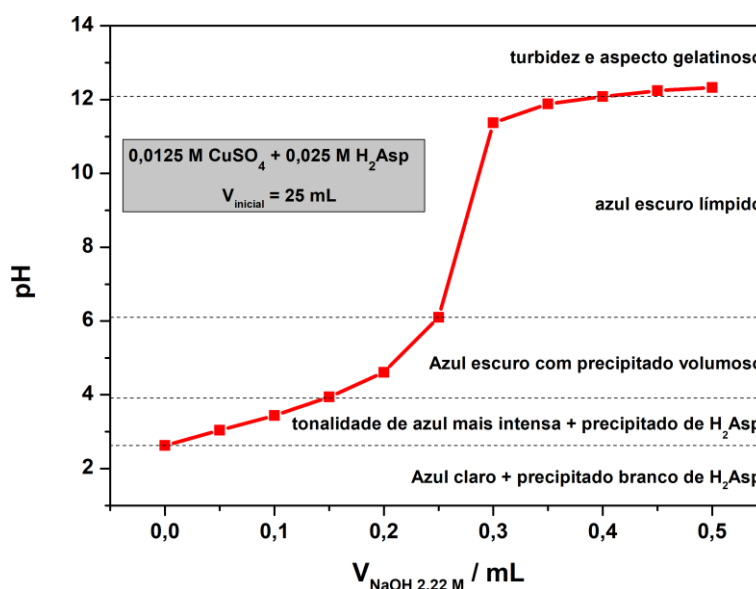


FIGURA 4.6 - Titulação potenciométrica de $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 + $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Asp com solução de $\text{NaOH } 2,22 \text{ mol L}^{-1}$.

Por fim, a titulação potenciométrica do sistema (iv) NiSO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + CuSO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2Asp $0,525 \text{ mol L}^{-1}$ é apresentada na Figura 4.7. O aspecto da curva de titulação para (iv) pode ser descrito em algumas regiões, sendo que a primeira região é a de predominância de complexos *aquos* abaixo de pH 2,4, seguida pela formação de espécies complexas atribuídas a $[\text{Ni}(\text{Asp})]$ e

$[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$ entre pH 2,4 e 5,0; a conversão de $[\text{Ni}(\text{Asp})]$ em $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ entre pH 5,0 e 12,3, seguida da formação de hidróxido de níquel para pH acima de 12,3.

Dada a mistura dos sistemas para a formação do banho de Ni-Cu-Asp, tem-se que a curva de titulação da Figura 4.7 pode ser bem descrita pela distribuição de espécies da Figura 4.3. Desta forma, utilizaremos dados da distribuição de espécies para calcular os potenciais de equilíbrio para as espécies em solução, como apresentado a seguir.

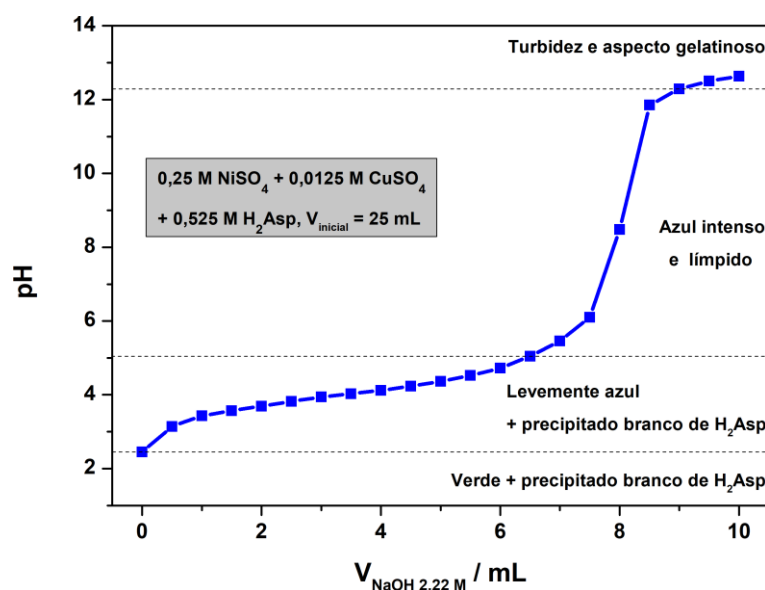


FIGURA 4.7 - Titulação potenciométrica de 0,25 mol L⁻¹ de NiSO₄ + 0,0125 mol L⁻¹ de CuSO₄ + 0,525 mol L⁻¹ de H₂Asp com solução de NaOH 2,22 mol L⁻¹.

4.1.3 - Aplicação da equação de Nernst para os complexos presentes nas soluções

Para discutir os potenciais de equilíbrio nos banhos de eletrodeposição, foram tomados como base uma solução contendo 0,25 M de NiSO₄, 0,0125 M CuSO₄, 0,525 M de H₂Asp e tomou-se a força iônica como aproximadamente 1 e temperatura igual a 298 K, assim como o diagrama apresentado na Figura 4.3; pelo fato de que o hipofosfito não apresenta efeito complexante, apenas aumentaria a força iônica do meio, este não foi considerado

nestes cálculos. Para o cálculo dos potenciais de equilíbrio nas condições do banho, utilizou-se a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{1}{[\text{Oxi}]} \quad (5)$$

Sendo que a equação (5) é relativa aos metais livres. Para calcular o potencial de equilíbrio para os complexos adotou-se a seguinte forma:

$$E = E_{\text{M}_{\text{oxi}}/\text{M}_{\text{red}}}^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{1}{[\text{M}^{n+}]} \quad (6)$$

Porém, pela constante de equilíbrio, tem-se que

$$\beta_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}]} \quad (7)$$

ou

$$\beta_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}]^2} \quad (8)$$

Supondo a situação na qual o complexo é formado pelo metal e dois ligantes, pode-se exprimir a concentração do complexo da seguinte forma

$$\frac{1}{[\text{M}^{n+}]} = \frac{\beta_2[\text{L}]^2}{[\text{ML}_2]} \quad (9)$$

Então, substituindo na equação (6) obtém-se:

$$E = E_{\text{M}_{\text{oxi}}/\text{M}_{\text{red}}}^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{\beta_2[\text{L}]^2}{[\text{ML}_2]} = E_{\text{ML}_2/\text{M}_{\text{red}}}^{\text{eq}} \quad (10)$$

TABELA 4.1 - Valores dos potenciais padrão de redução e logaritmo das constantes de formação necessários para os cálculos das concentrações em equilíbrio e dos potenciais de equilíbrio

Constantes	Valores	Nº referência
E^0 Ni(II)/Ni vs H ⁺ /H ₂	-0,257 V	107
E^0 Cu(II)/Cu vs H ⁺ /H ₂	+0,342 V	107
E^0 Ag/AgCl/KCl _(sat) vs H ⁺ /H ₂	+0,199 V	107
log β_1 Ni-asp	7,16	91
log β_2 Ni-asp	12,4	91
log β_1 Cu-asp	8,57	91
log β_2 Cu-asp	15,35	91

Conhecendo-se as constantes β_1 e β_2 para os complexos de níquel e cobre, os potenciais padrão (apresentados na Tabela 4.1) e as concentrações em equilíbrio, pode-se calcular de modo aproximado os potenciais de equilíbrio para este sistema utilizando as equações de Nernst apresentadas. Os valores das concentrações das espécies no banho o software Hydra/Medusa foi utilizado. Os potenciais de equilíbrio para as espécies de $[\text{Ni}(\text{asp})_2]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{asp})_2]^{2-}$ em relação ao pH da solução são mostrados na Figura 4.8.

Pela Figura 4.8, nota-se que a diferença entre os potenciais de redução dos complexos de Cu(II) e Ni(II) é grande, porém, a partir dos potenciais para os cátions não complexados da Tabela 4.1, pode-se notar que a complexação aproxima os potenciais de redução entre 80 e 90 mV. Tal aproximação, mesmo que não muito acentuada, facilita a codeposição dos metais, indicando um ponto positivo de se complexar Ni e Cu com aspartato.

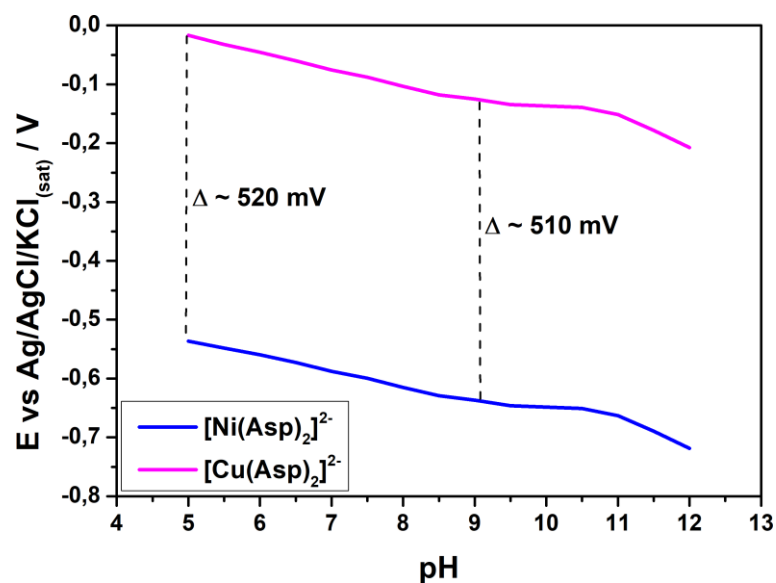


FIGURA 4.8 - Potenciais de redução dos complexos em relação ao pH do banho.

4.1.4 - Caracterização dos complexos no banho por espectrofotometria na região do UV-visível

A espectrometria na região do UV-visível foi escolhida como técnica de determinação dos complexos metálicos nos banhos, porém a determinação de cobre neste sistema fica prejudicada uma vez que a única banda hábil para a quantificação deste metal em 620 nm está sobreposta à segunda banda do complexo de níquel em 615 nm, levando à somatória das absorvâncias resultando em uma banda com máximo em 624 nm. A sobreposição das bandas nos espectros pode ser observada na Figura 4.9.

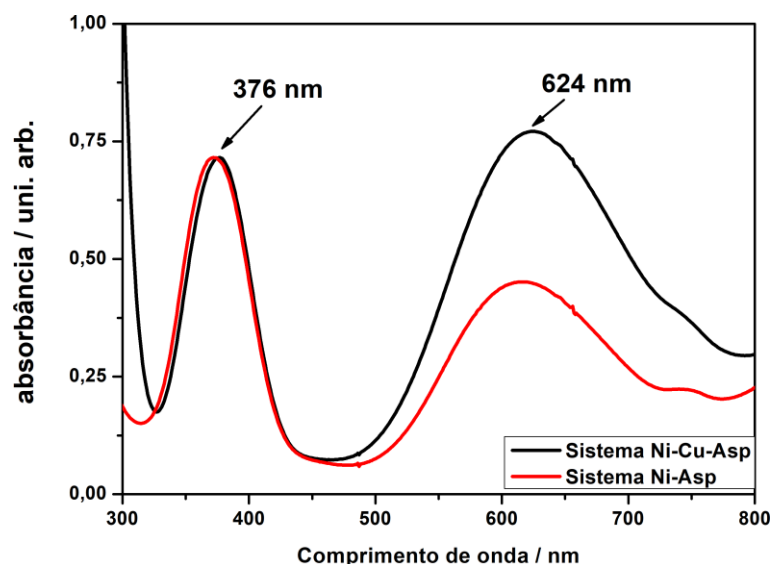


FIGURA 4.9 - Espectro na região do UV-visível para os banhos de Ni-Cu-Asp e para o banho na ausência de CuSO_4 . O banho foi diluído por um fator de dois para que a absorvância fosse menor do que 1 e obedecesse a lei de Lambert-Beer.

Para resolver o problema de sobreposição, construíram-se curvas de calibração através de diluições da solução estoque (banho de eletrodeposição), obtendo-se uma curva para a concentração de níquel a partir do máximo de absorção em 376 nm e uma curva para a concentração de níquel acrescida da concentração de cobre usando o máximo de absorção em 624 nm, ambas com boa correlação linear, como pode ser visto na Figura 4.10. Analisando-se o comportamento dos espectros do sistema de Ni-Asp para diferentes diluições, obtém-se que o coeficiente de absorvância molar em 376 nm é igual a $5,48 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e em 624 nm, $3,40 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Analisando isoladamente o complexo de Cu-Asp, obtém-se que o coeficiente de absorvância em 624 nm é igual a $52,25 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

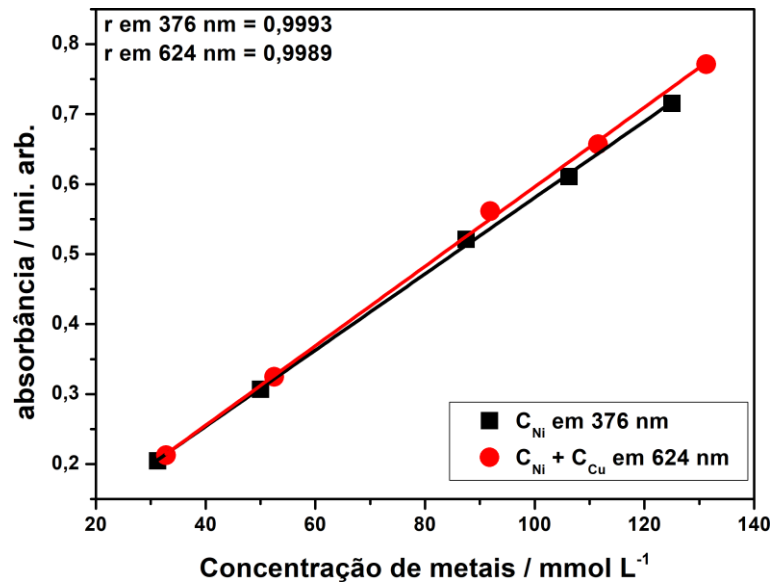


FIGURA 4.10 - Curva de calibração para as concentrações de Ni e Ni+Cu obtidas através de diluições dos banhos de Ni-Cu-Asp.

Assim, o método proposto para a determinação de níquel no banho de eletrodeposição consiste na quantificação direta pela absorvância em 376 nm, enquanto a determinação de cobre em solução seria realizada indiretamente pela absorvância em 624 nm subtraindo a absorvância relativa ao níquel segundo a equação 11.

$$A_{624\text{nm}} = (3,40 \times C_{\text{Ni}}) + (52,25 \times C_{\text{Cu}}) \quad (11)$$

A dissociação dos complexos em meio ácido foi tentada para a separação das bandas de absorção relativas aos complexos *aquos* de Cu(II) e Ni(II), porém, apesar de ocorrer a distinção entre as bandas, a intensidade do sinal se tornou demasiadamente baixa para se obter uma boa curva de calibração.

4.1.5 - Estabilidade dos banhos em relação ao tempo de estocagem

Tendo em vista os resultados obtidos em seções anteriores a respeito das propriedades das soluções quanto à estabilidade e à composição destas, sugerem-se duas composições de banhos para eletrodeposição: banho Ni-Cu e

banho Ni-Cu-P, ambos em $\text{pH} = 6,0$ compostos por NiSO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, CuSO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2Asp $0,525 \text{ mol L}^{-1}$ e para o banho contendo fósforo há a adição de NaH_2PO_2 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

No valor de pH escolhido, $\text{pH} = 6,0$, tem-se que os banhos deveriam ser estáveis, o que é confirmado pela observação das soluções após o preparo destas, porém é interessante conhecer o comportamento destes banhos ao longo do tempo, uma vez que a estabilidade pode ser um fator cinético. Os banhos preparados foram avaliados quanto ao tempo de estocagem por inspeção visual, acompanhamento do pH , condutividade e absorvância das amostras. Os banhos Ni-Cu e Ni-Cu-P foram armazenados em alíquotas de $20,00 \text{ mL}$ em frascos de vidro (30 para cada banho) selados com filme plástico (parafilm) e tampa de borracha; os mesmos foram armazenados à luz ambiente. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os resultados de pH , condutividade e absorvância a 624 nm – absorvância máxima da banda mais intensa, correspondente à sobreposição de Ni-Asp e Cu-Asp. O experimento de tempo de estocagem foi realizado em um período total de 96 dias e interrompido devido ao surgimento de precipitado visível em algumas alíquotas. Para o banho Ni-Cu, após 96 dias, 20 amostras, em um total de 30, apresentaram precipitado. Para o banho Ni-Cu-P, também após 96 dias, 10 amostras, em um total de 30, apresentaram precipitado. Pelos gráficos apresentados, pode-se observar que os parâmetros pH e condutividade apresentam uma variação percentual pequena, no máximo 3%, enquanto os valores de absorvância tiveram uma variação acentuada, chegando até perto de 20%. Porém estas variações não apresentam uma tendência - são aparentemente aleatórias - indicando que a medida de absorvância está sendo afetada por fontes de erros desconhecidos ao longo de sua execução; contudo, as medidas de pH e condutividade, além das constatações visuais, indicam que os banhos são estáveis por cerca de três meses de estocagem.

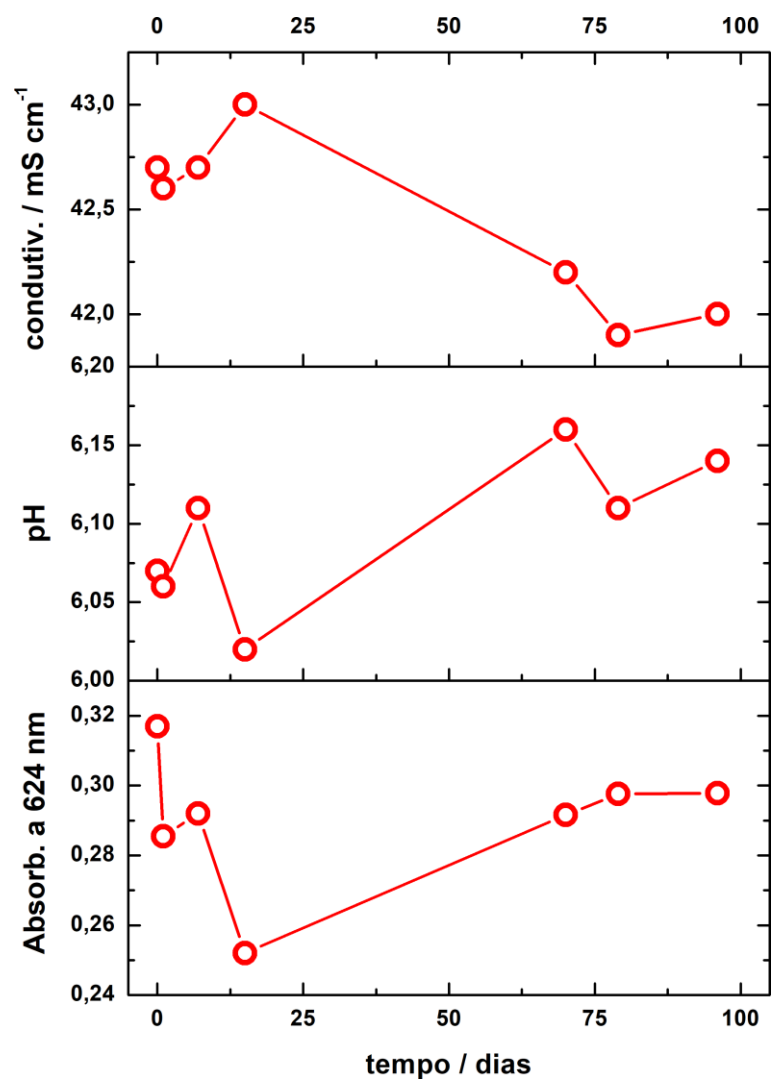


FIGURA 4.11 - Variações na condutividade, pH e absorvância do banho de Ni-Cu-Asp ao longo de 96 dias.

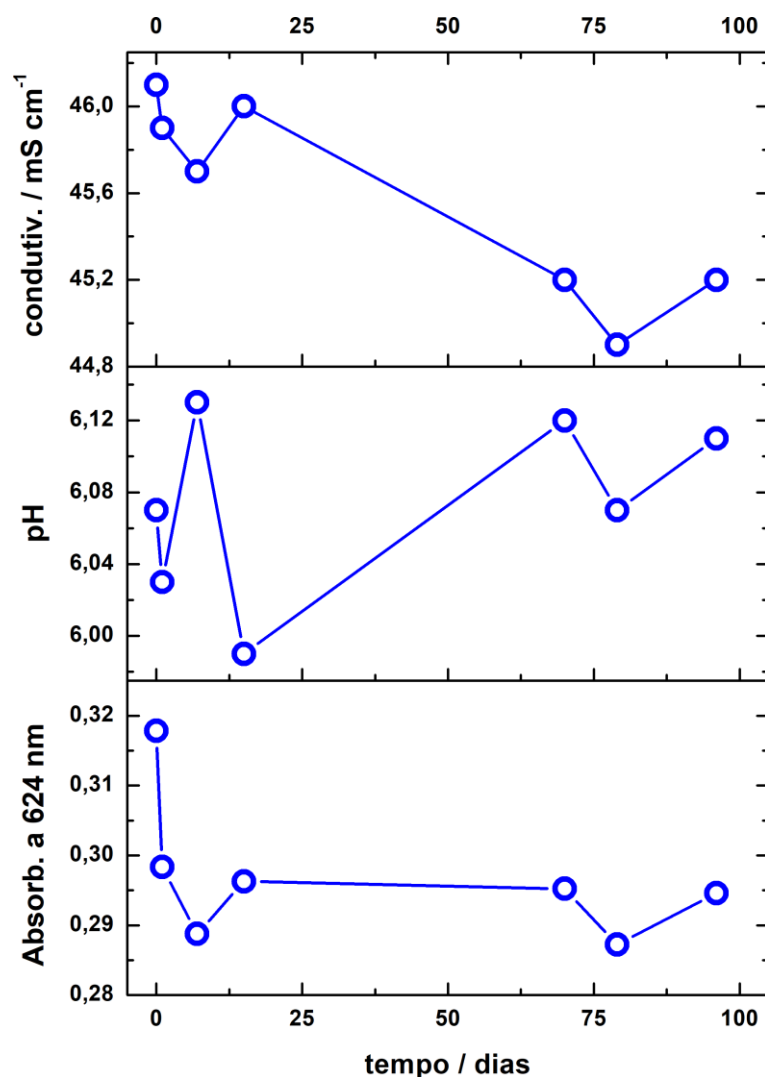


FIGURA 4.12 - Variações na condutividade, pH e absorvância do banho de Ni-Cu-P-Asp ao longo de 96 dias.

4.1.6 - Estabilidade dos banhos após eletrólise

4.1.6.1 - Surgimento de uma espécie oxidada de Ni

Para se estimar o consumo médio de espécies eletroativas nos banhos com a quantidade de carga transferida na célula elaborou-se o seguinte experimento: em uma célula de 50 mL foram submersos um cátodo de aço de 20 cm² e um anodo possuindo as mesmas dimensões, então uma densidade de corrente de 20 mA cm⁻² foi imposta ao sistema e alíquotas de 2 mL foram tomadas a cada 500 s – o que equivale ao consumo de 200 C de carga atingida – e então analisadas via espectrometria no UV-visível. Os espectros obtidos das alíquotas

tomadas podem ser observados na Figura 4.13. Ao contrário do que se esperava, a banda de absorção mais intensa para o complexo de Ni, com máximo de absorção em 372 nm, sofreu um aumento de intensidade conforme a eletrólise progrediu e a formação de uma solução de coloração verde foi notada ao final do experimento.

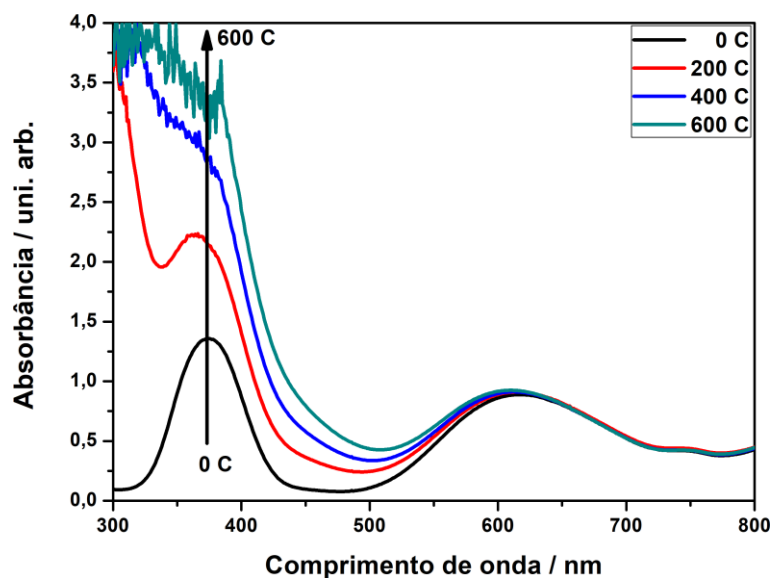


FIGURA 4.13 - Espectro eletrônico de absorção na região do UV-Visível para o banho de Ni-Asp após distintos períodos de eletrólise em uma célula de compartimento único. Diluições não foram empregadas.

Para entender a natureza do composto formado durante a eletrólise do banho de Ni-Asp, utilizou-se o banho em uma célula composta por dois compartimentos de 25 mL ligados por uma ponte salina de ágar 1% e KCl 3,50 mol L⁻¹. A área do cátodo foi reduzida para 0,50 cm² e a área do anodo para 10 cm²; a corrente utilizada neste experimento foi de 10 mA, representando uma densidade de corrente de deposição igual a 20 mA cm⁻². A montagem da célula pode ser observada no esquema apresentado nas Figuras 4.14 (a) e (b). O potencial de cada um dos eletrodos frente a um eletrodo de referência foi medido por um período de 1 h, conforme mostrado na Figura 4.15 (a) e (b).

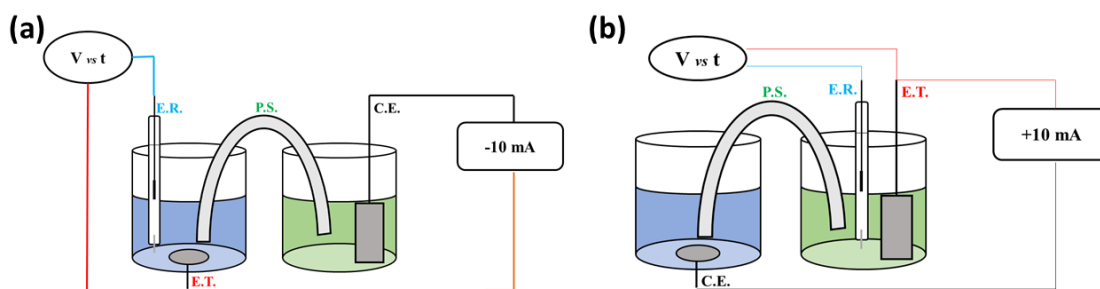


FIGURA 4.14 - Esquematização da célula de dois compartimentos utilizada para a eletrólise do banho de Ni-Asp, sendo que a configuração (a) é relativa à cronopotenciometria do cátodo e (b) é relativa à cronopotenciometria do anodo.

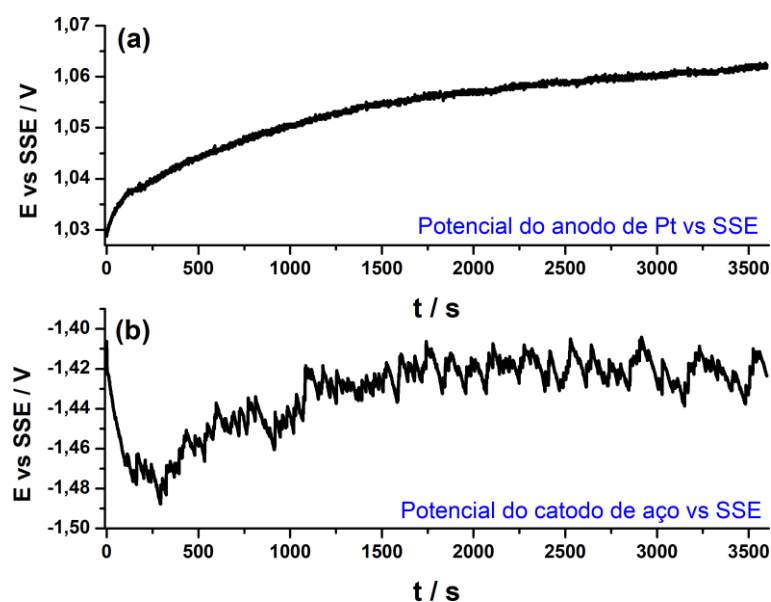


FIGURA 4.15 - Cronopotenciometria do (a) anodo de platina e (b) catodo de aço na célula de dois compartimentos em regime galvanostático de 10 mA.

A cada 1 h de eletrólise, uma alíquota de cada um dos compartimentos foi tomada e o espectro de absorção eletrônica foi obtido. Os espectros de absorção eletrônica em relação ao tempo de eletrólise são mostrados nas Figuras 4.16 (a) e (b). Pela Figura 4.16, nota-se que o compartimento anódico apresenta a formação de alguma substância que faz com que a absorbância seja magnificada ao longo do processo eletrolítico. Desta forma, tem-se que a substância formada durante a eletrólise do sistema de Ni-Asp é um produto de oxidação no anodo em torno de +1,05 V vs SSE.

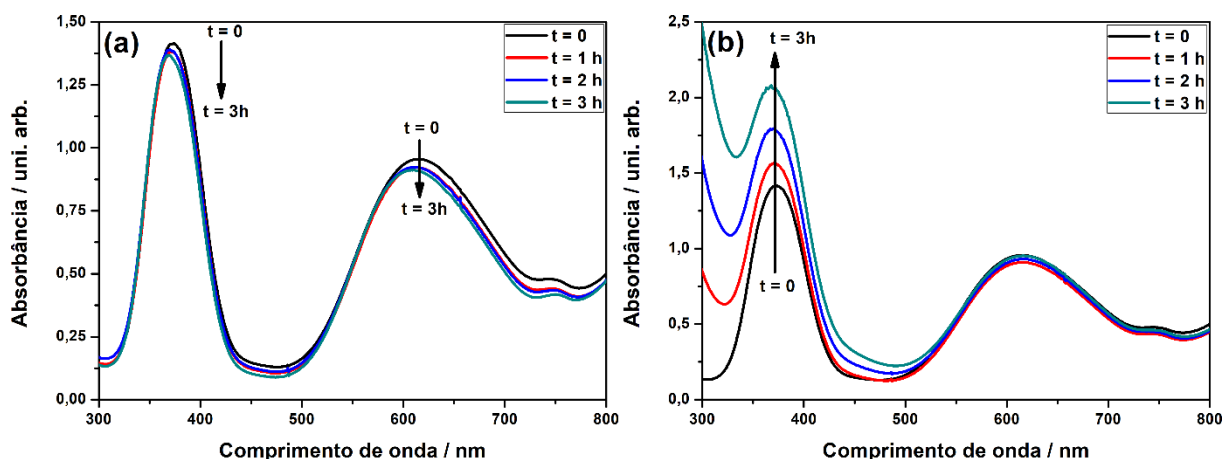


FIGURA 4.16 - Espectros de absorção eletrônica para o banho de níquel após períodos consecutivos de eletrólise (a) no compartimento do catodo e (b) no compartimento do anodo. Diluições não foram empregadas.

Este tipo de comportamento, ou seja, a formação de uma espécie oxidada não foi identificada para os complexos de Cu-Asp e a presença de hipofosfito nos banhos inibe a oxidação deste complexo. Supõe-se que a reação de oxidação do complexo de Ni-Asp não ocorra na presença do ânion hipofosfito pelo fato deste possuir caráter redutor, sendo oxidado preferencialmente no anodo em vez do complexo metálico.

4.1.6.2 - Produção da espécie oxidada

A produção da espécie por eletrólise não se mostrou uma rota viável, uma vez que o rendimento deste processo é demasiadamente baixo visto que há a reação de desprendimento de oxigênio como reação paralela e a concentração do complexo precursor se mantém alta interferindo na análise do produto desejado. Conhecendo o potencial eletroquímico no qual a reação ocorre, alternativas para a produção do complexo oxidado de Ni foram buscadas.

Desta forma, optou-se pela utilização de um agente oxidante para a obtenção do produto em questão. Na literatura relata-se que, em situações nas

quais o centro metálico possa ser o responsável pela perda de elétrons, oxidantes como Co(III), H_2O_2 , Cr_2O_4^- e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ¹⁰⁸⁻¹¹¹ costumam ser utilizados para promover esta reação. A utilização de oxidantes metálicos foi evitada uma vez que pode ocorrer mudança de centros metálicos interferindo na análise, H_2O_2 não se mostrou eficiente para a reação, mas o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ conseguiu promover a reação e possui como subprodutos apenas Na^+ e SO_4^{2-} .

A síntese do complexo oxidado foi realizada saturando-se a solução de Ni(II)-Asp $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, a mistura foi aquecida até próximo à ebulição e então resfriada em temperatura ambiente. Um cristal da amostra fora obtido evaporando-se a água em dessecador contendo sílica como agente secante. Um cristal da amostra do complexo oxidado pode ser observado na Figura 4.17.



FIGURA 4.17 - Amostra de complexo oxidado obtido pela reação de Ni(II)-Asp com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

4.1.6.3 - Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

Para tentar avaliar quaisquer modificações nas ligações dos ligantes ou mesmo nas ligações do agente complexante com o metal, a espectroscopia de infravermelho (IV) foi utilizada nesta etapa. Buscando entender o comportamento do ligante e do complexo precursor, o ácido aspártico e o complexo de Ni-Asp foram analisados utilizando pastilhas de KBr como suporte. A amostra do

complexo de Ni-Asp foi obtida por precipitação a partir do banho de deposição através da adição de acetona à solução e da secagem do gel obtido, de modo semelhante ao realizado por Zacarin et al.¹¹² para complexos de Fe-sorbitol. Os espectros de IV relativos ao ácido aspártico e ao complexo precursor são mostrados nas Figuras 4.18 e 4.19.

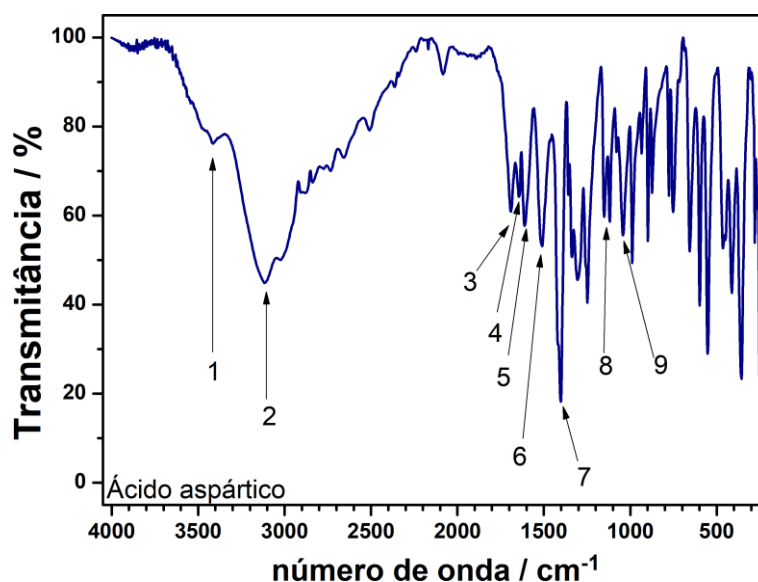


FIGURA 4.18 - Espectro de IV do ácido aspártico.

TABELA 4.2 - Atribuição de bandas com suas respectivas ligações para o ácido aspártico.

Id.	Número de onda/ cm^{-1}	ligação	vibração	Referência
1	3400	N-H	estiramento	113
2	3100	O-H	estiramento	113
3, 4 e 5	Três bandas entre 1600 e 1800	C=O (carboxila)	estiramento	113
6	1500	(NH_3^+)	Deformação simétrica	114
7	1400	C-O (carboxila)	estiramento	114
8 e 9	Bandas entre 1000 e 1200	C-N	estiramento	113

A Tabela 4.2 relaciona os sinais característicos do espectro obtido para o ácido aspártico com o tipo de ligação envolvida, enquanto a Tabela 4.3 traz

estas informações em relação ao complexo. Pela análise dos espectros, pode-se notar que praticamente todos os tipos de bandas identificadas para o ácido aspártico puderam ser observados no espectro do complexo, salvo modificações de intensidade e junção de bandas duplicadas, e pela banda em $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ que é relativa ao movimento de deformação simétrica de ligações do grupo (NH_3^+), uma vez que os nitrogênios presentes no ligante estão coordenados ao centro metálico. As ligações entre metal-nitrogênio e metal-oxigênio não puderam ser observadas, pois a região em que estas se encontram, entre 200 cm^{-1} e 450 cm^{-1} ¹¹⁴, apresenta muitas interferências.

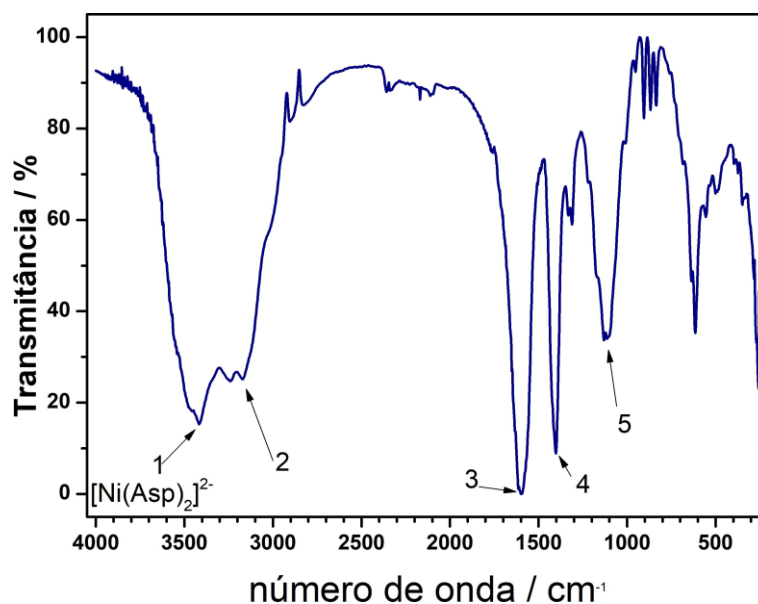


FIGURA 4.19 - Espectro de IV do complexo $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$.

TABELA 4.2 - Atribuição de bandas com suas respectivas ligações para o complexo $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$.

Id.	Número de onda/ cm^{-1}	ligação	vibração	Referência
1	3400	N-H	estiramento	113
2	3100	O-H (carboxila)	estiramento	113
3	1600	C=O (carboxila)	estiramento	113
4	1400	C-O (carboxila)	estiramento	114
5	1100	C-N	estiramento	113

O produto de reação obtido, mostrado na Figura 4.17, também foi analisado via espectroscopia IV e o espectro obtido foi comparado ao espectro do complexo de $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$. A comparação dos resultados é mostrada na Figura 4.20.

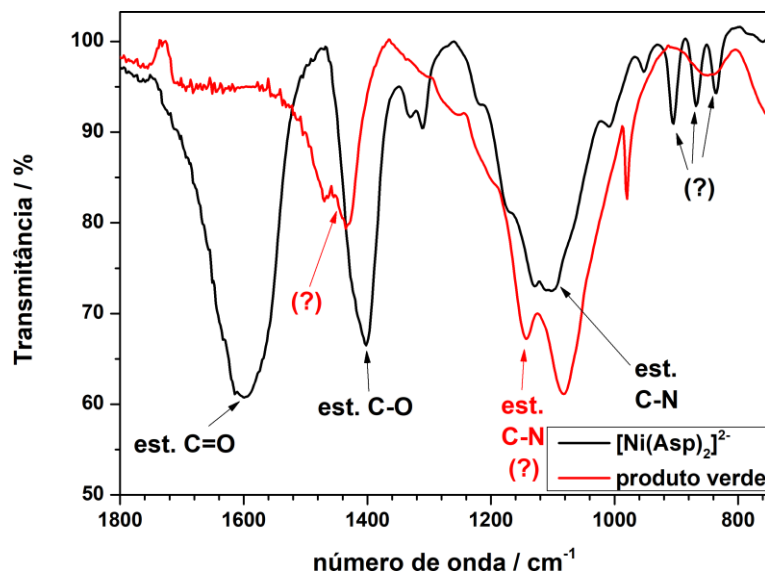


FIGURA 4.20 - Comparação entre o espectro do complexo de $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ e de seu produto de oxidação.

Para o produto de oxidação, a região entre 800 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} proporciona a melhor compreensão da natureza da reação ocorrida. Observa-se que a banda relativa ao estiramento C=O assinalada para o complexo precursor

de $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ deixa de ser vista, porém observa-se que as bandas relativas ao estiramento das ligações C-N ainda são verificadas. Este comportamento é um indicativo da oxidação de um grupo carboxila levando ao desprendimento de CO_2 . As reações presentes na literatura para a oxidação de ácido aspártico livre envolvem a perda de CO_2 e NH_3 ^{115,116}, porém a oxidação da ligação envolvendo o grupo amino não foi detectada, possivelmente por causa da ligação coordenada, a qual provê maior estabilidade ao grupo amino.

4.2 - Voltametrias de varredura linear dos banhos sobre substratos de aço

O início das investigações a respeito do processo de eletrodeposição das ligas de Ni-Cu e Ni-Cu-P foi através de voltametrias de varredura linear do ramo catódico a 10 mV s^{-1} para diversos sistemas contendo ácido aspártico, isto é, Cu-Asp, Ni-Asp, Ni-P-Asp, Ni-Cu-Asp e Ni-Cu-P-Asp. Desta forma, buscou-se entender a influência de cada elemento no processo de eletrodeposição. Para realizar a análise dos resultados obtidos por estes experimentos, foram tomados três conjuntos: *(i)* o efeito da adição de H_2PO_2^- ao banho de deposição de Ni, *(ii)* o efeito da adição de Cu^{2+} ao banho de deposição de Ni e *(iii)*, o efeito da adição de H_2PO_2^- ao banho de deposição de Ni-Cu. Como será discutido a seguir.

4.2.1 - O efeito da adição de H_2PO_2^- ao banho de deposição de Ni

Pela Figura 4.21, pode-se notar que o voltamograma para o sistema Ni-Asp apresenta um processo catódico cujo máximo de densidade de corrente é localizado em $-0,95 \text{ V}$ enquanto o sistema Ni-P-Asp apresenta um pico catódico em $-0,87 \text{ V}$, ou seja, a adição do ânion hipofosfito ao banho de deposição deslocou em 120 mV o pico catódico para potenciais menos negativos. Além do potencial

de pico, todo o processo catódico foi deslocado para potenciais menos negativos. A adição de H_2PO_2^- pouco influenciou no potencial inicial das varreduras.

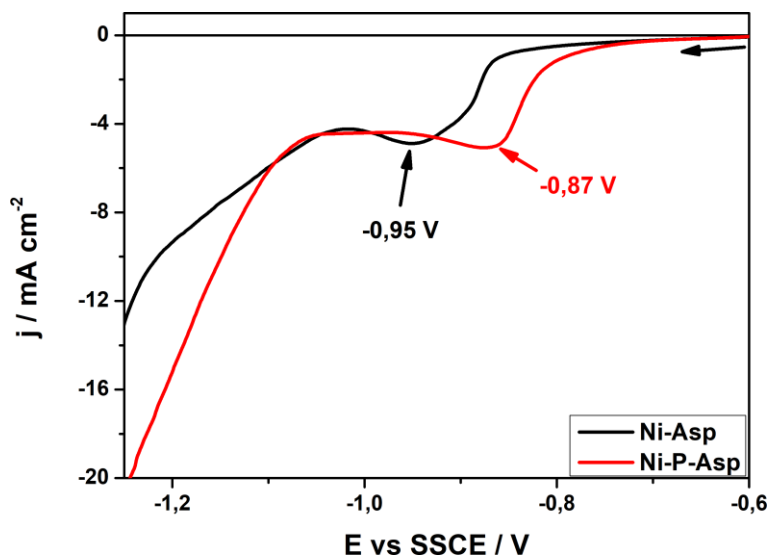


FIGURA 4.21 - Voltametrias de varredura linear a 10 mV s^{-1} para os banhos de Ni-Asp e Ni-P-Asp.

4.2.2 - O efeito da adição de Cu^{2+} ao banho de deposição de Ni

O primeiro aspecto observado no comportamento das curvas voltamétricas dada a adição de Cu^{2+} ao sistema Ni-Asp, (vide Figura 4.22) foi o deslocamento do potencial de início de $-0,60 \text{ V}$ (como feito para Ni-Asp e Ni-P-Asp) para $-0,45 \text{ V}$, sendo tal deslocamento do potencial inicial um fenômeno ocorrido pela influência do potencial redox das espécies complexas de cobre. O fato do potencial inicial assumido pelo aço 1020 no banho contendo Cu^{2+} ser menos negativo que o potencial de redução de $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$ implica que a deposição de Cu sobre aço por deslocamento¹⁴ ainda ocorre, porém deve ser mais lenta devido à complexação. Outro fato que deve ser levado em conta é que a deposição de Ni em paralelo à deposição de cobre só deve ocorrer após aproximadamente $-0,555 \text{ V}$, ou seja, a deposição de Ni ocorre sobre um pré-depósito de Cu formado durante os primeiros 100 mV da curva voltamétrica.

A curva voltamétrica para o sistema contendo apenas Cu-Asp (Cu^{2+} 0,0125 mol L⁻¹ e H₂Asp 0,525 mol L⁻¹ em pH = 6,0) apresenta apenas um suave processo catódico localizado em aproximadamente -1,00 V, porém o mesmo não deve ser um processo característico da redução de $[\text{Cu}(\text{Asp})_2]^{2-}$ uma vez que este se encontra em um sobrepotencial muito elevado, enquanto a curva para Ni-Cu-Asp apresenta um processo pouco definido também em -1,00 V; para Ni-Asp, observa-se o pico em -0,95 V, como discutido anteriormente. Comparando as curvas para Ni-Asp e Ni-Cu-Asp nota-se que o processo catódico observado para Ni-Cu-Asp está completamente deslocado para potenciais mais negativos do que para o sistema Ni-Asp, além de que as densidades de corrente registradas são menores na presença de Cu (II), isto é, a densidade de corrente de pico para Ni-Asp é cerca de -4,90 mA cm⁻² enquanto para Ni-Cu-Asp verifica-se um valor de -4,00 mA cm⁻². O deslocamento dos potenciais dos processos catódicos e a diminuição dos valores das densidades de corrente para os mesmos podem indicar a inibição da deposição de Ni pela deposição de Cu, que mesmo em menor concentração, apresenta maior potencial redox. Uma vez que a redução de P necessita de um metal indutor e Cu não atua como um destes, a interação de Cu-Asp e H₂PO₂⁻ não foi abordada.

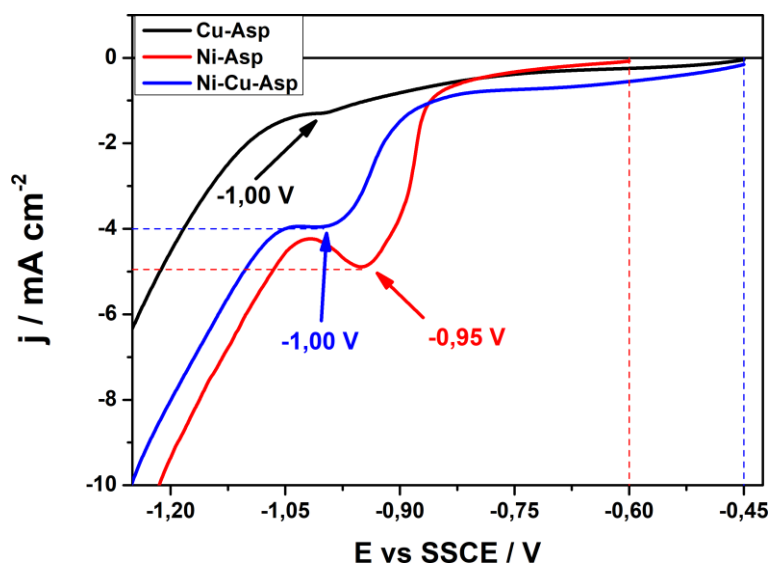


FIGURA 4.22 - Voltametrias de varredura linear a 10 mV s⁻¹ para os banhos de Cu-Asp, Ni-Asp e Ni-Cu-Asp.

4.2.3 - O efeito da adição de H_2PO_2^- ao banho de deposição de Ni-Cu

Dada a adição de hipofosfito de sódio ao banho de deposição de Ni-Cu para se formar o sistema Ni-Cu-P-Asp, as seguintes características podem ser observadas (Figura 4.23): A curva voltamétrica para Ni-Cu-P-Asp do potencial inicial até aproximadamente -0,77 V mimetiza a curva voltamétrica para o sistema Ni-Cu-Asp; os processos no sistema de Ni-Cu-P-Asp se iniciam em potenciais menos negativos do que para o sistema de Ni-Cu-Asp, comportamento similar àquele observado para a comparação entre Ni-Asp e Ni-P-Asp no item (i); a curva de Ni-Cu-P-Asp pode ser descrita por três características em relação aos processos catódicos, isto é, um ombro em -0,85 V, um pico em -0,94 V e outro ombro em -1,12 V.

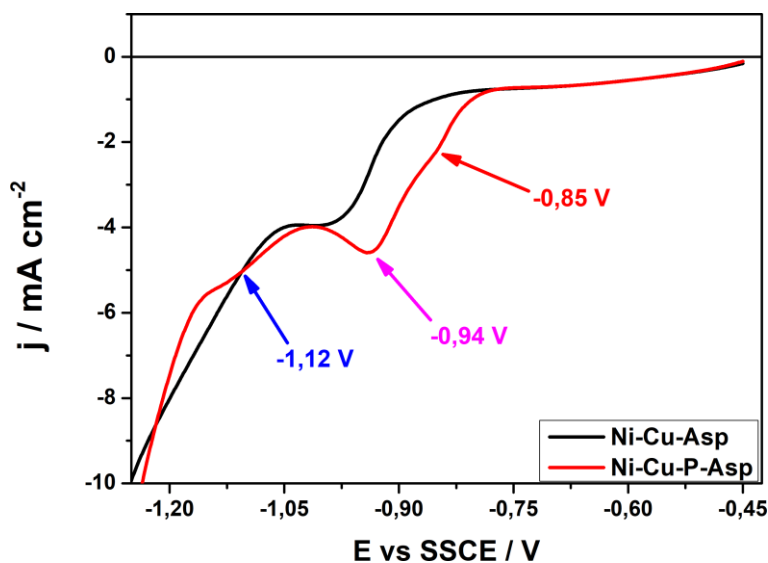


FIGURA 4.23 - Voltametrias de varredura linear a 10 mV s^{-1} para os banhos de Ni-Cu-Asp e Ni-Cu-P-Asp.

4.3 - Ensaios sobre nucleação por saltos potencioestáticos

A metodologia de aplicação de saltos potencioestáticos em busca de transientes típicos para fenômenos de nucleação foi empregada na tentativa de se

determinar o início da modificação da superfície eletroativa pela formação de núcleos e qual o mecanismo que estaria regendo a formação destes.

A avaliação do mecanismo de nucleação foi realizada comparando-se a curva experimental normalizada com as curvas teóricas dos modelos de nucleação tridimensional com crescimento controlado por difusão proposto por Scharifker et al.¹⁴. As equações (12) e (13) descrevem os modelos instantâneo e progressivo, respectivamente.

$$\frac{j^2}{j_{\text{máx}}^2} = \frac{1,9542}{t/t_{\text{máx}}} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{\text{máx}}} \right) \right] \right\}^2 \quad (12)$$

$$\frac{j^2}{j_{\text{máx}}^2} = \frac{1,2254}{t/t_{\text{máx}}} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\text{máx}}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (13)$$

A aplicação dos saltos de potencial para Ni não revelaram sinais de nucleação para saltos a potenciais menos negativos que -1,0 V vs SSCE. A evolução do mecanismo de nucleação de progressivo para instantâneo ocorreu entre -1,00 V e -1,20 V, como pode ser observado na Figura 4.24.

Pela Figura 4.25, pode-se observar a comparação das curvas obtidas com as curvas teóricas para o banho de Ni-Cu, porém esta curva se apresenta muito ruidosa e distorcida. Ainda assim, pode-se notar um comportamento semelhante ao de nucleação progressiva para -1,00 V e um comportamento de transição de progressiva para instantânea em -1,15 V. Não foi possível identificar o aumento de corrente relativo à nucleação para os saltos a potenciais mais negativos que -1,15 V.

Os transientes obtidos para os banhos contendo H_2PO_2^- foram muito irreprodutíveis e demasiadamente ruidosos, impedindo a identificação adequada do aumento de corrente relativo à nucleação e a comparação com as curvas teóricas.

Pelos resultados obtidos para o banho de Ni, pode-se estimar que a partir de $j_{\text{dep}} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ o mecanismo de nucleação do metal já deve ser instantâneo. Entretanto, a utilização de saltos potencioestáticos para análise de sistemas em que há codeposição não se mostrou adequada.

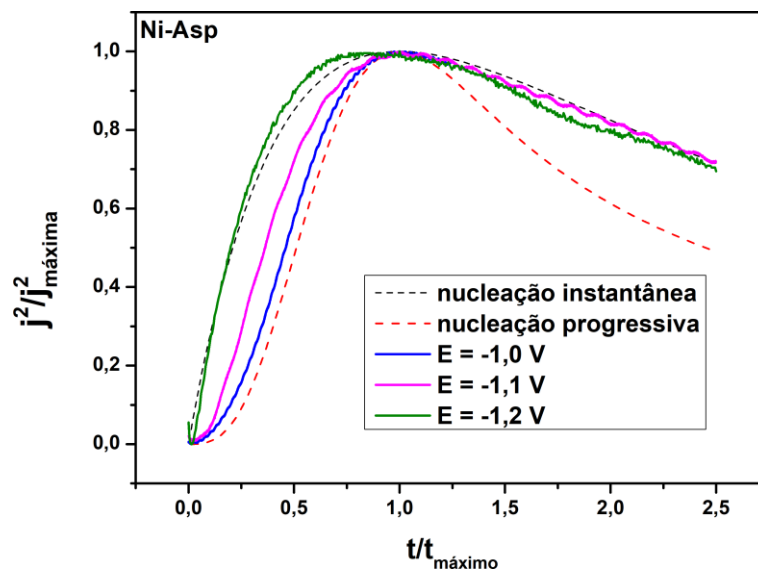


FIGURA 4.24 - Transientes potencioestáticos normalizados e comparados com os modelos de nucleação instantânea e progressiva para o banho de Ni-Asp.

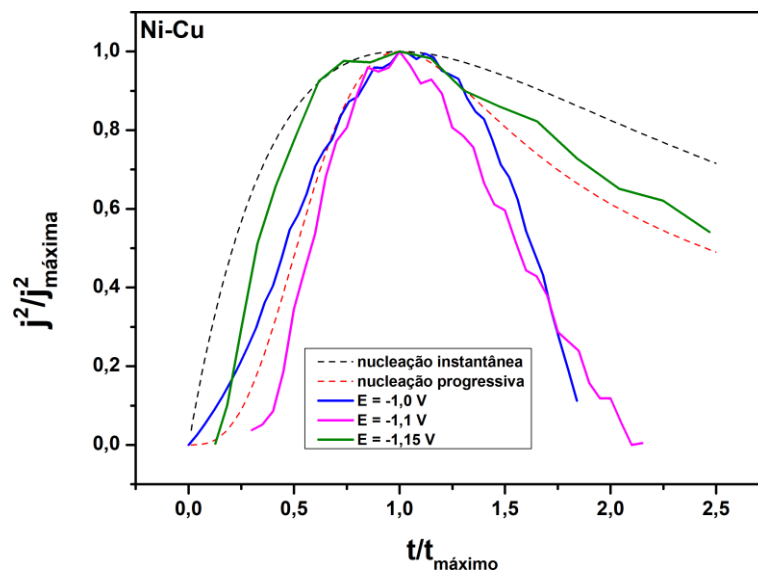


FIGURA 4.25 - Transientes potencioestáticos normalizados e comparados com os modelos de nucleação instantânea e progressiva para o banho de Ni-Cu-Asp.

4.4 - Voltametrias cíclicas com distintos potenciais de reversão

Como uma ferramenta de investigação a respeito dos processos de nucleação que levam à formação dos filmes eletrodepositados, voltametrias cíclicas foram realizadas a 2 mV s^{-1} , partindo dos mesmos potenciais iniciais utilizados nas voltametrias de varredura linear (Figuras 4.21 a 4.23), variando-se os potenciais de reversão (E_{rev}) na região antecedente aos picos/processos catódicos em busca de cruzamentos na densidade de corrente na varredura reversa, os quais seriam indicativos de variação de área eletroativa dada a formação de núcleos ainda não sobrepostos. Para Ni-P-Asp e Ni-Cu-P-Asp, cruzamentos foram observados em $E_{\text{rev}} = -0,80 \text{ V}$; para Ni-Asp, observou-se cruzamento para $E_{\text{rev}} = -0,90 \text{ V}$; cruzamentos não foram identificados para o sistema Ni-Cu-Asp. A Figura 4.26 apresenta os voltamogramas nos quais os cruzamentos foram observados, exceto para o sistema Ni-Cu-Asp. Maiores velocidades de varredura foram empregadas e demais E_{rev} , porém nenhum cruzamento foi observado nestes experimentos.

Na seção a respeito das voltametrias lineares, observou-se que os sistemas contendo H_2PO_2^- , seja Ni-P-Asp ou Ni-Cu-P-Asp, apresentaram seus processos catódicos em potenciais menos negativos do que o sistema de Ni-Asp e também foi observado que o sistema Ni-Cu-Asp apresentou seu respectivo processo catódico em potenciais mais negativos do que o Ni-Asp. Desta forma, pode-se traçar um paralelo entre os experimentos realizados com varredura linear e os realizados com varredura triangular, uma vez que os sistemas contendo H_2PO_2^- (Figuras 4.26-(b) e 4.26-(d)) apresentaram cruzamentos para potenciais de reversão menos negativos do que o sistema Ni-Asp (Figura 4.26-(a)), enquanto o sistema Ni-Cu-Asp (figura 4.26-(c)) sequer apresentou cruzamento.

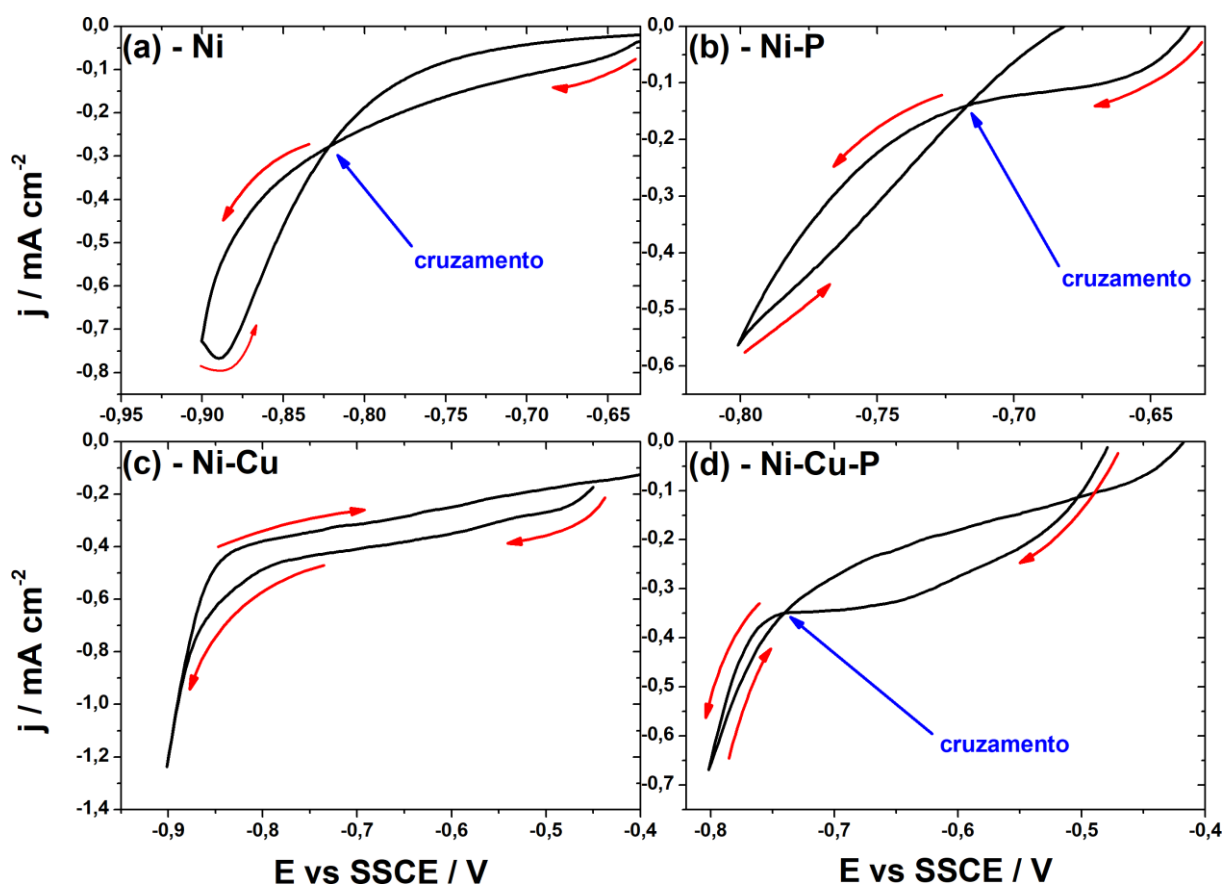


FIGURA 4. 26- Voltametrias de varredura triangular a 2 mV s^{-1} para (a) Ni-Asp com $E_{\text{rev}} = -0,90 \text{ V}$, (b) Ni-P-Asp com $E_{\text{rev}} = -0,80 \text{ V}$, (c) Ni-Cu-Asp com $E_{\text{rev}} = -0,90 \text{ V}$ e (d) Ni-Cu-P-Asp com $E_{\text{rev}} = -0,80 \text{ V}$.

4.5 - Investigação da formação de núcleos por microscopia de força atômica

Uma tentativa de observar a formação de núcleos ainda não sobrepostos foi realizada através da microscopia de força atômica (MFA), uma vez que a MEV não apresentou resolução suficiente para o fim proposto. Desta forma, quatro amostras foram produzidas voltametricamente parando a varredura de potencial no E_{rev} para o qual o cruzamento na varredura reversa foi verificado, exceto para a amostra de Ni-Cu, para a qual a varredura foi realizada até $E_{\text{rev}} = -0,90 \text{ V}$ independente da presença do cruzamento. As projeções em 3D obtidas por MFA usando a análise no modo contato são apresentadas na Figura 4.27.

Pela Figura 4.27 é possível observar que as amostras de Ni, Ni-P e Ni-Cu-P apresentam estruturas mais irregulares e dispersas do que a amostra de Ni-Cu – a qual não apresentou cruzamento. É possível observar ainda que as superfícies são bastante rugosas, porém a relação entre área superficial e área geométrica não pode ser determinada por conta dos inúmeros artefatos detectados nas análises.

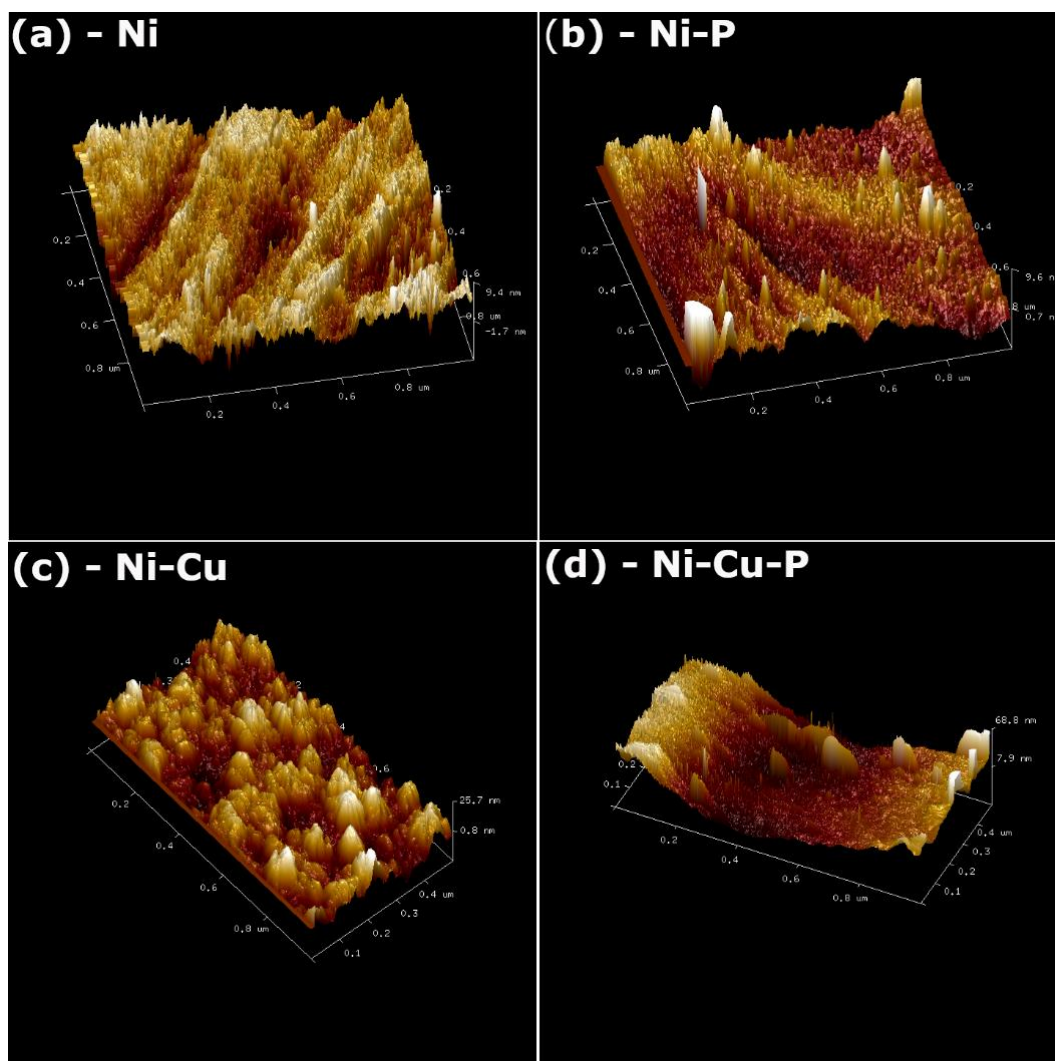


FIGURA 4.27 - Imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica no modo contato para amostras produzidas por varredura voltamétrica linear a 2 mV s^{-1} em (a) Ni-Asp com $E_{\text{final}} = -0,90 \text{ V}$, (b) Ni-P-Asp com $E_{\text{final}} = -0,80 \text{ V}$, (c) Ni-Cu-Asp com $E_{\text{final}} = -0,90 \text{ V}$ e (d) Ni-Cu-P-Asp com $E_{\text{final}} = -0,80 \text{ V}$.

4.6 - Voltametrias a diferentes velocidades de varredura de potencial

Com o intuito de obter mais informações sobre o controle cinético do processo de deposição e discutir sobre a extensão da reversibilidade ou irreversibilidade do processo de eletrodeposição, voltametrias a diferentes velocidades de varredura de potencial (v) foram realizadas para os banhos de Ni-Asp (Figuras 4.28), Ni-P-Asp (Figuras 4.29), Ni-Cu-Asp (Figuras 4.30) e Ni-Cu-P-Asp (Figuras 4.31). As voltametrias para os sistemas contendo Cu^{2+} foram realizadas para velocidades de varredura menores do que para os demais sistemas, uma vez que curvas muito ruidosas foram registradas acima de 40 mV s^{-1} .

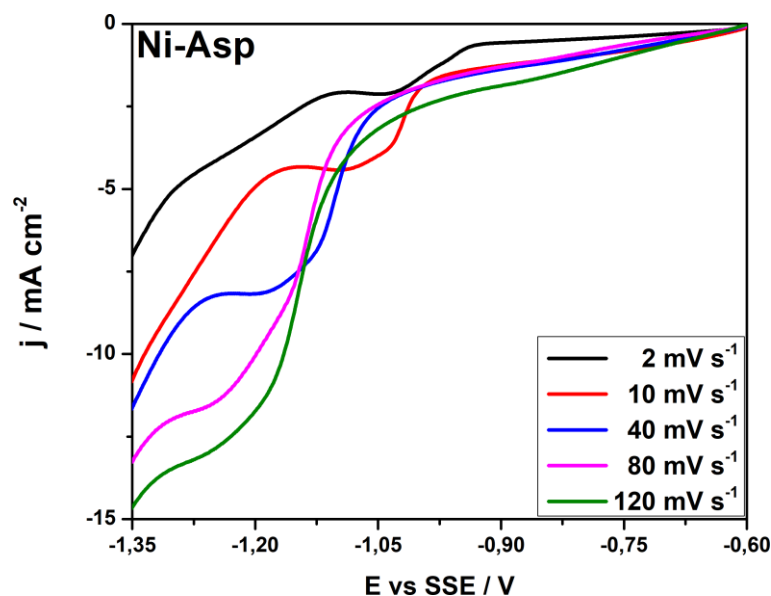


FIGURA 4.28 - Voltametrias do eletrodo de aço a diferentes velocidades de varredura no banho de Ni-Asp.

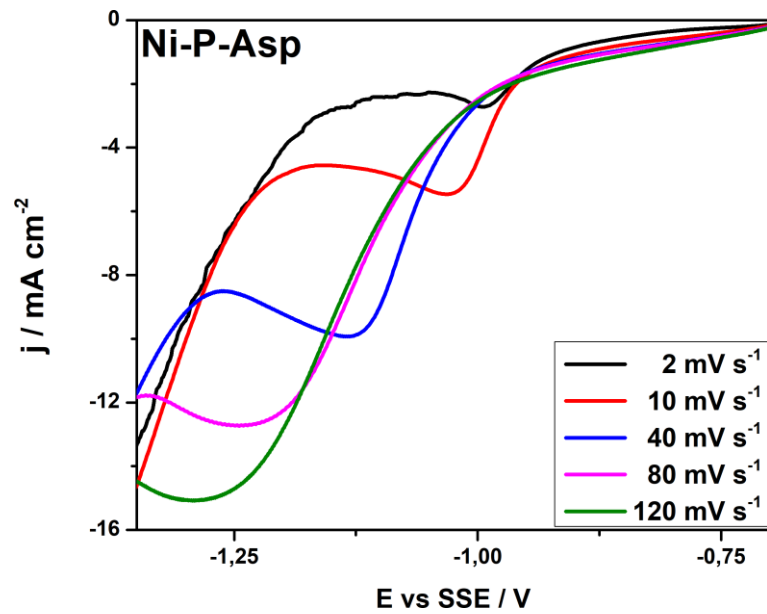


FIGURA 4.29 - Voltametrias do eletrodo de aço a diferentes velocidades de varredura no banho de Ni-P-Asp.

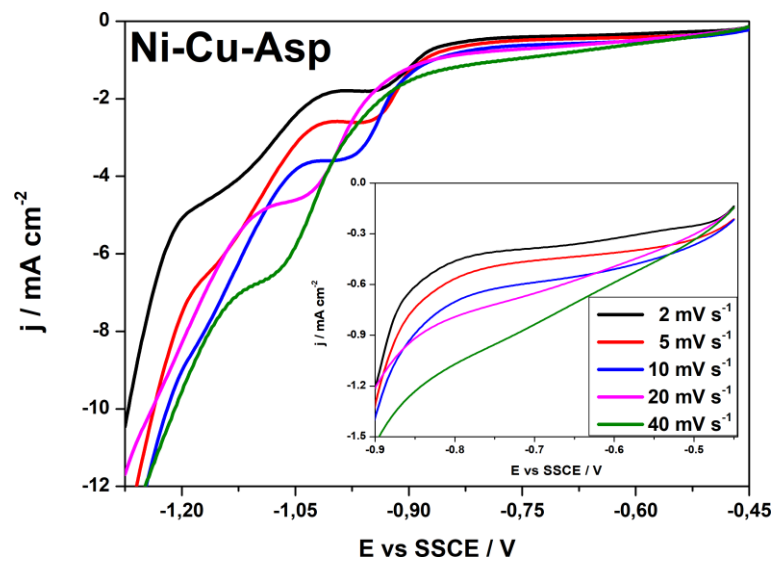


FIGURA 4.30 - Voltametrias do eletrodo de aço a diferentes velocidades de varredura no banho de Ni-Cu-Asp.

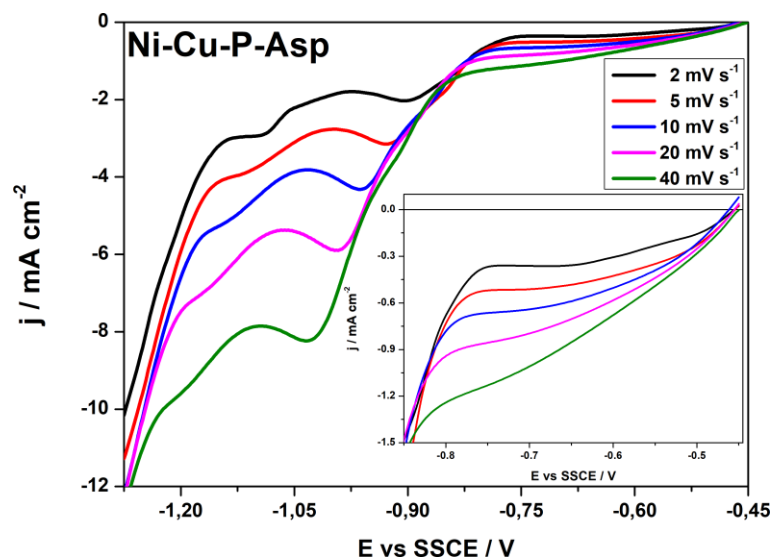


FIGURA 4.31 - Voltametrias do eletrodo de aço a diferentes velocidades de varredura no banho de Ni-Cu-P-Asp.

Dos voltamogramas registrados, observa-se que a densidade de corrente é magnificada com o aumento de ν para todos os sistemas, porém apenas os sistemas contendo H_2PO_2^- apresentam picos bem definidos; os demais sistemas apresentam picos de menor ou pouca definição, os quais se tornavam pouco definidos com o aumento de ν . Um fato notável é o deslocamento dos processos catódicos (sejam picos bem definidos ou não) para valores de potenciais mais negativos com o aumento de ν , indicando falta de reversibilidade para todos os sistemas^{117–119}. Uma vez que reversibilidade implica que a taxa de transferência de carga seja rápida em relação ao transporte de massa, os resultados obtidos pelos experimentos com o eletrodo de disco rotatório corroboram a hipótese de não reversibilidade do sistema.

4.6.1 - Avaliação dos modelos cinéticos pertinentes ao experimento

Analisar o comportamento linear da densidade de corrente de pico (j_{pico}) em relação à $\nu^{1/2}$ como comumente é feito pode ser complicado uma vez que sistemas reversíveis com produtos solúveis, sistemas reversíveis com produtos

insolúveis e sistemas irreversíveis apresentam o mesmo comportamento, i. e., $j_{\text{pico}} \propto \nu^{1/2}$ ^{117–119}. Uma vez descartada a possibilidade de os sistemas serem reversíveis, será analisado o comportamento dos potenciais de pico em relação ao $\log \nu$, o qual é predito linear para sistemas irreversíveis, como derivado por Delahay¹¹⁸; pela Figura 4.32, observa-se que os potenciais de pico se desviam do comportamento esperado para sistemas irreversíveis. Sendo assim, sugere-se que os processos de eletrodeposição apresentem um comportamento *quasi-reversível*.

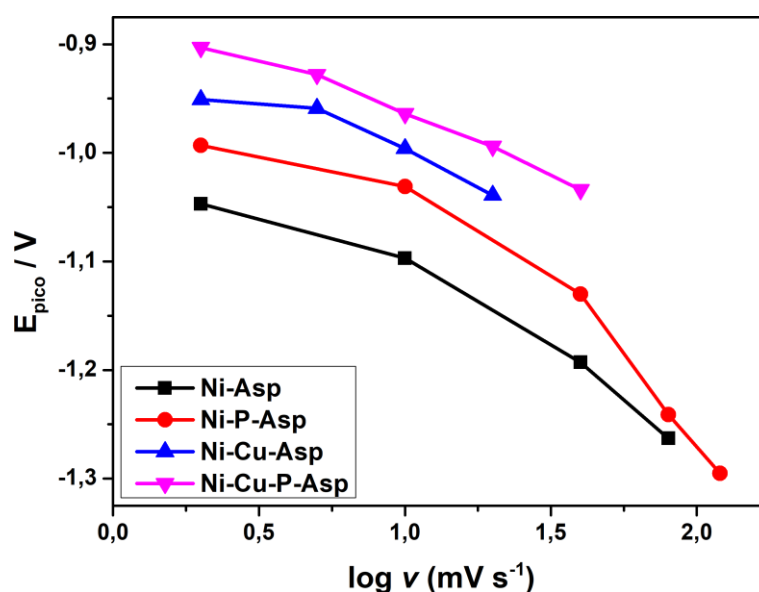


FIGURA 4.32 - Comportamento do potencial de pico em relação ao logaritmo da velocidade de varredura das voltametrias para Ni-Asp, Ni-P-Asp, Ni-Cu-Asp e Ni-Cu-P-Asp.

Por fim, os gráficos $j_{\text{pico}} \times \nu^{1/2}$ podem ser visualizados na Figura 4.33, apresentando comportamento linear para todos os sistemas. Assim como já mencionado, o gráfico de $j_{\text{pico}} \times \nu^{1/2}$ apresenta-se linear para uma série de fenômenos físico-químicos, porém uma vez que investigações prévias indicam que o sistema apresenta um comportamento *quasi-reversível* e os experimentos voltamétricos com diferentes potenciais de reversão mostram a influência do processo de nucleação em potenciais anteriores aos potenciais de pico (Figura 4.26), pode-se recorrer ao modelo de Rangarajan, o qual é discutido por Fletcher

em um artigo de revisão¹²⁰ sobre o fenômeno de nucleação e crescimento. Segundo os autores, $j_{\text{pico}} \times v^{1/2}$ deve-se apresentar linear para baixas velocidades de varredura nos casos em que o mecanismo de crescimento dos filmes é bidimensional.

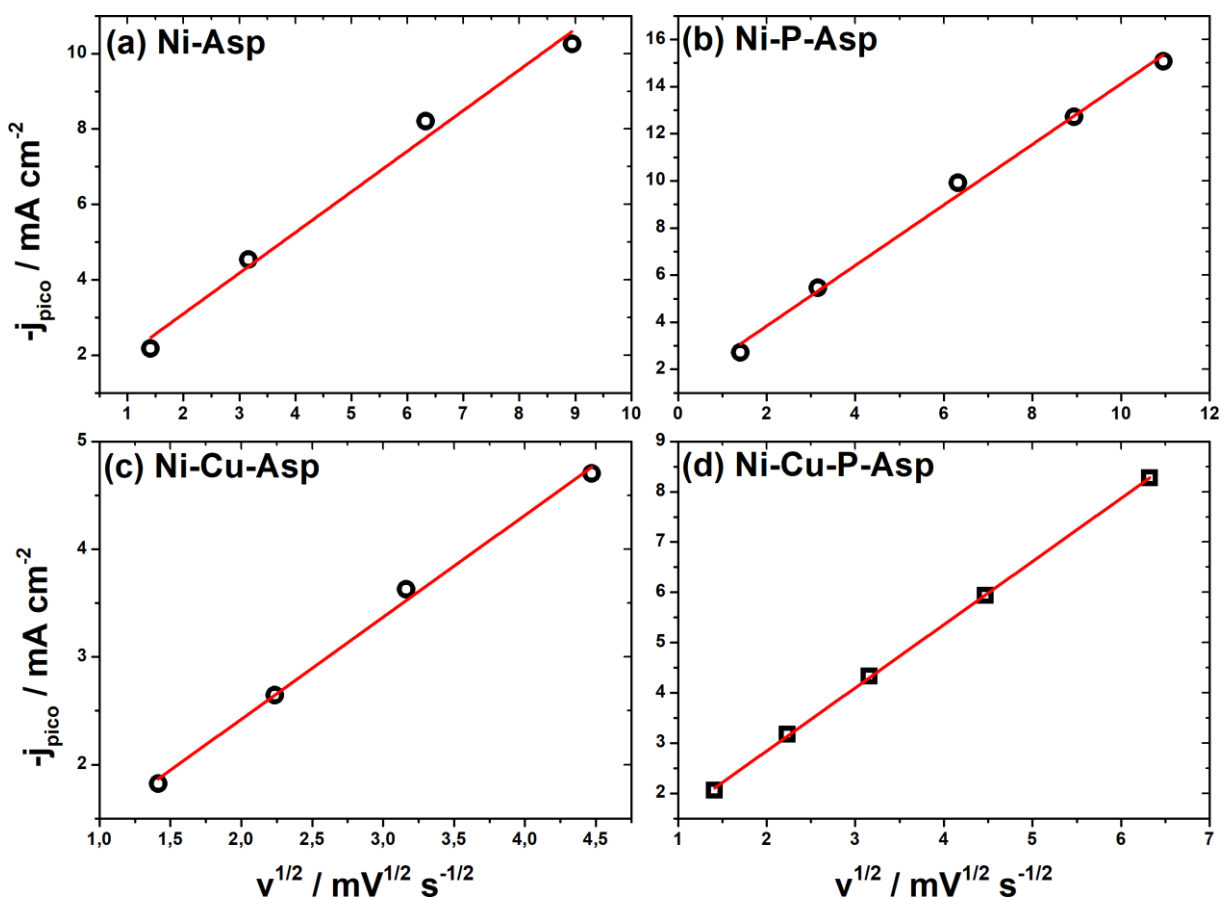


FIGURA 4.33 - Comportamento da densidade de corrente de pico em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura das voltametrias para (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.

4.7 - Voltametrias com o eletrodo de disco rotatório

Os experimentos com eletrodo de disco rotatório a 2 mV s^{-1} foram realizados para os sistemas de Ni-Asp, Ni-P-Asp, Ni-Cu-Asp e Ni-Cu-P-Asp, sendo mostrados nesta seção nas Figuras 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37.

Para os sistemas analisados, observa-se um comportamento de processos cuja taxa de transferência de carga é baixa, ou seja, o módulo da densidade de corrente é praticamente inalterado dado o aumento da velocidade de rotação, porém a densidade de corrente é magnificada conforme o sobrepotencial catódico aumenta até aproximadamente $-1,10$ V, compreendendo a região dos picos e processos catódicos observados nas Figuras 4.21 a 4.23. Para potenciais mais negativos que $-1,10$ V observa-se a diferenciação das densidades de corrente para cada velocidade de rotação, porém tal fenômeno pode estar associado ao aumento da influência da limitação difusional com o desprendimento de bolhas de H_2 , fato que pode levar a conclusões errôneas.

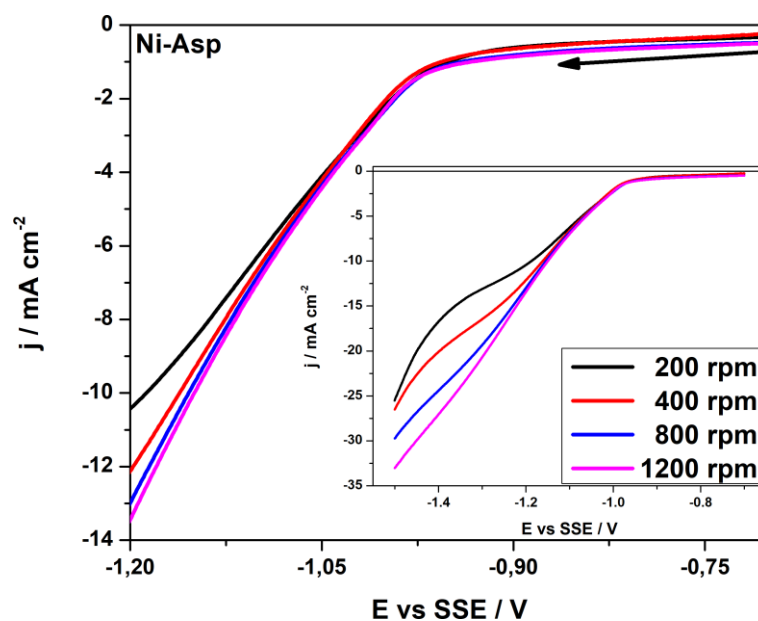


FIGURA 4.34 - Voltametrias utilizando o eletrodo de disco rotatório de aço realizadas a 2 mV s^{-1} em diferentes velocidades de rotação para os banhos Ni-Asp.

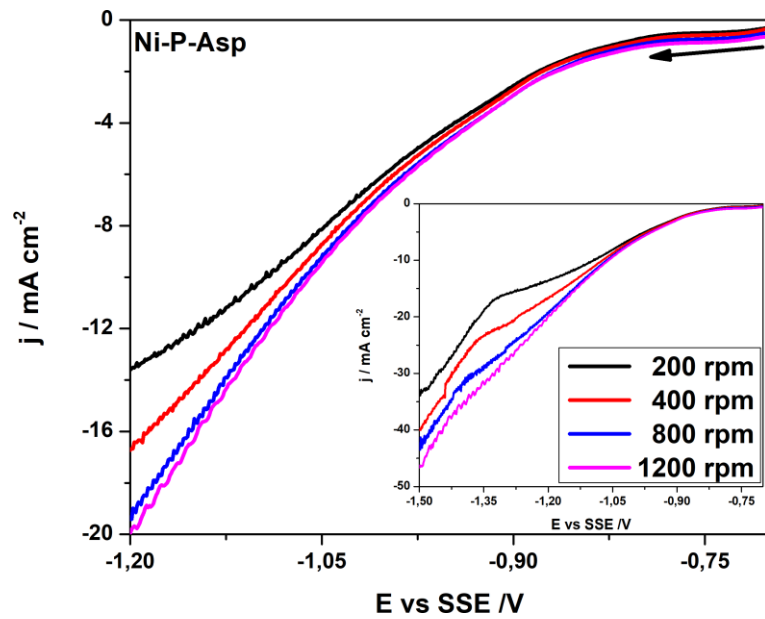


FIGURA 4.35 - Voltametrias utilizando o eletrodo de disco rotatório de aço realizadas a 2 mV s^{-1} em diferentes velocidades de rotação para os banhos Ni-P-Asp.

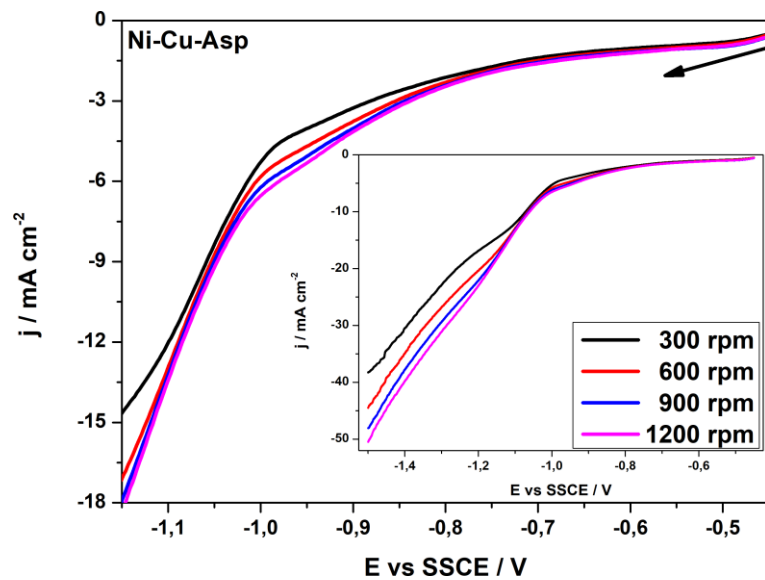


FIGURA 4.36 - Voltametrias utilizando o eletrodo de disco rotatório de aço realizadas a 2 mV s^{-1} em diferentes velocidades de rotação para os banhos Ni-Cu-Asp.

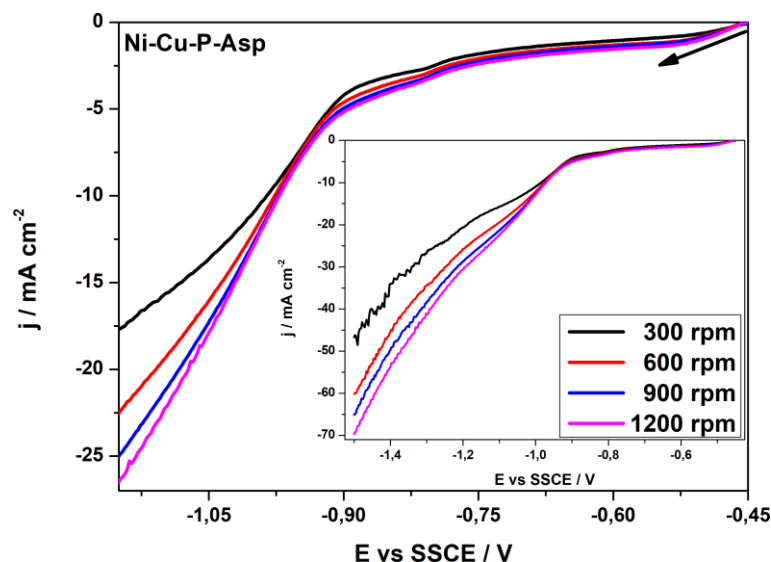


FIGURA 4.37 - Voltametrias utilizando o eletrodo de disco rotatório de aço realizadas a 2 mV s^{-1} em diferentes velocidades de rotação para os banhos Ni-Cu-P-Asp.

4.7.1 - Densidades de corrente de transferência de carga

No tópico anterior, foram apresentados os dados relativos aos experimentos utilizando o sistema de disco rotatório, porém apenas discussões qualitativas foram desenvolvidas. Nesta etapa, deseja-se melhorar o entendimento dos processos de eletrodeposição em relação ao seu controle cinético.

Aos dados obtidos para os experimentos com o eletrodo rotatório, foi aplicado o modelo de Koutecky-Levich^{119,121,122} (equação 14) para diversos potenciais e para diferentes velocidades de rotação. Na equação 14 tem-se que j é a densidade de corrente total, j_k é a densidade de corrente de transferência de carga (dependente apenas do sobrepotencial aplicado) e o produto $B\omega^{1/2}$ expressa a densidade de corrente limite (assim como na equação de Levich), a qual depende apenas da limitação no transporte de massa para dada velocidade de rotação.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (14)$$

Pela equação (14), foram calculados os valores de j_k para cada banho em diversos potenciais e, então, estes valores foram comparados com os das

curvas experimentais obtidas a 1200 rpm, como pode ser observado na Figura de 4.38. De acordo com os potenciais registrados durante as deposições galvanostáticas com todos os banhos, a produção dos filmes ocorre na região de controle misto, na qual o módulo da densidade de corrente é menor que j_k , porém patamares de correntes limites não são observados.

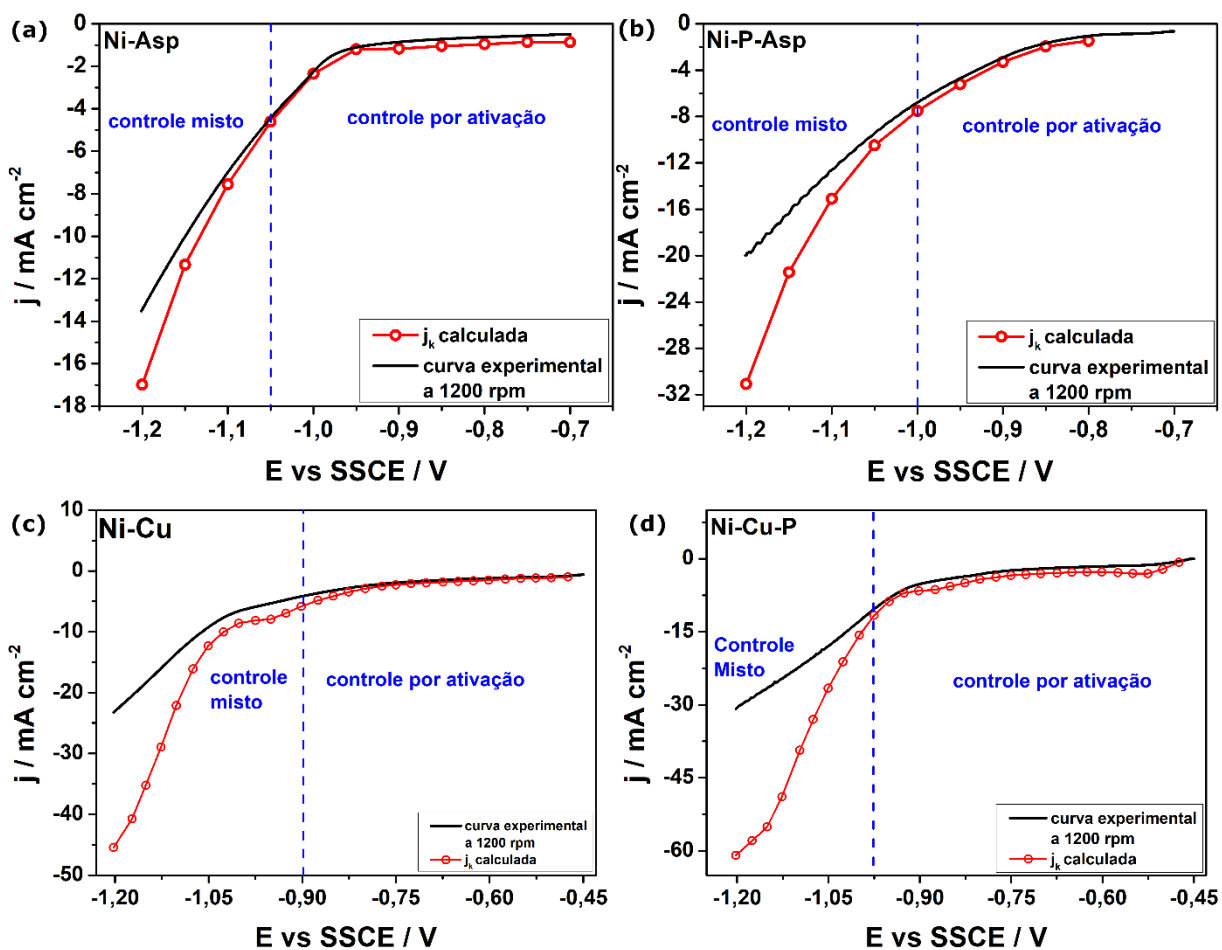


FIGURA 4.38 - Comparação entre a curva voltamétrica registrada a 1200 rpm e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ e a curva calculada de j_k para os banhos de (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.

4.7.2 - Comparação entre resultados experimentais e a densidade de corrente limite estimada

A densidade de corrente limite para as espécies de Ni(II) foi calculada pela equação de Levich^{119,122} (equação 15) a 1200 rpm como $j_{lim} = -88$

mA cm^{-2} , supondo-se $D = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $v = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $n = 2$ e $C_b = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ (concentração analítica de Ni(II)); o valor de j_{lim} para as espécies de Cu(II) é estimado do mesmo modo, levando em conta $C_b = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, obtendo-se $-4,4 \text{ mA cm}^{-2}$. A comparação entre as curvas obtidas para os quatro banhos a 1200 rpm em relação aos valores j_{lim} pode ser observada na Figura 4.39.

$$j_{\text{lim}} = -0,62 n F C_b D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (15)$$

Como pode ser observado, na janela de potencial investigada, até $E = -1,50 \text{ V}$, os valores de j estão sempre distantes de -88 mA cm^{-2} , reforçando a constatação de que o controle de deposição é misto para a deposição de Ni. Para os banhos de Ni-Cu e Ni-Cu-P, as densidades de corrente estão além de $-4,4 \text{ mA cm}^{-2}$ para potenciais mais negativos que $-0,90 \text{ V}$, indicando que a deposição do metal mais nobre é controlada por transporte de massa nas regiões de potencial atingidas durante a eletrodeposição. A formação de estruturas dendríticas nos filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P também indica a limitação por transporte de massa ¹²³, como poderá ser observado nas figuras referentes às análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura. Para potenciais mais negativos que $-1,50 \text{ V}$, a reação de desprendimento de hidrogênio gera muita interferência; logo, a varredura foi restringida até este limite.

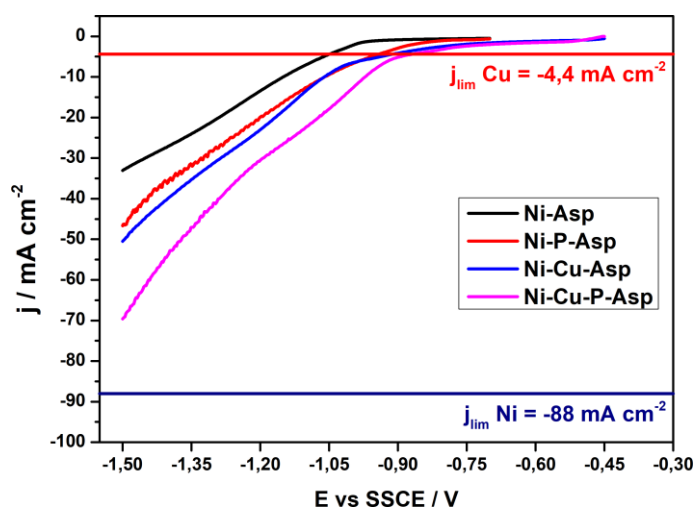


FIGURA 4.39 - Comparação entre as curvas obtidas para os quatro banhos a 1200 rpm e as j_{lim} estimadas para esta condição.

4.7.3 - Aplicação do modelo de Tafel

Através da aplicação do gráfico de Tafel^{119,122,124} e da determinação da porção linear da curva, calcularam-se os valores das densidades de corrente de troca (j_0) para cada sistema. Para a eletrodeposição de Ni, mostrada na Figura 4.40(a), encontrou-se um valor de j_0 de aproximadamente 10^{-6} mA cm⁻² e um coeficiente angular de cerca de 130 mV dec⁻¹. Comparando este valor do coeficiente de Tafel com outros relatados na literatura - entre 120 e 135 mV dec⁻¹^{38,47-51} - pode-se sugerir que a deposição de Ni pelo complexo de $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ deve ocorrer em uma etapa rápida de equilíbrio e duas subsequentes etapas de transferência de elétrons, sendo a primeira a etapa lenta desta reação^{38,47-51}, de modo similar ao mecanismo de deposição utilizando-se eletrólitos simples; tais etapas podem ser observadas na Figura 4.41. O valor encontrado para j_0 também concorda com os valores típicos encontrados para a deposição de Ni de $1,6 \times 10^{-6}$ mA cm⁻²¹²³.

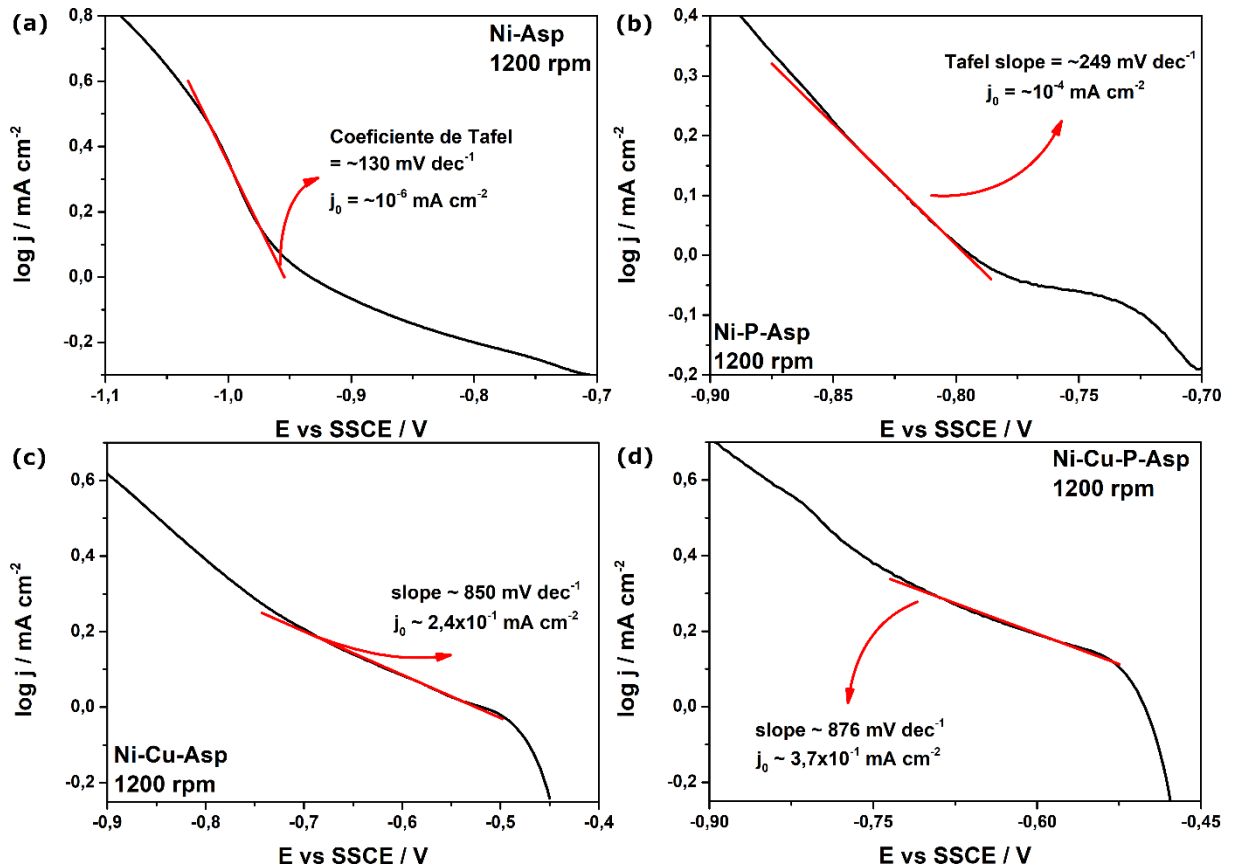


FIGURA 4.40- Gráfico de Tafel para a curva voltamétrica obtida a 1200 rpm para o banho de (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.

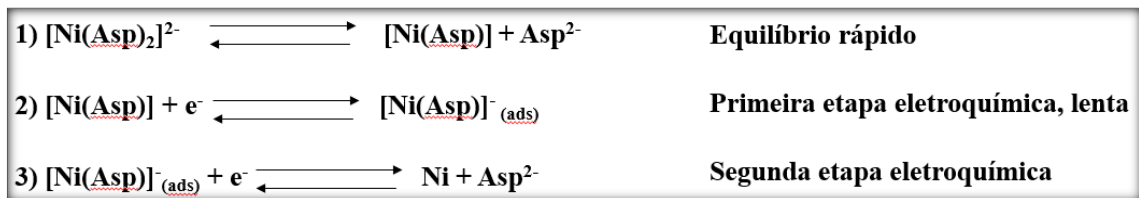


FIGURA 4.41 - Etapas de reação propostas para a redução de Ni.

A partir do momento em que mais espécies eletroativas são introduzidas no banho, Figuras 4.40(b)-(d), os coeficientes angulares das curvas de Tafel apresentam valores difíceis de serem interpretados, uma vez que podem ser resultados de várias etapas de reação para as espécies distintas¹²⁴. Já os valores calculados de j_0 para os banhos de Ni-Cu e Ni-Cu-P, Figuras 4.40(c) e 4.40(d), são da ordem de 10^{-1} mA cm⁻², próximos do valor de j_0 relatado na literatura para o Cu ($3,2 \times 10^{-1}$ mA cm⁻²)¹²³. Se extrapolarmos o fato de que o valor de j_0 medido

experimentalmente deve ser de aproximadamente da mesma ordem de grandeza que j_0 da espécie com maior velocidade intrínseca de transferência de carga, pode-se estimar que j_0 para a redução de H_2PO_2^- é da ordem de $10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$, (vide Figura 4.40(b)).

4.8 - Eletrodeposição galvanostática de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P

Em busca de compreender o comportamento do processo de deposição e de observar as características do mesmo, um estudo exploratório utilizando eletrodos estáticos foi realizado variando a densidade de corrente de deposição (j_{dep}) entre valores compreendidos entre -4 mA cm^{-2} e -100 mA cm^{-2} utilizando uma densidade de carga total (q_t) de -40 C cm^{-2} para os eletrodepósitos de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P. As densidades de corrente iniciais, ou seja, -4 mA cm^{-2} e -10 mA cm^{-2} foram escolhidas com base nos voltamogramas para o sistema de Ni-Cu-P de modo a compreender regiões antes e pouco após o pico catódico; as demais densidades de corrente foram tomadas de modo a se observar o efeito da velocidade de deposição e da RDH na eficiência, composição e morfologia dos eletrodepósitos. Cabe ainda destacar que a densidade de carga utilizada para a eletrodeposição nesta investigação foi escolhida de modo a se obter massa de produto suficiente para as análises gravimétricas propostas adiante.

4.8.1 - Transientes cronopotenciométricos

Curvas ruidosas foram obtidas como transientes cronopotenciométricos obtidos durante o processo de eletrodeposição para os eletrodepósitos de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P, como ilustrado na Figura 4.42. Tal comportamento ruidoso é devido a formação e desprendimento de bolhas de H_2 durante a deposição das ligas, causando alterações de densidade de corrente na superfície do eletrodo. Para a comparação dos transientes, os potenciais medianos foram determinados após o tempo normalizado de $0,3 t/t_{\text{total}}$ e graficados em

função da densidade de corrente de deposição, como pode ser observado na Figura 4.43. Apesar das curvas cronopotenciométricas apresentarem um comportamento aparentemente distinto, os potenciais medianos determinados apresentaram a mesma tendência, aumentando proporcionalmente ao aumento da j_{dep} e nenhum padrão entre os sistemas foi identificado por esta análise, sugerindo que a RDH pode estar dominando o comportamento das curvas.

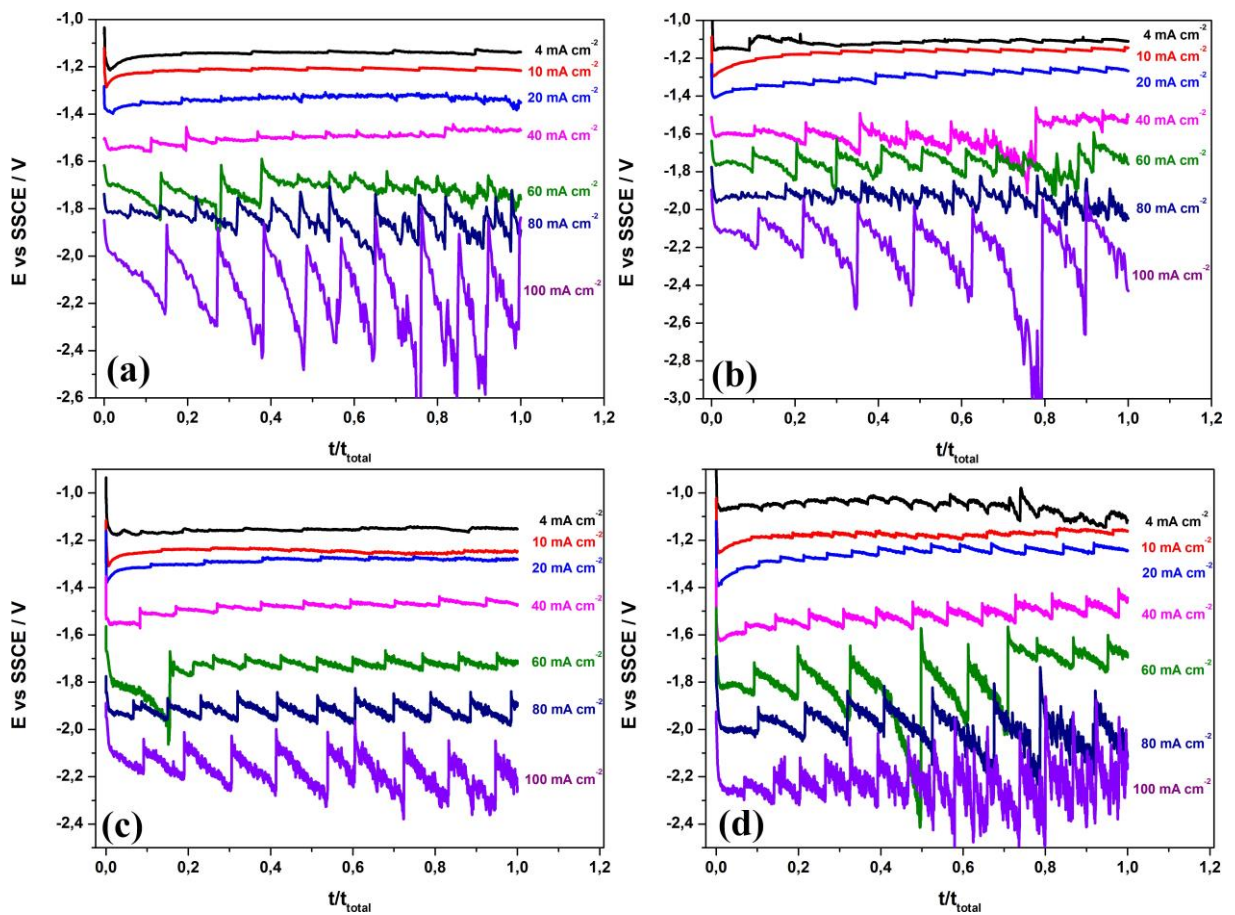


FIGURA 4.42 - transientes cronopotenciométricos obtidos durante o processo de eletrodeposição em regime galvanostático nos banhos de (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp..

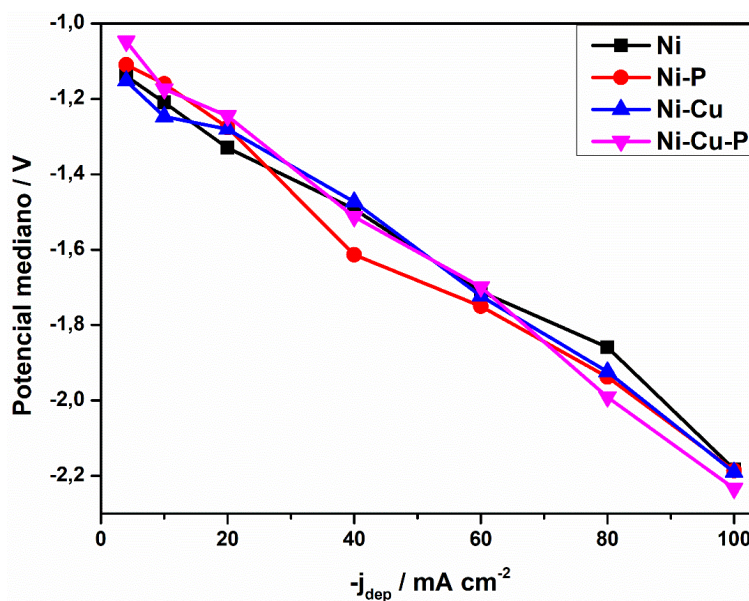


FIGURA 4.43 - Potencial mediano registrado durante os transientes cronopotenciométricos em relação a densidade de corrente de eletrodeposição para os quatro banhos empregados.

4.8.2 - Medidas de pH próximas à superfície do eletrodo utilizando um eletrodo sensor de óxido de Bi

A variação de pH de acordo com j_{dep} pode ser observada na Figura 4.44; para o sistema Ni-Cu-P-Asp, não foi possível realizar a medida de potencial para $j_{\text{dep}} < -20 \text{ mA cm}^{-2}$ por conta de demasiadas oscilações no potencial do sensor. Foi notado que durante o processo de eletrodeposição, o pH das adjacências do eletrodo de trabalho fica em torno de 7,0 para $j_{\text{dep}} = -4 \text{ mA cm}^{-2}$, subindo para cerca de 8,0 para $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ e se estabelecendo em torno de 9,0 para $j_{\text{dep}} = -40 \text{ mA cm}^{-2}$.

O aumento do pH da solução para os valores observados não é suficiente para a precipitação de espécies hidroxiladas dos metais que compõem o banho, mas é suficiente para favorecer a formação da espécie $[\text{Ni}(\text{Asp})_2]^{2-}$ em relação às outras espécies de Ni^{2+} , como pode ser verificado pelos diagramas de distribuição de espécies mostradas na seção 4.1.1. Outra consequência da

alcalinização das adjacências do cátodo é o desfavorecimento do mecanismo indireto de codeposição de P.

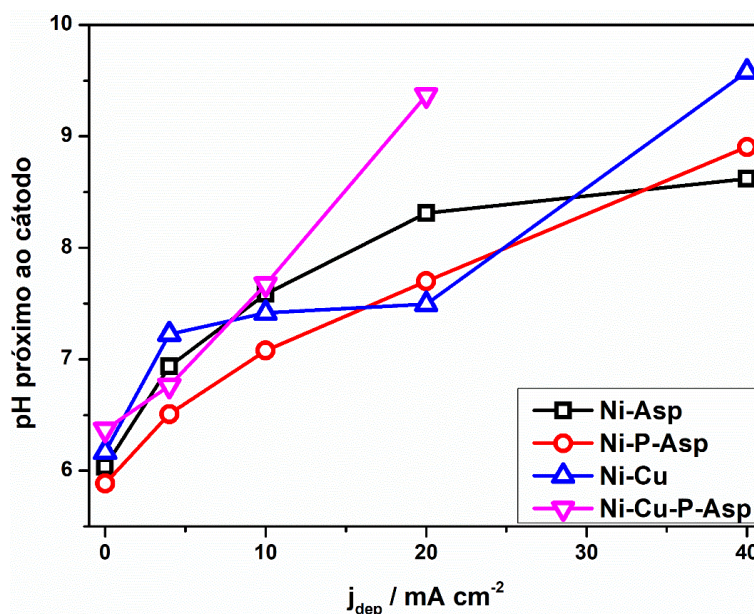


FIGURA 4.44 - medidas de pH próximas ao cátodo durante a eletrodeposição galvanostática dos filmes a partir dos banhos contendo aspartato.

4.8.3 - Caracterização morfológica dos filmes por microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por MEV são mostradas nas Figuras de 4.45 a 4.49. O detector utilizado foi o de elétrons secundários e a energia do feixe utilizado foi igual a 25 kV.

Os eletrodepósitos de Ni produzidos entre $j_{dep} = -4 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j_{dep} = -40 \text{ mA cm}^{-2}$ foram lisos, porém trincados, como pode ser verificado na Figura 4.45. O fato de serem eletrodepósitos lisos é um indicativo de que não houve significativa limitação difusional no processo de deposição, mas sim na transferência de carga, fato que foi mostrado pelos experimentos com o eletrodo de disco rotatório. As trincas podem ser relacionadas a tensões internas do filme, geradas durante a deposição dos mesmos sendo que este fato já é relatado na

literatura^{29,43,83,125}. Note-se que essas trincas ocorrem sobre uma camada compacta de eletrodepósito, não expondo o substrato, como pode ser observado na Figura 4.46. Para densidade de corrente acima de -40 mA cm^{-2} , os eletrodepósitos se mostraram lisos, sem trincas e com eventuais buracos gerados pelo desprendimento de bolhas de H_2 . O fato de não serem trincados pode ser explicado pela baixa eficiência de deposição para tais j_{dep} , não chegando a ter tensão suficiente por conta da pouca quantidade de material eletrodepositado.

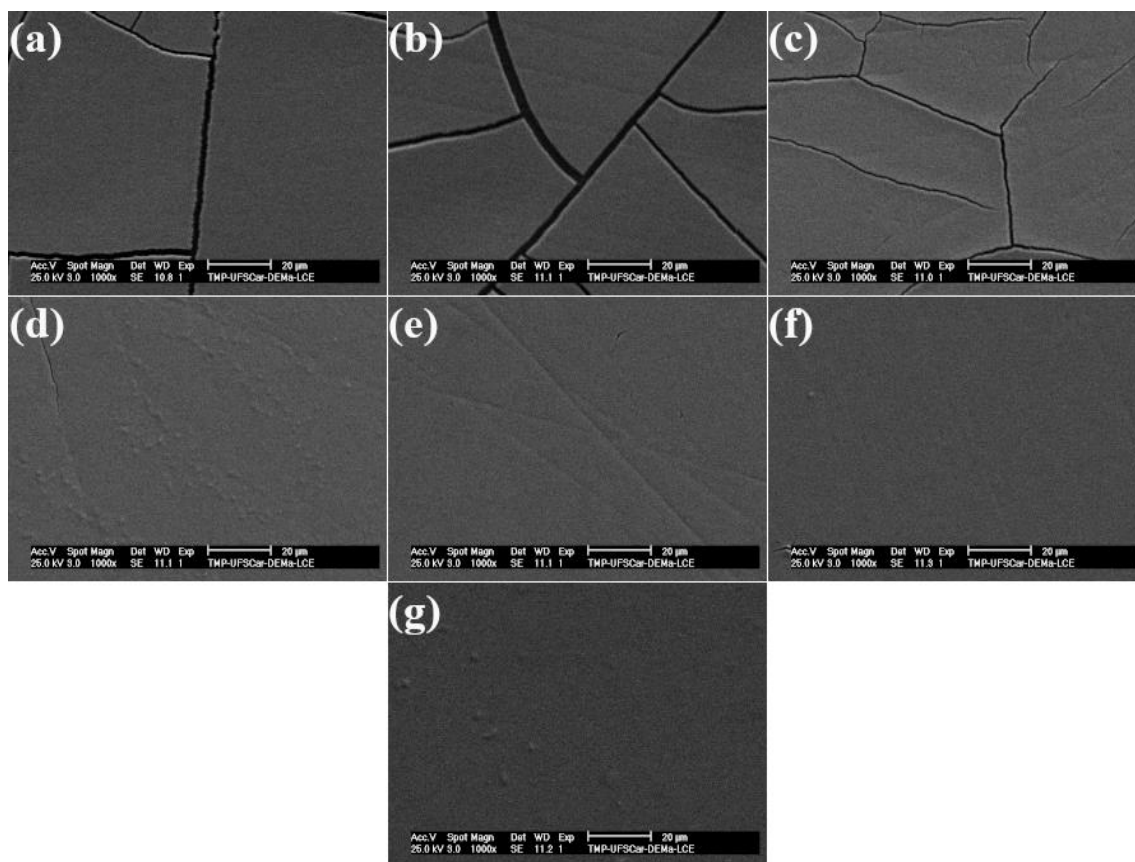


FIGURA 4.45 - Micrografias de elétrons secundários com energia de feixe igual a 25 kV para os filmes de Ni produzidos com (a) -4 mA cm^{-2} , (b) -10 mA cm^{-2} , (c) -20 mA cm^{-2} , (d) -40 mA cm^{-2} , (e) -60 mA cm^{-2} , (f) -80 mA cm^{-2} e (g) -100 mA cm^{-2} .

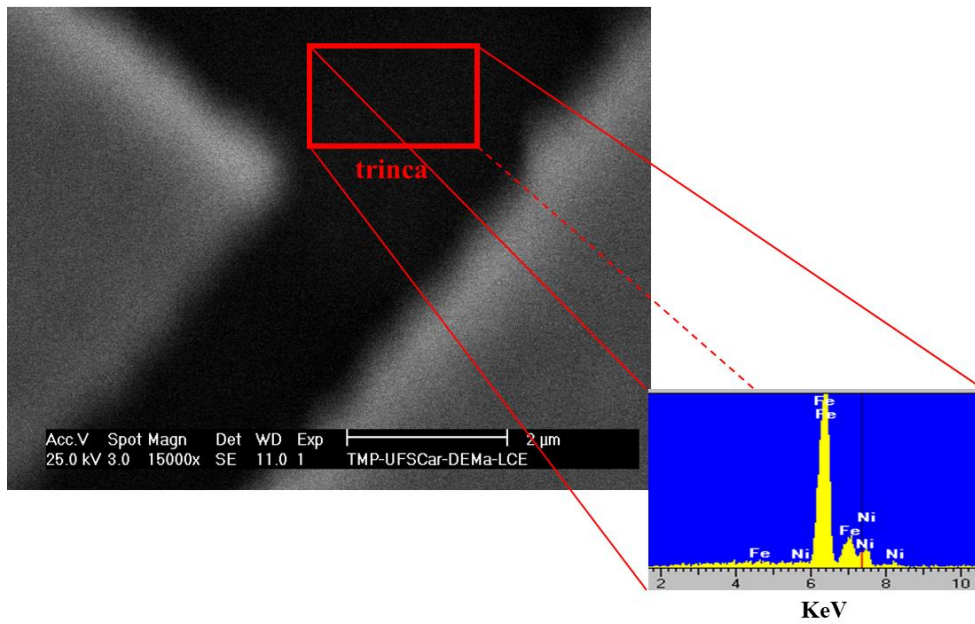


FIGURA 4.46 - Ampliação de uma trinca do eletrodepósito de Ni produzido a -4 mA cm^{-2} e o respectivo espectro de EDX mostrando a composição química dentro da trinca.

Todos os filmes de Ni-P apresentaram o mesmo aspecto (vide figura 4.47): lisos e com eventuais riscas provenientes do polimento do eletrodo. A

eficiência da deposição para estes filmes foi muito baixa para toda a faixa de j_{dep} ; logo, espera-se que estes sejam finos e riscas do polimento ainda sejam visíveis.

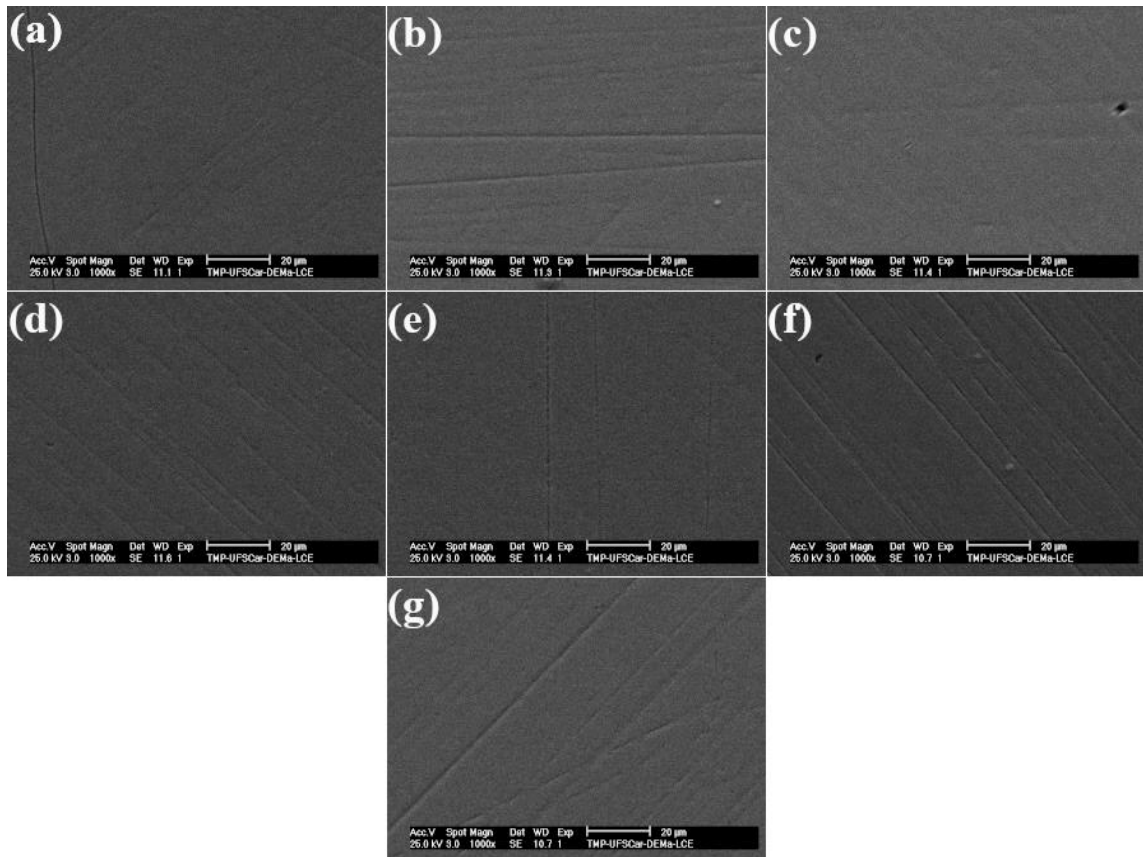


FIGURA 4.47 - Micrografias de elétrons secundários com energia de feixe igual a 25 kV para os filmes de Ni-P produzidos com (a) -4 mA cm^{-2} , (b) -10 mA cm^{-2} , (c) -20 mA cm^{-2} , (d) -40 mA cm^{-2} , (e) -60 mA cm^{-2} , (f) -80 mA cm^{-2} e (g) -100 mA cm^{-2} .

As imagens obtidas por MEV para os eletrodepósitos de Ni-Cu (Figura 4.48) e Ni-Cu-P (Figura 4.49) revelaram depósitos com estruturas dendríticas, no formato de “couve-flor”, sendo que glóbulos irregulares e não compactos foram observados para os eletrodepósitos produzidos até $j_{\text{dep}} = -40 \text{ mA cm}^{-2}$. Para valores de j_{dep} mais negativos que -40 mA cm^{-2} , as estruturas se tornam mais regulares, lisas e compactas. O surgimento destas estruturas, dada a adição de CuSO_4 ao banho, é um indicativo de que a redução de Cu^{2+} está fortemente limitada por transporte de massa e, além do mais, o sobrepotencial de deposição

para este metal é muito alto, levando à formação destas estruturas. A limitação difusional do cobre em solução não foi detectada pelo eletrodo de disco rotatório, possivelmente por estar mascarada pelo processo de deposição de níquel, o qual está vinte vezes mais concentrado.

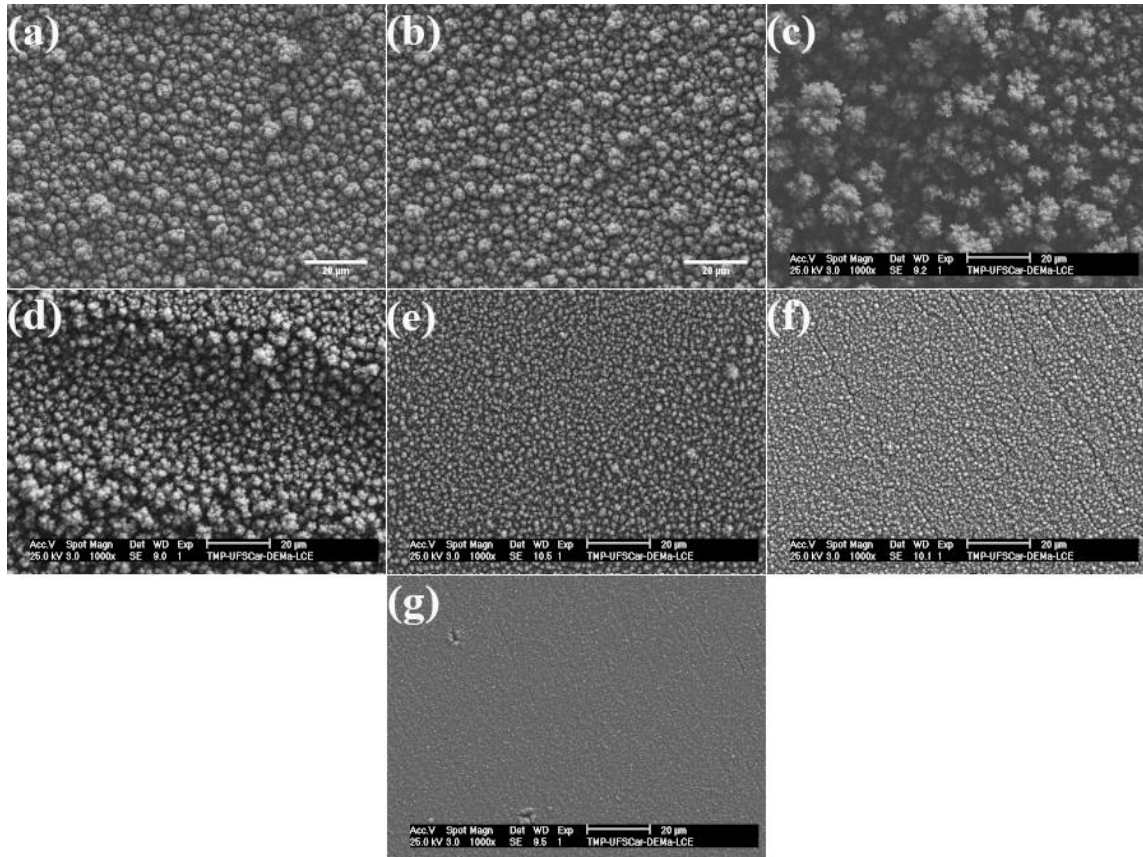


FIGURA 4.48- Micrografias de elétrons secundários com energia de feixe igual a 25 kV para os filmes de Ni-Cu produzidos com (a) -4 mA cm^{-2} , (b) -10 mA cm^{-2} , (c) -20 mA cm^{-2} , (d) -40 mA cm^{-2} , (e) -60 mA cm^{-2} , (f) -80 mA cm^{-2} e (g) -100 mA cm^{-2} .

Notou-se que tais eletrodepósitos produzidos até $j_{\text{dep}} = -40 \text{ mA cm}^{-2}$ possuem superfície frágil e pulverulenta, logo tais superfícies irregulares que poderiam possuir propriedades interessantes como hidrofobia⁸⁶ ou apresentar superfícies moldadas pela RDH^{74,126}, foram descartadas para tais aplicações por falta de resistência mecânica, uma vez que o material eletrodepositado superficialmente era facilmente removido com a utilização de papel absorvente.

Analisando o comportamento das superfícies dos filmes produzidos, das composições obtidas via EDX e dos gráficos de eficiência e densidades de corrente parciais – apresentados nas próximas seções – pode-se sugerir que a

obtenção de filmes dendríticos e a formação de filmes lisos e compactos devem estar relacionadas à eficiência do processo, uma vez que menores quantidades de material depositado propagam de modo atenuado irregularidades na superfície, tanto as geradas por efeitos de transporte de massa e transferência de carga^{14,123,127} quanto as por deformidades do substrato.

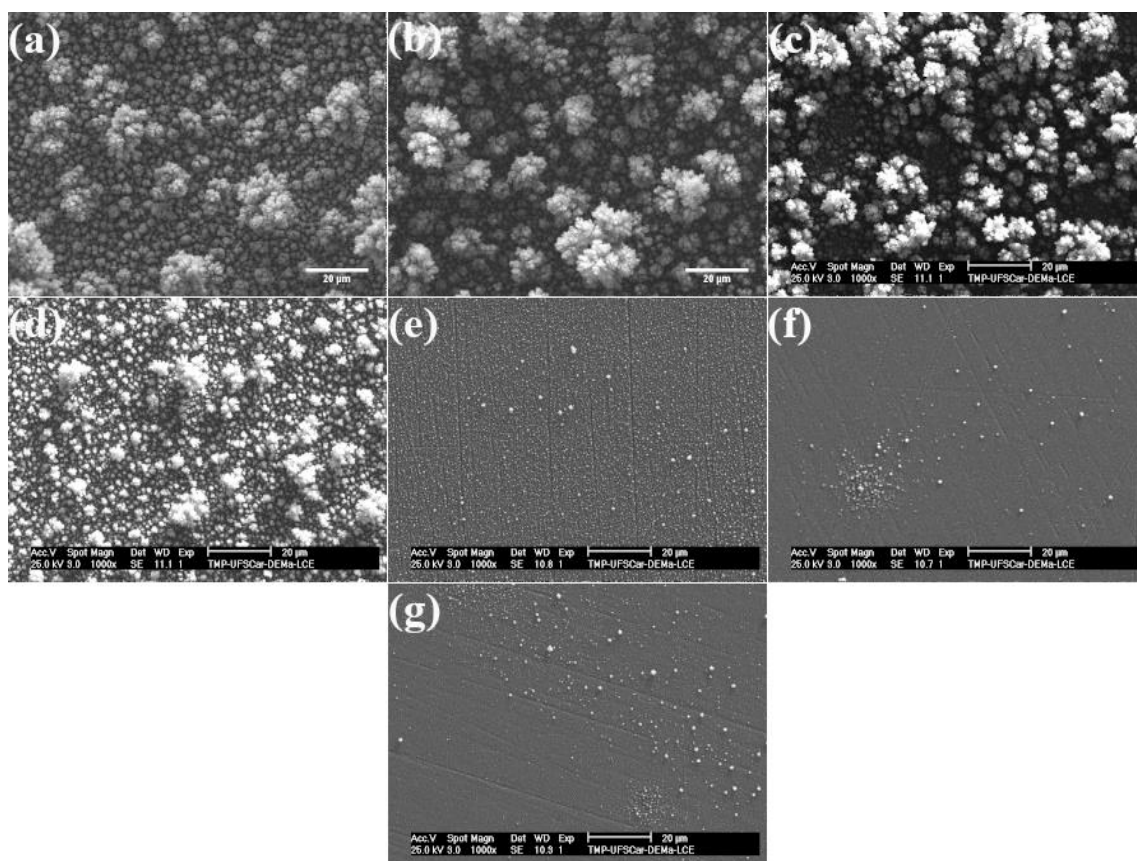


FIGURA 4.49 - Micrografias de elétrons secundários com energia de feixe igual a 25 kV para os filmes de Ni-Cu-P produzidos com (a) -4 mA cm^{-2} , (b) -10 mA cm^{-2} , (c) -20 mA cm^{-2} , (d) -40 mA cm^{-2} , (e) -60 mA cm^{-2} , (f) -80 mA cm^{-2} e (g) -100 mA cm^{-2} .

4.8.4 - Microanálise dos filmes por EDX

Dos valores apresentados pela Tabela 4.4 e pela curva mostrada na Figura 4.50(a), nota-se que a codeposição de P à liga de Ni-P apresenta um comportamento crescente, aparentemente não monotônico, com o aumento de j_{dep} . A porcentagem molar de P nos filmes variou de 15,1 a 22,4 %, o que segundo a literatura e de acordo com dados experimentais mostrados mais adiante (difração

de raios-X), levou à eletrodeposição de filmes não-cristalinos de Ni-P. Esta tendência crescente na quantidade de P incorporada ao filme pode ser um indicativo do mecanismo direto de redução, no qual o ânion hipofosfito seria reduzido diretamente a P, que se recombinaria posteriormente com átomos de Ni para a formação da liga^{16,53,66}.

Pelas análises de EDX, observa-se que para os filmes de Ni-Cu a quantidade relativa entre os metais pouco varia com a j_{dep} aplicada (Tabela 4.5, Figura 4.50(b)). Para os filmes de Ni-Cu-P (Tabela 4.6, Figura 4.50(c)), a porcentagem de Cu é influenciada pela j_{dep} , aumentando significativamente para j_{dep} superiores a 40 mA cm^{-2} ; a quantidade de P sempre se manteve baixa, oscilando entre 1% e 3%. A quantidade de cobre nos filmes de Ni-Cu-P aumentou entre 10% e 15% em relação aos filmes de Ni-Cu, sugerindo uma interação entre Cu e P, apesar da baixa quantidade de P incorporada aos eletrodepósitos.

As Figuras 4.50(b) e 4.50(c) apresentam a porcentagem de Ni, Cu e P (quando presente) nos filmes e em relação à proporção relativa de Ni^{2+} e Cu^{2+} nos banhos. Observa-se que apesar dos banhos apresentarem uma concentração de Cu^{2+} vinte vezes menor do que a concentração de Ni^{2+} , a %Cu nos filmes sempre foi maior que a porcentagem de Cu^{2+} nos banhos, chegando a até 40% no caso dos filmes de Ni-Cu-P. Apesar de não ser um caso exato de uma codeposição dita normal^{16,127}, pois a %Cu é menor que a %Ni devido à limitação difusional do metal mais nobre, a alta incorporação de Cu dada sua baixa concentração é um reflexo da relação dos potenciais de equilíbrio. Tal comportamento observado nas Figuras 4.50(b) e 4.50(c) também pode ser interpretado em relação à lentidão da transferência de carga para a eletrodeposição de Ni, favorecendo a deposição de Cu em proporções superiores às proporções dos metais nos banhos.

TABELA 4.3 - Análise semiquantitativa da composição dos filmes de Ni-P realizada por EDX

	$-\mathbf{j}_{\text{total}} / \text{mA cm}^{-2}$						
	4	10	20	40	60	80	100
%_{mol}Ni	84,9	84,5	81,3	82,0	77,7	82,8	77,6
%_{mol}P	15,1	15,5	18,7	18,0	22,3	17,2	22,4

TABELA 4.4 - Análise semiquantitativa da composição dos filmes de Ni-Cu realizada por EDX

	$-\mathbf{j}_{\text{total}} / \text{mA cm}^{-2}$						
	4	10	20	40	60	80	100
%_{mol}Ni	84,6	85,0	86,3	83,3	85,2	81,7	78,5
%_{mol}Cu	15,4	15,0	13,7	16,7	14,8	18,3	21,5

TABELA 4.5 - Análise semiquantitativa da composição dos filmes de Ni-Cu-P realizada por EDX

	$-\mathbf{j}_{\text{total}} / \text{mA cm}^{-2}$						
	4	10	20	40	60	80	100
%_{mol}Ni	68,4	67,8	73,3	72,0	57,6	57,2	54,3
%_{mol}Cu	29,2	30,5	24,4	26,8	40,7	40,1	43,1
%_{mol}P	2,4	1,7	2,4	1,2	1,7	2,8	2,5

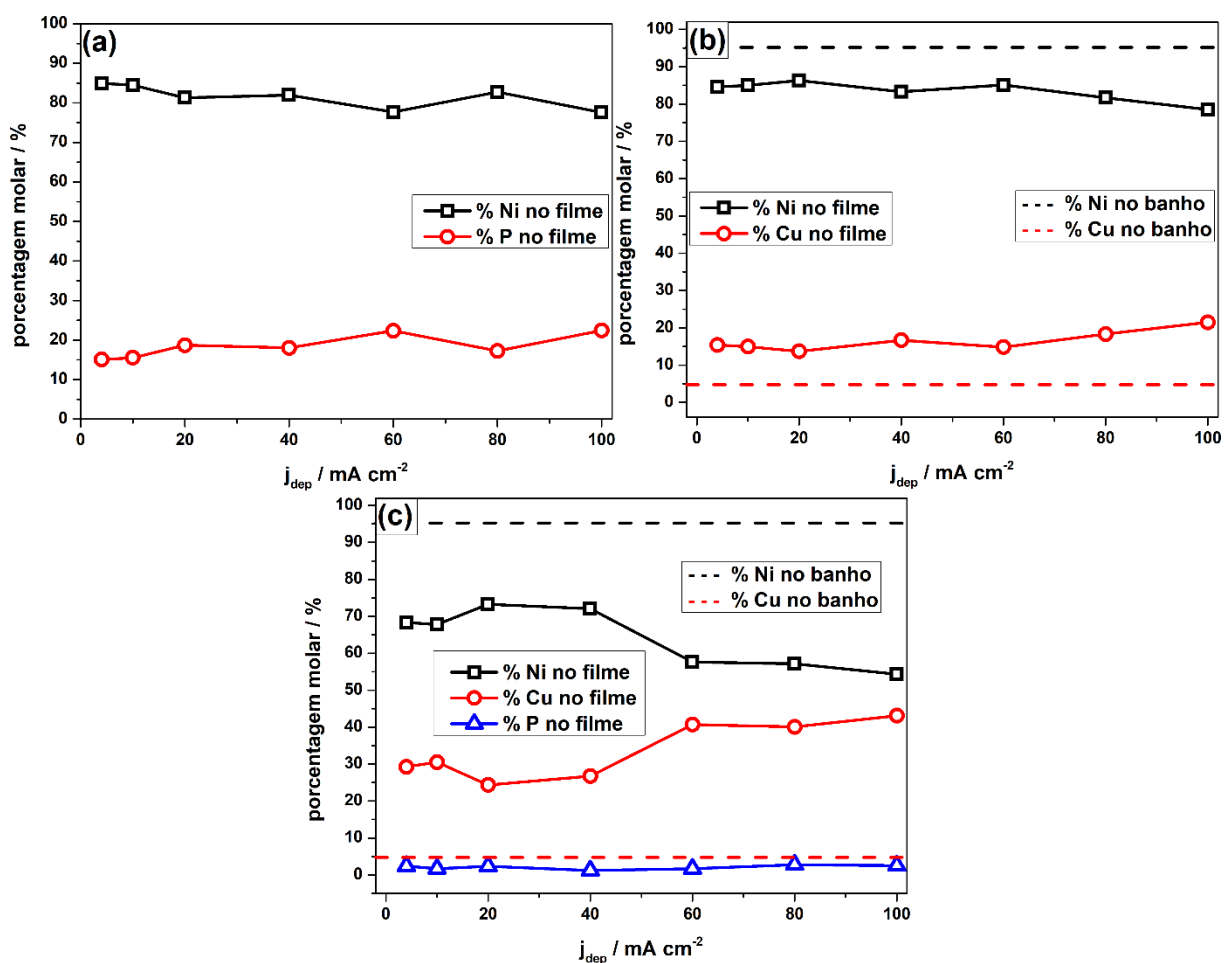


FIGURA 4.50 - Composição em percentagem molar para os filmes de (a) Ni-P, (b) Ni-Cu e (c) Ni-Cu-P.

4.8.5 - Análise estrutural por difração de raios-X

As análises de difração de raios X foram realizadas utilizando feixe de radiação Cu-K α , com incidência normal. Todos os eletrodepósitos foram analisados. Os resultados para os filmes produzidos a partir do banho Ni-Asp foram semelhantes entre si, e isto foi observado para os eletrodepósitos produzidos a partir do banho de Ni-P-Asp; logo serão mostrados os difratogramas típicos para os filmes de Ni e Ni-P, vide Figura 4.51. Nesta figura, pode-se observar que picos relativos aos planos (111), (200) e (220) de Ni estão presentes no difratograma, sendo que apenas o primeiro pico é coincidente com um pico do

substrato. Picos de difração relativos às fases de Ni-P não foram encontrados para os filmes de Ni-P e os picos de difração correspondentes às fases de Ni desapareceram. O fato dos picos de Ni terem desaparecido e nenhum pico relativo a Ni-P ter surgido é um indicativo de que os filmes formados a partir dos banhos de Ni-P-Asp são não-cristalinos; logo, a adição de hipofosfito ao banho leva à não-cristalinidade do filme produzido via eletrodeposição⁸⁴.

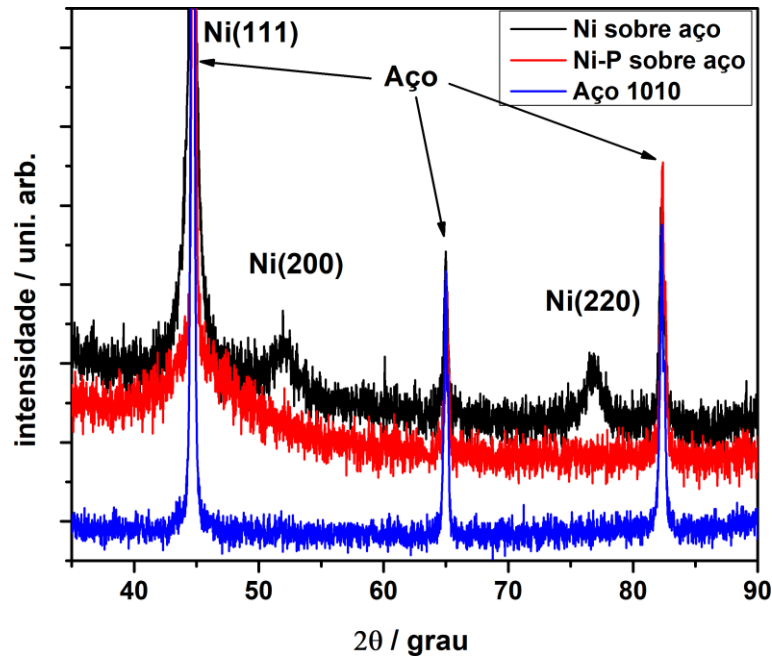


FIGURA 4.51 - Difratogramas típicos para os filmes de Ni e Ni-P eletrodepositados em comparação ao substrato - difratogramas obtidos a partir das amostras preparadas a 20 mA cm^{-2} .

Os eletrodepósitos produzidos com o eletrodo parado, com j_{dep} variando de -4 a -100 mA cm^{-2} e q_{total} de -40 C cm^{-2} foram analisados por DRX buscando compreender a organização estrutural dos filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P. Todos os padrões de difração foram similares para a mesma composição, ou seja, todos os filmes de Ni-Cu apresentaram as mesmas características entre si, assim como os filmes de Ni-Cu-P, exceto pelas intensidades, as quais dependem da quantidade de material depositado. Os padrões de difração de raios X representativos para estes tipos de amostra são apresentados na Figura 4.52.

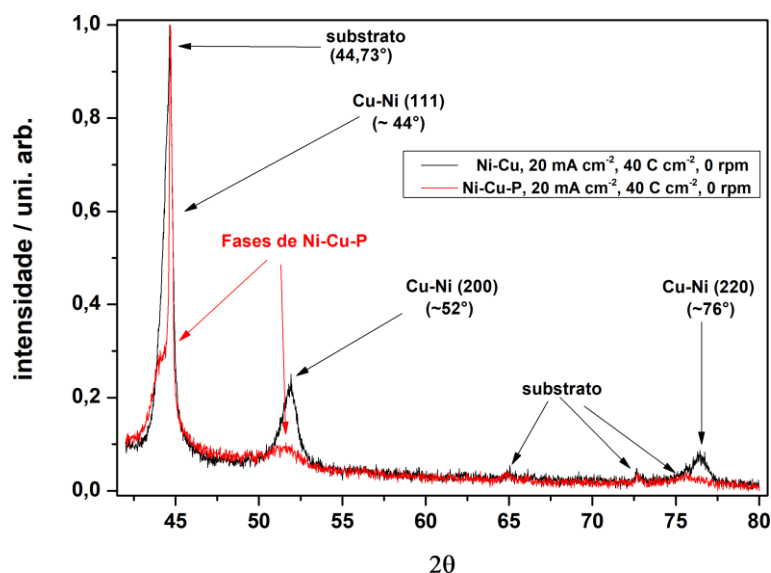


FIGURA 4.52 - Padrão de difração de Raios X para os filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P; as análises representativas foram obtidas para as amostras produzidas para $j_{\text{dep}} = 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

Pela Figura 4.52, pode-se verificar que para os filmes de Ni-Cu, dois picos de difração isolados são observados em aproximadamente 52° , para o plano (200), e em aproximadamente 76° , para o plano (220), enquanto o plano (111) encontra-se sobreposto com um pico do substrato de aço^{86,128}. Com a adição de P aos filmes, nota-se que o plano (220) relativo a Ni-Cu desaparece, porém uma banda é notada próxima ao pico de difração para o plano (200) de Ni-Cu e outra banda se apresenta sobreposta ao substrato de aço. Assinalar as fases relativas a essas bandas para os eletrodepósitos de Ni-Cu-P não é algo trivial, uma vez que são pouco relatadas na literatura e há a possibilidade de formação de compostos não-cristalinos. Vale ressaltar que picos de difração relativos às fases apenas de Ni e Cu não foram identificados indicando que os elementos estão majoritariamente na forma de liga. Para melhor compreensão da estrutura dos filmes produzidos, os picos e bandas de difração foram ajustados matematicamente por funções de Voigt e pseudo-Voigt¹²⁹⁻¹³², como pode ser verificado na Figura 4.53.

Pelas Figuras 4.53(a)-(b) pode-se observar a sobreposição do pico de difração do substrato de aço com os picos de difração tanto do sistema de Ni-Cu

quanto Ni-Cu-P e pela Figura 4.53-(b) nota-se o alargamento do pico de difração, fazendo com que este se assemelhe a um halo, indicando que o filme formado possa ser parcialmente não-cristalino. Pela figura 4.53-(c) nota-se que o fenômeno de alargamento do pico de difração ainda ocorre para Ni-Cu-P, gerando um halo em torno de $51,5^\circ$. Por fim, pela Figura 4.53-(d) nota-se o desaparecimento do pico de difração para Ni-Cu-P enquanto ainda nota-se a presença do pico de difração para Ni-Cu; nesta situação o ajuste pelas funções mostrou-se importante, pois explicitou a influência de um halo de difração pouco intenso do PTFE, o qual é o isolante ao redor do substrato.

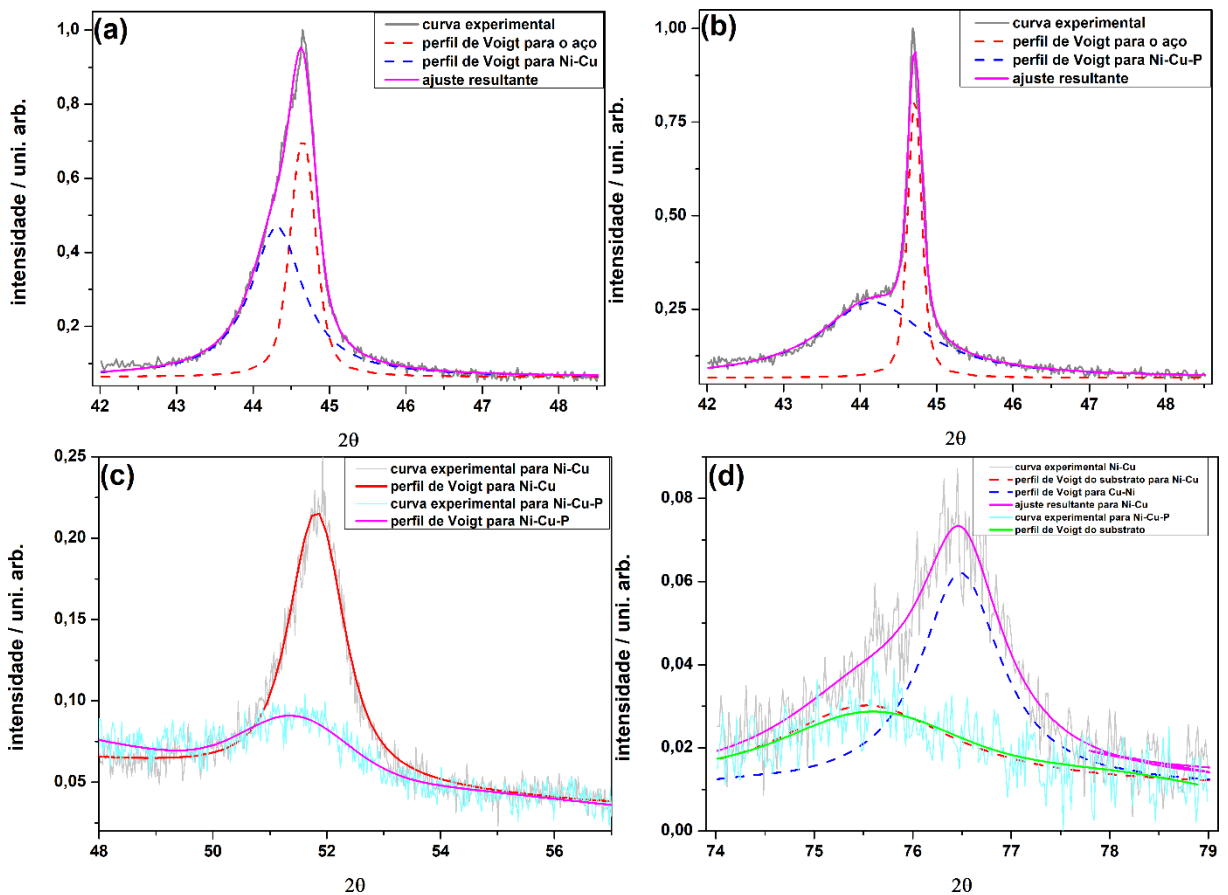


FIGURA 4.53 - Ajustes dos padrões de difração por funções de Voigt e Pseudo-Voigt para (a) Ni-Cu na faixa de $42^\circ 2\theta$ a $48^\circ 2\theta$, (b) Ni-Cu-P na faixa de $42^\circ 2\theta$ a $48^\circ 2\theta$, (c) Ni-Cu e Ni-Cu-P na faixa de $48^\circ 2\theta$ a $56^\circ 2\theta$ e (d) Ni-Cu e Ni-Cu-P na faixa de $74^\circ 2\theta$ a $79^\circ 2\theta$.

4.8.6 - Densidades de corrente parciais e eficiência de corrente

A massa dos eletrodepósitos foi determinada utilizando uma balança analítica com precisão de 0,01 mg e os resultados podem ser visualizadas na Tabela 4.7. A comparação direta da massa dos filmes não deve ser realizada uma vez que os elementos codepositados podem possuir valores muito discrepantes de massa molar; desta forma, serão analisados os valores percentuais relativos entre os elementos determinados de modo semiquantitativo via EDX. Utilizando os dados contidos nas tabelas de EDX (Tabelas 4.4 a 4.6), valores de densidades de corrente parciais e valores de eficiência de deposição foram calculados e serão apresentados a seguir.

TABELA 4.6 - massa dos eletrodepósitos produzidos com os diferentes banhos a distintas j_{dep} e a $q_t = 40 \text{ C cm}^{-2}$

	$j_{\text{total}} / \text{mA cm}^{-2}$						
	4	10	20	40	60	80	100
m Ni / mg	2,80	2,05	1,29	0,95	0,91	0,67	0,54
m Ni-P / mg	0,69	0,42	0,23	0,11	0,08	0,06	0,04
m Ni-Cu / mg	3,42	2,64	2,61	2,31	1,19	1,05	0,50
m Ni-Cu-P / mg	1,98	1,64	1,51	0,80	0,42	0,25	0,27

Para as densidades de corrente de deposição, tem-se a seguinte expressão:

$$j_{\text{dep}} = \left(\sum \frac{z_i m_i F}{M_i t_{\text{dep}}} \right) + j_{\text{H}_2} \quad (16)$$

e

$$j_i = \frac{z_i m_i F}{M_i t_{\text{dep}}} \quad (17)$$

na qual, m_i é a massa total depositada do elemento (determinada pelo produto da porcentagem em massa obtida via EDX pela massa total do filme), z_i é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday, M_i é a massa molar e t_{dep} é o tempo total de deposição galvanostática. Para obter o valor de j_{H_2} basta subtrair os demais valores de j_i da j_{dep} .

A eficiência de corrente é estimada tendo por base a quantidade de elétrons utilizados para a produção do eletrodepósito e a quantidade total de elétrons empregados no processo de eletrodeposição; desta forma, tem-se que a eficiência percentual (φ) pode ser dada por:

$$\varphi = \left(\sum \frac{z_i m_i}{M_i} \right) \frac{F}{j_{dep} t_{dep}} \times 100\% \quad (18)$$

Com base nas equações (16), (17) e (18) e nas Tabelas 4.4, a 4.7, foram obtidas as Figuras 4.54 e 4.55.

A Figura 4.54 apresenta o comportamento das correntes parciais de deposição^{127,133} para os elementos investigados neste projeto. Pela Figura 4.54-(a) observa-se que a deposição de Ni puro atinge um valor limite de densidade de corrente de aproximadamente 9 mA cm⁻² a partir de $j_{dep} = 60$ mA cm⁻². Com a adição de P ao sistema, Figura 4.54-(b), observa-se um decaimento drástico da $j_{parcial}$ para Ni durante a formação dos filmes de Ni-P, não ultrapassando 0,75 mA cm⁻², indicando uma atividade da RDH muito maior sobre Ni-P do que sobre Ni. Em relação à Figura 4.54-(b) ainda é possível observar que o comportamento da $j_{parcial}$ de P apresenta um comportamento similar ao discutido anteriormente para a variação de %P em relação a j_{dep} ; assim, também poderíamos utilizar a abordagem a respeito da $j_{parcial}$ de P para sugerir o mecanismo de codeposição.

Pela Figura 4.54-(c) pode-se observar que os valores de $j_{parcial}$ de Ni na presença de Cu aumentaram em relação aos eletrodepósitos de Ni puro, indicando que a adição de Cu no sistema foi capaz de inibir a RDH, levando ao aumento da eficiência do processo. Ao adicionar P ao sistema a fim de se produzir

filmes de Ni-Cu-P, observa-se novamente a queda pronunciada das j_{parcial} (Figura 4.54-(d)), porém não tão drástica quanto para o sistema de Ni-P. Tal observação é sugestiva de que a incorporação de P, mesmo que em baixas quantidades, consegue favorecer a RDH mesmo na presença de Cu.

Como esperado por conta da diferença de concentrações entre Ni^{2+} e Cu^{2+} nos banhos, as j_{parcial} para a deposição de Ni foram maiores do que as j_{parcial} para a deposição de Cu, porém j_{parcial} de Ni não ultrapassou em sete vezes a magnitude de j_{parcial} de Cu no cenário com maior discrepância, apesar da diferença de 20 vezes nas concentrações.

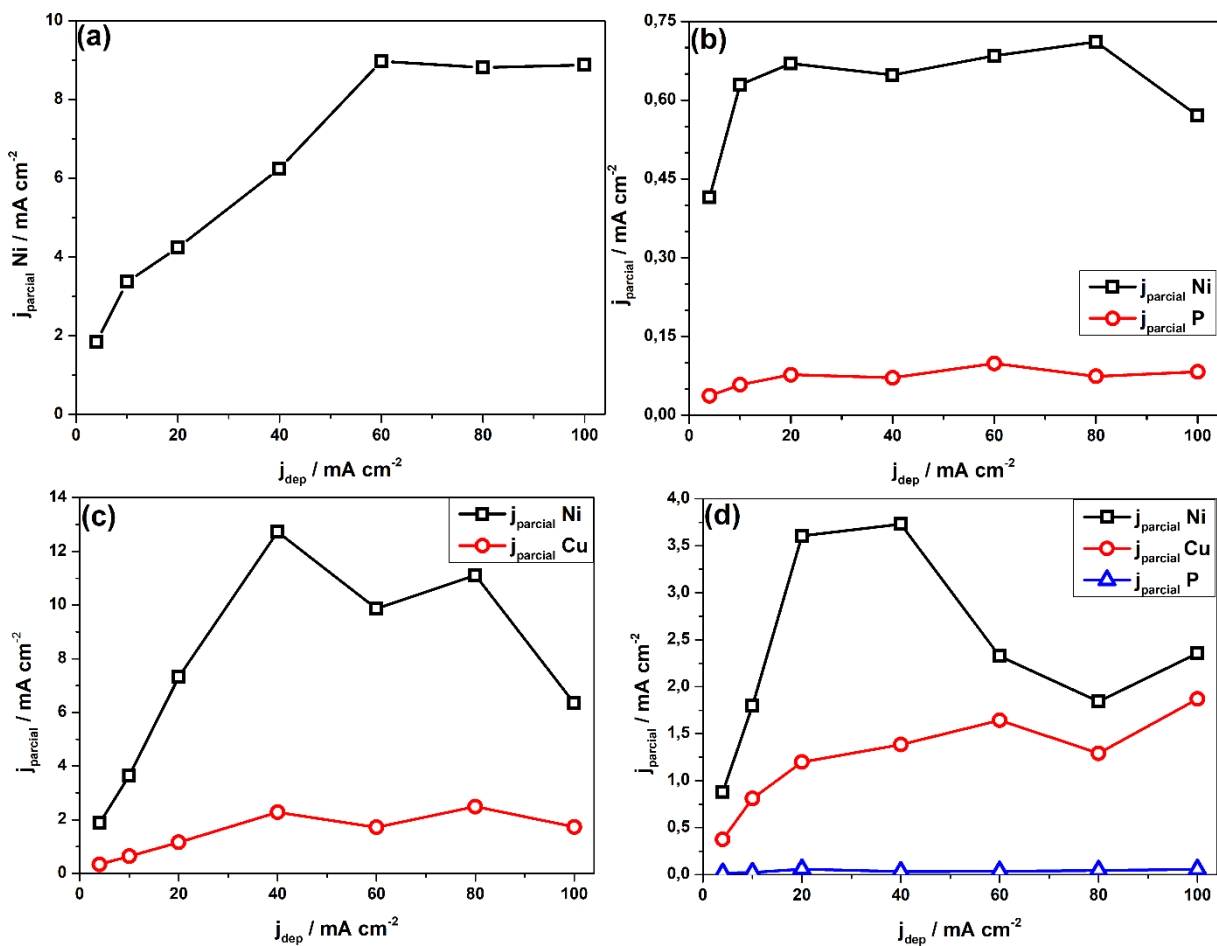


FIGURA 4.54 - Densidades de corrente parciais em relação à j_{dep} aplicada para os sistemas (a) Ni-Asp, (b) Ni-P-Asp, (c) Ni-Cu-Asp e (d) Ni-Cu-P-Asp.

Observando os gráficos de eficiência e de porcentagem relativa da j_{H_2} em relação a j_{dep} (Figura 4.55), observa-se que, em geral, a maior parte da carga consumida durante as reações eletroquímicas está sendo destinada à produção de H_2 , com este valor podendo corresponder a até cerca de 95% da corrente aplicada.

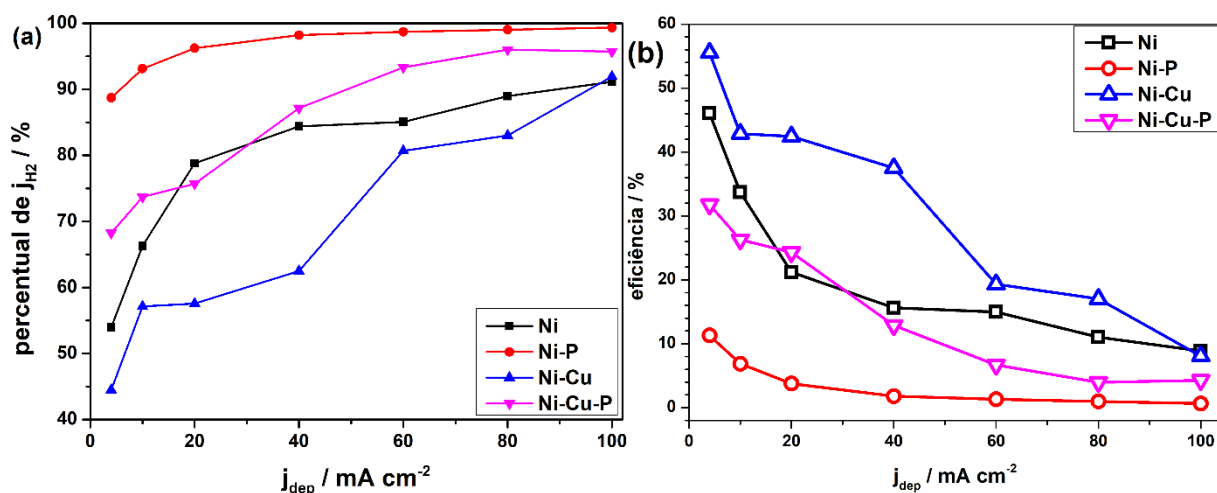


FIGURA 4.55 - Correlação entre (a) percentual das densidades de corrente parciais para H₂, e (b) eficiência de corrente em relação à j_{dep} para os sistemas de Ni-Asp, Ni-P-Asp, Ni-Cu-Asp e Ni-Cu-P-Asp

4.9 - Ensaios de corrosão em meio de NaCl 3,5%

Os ensaios de corrosão foram realizados para os eletrodepósitos produzidos com valores de j_{dep} iguais a -20, -40, -60 e -80 mA cm⁻², uma vez que os filmes obtidos para j_{dep} iguais a -4 e -10 mA cm⁻² eram demasiadamente trincados para Ni ou possuíam estruturas dendríticas, pulverulentas e pouco aderentes para Ni-Cu e Ni-Cu-P. Já para $j_{dep} = -100$ mA cm⁻², as eficiências eram demasiadamente baixas em todos os casos.

4.9.1 - Medidas de potencial em circuito aberto

Antes dos experimentos com os filmes eletrodepositados sobre os eletrodos em disco, o potencial em circuito aberto do eletrodo de aço imerso em NaCl 3,5% foi medido por aproximadamente 1 h, observando-se que o *OCP* se estabilizou em aproximadamente -0,60 V.

O *OCP* dos eletrodepósitos foi acompanhado ao longo de aproximadamente quatro horas. Nenhum dos eletrólitos foi reaproveitado após

cada ensaio. As Figuras 4.56(a)-(d), trazem as curvas de *OCP* obtidas para os eletrodepósitos de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P, respectivamente.

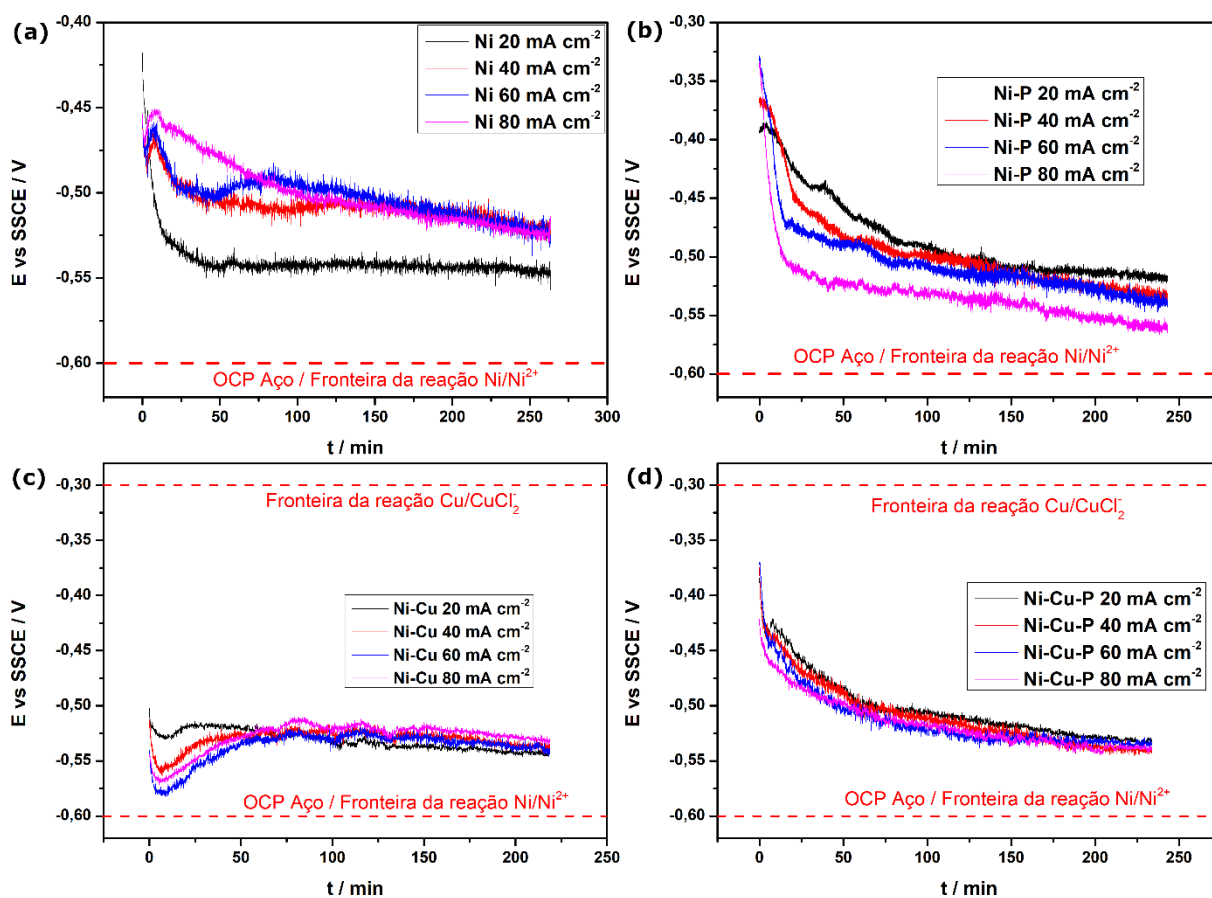


FIGURA 4.56 - OCP para os filmes de (a) Ni, (b) Ni-P, (c) Ni-Cu e (d) Ni-Cu-P imersos em NaCl 3,5%.

Buscando compreender o comportamento das curvas de *OCP* para cada um dos sistemas, os diagramas de Pourbaix para Ni (Figura 4.57) e Cu (Figura 4.58) na presença de íons Cl^{-134} foram analisados separadamente, uma vez que tais diagramas não são para as ligas estudadas. Tomando o pH do eletrólito aproximadamente 7, observa-se que Ni se encontra em uma região de imunidade até aproximadamente $-0,60 \text{ V}$, sofrendo corrosão para potenciais mais positivos que $-0,60 \text{ V}$. Para o cobre, também em pH aproximadamente 7, tem-se que este se encontra imune para potenciais mais negativos que $-0,30 \text{ V}$, sofrendo corrosão e formando a espécie CuCl_2^- para potenciais mais positivos que $-0,30 \text{ V}$.

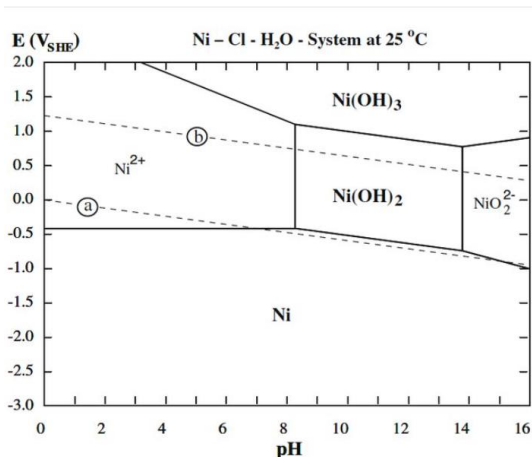


FIGURA 4.57 - Diagrama de Pourbaix para Ni em meio de cloreto, retirado de ref ¹³⁴

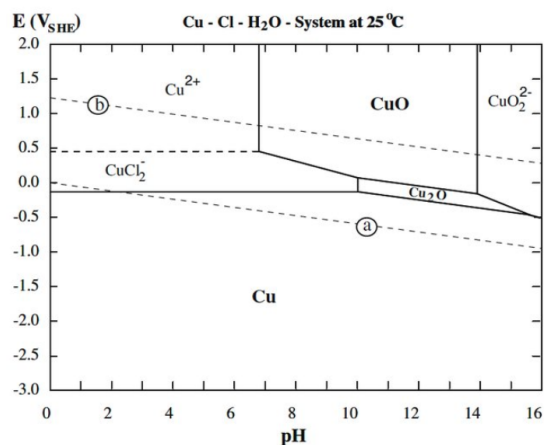


FIGURA 4.58 - Diagrama de Pourbaix para Cu em meio de cloreto, retirado de ref ¹³⁴

Como observado na Figura 4.56(a), todos os potenciais registrados para os eletrodepósitos de Ni se encontram mais positivos que -0,55 V, indicando que os filmes produzidos são convertidos a Ni^{2+} no eletrólito de corrosão. Como esperado, os filmes de Ni se apresentaram mais nobres que o substrato de aço.

Para o sistema de Ni-P, Figura 4.56(b), verifica-se que todas as curvas estão situadas em potenciais mais positivos que -0,56 V, indicando que a reação de corrosão do Ni presente na liga metálica é viável e que o material produzido também é mais nobre que o substrato de aço. As regiões de potencial atingidas pelas curvas de Ni-P foram similares às regiões de potencial atingidas pelas curvas de Ni. A curva obtida para o filme produzido a $j_{\text{dep}} = 80 \text{ mA cm}^{-2}$ (~17% P) foi a que apresentou o potencial mais negativo em relação às demais curvas para Ni-P.

Analisando o comportamento das curvas de OCP para os eletrodepósitos de Ni-Cu, Figura 4.56(c), observa-se que, em todas as curvas, o potencial tende a valores mais negativos até aproximadamente 10 minutos de imersão e em seguida se desloca para valores mais positivos, se estabilizando em uma região de potencial similar àquelas encontradas para os filmes de Ni e Ni-P. Pelo diagrama de Pourbaix do cobre, o sistema estaria muito longe do potencial

de corrosão deste metal se este se encontrasse puro no filme e não em uma solução sólida. Ainda assim, nota-se que os materiais obtidos ainda possuem comportamento mais nobre do que o substrato.

O comportamento dos filmes de Ni-Cu-P imersos em NaCl 3,5%, Figura 4.56(d), difere do comportamento dos filmes de Ni-Cu, uma vez que não possuem o mesmo comportamento inicial, porém atingem a mesma região de potenciais em tempos mais longos, o que também é uma característica dos filmes de Ni e Ni-P.

Após a remoção dos eletrodos do meio corrosivo, as superfícies foram avaliadas visualmente em busca de características que pudessem indicar o mecanismo de corrosão ocorrido em cada sistema. As fotografias das superfícies das amostras estão apresentadas nas Figuras 4.59 a 4.62 para os filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P, respectivamente.

Nos filmes de Ni, figura 4.59, a olho nu foram observados alguns pontos de perfuração, indicando que a corrosão por pites ocorre neste material quando em contato com cloreto; porém ao lixar tais superfícies, notou-se que havia uma camada de níquel íntegra abaixo da camada corroída ainda protegendo o substrato. Nos filmes de Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P, figuras 4.60, 4.61 e 4.62, a olho nu quase não foram observados sinais de perfuração, podendo indicar que a corrosão por pites não é tão agressiva para este material, sugerindo que a corrosão generalizada deve ser predominante. Todos os filmes apresentaram camadas íntegras abaixo da camada corroída após aproximadamente 4 h de imersão, o que poderia ser esperado uma vez que os valores de *OCP* para os filmes não se assemelharam com os valores obtidos para o aço.

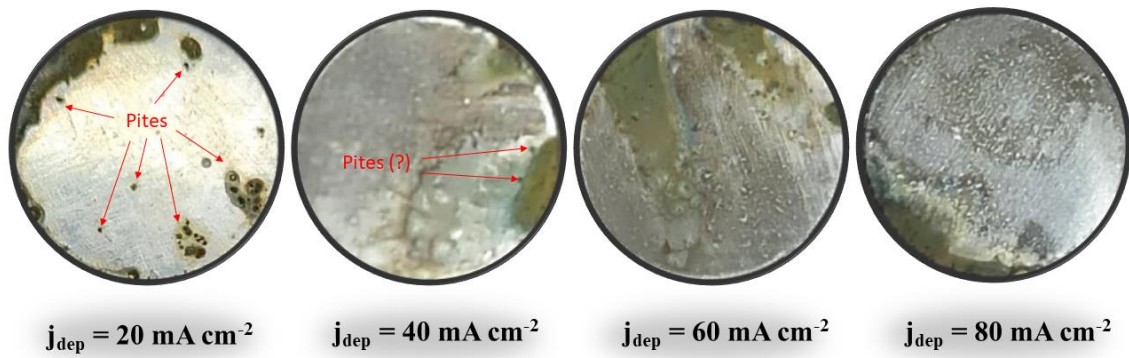


FIGURA 4.59 - Superfície dos filmes de Ni após 4 h de imersão em NaCl 3,5%.

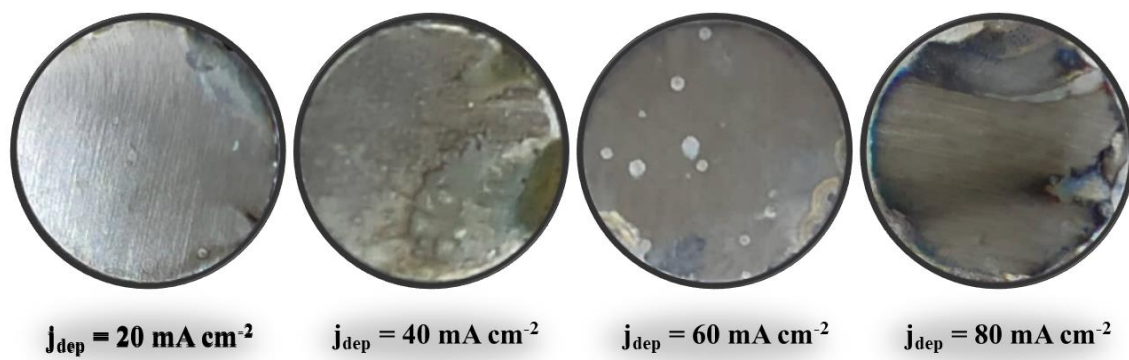


FIGURA 4.60 - Superfície dos filmes de Ni-P após 4 h de imersão em NaCl 3,5%.

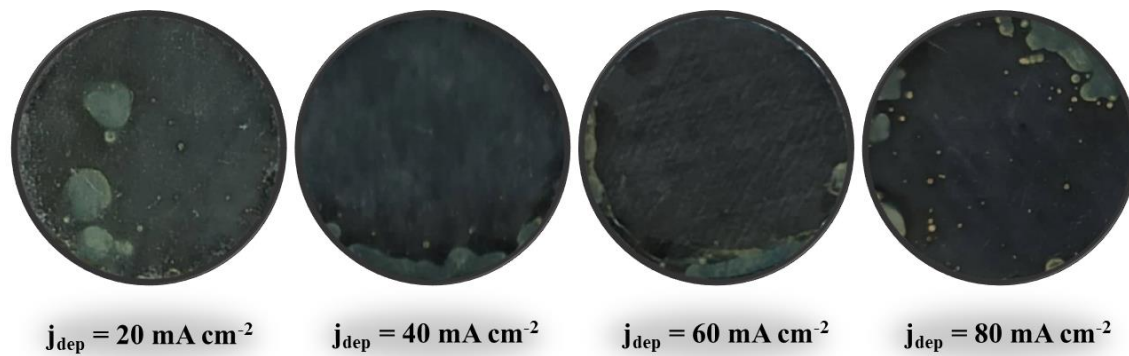


FIGURA 4.61 - Superfície dos filmes de Ni-Cu após 4 h de imersão em NaCl 3,5%.

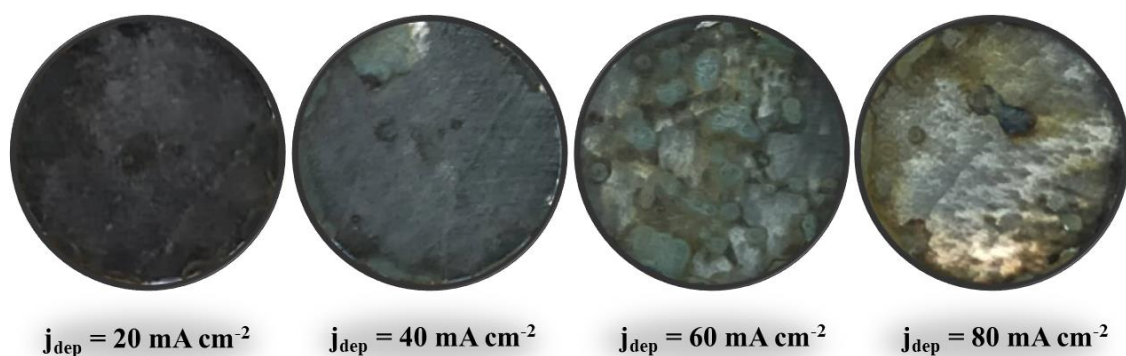


FIGURA 4.62 - Superfície dos filmes de Ni-Cu-P após 4 h de imersão em NaCl 3,5%.

4.9.2 - Curvas de polarização lineares

Discutir o comportamento dos filmes apenas com relação ao OCP e em relação aos potenciais de equilíbrio fornecidos pelos diagramas de Pourbaix ainda não fornece informação suficiente para avaliar o comportamento dos eletrodepósitos. Para obter mais informações, experimentos de curva de polarização linear foram empregados. Estes experimentos foram realizados deixando cada um dos filmes imersos durante 60 min em OCP no meio corrosivo e após este período uma varredura linear foi realizada iniciando-se em um potencial 250 mV mais negativo que o OCP e terminando em um potencial 250 mV mais positivo que o OCP. A varredura de potencial foi realizada a uma velocidade de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$. Para cada curva obtida, o respectivo gráfico de Tafel foi tomado.

As Figuras 4.63(a)-(d) apresentam os gráficos de Tafel para os eletrodepósitos de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P, respectivamente, produzidos a diferentes j_{dep} . De acordo com as informações obtidas nestas figuras, os filmes com os valores mais negativos de E_{corr} foram aqueles produzidos a $j_{\text{dep}} = -20 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo que os filmes de Ni e Ni-P apresentam valores de potencial de corrosão (E_{corr}) bastante similares e os mais negativos dentre todos. Os filmes mais nobres foram aqueles que continham cobre em sua composição. As Tabelas 4.8 a 4.11 apresentam os valores de j_{dep} , composição do filme, densidade superficial de

massa, eficiência de deposição, E_{corr} , densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e a morfologia (imagem de MEV) para os filmes investigados.

Em todas as situações, os filmes que apresentaram valores de E_{corr} mais negativos foram os produzidos a 20 mA cm^{-2} , possivelmente por influência da morfologia que, exceto para Ni-P, apresentou irregularidades como trincas ou estruturas dendríticas. Pode-se notar que mesmo os filmes mais finos foram capazes de proteger a superfície. Nenhuma correlação imediata a respeito da composição do filme com o valor de E_{corr} ou j_{corr} foi obtida.

A análise do efeito de j_{corr} é complicada, pois esta pode ser afetada por diversos fatores, assim como a determinação da densidade de corrente de troca para reações de desprendimento de gases^{124,135}. Segundo os dados mostrados nas Tabelas de 4.8 a 4.11 não há relação direta entre E_{corr} e j_{corr} . Para avaliar o desempenho dos filmes produzidos, deve-se levar em conta o comportamento dos filmes em *OCP* quando imersos em solução de NaCl 3,5%, o aspecto das superfícies após o período de imersão e os dados extraídos dos experimentos de curvas de polarização lineares. Avaliando-se todos os aspectos apresentados nesta etapa, notou-se que os filmes de Ni-Cu apresentaram o melhor desempenho quanto à corrosão em meio neutro contendo cloreto.

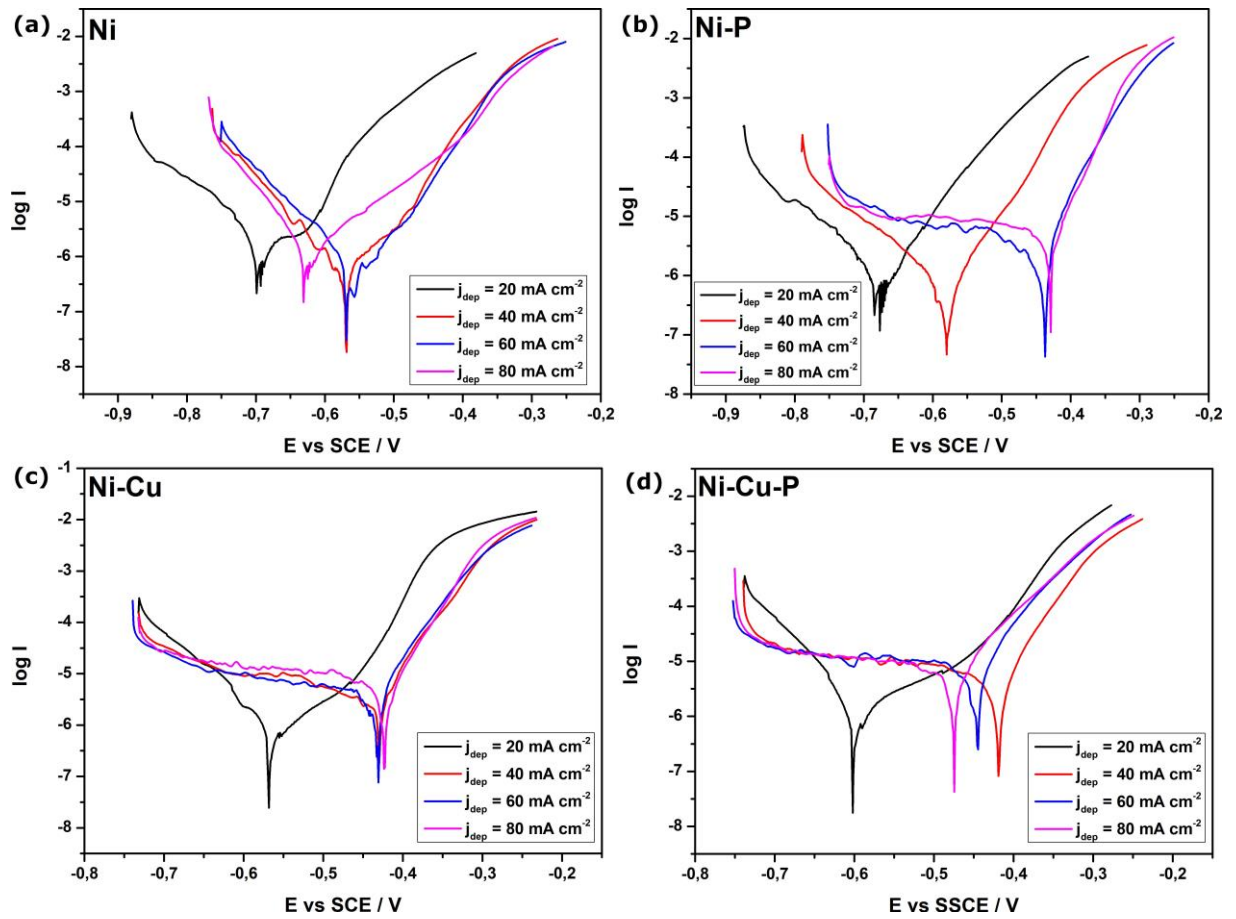


FIGURA 4.63 - Gráficos de Tafel para as curvas de polarização dos filmes de (a) Ni, (b) Ni-P, (c) Ni-Cu e (d) Ni-Cu-P em NaCl 3,5%.

TABELA 4.8 - Composição, densidade superficial, eficiência de deposição, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e morfologia dos eletrodépósitos de Ni produzidos em diferentes valores de j_{dep} .

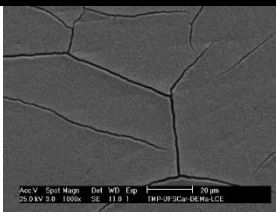
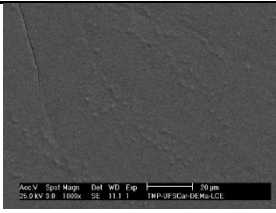
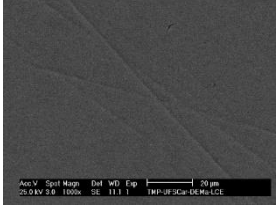
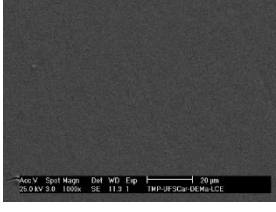
j_{dep} (mA cm ⁻²)	%at Ni	%at Cu	% at P	d (mg cm ⁻²)	Eficiência (%)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (μA cm ⁻²)	MEV
20	100	--	--	2,6	42	-691	3,8	
40	100	--	--	1,9	37	-573	1,0	
60	100	--	--	1,8	19	-546	1,0	
80	100	--	--	1,3	17	-624	1,2	

TABELA 4.9 - Composição, densidade superficial, eficiência de deposição, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e morfologia dos eletrodepósitos de Ni-P produzidos em diferentes valores de j_{dep} .

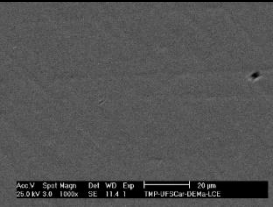
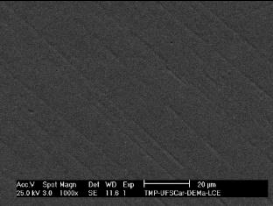
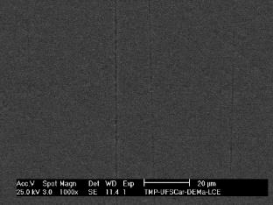
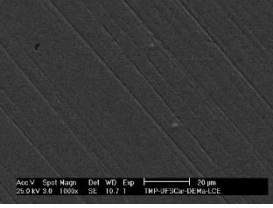
j_{dep} (mA cm ⁻²)	%at Ni	%at Cu	% at P	d (mg cm ⁻²)	Eficiência (%)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (μA cm ⁻²)	MEV
20	88	--	12	4,6 x 10 ⁻¹	24	-689	1,6	
40	82	--	18	2,2 x 10 ⁻¹	13	-579	1,1	
60	78	--	22	1,6 x 10 ⁻¹	7	-441	3,0	
80	83	--	13	1,2 x 10 ⁻¹	4	-424	5,0	

TABELA 4.10 - Composição, densidade superficial, eficiência de deposição, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e morfologia dos eletrodepositos de Ni-Cu produzidos em diferentes valores de j_{dep} .

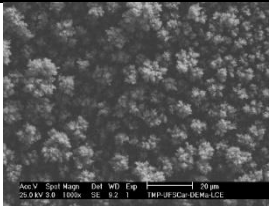
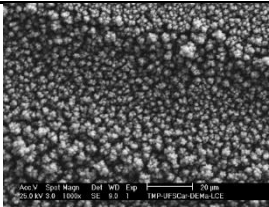
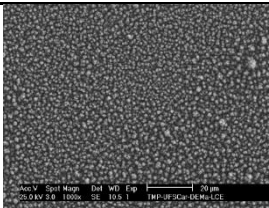
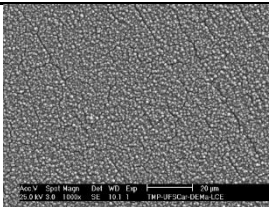
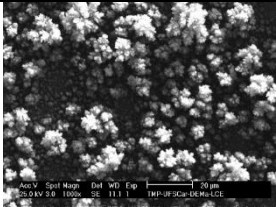
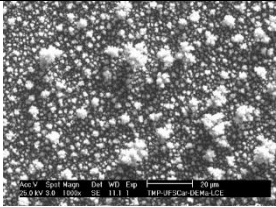
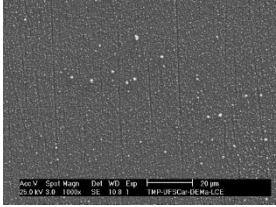
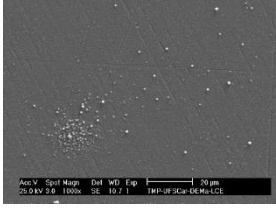
j_{dep} (mA cm ⁻²)	%at Ni	%at Cu	% at P	d (mg cm ⁻²)	Eficiência (%)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (μA cm ⁻²)	MEV
20	86	14	--	5,2	21	-566	1,7	
40	83	17	--	4,6	16	-430	4,2	
60	85	15	--	2,4	15	-427	6,9	
80	82	18	--	2,1	11	-414	6,3	

TABELA 4.11 - Composição, densidade superficial, eficiência de deposição, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e morfologia dos eletrodepositos de Ni-Cu-P produzidos em diferentes valores de j_{dep} .

j_{dep} (mA cm ⁻²)	%at Ni	%at Cu	% at P	d (mg cm ⁻²)	Eficiência (%)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (μA cm ⁻²)	MEV
20	73	24	3	3,0	4	-609	3,0	
40	72	27	1	1,6	2	-406	7,1	
60	57	41	2	8,4 x 10 ⁻¹	1	-431	7,9	
80	57	40	3	5,0 x 10 ⁻¹	1	-462	10,0	

4.11 - O aumento da escala do processo de eletrodeposição: utilização de substratos retangulares

Buscando entender a influência da escala do processo nas propriedades dos filmes e mensurar o quanto a investigação a nível de bancada corresponde a maiores escalas de produção, uma miniplanta foi adotada para a realização dos experimentos. O tamanho das novas células e dos novos substratos e das metodologias aplicadas são compatíveis com pequenos sistemas comerciais utilizados para a prática de galvanoplastia de ouro e prata e para a eletroformação de Cu e Ni em pequenos objetos de decoração, semijoias, entre outros.

4.11.1 - Os banhos utilizados para a formação dos pré-depósitos

4.11.1.1 - Cobre alcalino

Originalmente, na literatura descreve-se a utilização de banhos alcalinos à base de cianeto de sódio para a produção da primeira camada de Cu depositada sobre o substrato^{16,17,26}. Tal camada tem como função proteger o aço do ataque do H₂SO₄ do banho de Cu ácido e da deposição por deslocamento dos cátions livres de Cu(II). Com o intuito de substituir o cianeto do banho de deposição, diversos agentes complexantes foram testados para os cátions de Cu(II): EDTA, NTA, citrato, tartarato e sorbitol. A proporção utilizada sempre foi de CuSO₄ 0,15 mol L⁻¹ para 0,32 mol L⁻¹ de agente complexante e NaOH em 3 mol L⁻¹. Com os banhos preparados, um substrato de aço apenas limpo foi imerso em cada solução por 30 s, e o aspecto da superfície avaliado. Neste teste, o banho de Cu(II)-sorbitol não apresentou deposição por deslocamento e foi escolhido para ser utilizado como substituto ao banho de cobre-cianeto.

A condição otimizada para a deposição desta camada foi: $j_{\text{dep}} = -15$ mA cm⁻² e $q_{\text{dep}} = -1,8$ C cm⁻², totalizando 2 min de deposição. O eletrodepósito

obtido nesta condição é vermelho escuro e opaco (ver Figura 4.64 (a) e (b)). Ao ser submetido ao teste de dobra, o filme não apresentou descamação, e muito menos foi removido facilmente por abrasão com papel ou fita. A eficiência do processo nestas condições foi de 75%.

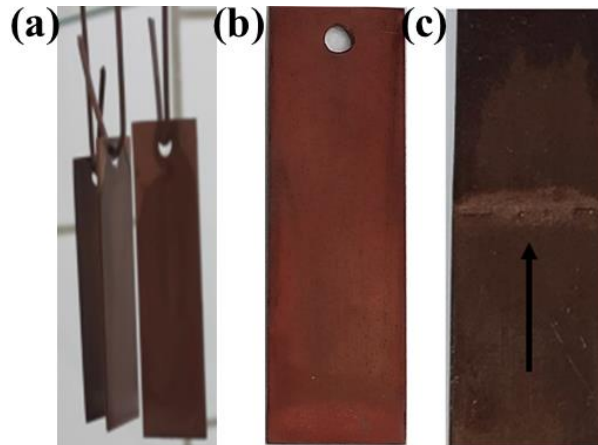


FIGURA 4.64 - (a) e (b), aspecto dos substratos recobertos com uma camada de cobre obtida através do banho de cobre-sorbitol alcalino. (c) teste de dobra para o filme de cobre; a seta indica o local da dobra.

4.11.1.2 - Cobre ácido

O eletrólito para esta etapa é bastante simples, contendo apenas CuSO_4 $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ¹⁷. Como não apresenta nenhum componente com a periculosidade do cianeto, tal banho não foi modificado. A função desta camada de cobre é homogeneizar a superfície e atenuar parcialmente os poros que podem causar defeitos adiante.

A condição otimizada para a deposição desta camada foi: $j_{\text{dep}} = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $q_{\text{dep}} = -7,2 \text{ C cm}^{-2}$, totalizando 4 min de deposição. O aspecto do filme obtido nesta condição é vermelho rosáceo, semi-brilhante, como mostrado na Figura 4.65 (a) e (b). Tal como o filme de cobre anterior, este eletrodepósito apresenta aderência e não sofre descamação no teste de dobra, vide Figura 4.65 (c). A eficiência do processo nestas condições foi de 85%.

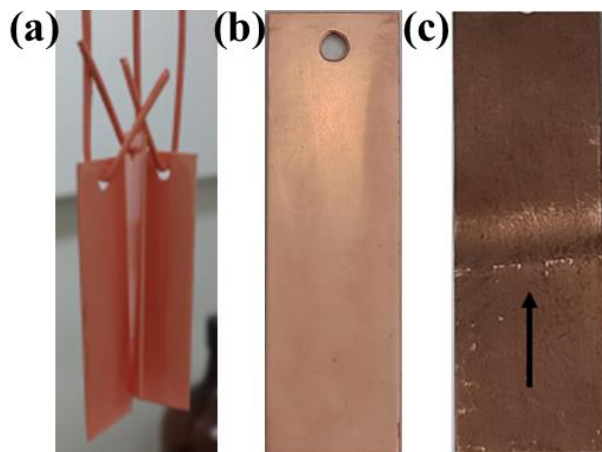


FIGURA 4.65 - (a) e (b), aspecto dos substratos recobertos com a segunda camada de cobre obtida através do banho de cobre- H_2SO_4 . (c) teste de dobra para o segundo filme de cobre; a seta indica o local da dobra.

4.11.1.3 - Ni Watts

O eletrólito empregado para esta etapa foi a composição descrita por Boraie e Ibrahim⁴¹ – NiSO_4 0,63 mol L^{-1} + NiCl_2 0,09 mol L^{-1} + H_3BO_3 0,60 mol L^{-1} – levando à formação de um filme cinza e fosco (ver Figura 4.66 (a) e (b)), porém tal filme suporta polimento (utilizando o disco de feltro no esmeril e pasta de alumina como abrasivo) ficando brilhante prateado. O filme também apresenta aderência e não descama no teste de dobra (ver Figura 4.66 (c)). A condição otimizada para esta etapa foi a $j_{\text{dep}} = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $q_{\text{dep}} = 6,0 \text{ C cm}^{-2}$, totalizando 5 min de deposição. A eficiência do processo nestas condições foi de 68%.

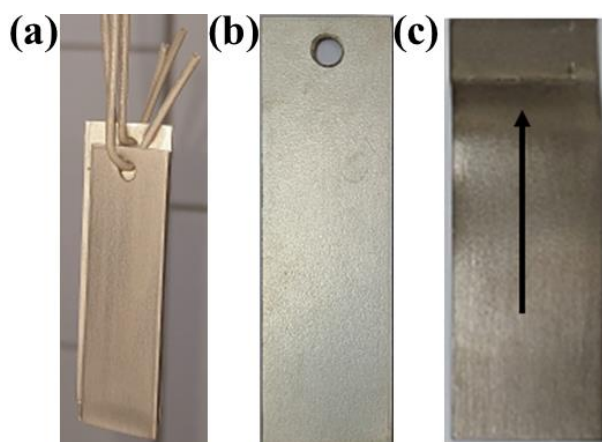


FIGURA 4.66 - (a) e (b), aspecto dos substratos recobertos com uma camada de níquel obtida através do banho de Watts. (c) teste de dobra para o filme de Ni; a seta indica o local da dobra.

O depósito de Ni Watts é utilizado então para propiciar melhores propriedades mecânicas ao substrato, tal como maior dureza e tenacidade. Em geral, uma camada de Ni brilhante pode ser depositada sobre a camada de Ni Watts que é fosca.

4.11.2 - A deposição dos filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P utilizando os banhos contendo ácido aspártico

Considerando os dados colhidos anteriormente neste projeto a respeito da composição, correntes parciais e eficiência do processo de deposição ainda utilizando os eletrodos de disco, decidiu-se que o valor de j_{dep} escolhida para a eletrodeposição seria de -60 mA cm^{-2} , uma vez que a composição, eficiência e j_{parciais} não variam sensivelmente na faixa de -40 a -80 mA cm^{-2} . O valor de q_{dep} ainda foi mantido a -40 C cm^{-2} . Para a deposição, a temperatura ainda foi mantida em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que em um teste a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ percebeu-se que a formação de pó sobre os filmes contendo Cu também foi magnificada. Para melhorar as condições de transporte, agitação a ar foi empregada a uma taxa de $1,5 \text{ L min}^{-1}$.

Depositando-se os filmes sobre o substrato modificado pelos pré-depósitos, foram obtidos filmes de Ni e Ni-P semi-brilhantes e filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P com a presença de pó. Ao remover o pó, notou-se que estes filmes são opacos e de coloração cinza escura. Os testes utilizando estes filmes serão descritos a seguir. O aspecto macroscópico dos filmes produzidos nesta etapa pode ser observado na Figura 4.67.

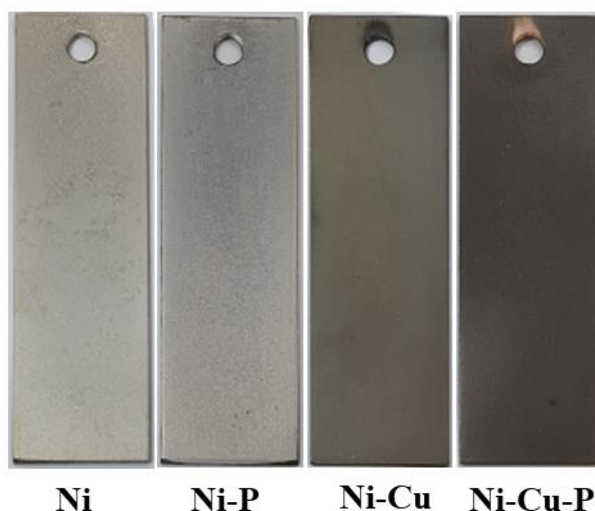


FIGURA 4.67 - Aspecto das superfícies dos filmes obtidos através dos banhos contendo ácido aspártico.

4.11.3 - Análise morfológica dos filmes por MEV e MCVL

A caracterização morfológica das amostras de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P foi realizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal de varredura a laser (MCVL).

Pelas imagens obtidas por MEV, vide figura 4.68, pode-se observar que o filme de Ni apresenta a superfície trincada e um filme mais rugoso e com contornos grãos pouco definidos, isto não havia sido observado para esta j_{dep} nas investigações utilizando os eletrodos de disco, quando se obteve um filme de morfologia bastante lisa, com contornos de grão praticamente imperceptíveis na ampliação atingida.

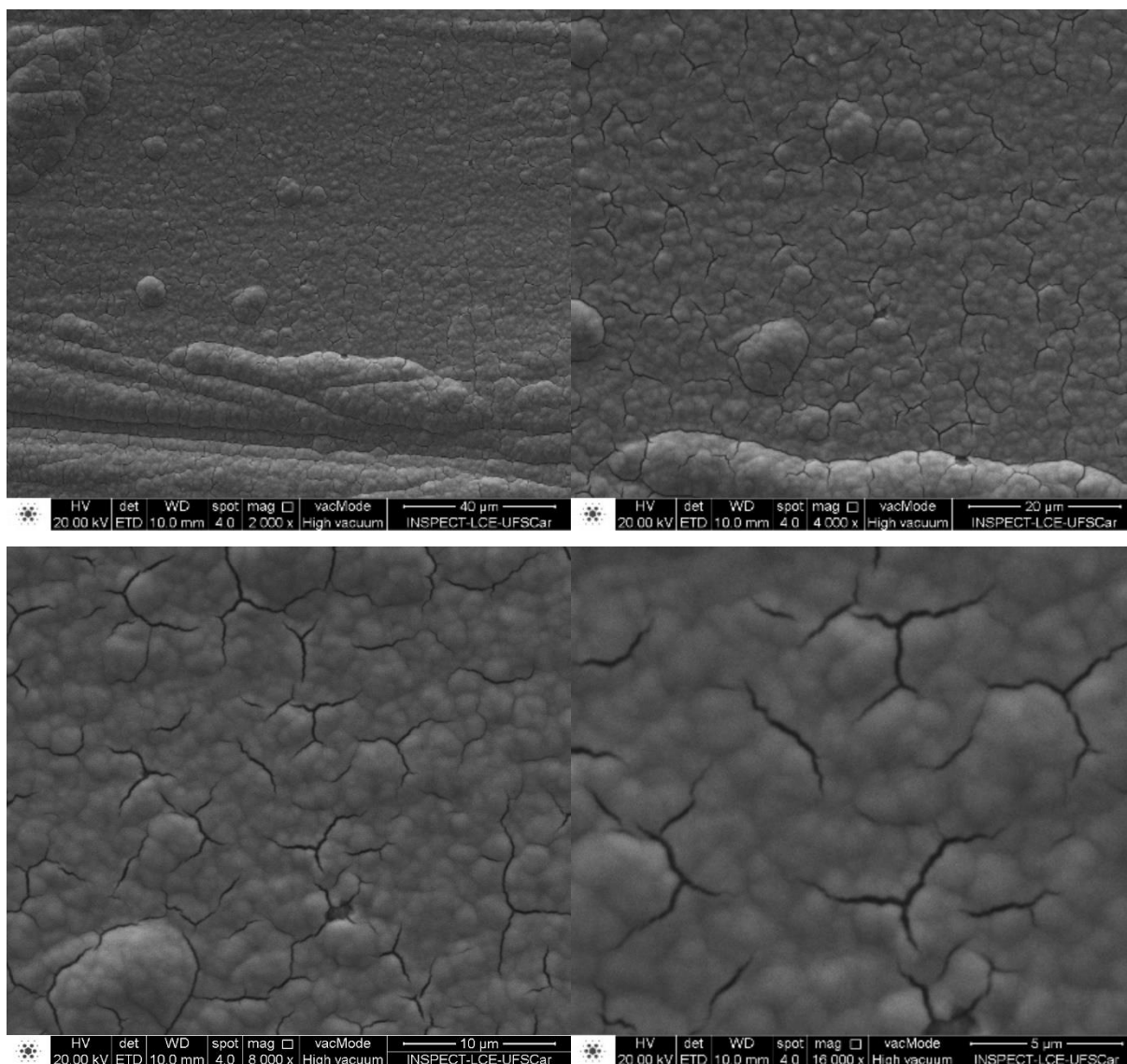


FIGURA 4.68 - Micrografias e diferentes magnificações para o filme de Ni produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos.

O filme de Ni-P, Figura 4.69, não apresentou trincas, assim como na investigação com os eletrodos de disco. Porém, uma superfície levemente rugosa e com grãos pouco definidos é observada na amostra depositada neste novo substrato.

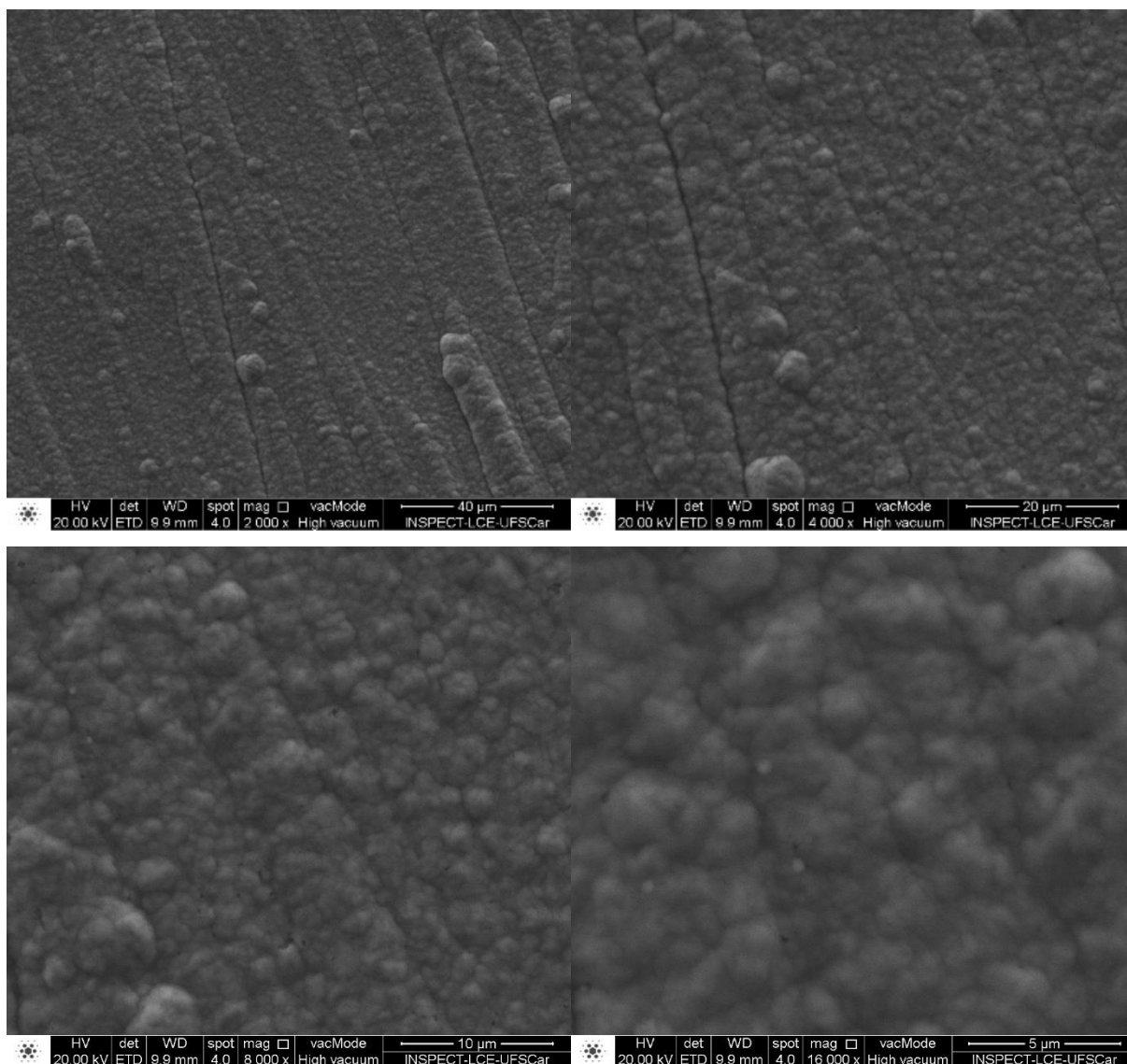


FIGURA 4.69 - Micrografias e diferentes magnificações para o filme de Ni-P produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos.

As micrografias para os filmes de Ni-Cu, Figura 4.70, foram realizadas após a remoção da camada pulverulenta que recobre a superfície do eletrodepósito, através de limpeza com papel absorvente e isopropanol; a mesma metodologia foi adotada para os filmes de Ni-Cu-P. As imagens de MEV para esta amostra revelaram pequenas trincas nos eletrodepósitos, as quais não haviam sido observadas anteriormente nos ensaios com os eletrodos de disco, possivelmente mascaradas pela presença de estruturas dendríticas. Mesmo com a

retirada do pó aderido sobre a superfície, ainda é observada uma morfologia irregular composta basicamente por glóbulos aglomerados.

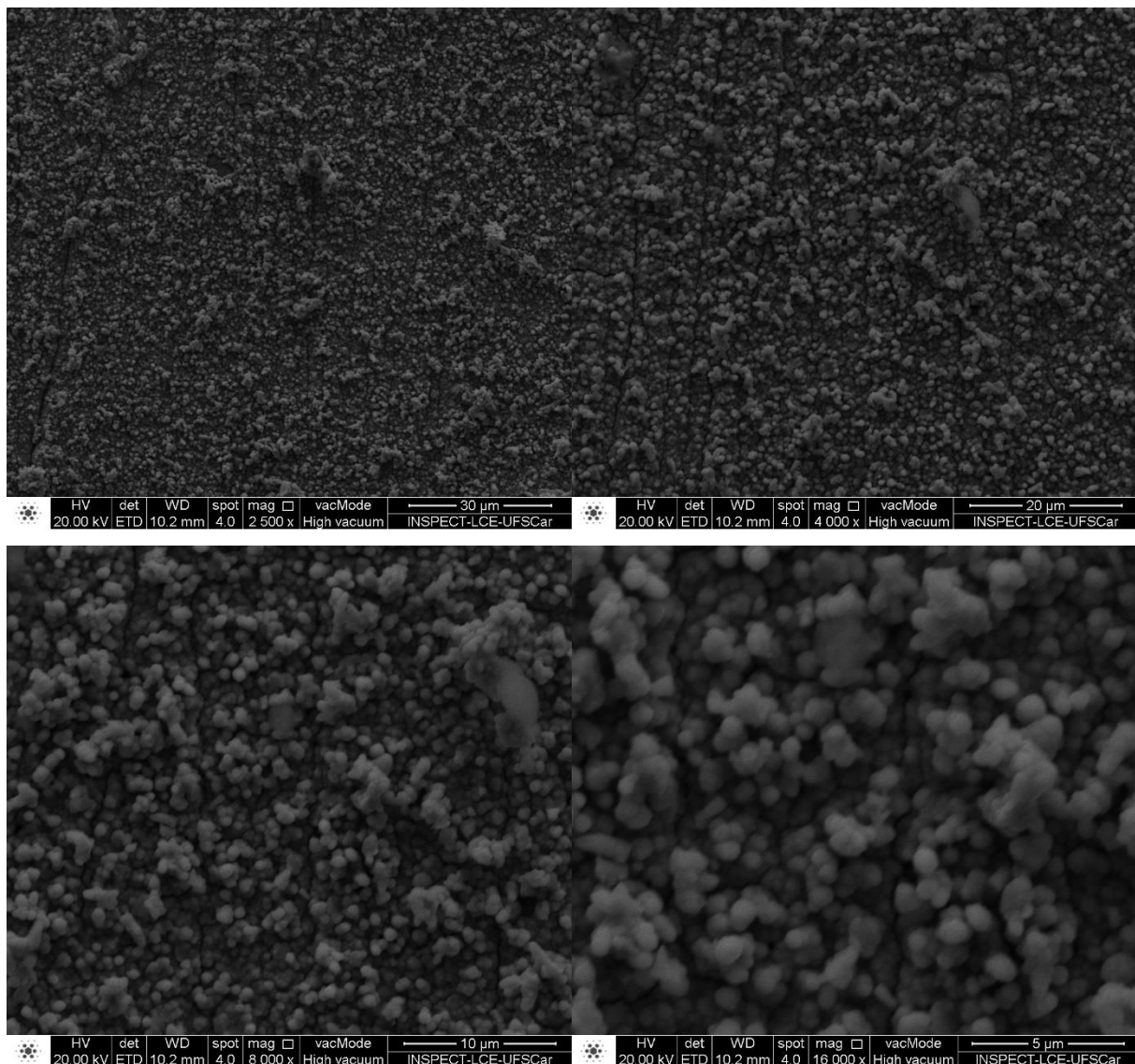


FIGURA 4.70 - Micrografias e diferentes magnificações para o filme de Ni-Cu produzido a $j_{\text{dep}} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos.

Já nos filmes de Ni-Cu-P, Figura 4.71, não foram observadas trincas e o aspecto superficial aparenta ser menos irregular do que o obtido para os filmes de Ni-Cu. Com o aumento da ampliação, é possível notar a presença de pequenos grãos com formato irregular, aglomerados sobre a extensão do filme eletrodepositado.

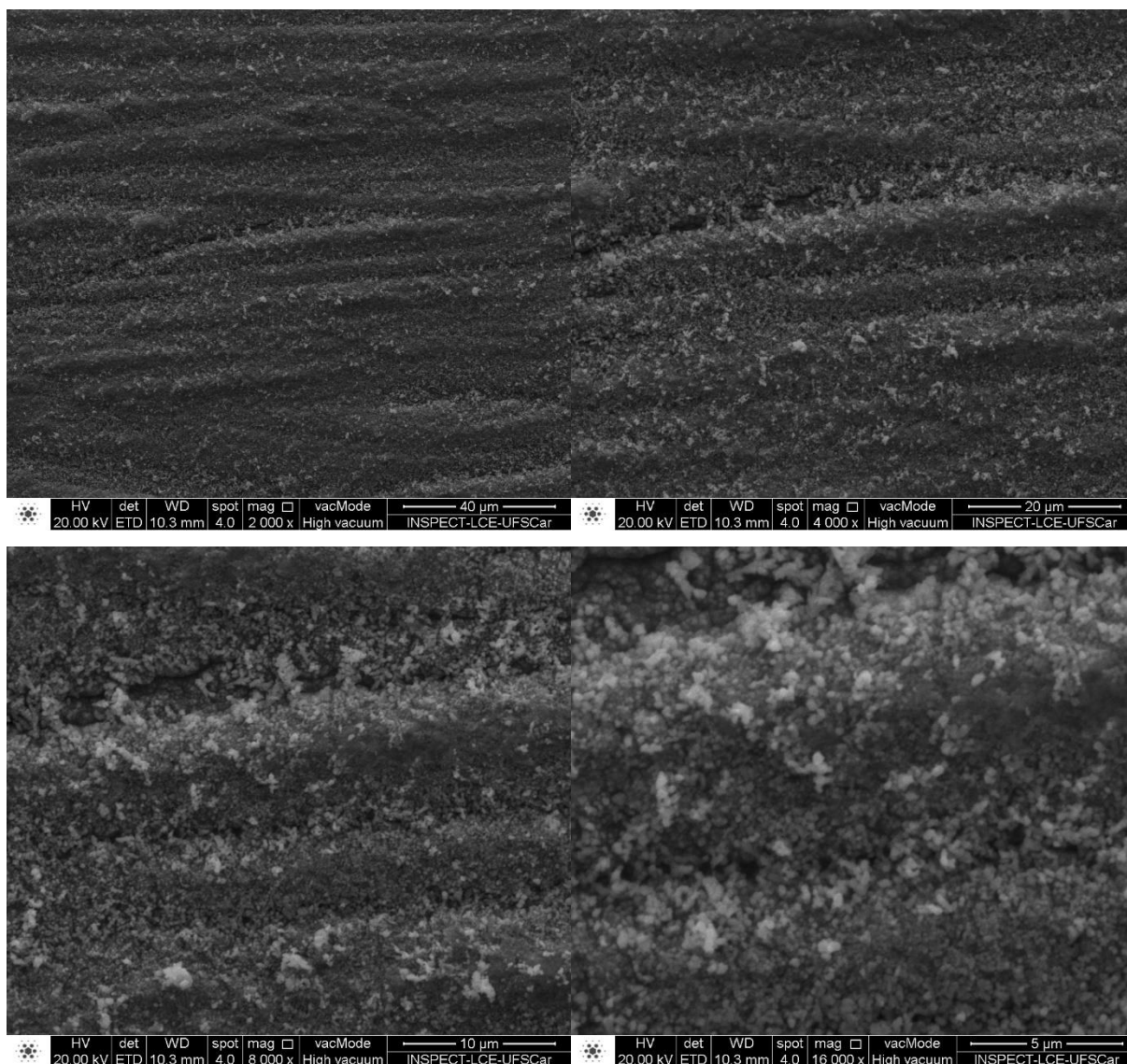


FIGURA 4.71 - Micrografias e diferentes magnificações para o filme de Ni-Cu-P produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos.

A técnica de MCVL foi aplicada na busca de informações a respeito da rugosidade dos filmes produzidos, como pode ser observado nas Figuras 4.72 a 4.75, nas quais são mostradas as projeções em 3D das superfícies, de acordo com a intensidade do laser e do perfil de alturas registrado. Pela MCVL, foi possível calcular a rugosidade média das superfícies, sendo estas $0,168 \mu\text{m}$, $0,181 \mu\text{m}$, $0,822 \mu\text{m}$ e $0,138 \mu\text{m}$, para os filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P, respectivamente. Os filmes de Ni, Ni-P e Ni-Cu-P apresentaram baixos valores de rugosidade, o que pode ser observado pela pouca dispersão de altura em suas

projeções dadas pelas Figuras 4.72(b), 4.73(b) e 4.75(b). Já o filme de Ni-Cu apresentou-se bastante rugoso, o que condiz com as variações de alturas observadas na Figura 4.74(b).

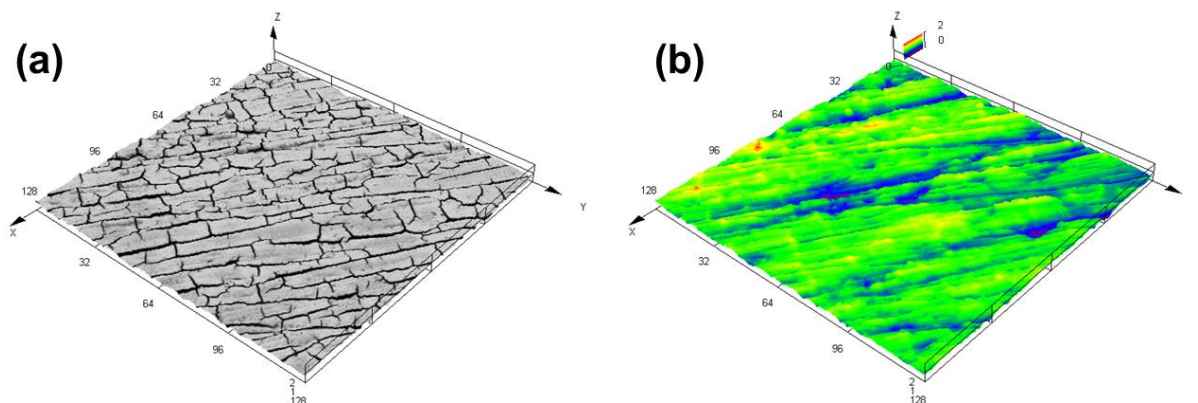


FIGURA 4.72 - Projeções em 3D para o filme de Ni produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos sendo (a) perfil de intensidade do laser e (b) perfil de alturas.

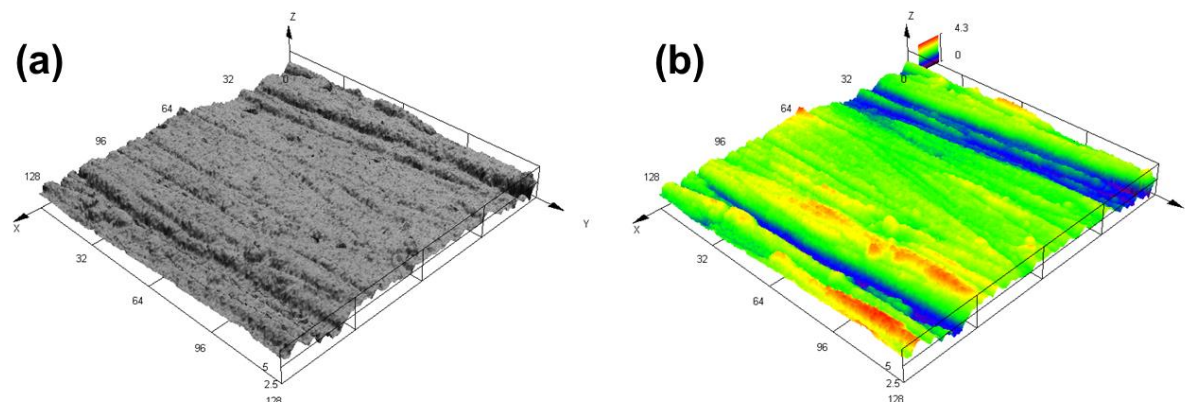


FIGURA 4.73 - Projeções em 3D para o filme de Ni-P produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos sendo (a) perfil de intensidade do laser e (b) perfil de alturas.

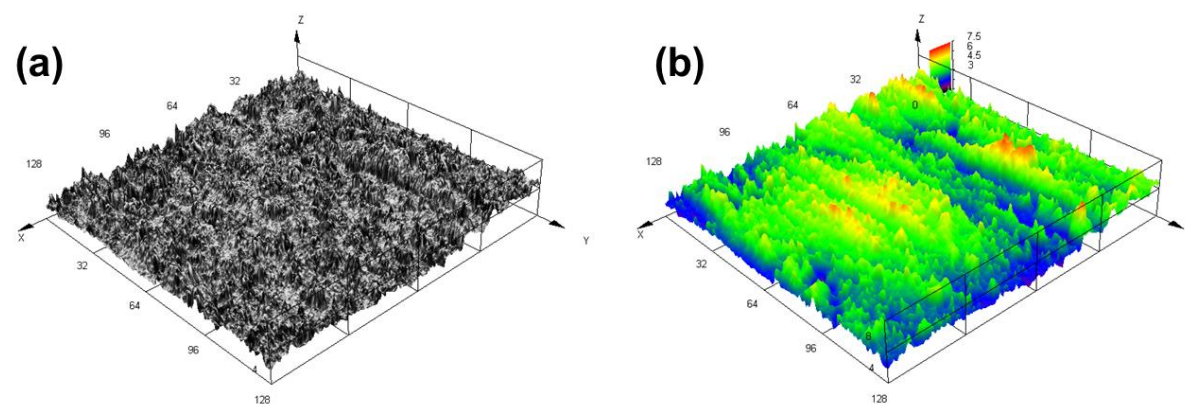


FIGURA 4.74 - Projeções em 3D para o filme de Ni-Cu produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos sendo (a) perfil de intensidade do laser e (b) perfil de alturas.

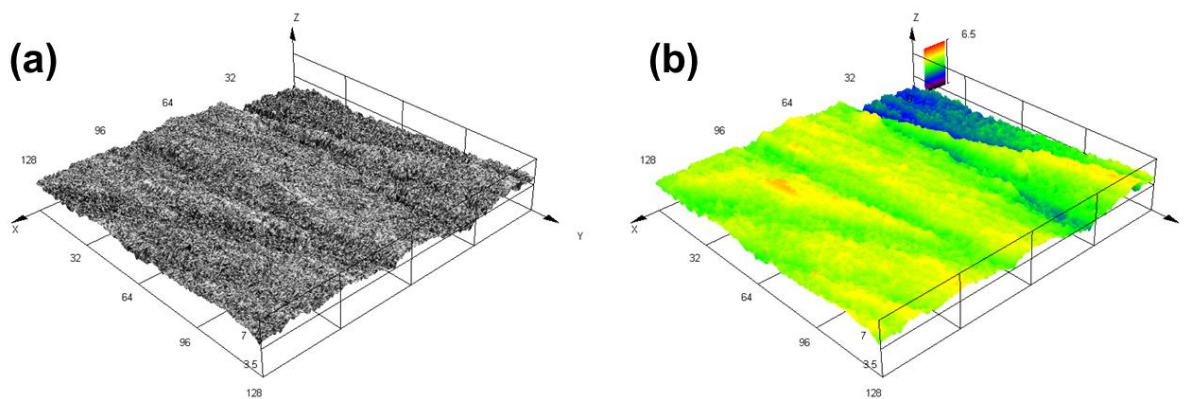


FIGURA 4.75 - Projeções em 3D para o filme de Ni-Cu-P produzido a $j_{dep} = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato retangular recoberto pelos pré-depósitos sendo (a) perfil de intensidade do laser e (b) perfil de alturas.

4.11.4 - Composição química dos filmes

4.11.4.1 - Análise por EDX

A análise de EDX foi realizada na secção transversal dos filmes, de modo que as camadas depositadas previamente não interferissem no resultado da quantificação dos elementos. O resultado das análises pode ser consultado na tabela a seguir. A partir dos valores de composição obtidos por EDX e pela massa dos eletrodepósitos obtidas por pesagem, assim como feito para os eletrodos de disco, foi possível a determinação das correntes parciais e das eficiências da eletrodeposição para cada filme como pode ser observado na Tabela 4.12.

TABELA 4.12 - Composições dos filmes obtidas via EDX para as amostras de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P.

Filme	% _{mol} Ni	% _{mol} Cu	% _{mol} P
Ni	100	--	--
Ni-P	72,4	--	27,6
Ni-Cu	80,0	20,0	
Ni-Cu-P	78,3	18,7	3,0

Comparando os resultados de EDX obtidos para os eletrodos de disco e para os eletrodos retangulares (Tabelas 4.4 a 4.6 e 4.12), observa-se que a liga de Ni-P é mais rica em P na amostra produzida em substratos retangulares do que no eletrodo de disco, aumentando a concentração de 22,3% para 27,6%; o conteúdo de Cu na liga de Ni-Cu aumentou de 14,8% para 20,0%; entretanto, o conteúdo de Cu na liga de Ni-Cu-P caiu de 40,7% para 18,7%, enquanto o conteúdo de P aumentou de 1,7% para 3,0%.

Ainda utilizando as análises das seções transversais dos filmes produzidos, com o auxílio da técnica de EDX e utilizando o detector para elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura, mediu-se uma espessura média das camadas produzidas. Para os pré-depósitos, a camada de Cu aplicada ($\text{Cu}_{\text{base}} + \text{Cu}_{\text{ácido}}$) apresentou uma espessura de 4 a 5 μm e a camada de Ni produzida com o banho de Watts foi de aproximadamente 2 μm . Para os filmes produzidos a partir dos banhos contendo aspartato, foram encontradas: camada de Ni variando de 1 a 2 μm , camada de Ni-P com aproximadamente 1 μm , camada de Ni-Cu variando de 5 a 6 μm e camada de Ni-Cu-P variando entre 3 e 4 μm .

4.11.4.2 - Composição superficial – análise por XPS

As amostras foram analisadas via XPS, em busca de informações a respeito do estado de oxidação dos elementos na superfície dos filmes. Para o filme de Ni, são observados picos relativos ao Ni metálico em 855,9 eV e em 869,9 eV relacionadas às ligações $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, respectivamente, com seus picos satélites localizados em 861,2 eV e 879,9 eV, vide Figura 4.76. Picos relativos ao estado de oxidação +2 do Ni também são observados em 852,6 eV e em 869,9 eV, indicando a formação de um óxido superficial de $\text{NiO}^{136,137}$.

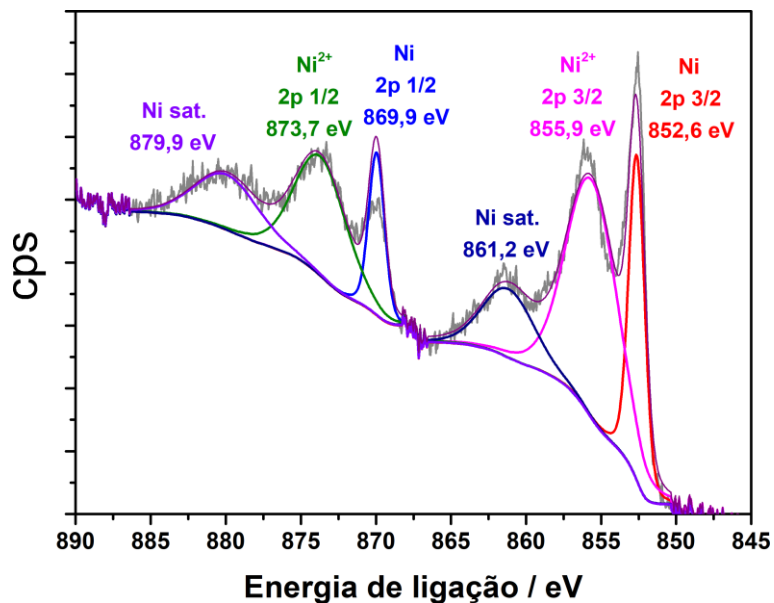


FIGURA 4.76 - Análise de XPS realizada para o filme de Ni.

Analisando os resultados obtidos para o filme de Ni-P, mostrados nas Figuras 4.77(a)-(b), nota-se que o espectro obtido para o Ni na liga é bastante semelhante ao obtido para o metal puro, ou seja, picos relativos à Ni metálico e à espécie de Ni(II)^{136,137}; para a análise realizada na superfície, a espécie Ni^{δ+} relativa à formação do fosfeto metálico não foi identificada. No caso do espectro obtido para o P, também não é notada a presença da espécie P^{δ-}, a qual é indicativa da presença de fosfetos metálicos, porém foram identificados picos relativos às espécies oxidadas de P⁺, P³⁺ e/ou P⁵⁺^{136,137}, possivelmente formadas ao ar. Desta forma, sugere-se que o eletrodepósito de Ni-P possui em sua superfície as possíveis espécies de NiO e sais de Ni(II) com oxianions de P.

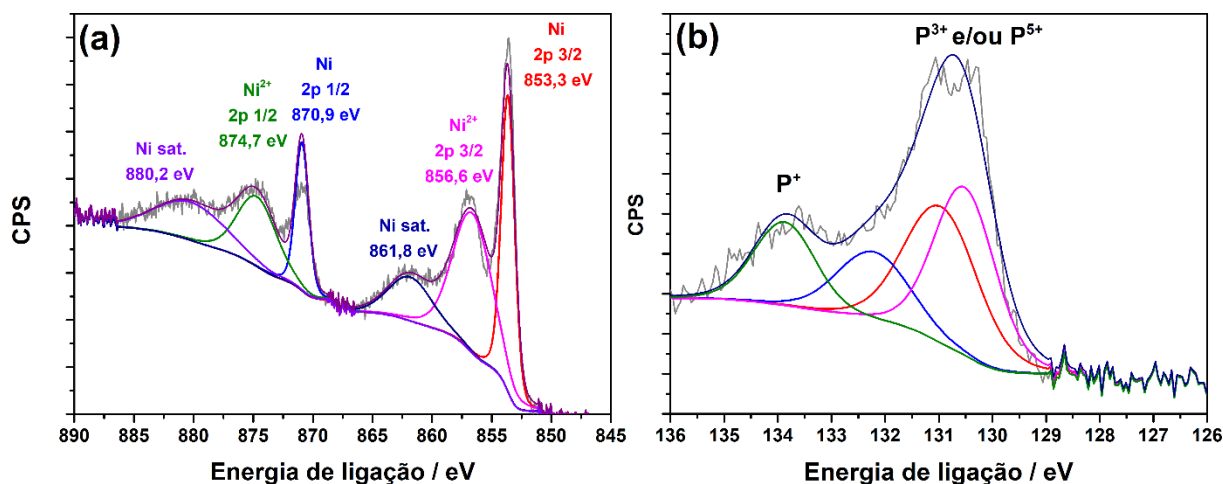


FIGURA 4.77 - Análise de XPS realizada para o filme de Ni-P em relação a (a) Ni e (b) P.

Na amostra de Ni-Cu, Figuras 4.78(a)-(b), observa-se o comportamento típico do Ni já mostrado nas Figuras 4.76 e 4.77(a), que é a presença de Ni metálico e Ni(II) na superfície^{136,137}. Para o espectro relativo ao Cu, detectaram-se picos relativos ao Cu metálico em 932,1 eV e 951,7 eV, e picos relativos ao íon cuproso (Cu^+) em 933,7 eV e 953,0 eV¹³⁸. Com estes resultados, pode-se supor que a superfície do filme de Ni-Cu apresente a formação de óxidos de Ni(II) e Cu(I).

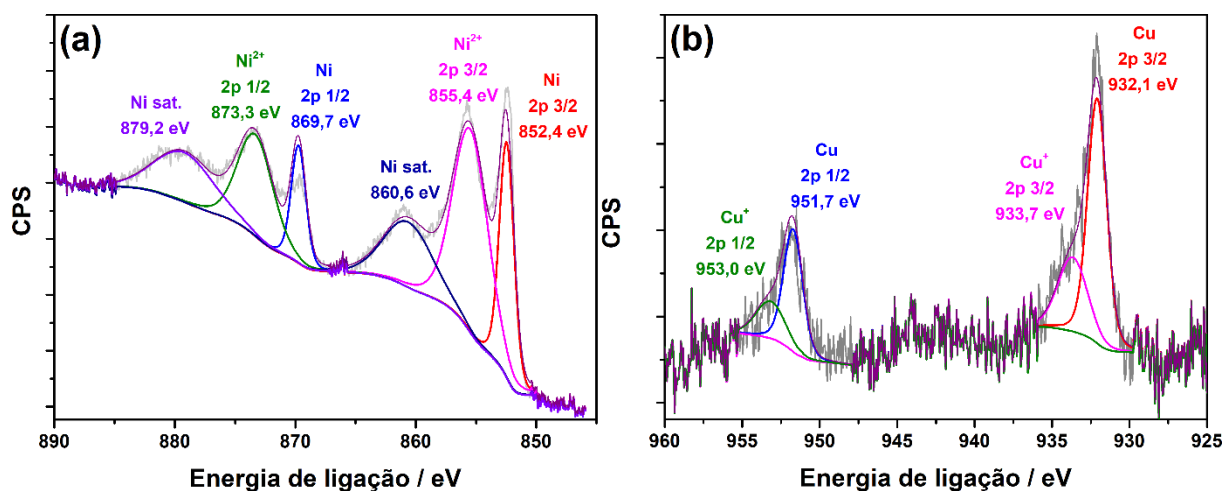


FIGURA 4.78 - Análise de XPS realizada para o filme de Ni-C em relação a (a) Ni e (b) Cu.

Por fim, foram obtidos espectros para o filme de Ni-Cu-P, vide Figura 4.79, os quais mostraram aspectos muito similares aos observados até o momento, isto é, a formação de espécies oxidadas de Ni(II), Cu(I), P⁺, P³⁺ e/ou P⁵⁺ 136–138 na superfície juntamente com as fases metálicas de Ni e Cu., A presença de espécies indicativas de fosfetos metálicos – Ni^{δ+}, Cu^{δ+} e P^{δ-} não foram identificadas, sugerindo que a superfície deste filme apresente a formação de óxidos de Ni(II) e Cu(I) e a formação de compostos destes cátions com oxianions de P.

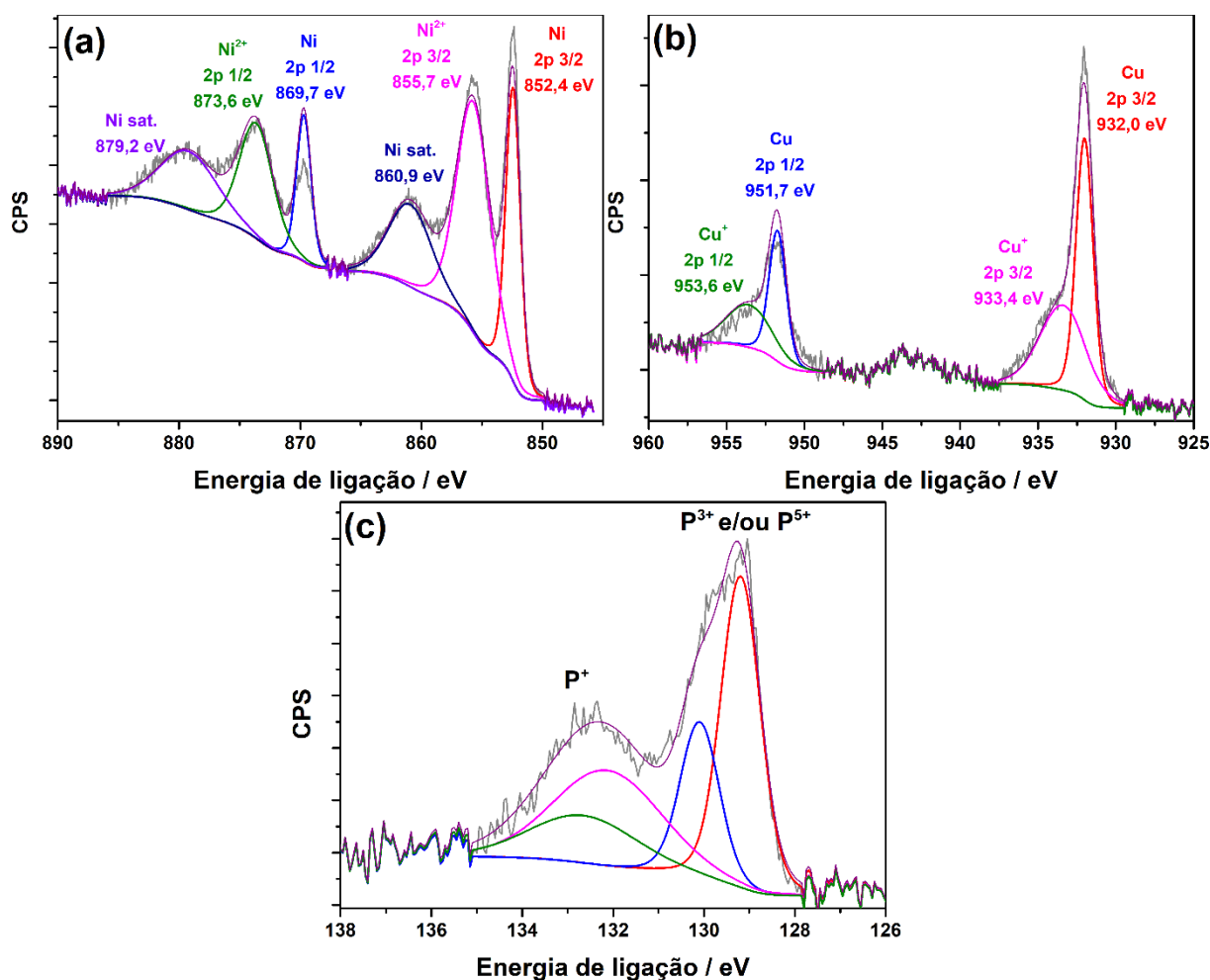


FIGURA 4.79 - Análise de XPS realizada para o filme de Ni-Cu-P em relação a (a) Ni, (b) Cu e (c) P.

4.11.5 - Densidades de corrente parciais e eficiência de deposição

Seguindo o mesmo procedimento adotado para os eletrodos de disco, as densidades de corrente parciais para Ni, Cu, P e H₂ foram calculadas, assim como as eficiências de deposição dos processos. Tais valores podem ser observados na Tabela 4.13.

TABELA 4.13 - Densidades de corrente parciais e eficiência calculadas para os filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P

Filme	$j_{Ni} / \text{mA cm}^{-2}$	$j_{Cu} / \text{mA cm}^{-2}$	$j_P / \text{mA cm}^{-2}$	$j_{H_2} / \text{mA cm}^{-2}$	Eficiência / %
Ni	8,2	--	--	51,8	13,6
Ni-P	1,8	--	0,6	57,6	4,1
Ni-Cu	24,0	5,6		30,4	49,3
Ni-Cu-P	8,4	1,8	0,3	49,5	17,6

Comparando-se os resultados calculados nesta seção com aqueles apresentados para os eletrodos de disco (vide figura 4.80(a)), observa-se que, exceto para o filme de Ni, em todas as ligas as densidades de corrente parciais para cada elemento aumentaram, indicando que a mudança da configuração da célula foi benéfica ao processo de eletrodeposição das ligas. O mesmo comportamento é consequentemente observado para as eficiências, mostradas na Figura 4.80(b).

Tal aumento nas densidades de corrente parciais é atribuído principalmente à disposição dos eletrodos na célula (na vertical), o que leva a modificações das distribuições de linhas de corrente e permite que as bolhas de H₂ formadas escapem mais facilmente evitando o bloqueio da superfície e pela convecção pelo desprendimento mais veloz destas mesmas bolhas.

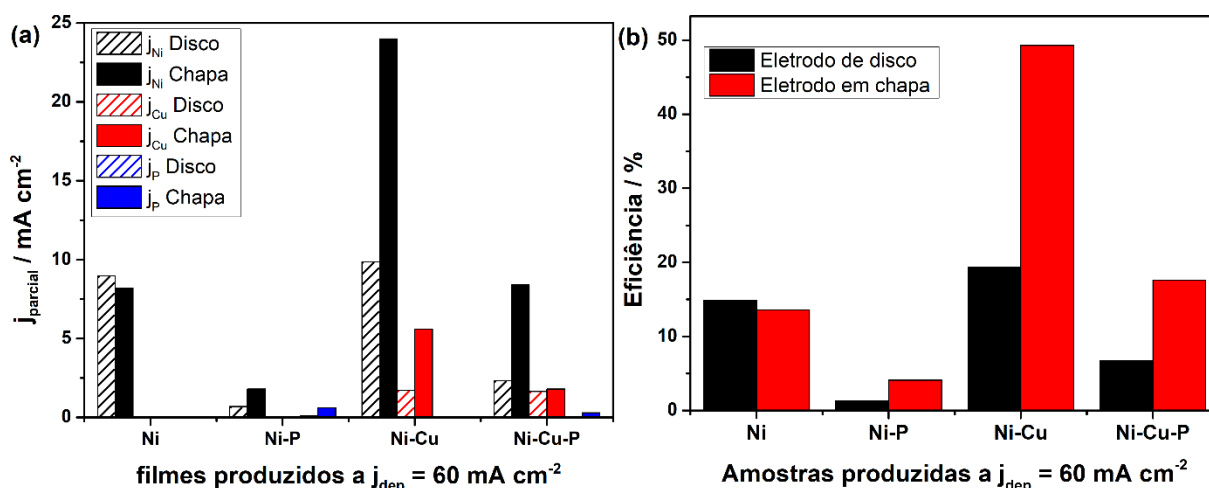


FIGURA 4.80 - Comparação entre as densidades de correntes parciais de cada elemento para os eletrodepositos produzidos no eletrodo de disco e no eletrodo retangular.

4.11.6 - Ensaio de corrosão

4.11.6.1 - potencial de circuito aberto

A avaliação do comportamento dos filmes produzidos foi realizada em meio de NaCl 3,5% acompanhando o *OCP* destes neste meio corrosivo, assim como realizado anteriormente para os eletrodos de disco, exceto pela modificação do modelo da célula utilizada, na qual o corpo de prova é inserido abaixo da célula e a área exposta é delimitada por um anel vedante de silicone com aproximadamente 1 cm^2 .

As curvas de *OCP* obtidas para as amostras de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P são mostradas na Figura 4.81. Exceto pela curva do filme de Ni-P, o qual se estabilizou em cerca de -450 mV após cerca de 6 h, as demais amostras atingiram um potencial de estabilização na região de -530 mV a -550 mV , sendo que os filmes de Ni e Ni-Cu-P atingiram esta região de potencial em cerca de 2 h e o filme de Ni-Cu, em cerca de 5 h. Outra característica importante observada, exceto para a curva de Ni-P, é que uma oscilação no potencial com cerca de 15 h de imersão é observada nos filmes, indicando ruptura dos mesmos, o que pôde ser

verificado por testes qualitativos para ferro utilizando KSCN e 1,10-ortofenantrolina. A partir destes resultados, sugere-se que o filme de Ni-P possa ser mais protetivo do que os demais, uma vez que este apresenta o valor de *OCP* menos negativo e o comportamento de ruptura não foi observado. Sugere-se que este comportamento se deva à presença de compostos de Ni e espécies oxidadas de P na superfície deste filme, assim como detectado por *XPS*.

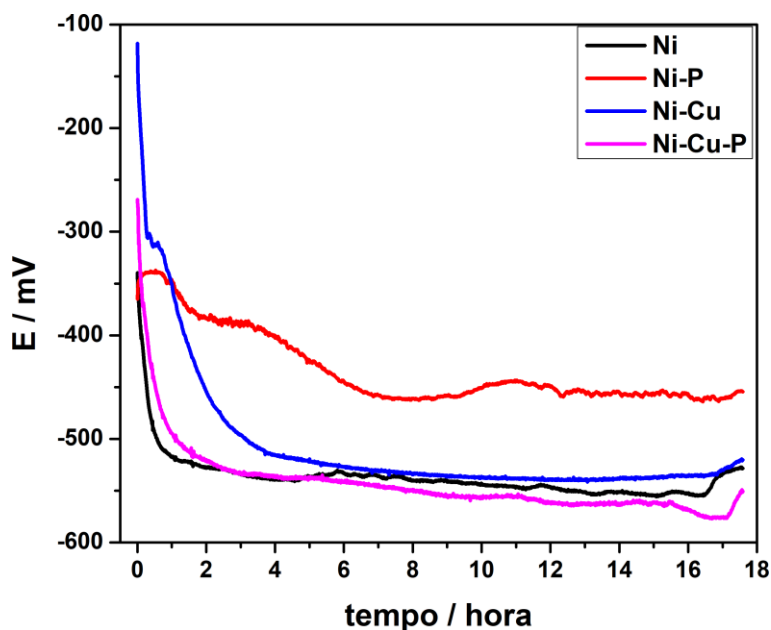


FIGURA 4.81 - Curvas de OCP para os filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P produzidos nos substratos retangulares em meio corrosivo de NaCl 3,5%.

4.11.6.2 - Ensaio de corrosão por névoa salina

O ensaio de corrosão em câmara de névoa salina foi conduzido a 35 °C em atmosfera composta de ar e névoa de NaCl 5%. Para este experimento, amostras foram preparadas em triplicata para: aço 1020, os pré-depósitos, Ni-Asp, Ni-P, Ni-Cu e Ni-Cu-P. Uma das faces dos corpos de prova recebeu etiqueta com identificação e foi recoberta com verniz incolor (verniz alquídico incolor) de modo a preservar a etiqueta.

Os filmes de Ni, Ni-P, Ni-Cu, Ni-Cu-P, pré-depósitos e o substrato de aço foram submetidos a 168 h de exposição à névoa salina e foram avaliados

periodicamente para que a evolução do estado da superfície pudesse ser observada (Figura 4.82).

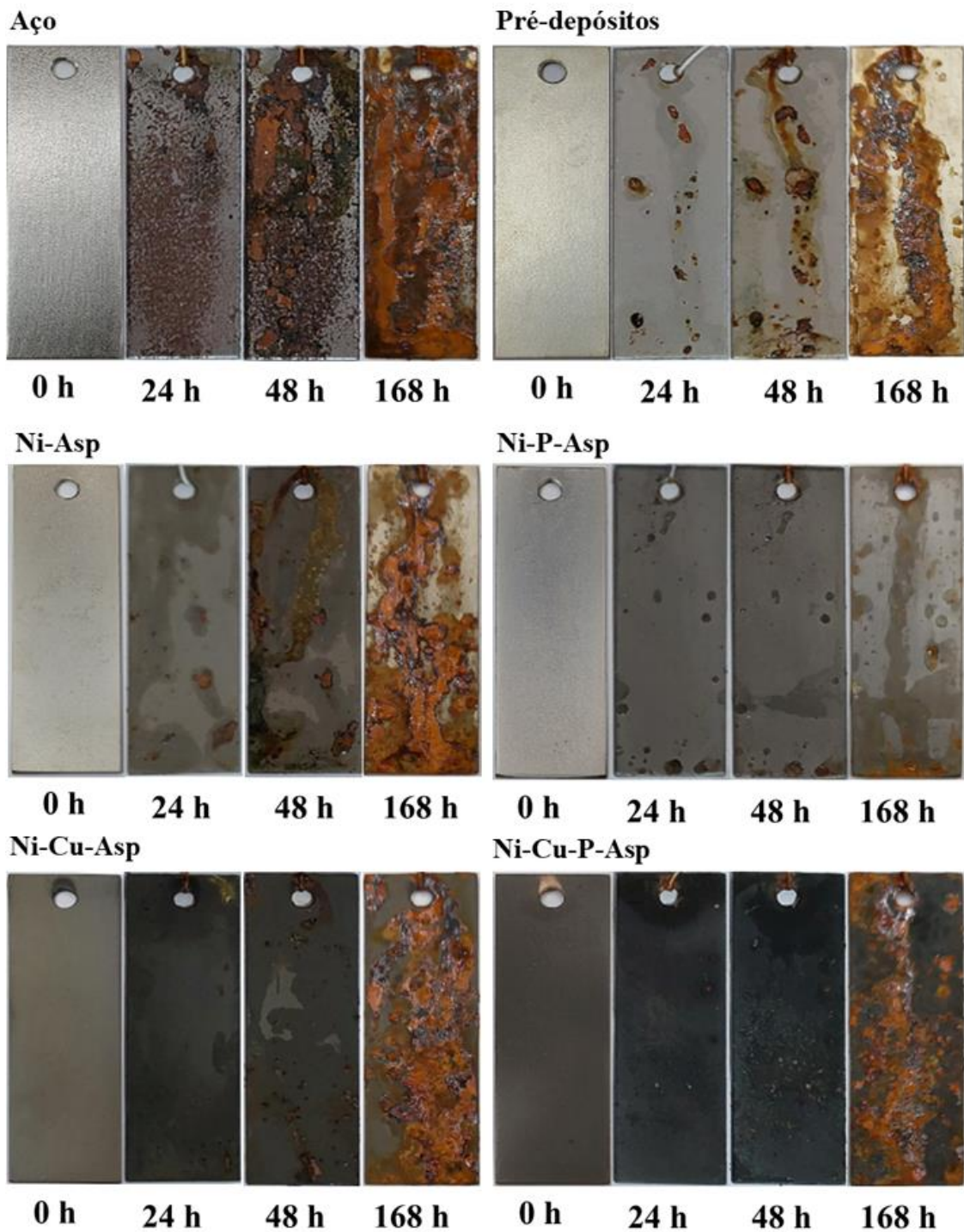


FIGURA 4.82 - Aspecto da superfície de diferentes amostras ao longo do ensaio de corrosão em câmara de névoa salina.

Pela avaliação das imagens nota-se que tanto os pré-depósitos quanto o filme de Ni-asp foram fortemente atacados em um curto período. Um fator que

pode ter facilitado a corrosão dos filmes de Ni obtidos pelo banho contendo ácido aspártico são as trincas presentes na superfície do eletrodepósito, assim como foi observado pelas fotos de MEV e MCVL.

O filme de Ni-P se apresentou bastante resistente ao ataque da névoa salina, apresentando poucos pontos de corrosão mesmo após 7 dias de ensaio. Os comportamentos dos filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P foram semelhantes, apresentando poucos sinais de ataque até 48 h de ensaio; porém, ao final de 16 8h, se apresentaram bastante corroídos, diferentemente do que foi observado para o filme de Ni-P.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos após 7 dias de ensaio de corrosão nestas condições, as superfícies das amostradas foram lavadas com água e levemente lixadas com lixas #600, #1200 e #2000 para que o excesso de sal e os produtos de oxidação fossem removidos da superfície, revelando a morfologia gerada pelo ataque do eletrólito corrosivo. As amostras obtidas foram analisadas por MCVL e as projeções em 3D das topografias e dos perfis de altura são mostradas nas figuras abaixo (Figuras de 4.83 a 4.88).

Para a amostra de aço exposto (Figura 4.83), notou-se a formação de pites espalhados ao longo da superfície, entretanto a profundidade destes se manteve na faixa de 5 a 12 μm . No caso das camadas de pré-depósitos (Figura 4.84) observaram-se perfurações mais profundas, de 10 a 15 μm ; o aumento da profundidade das perfurações no aço recoberto com camadas de cobre e níquel se deve à formação de pares galvânicos.

Os filmes de Ni (Figura 4.85) se apresentaram muito atacados, com perfurações de profundidade de 10 a 29 μm ; como já discutido anteriormente, a presença de trincas nesta superfície leva à formação de pontos de corrosão preferencial, o que pode gerar estas perfurações mais profundas. O filme de Ni-P (Figura 4.86) se apresentou como o menos afetado no ensaio, apresentando depressões 1 a 3 μm ; o fato deste material ser mais resistente já seria esperado de

acordo com os experimentos anteriores, e a presença de espécies oxidadas de fósforo na superfície, por exemplo fosfato de Ni, pode ser um dos fatores que auxiliem na resistência à corrosão.

Os filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P (Figuras 4.87 e 4.88, respectivamente) mostraram comportamentos semelhantes apesar do filme de Ni-Cu apresentar uma perfuração de aproximadamente 40 μm de profundidade, o que não foi observado anteriormente. Ao contrário, as perfurações nestes filmes tiveram profundidades variando entre 10 e 20 μm . Mesmo que aparentemente tais filmes não apresentaram grandes sinais de ataque nos dois primeiros dias, a formação de pares galvânicos na superfície deve ser um dos responsáveis pelo aprofundamento dos pontos de corrosão, além do fato de que os filmes de Ni-Cu ainda apresentam pequenas trincas, levando à corrosão preferencial.

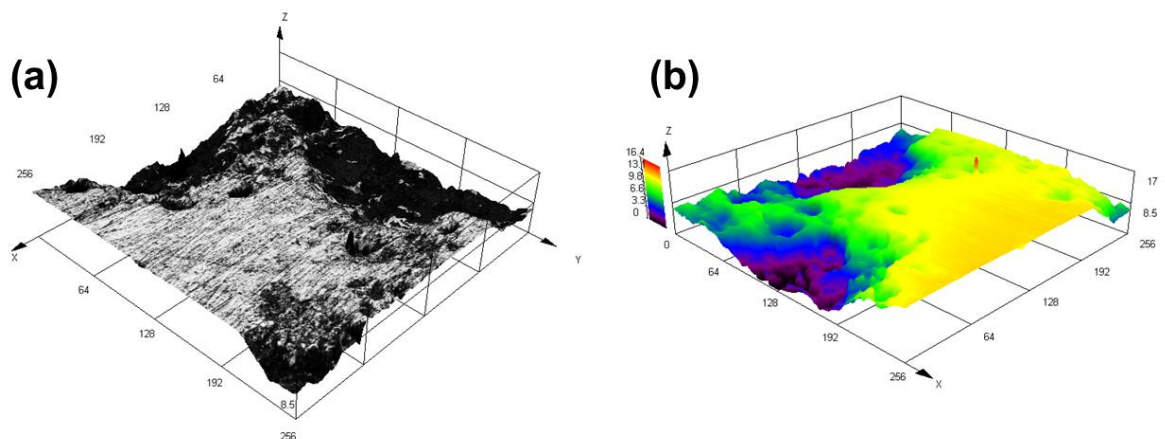


FIGURA 4.83 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de aço após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.

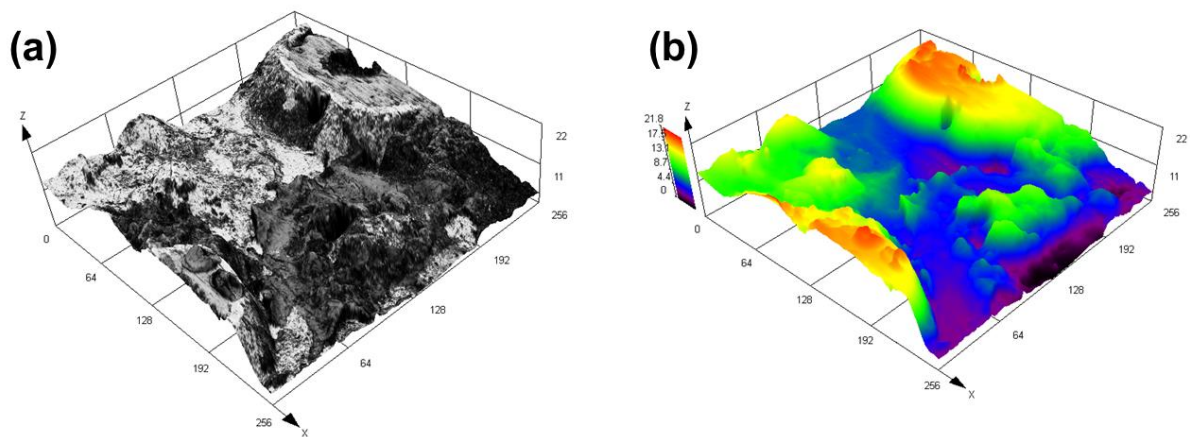


FIGURA 4.84 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para os pré-depósitos após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.

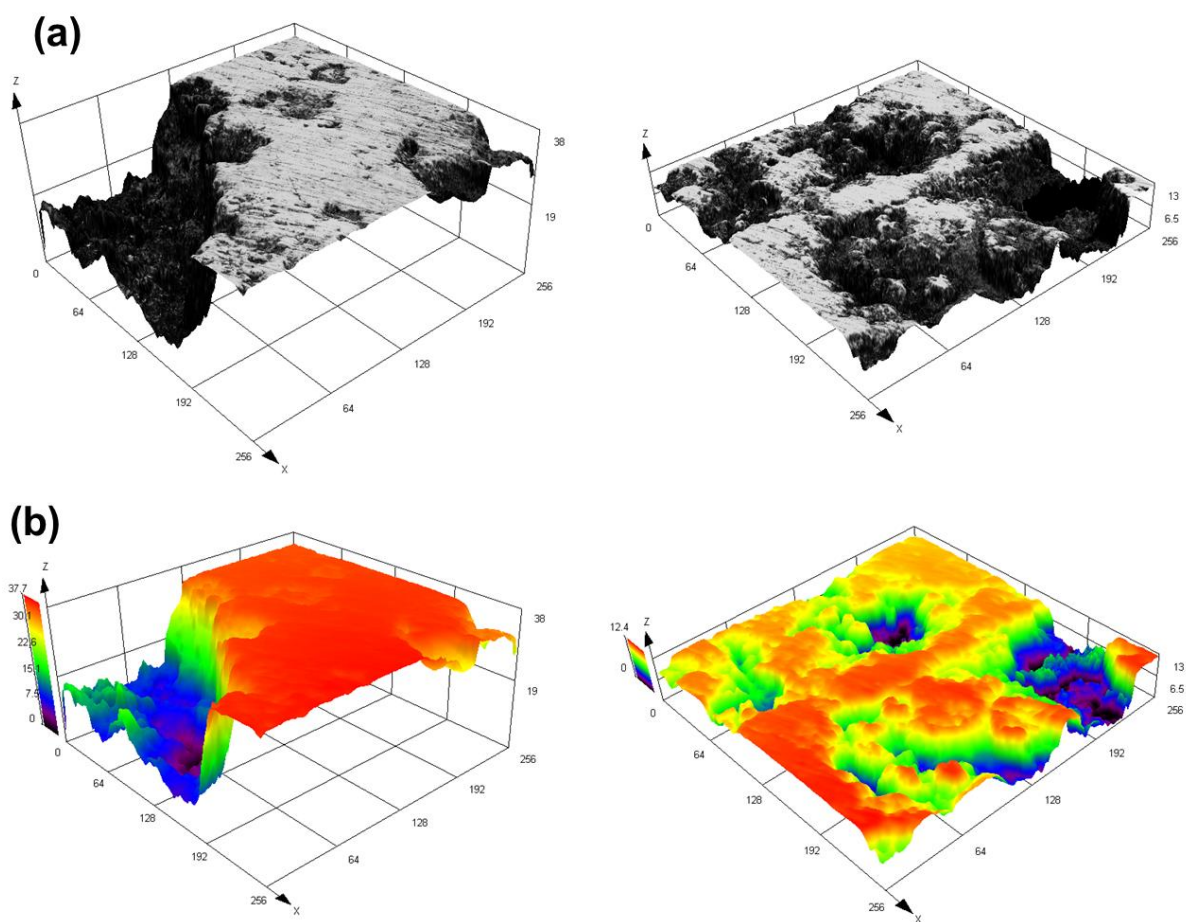


FIGURA 4.85 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de Ni após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.

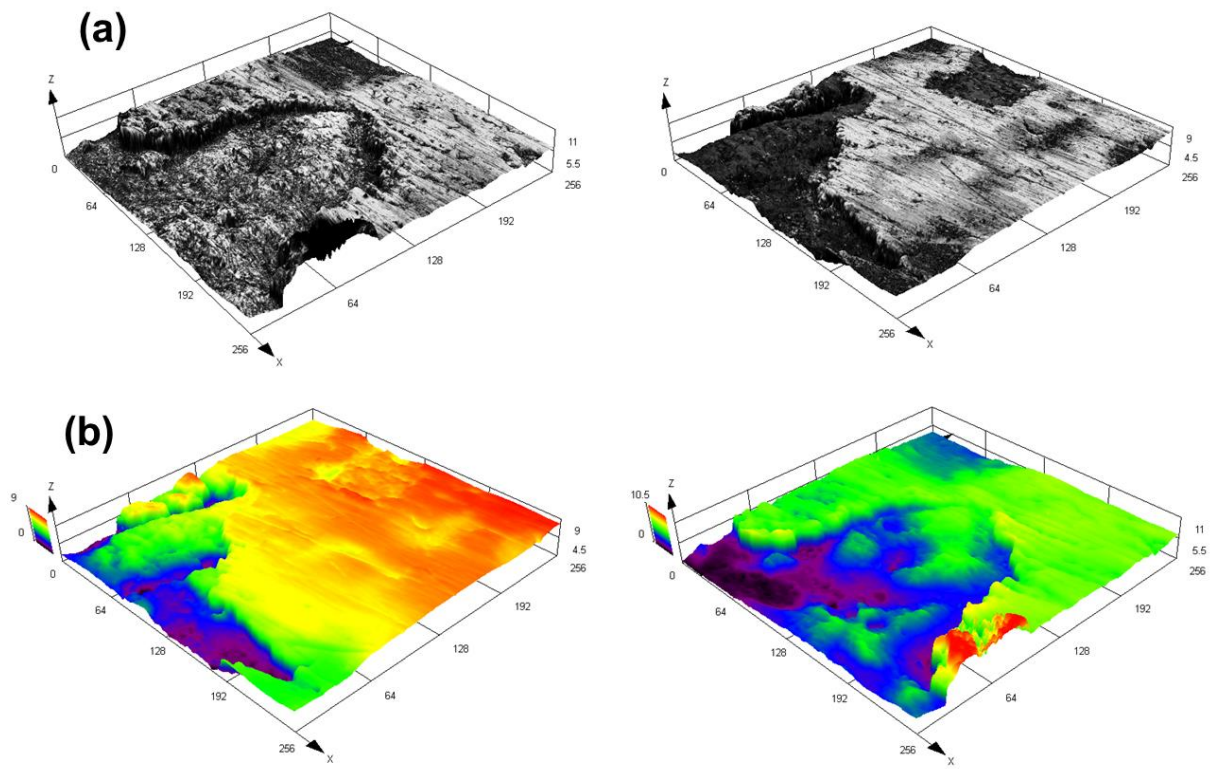
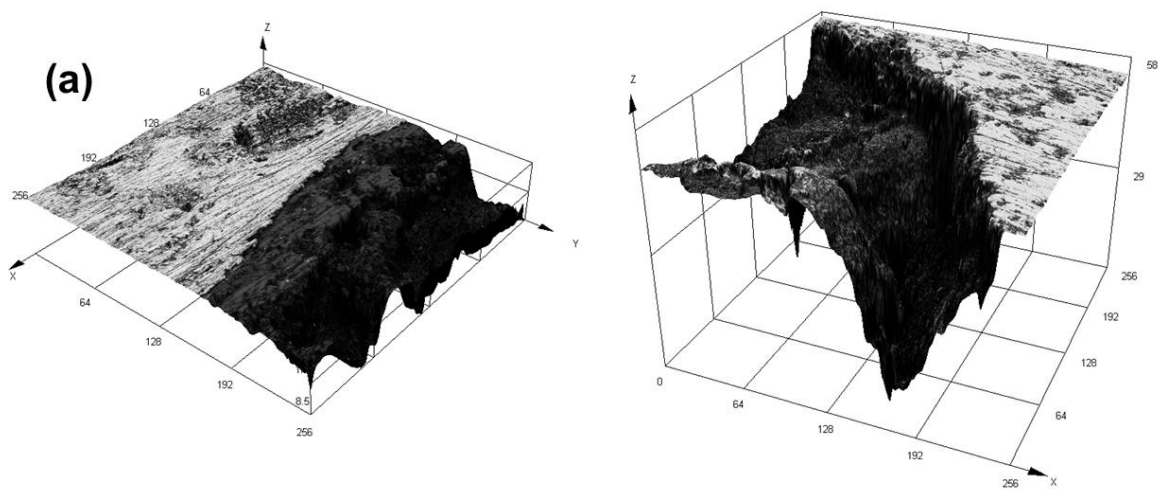


FIGURA 4.86 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de Ni-P após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.



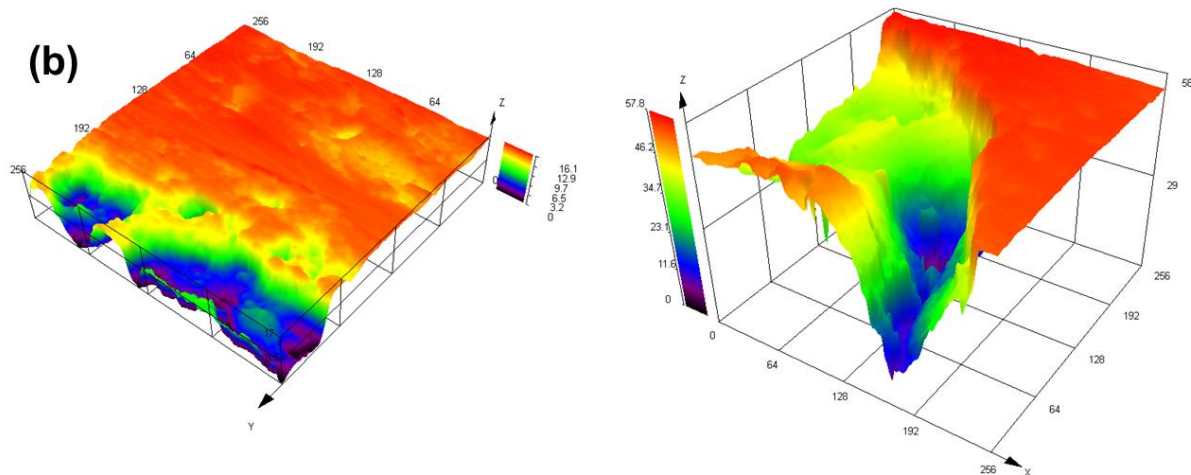


FIGURA 4.87 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de Ni-Cu após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.

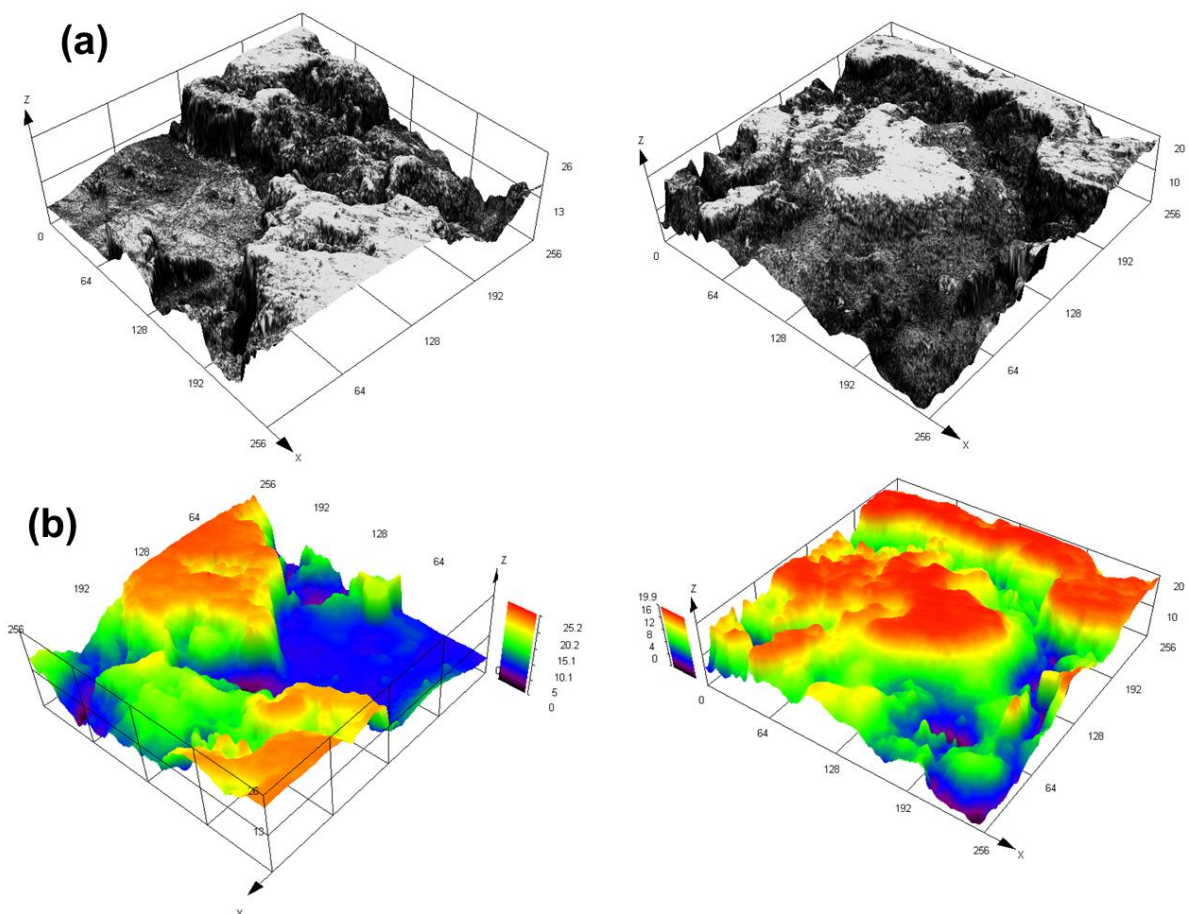


FIGURA 4.88 - Projeções em 3D obtidos por MCVL para a amostra de Ni-Cu-P após o ensaio em câmara de névoa salina, sendo (a) o perfil de intensidade do laser e (b) o perfil de alturas.

5 - CONCLUSÕES

Para melhor contemplar os objetos de estudo deste trabalho, as conclusões serão divididas entre dois tópicos: eletrodos de disco e eletrodos retangulares trazendo o comparativo entre estes dois sistemas.

5.1 - Eletrodos de disco

A elaboração de banhos contendo complexos de aspartato mostrou-se viável para a prática da eletrodeposição dos filmes propostos, com banhos que apresentam boa estabilidade em uma grande faixa de valores de pH, mesmo que reações paralelas indesejáveis como a oxidação do complexo de Ni-Asp ocorra.

A adição de NaH_2PO_2 aos banhos evitou a oxidação dos complexos de Ni-Asp e despolarizou os processos de eletrodeposição de filmes sobre o substrato de aço. Entretanto, a adição deste sal aos banhos levou à inibição da deposição de Ni e à queda da eficiência do processo de eletrodeposição; estes fenômenos foram atribuídos à competição por sítios ativos da superfície eletroativa entre ânion hipofosfito e os complexos metálicos e pelo aumento da atividade eletrocatalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio dada a formação de uma fase de Ni-P sobre o eletrodo.

O processo de eletrodeposição de Ni ou de suas ligas apresentou controle misto e possivelmente difusional para as maiores densidades de corrente aplicadas. As espécies de Ni(II)-Asp apresentaram forte limitação de transferência de carga (pela própria natureza do metal), enquanto as espécies de Cu(II)-Asp mostraram limitações difusionais (pela imposição das concentrações utilizadas). O fato do Ni(II)-Asp apresentar limitações de transferência de carga tende a induzir a formação de filmes bastante homogêneos, enquanto a presença das espécies de Cu(II)-Asp em regime de limitação difusional levam à formação de filmes mais irregulares e dendríticos.

Em relação ao mecanismo responsável pela formação dos filmes, encontraram-se indícios que a redução de Ni(II)-Asp aconteça de acordo com um mecanismo do tipo *CEE* com a primeira etapa eletroquímica atribuída à etapa lenta; evidências experimentais para o mecanismo de redução da espécie de Cu(II)-Asp não foram encontradas, entretanto pode-se sugerir o mesmo tipo de mecanismo. Para a codeposição de P, o mecanismo direto é sugerido.

Os filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P obtidos foram compostos majoritariamente por Ni, entretanto a fração de Cu codepositado sempre esteve acima da fração do complexo de Cu-Asp no banho; dada a presença de Cu no sistema, a codeposição de P fora inibida a valores tipicamente na faixa de 1% a 3%, frente a valores da faixa compreendida entre 15% e 23%. Assim como citado, a codeposição de P levou à diminuição da eficiência do processo de eletrodeposição em relação aos filmes análogos sem a presença deste não-metal, e em todos os filmes contendo P (Ni-P e Ni-Cu-P), foram observados o caráter não-cristalino.

De modo geral, as ligas apresentaram melhor resistência à corrosão do que o filme de Ni em NaCl 3,5%. Entretanto, não houve correlação direta entre composição e resistência à corrosão, porém observou-se que os filmes produzidos com densidades de corrente compreendidas tipicamente acima de 40 mA cm⁻² apresentaram melhores resultados. Tal efeito fora relacionado ao refinamento morfológico obtido nestas densidades de corrente de eletrodeposição.

5.2 - Eletrodos retangulares

O aumento da escala do processo demandou modificações experimentais, pois o novo sistema apresentou particularidades não observadas durante o uso do eletrodo de disco, por exemplo, a falta de aderência dos filmes

de Ni-Cu e Ni-Cu-P ao substrato. Dados os ajustes necessários, filmes aderentes e capazes de receber polimento foram obtidos.

As mudanças das configurações de célula levaram ao aumento da eficiência do processo de deposição e das correntes parciais de Ni, além de favorecer a codeposição de P. As mudanças de configuração e no substrato utilizado levaram à obtenção de filmes de Ni e Ni-P mais rugosos do que nos eletrodos de disco; a formação de pó nos filmes de Ni-Cu e Ni-Cu-P também foi magnificada.

O filme de Ni-P apresentou a maior resistência à corrosão dentre todos os filmes avaliados em ensaios de *OCP* e em câmara de névoa salina, sugere-se que a resistência à corrosão superior se deve ao acúmulo de espécies oxidadas de P na superfície, como indicado pela análise de XPS. Comprando-se Ni-Cu e Ni-Cu-P, o segundo apresentou aspecto visual menos atacado após os ensaios em câmara de névoa salina, apesar da profundidade das perfurações serem semelhantes entre os dois recobrimentos.

6 - REFERÊNCIAS

1. SPECIAL METALS. 'Monel Alloy 400'. <https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/monel-alloy-400.pdf> (2010).
2. SPECIAL METALS. 'Monel Alloy R-405'. <https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/monel-alloy-r-405.pdf> (2010).
3. SPECIAL METALS. 'Monel Alloy K-500'. <https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/monel-alloy-k-500.pdf> (2010).
4. SHOEMAKER, L. E. & SMITH, G. D. 'A Century Of Monel Metal: 1906-2006'. *JOM* **58**, 22–26 (2006).
5. SHERIF, E. M., ALMAJID, A. A., BAIRAMOV, A. K. & AL-ZAHRANI, E. 'Corrosion Of Monel-400 In Aerated Stagnant Arabian Gulf Seawater After Different Exposure Intervals'. *Int. J. Electrochem. Sci* **6**, 5430–5444 (2011).
6. PARIDA, A. K. & MAITY, K. 'Experimental Investigation On Tool Life And Chip Morphology In Hot Machining Of Monel-400'. *Eng. Sci. Technol. an Int. J.* **21**, 371–379 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2018.04.003>.
7. SPECIAL METALS. 'High-Performance Nickel Alloys'. <https://www.specialmetals.com/documents/nickel-alloy-handbook.pdf> (2010).
8. BAGHERZADEH, M. & JABERINIA, F. 'Electrochemical Study Of Monel Alloy Corrosion In Hydrochloric Acid Solution And Pyrrolidine Dithiocarboxylate Self-Assembled Monolayers As Its Corrosion Protector'. *J. Alloys Compd.* **750**, 677–686 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.074>.
9. SENTHILKUMAR, G. *ET AL.* 'Microstructure And Corrosion Behaviour Of Ni-Ag And Ni-Cu Composite Coating For Industrial Applications'. in *AIP Conference Proceedings* vol. 2311 080009 (2020). <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0034166>.
10. GHORBANI, M. M., TAHERIAN, R. & BOZORG, M. 'Investigation On Physical And Electrochemical Properties Of TiN-Coated Monel Alloy Used For Bipolar Plates Of Proton Exchange Membrane Fuel Cell'. *Mater. Chem. Phys.* **238**, 121916 (2019) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058419307151>.
11. DO, Q. *ET AL.* 'Effect Of Cupric Sulfate On The Microstructure And Corrosion Behavior Of Nickel-Copper Nanostructure Coatings Synthesized By Pulsed Electrodeposition Technique'. *Corros. Sci.* **147**, 246–259 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.017>.
12. KALAIMATHI, M., VENKATACHALAM, G., MAKHIJANI, N. P., AGRAWAL, A. & SIVAKUMAR, M. 'Investigations On Machining Of Monel 400 Alloys Using Electrochemical Machining With Sodium Nitrate As Electrolyte'. *Appl. Mech. Mater.* **592–594**, 467–472 (2014) <https://www.scientific.net/AMM.592-594.467>.
13. ANANTHAKUMAR, K., RAJAMANI, D., BALASUBRAMANIAN, E. & PAULO DAVIM, J. 'Measurement And Optimization Of Multi-Response Characteristics In Plasma Arc Cutting Of Monel 400TM Using RSM And TOPSIS'. *Measurement* **135**, 725–737

- (2019) <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.12.010>.
14. PAUNOVIC, M. & SCHLESINGER, M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. (John Wiley & Sons, Inc., 2006). <http://doi.wiley.com/10.1002/0470009403>.
 15. RAUB, C. 'The History Of Electroplating'. in *Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments* 284–290 (Butterworth-Heinemann Ltd, 2013). <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-7506-1611-9.50027-3>.
 16. BRENNER, A. *Electrodeposition of alloys: Principles and practice, vol 2*. (Academic press, 1963).
 17. PARTHASARADHY, N. V. *Practical Electroplating Book*. (Prentice Hall, 1989).
 18. SCHWARZACHER, W. 'Electrodeposition: A Technology For The Future'. *Interface* **250**, 32–35 (2006).
 19. DE CARVALHO, M. F. & CARLOS, I. A. 'Zinc Electrodeposition From Alkaline Solution Containing Trisodium Nitrilotriacetic Added'. *Electrochim. Acta* **113**, 229–239 (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.136>.
 20. BARBANO, E. P., DA SILVA, F. S., CARLOS, I. A. & VALLÉS, E. 'New Electrolytic Bath For Electrodeposition Of Protective Binary FeMo And Ternary FeMoP Films'. *J. Alloys Compd.* **695**, 319–328 (2017) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838816333436>.
 21. BARBANO, E. P., DE OLIVEIRA, G. M., DE CARVALHO, M. F. & CARLOS, I. A. 'Copper–Tin Electrodeposition From An Acid Solution Containing EDTA Added'. *Surf. Coatings Technol.* **240**, 14–22 (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.005>.
 22. SIQUEIRA, J. L. P. & CARLOS, I. A. 'The Effect Of Tartrate On The Morphological And Structural Characteristics Of Lead–Tin Electrodeposit From An Alkaline Bath'. *J. Power Sources* **177**, 211–216 (2008) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775307025281>.
 23. DE ALMEIDA, M. R. H. *ET AL.* 'Electrodeposition Of CuZn Films From Free-Of-Cyanide Alkaline Baths Containing EDTA As Complexing Agent'. *Surf. Coatings Technol.* **287**, 103–112 (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.079>.
 24. A. R. DESPIC, V. D. J. 'Electrochemical Deposition And Dissolution Of Alloys And Metal Composites - Fundamental Aspects'. in *Modern Aspects of Electrochemistry* (ed. Al, R. E. W. et) 143 (Plenum Press, 1995).
 25. HASEEB, A. S. M. A. & HUQ, M. Z. 'Electrodeposition Of Martensitic Iron–Carbon Alloy Coatings At Room Temperature'. *Met. Finish.* 9–11 (1997).
 26. SCHLESINGER, M. & PAUNOVIC, M. *Modern Electroplating*. (John Wiley & Sons, Inc., 2010). <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470602638>.
 27. BRITO, M. M., ARTISIANI, R. A. & CARLOS, I. A. 'The Electrodeposition Of Ni–Cu And Ni–Cu–P From Aspartate-Based Baths'. *J. Alloys Compd.* **890**, 161761 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161761>.
 28. CARVALHO, M. F. DE, BARBANO, E. P. & CARLOS, I. A. 'Electrochimica Acta Influence Of Disodium Ethylenediaminetetraacetate On Zinc Electrodeposition Process And On The Morphology , Chemical Composition And Structure Of The Electrodeposits'. *Electrochim. Acta* **109**, 798–808 (2013)

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.149>.
29. CHEN, C. J. & LIN, K. L. 'Internal Stress And Adhesion Of Amorphous Ni-Cu-P Alloy On Aluminum'. *Thin Solid Films* **370**, 106–113 (2000).
 30. NICKEL INSTITUTE. 'Nickel Plating Handbook'. https://nickelinstitute.org/media/2323/nph_141015.pdf (2014).
 31. TSYNTSARU, N. *ET AL.* 'Modern Trends In Tungsten Alloys Electrodeposition With Iron Group Metals'. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **48**, 491–520 (2012).
 32. ELIAS, L. & CHITHARANJAN HEGDE, A. 'Electrodeposition Of Laminar Coatings Of Ni-W Alloy And Their Corrosion Behaviour'. *Surf. Coatings Technol.* **283**, 61–69 (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.025>.
 33. CARLOS, I. . & DE ALMEIDA, M. R. H. 'Study Of The Influence Of The Polyalcohol Sorbitol On The Electrodeposition Of Copper–Zinc Films From A Non-Cyanide Bath'. *J. Electroanal. Chem.* **562**, 153–159 (2004) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072803005278>.
 34. DE OLIVEIRA, G. M., BARBOSA, L. L., BROGGI, R. L. & CARLOS, I. A. 'Voltammetric Study Of The Influence Of EDTA On The Silver Electrodeposition And Morphological And Structural Characterization Of Silver Films'. *J. Electroanal. Chem.* **578**, 151–158 (2005) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072805000252>.
 35. FRANKLIN, T. C. 'Some Mechanisms Of Action Of Additives In Electrodeposition Processes'. *Surf. Coatings Technol.* **30**, 415–428 (1987) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0257897287901332>.
 36. KELLY, J. J. 'Leveling And Microstructural Effects Of Additives For Copper Electrodeposition'. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2540 (1999) <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1391968>.
 37. MECH, K. 'Influence Of Organic Ligands On Electrodeposition And Surface Properties Of Nickel Films'. *Surf. Coatings Technol.* **315**, 232–239 (2017) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217301858>.
 38. MOHANTY, U. S., TRIPATHY, B. C., DAS, S. C. & MISRA, V. N. 'Effect Of Thiourea During Nickel Electrodeposition From Acidic Sulfate Solutions'. *Matallurgical Mater. Trans. B* **36**, 737–741 (2005).
 39. LI, C. QUN, LI, X. HAI, WANG, Z. XIN & GUO, H. JUN. 'Nickel Electrodeposition From Novel Citrate Bath'. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* **17**, 1300–1306 (2007).
 40. OLIVEIRA, E. M., FINAZZI, G. A. & CARLOS, I. A. 'Influence Of Glycerol, Mannitol And Sorbitol On Electrodeposition Of Nickel From A Watts Bath And On The Nickel Film Morphology'. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 5978–5985 (2006) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897205010753>.
 41. EL BORAEL, N. F. & IBRAHIM, M. A. M. 'Catalytic Effect Of L-Proline On The Reduction Of Ni(II) Ions During Nickel Electrodeposition From A Watts-Type Nickel Bath'. *Surf. Coatings Technol.* **347**, 113–122 (2018) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897218304559>.
 42. IBRAHIM, M. A. M. & RADADI, R. M. AL. 'Role Of Glycine As A Complexing Agent In Nickel Electrodeposition From Acidic Sulphate Bath'. *Int. J. Electrochem. Sci* **10**,

- 4946–4971 (2015).
43. PATHAK, S. *ET AL.* ‘Influence Of Lower Current Densities On The Residual Stress And Structure Of Thick Nickel Electrodeposits’. *Surf. Coatings Technol.* **205**, 3651–3657 (2011) <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.012>.
 44. QU, N. S., ZHU, D., CHAN, K. C. & LEI, W. N. ‘Pulse Electrodeposition Of Nanocrystalline Nickel Using Ultra Narrow Pulse Width And High Peak Current Density’. *Surf. Coatings Technol.* **168**, 123–128 (2003).
 45. SEKAR, R. & JAYAKRISHNAN, S. ‘Effect Of Sulphonic Acids On Electrodeposition Of Nickel And Its Structural And Corrosion Behaviour’. *Trans. Inst. Met. Finish.* **90**, 324–329 (2012).
 46. LI, C., LI, X., WANG, Z. & GUO, H. ‘Mechanism Of Nanocrystalline Nickel Electrodeposition From Novel Citrate Bath’. *Rare Met. Mater. Eng.* **44**, 1561–1567 (2015) [http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30093-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30093-X).
 47. SARABY-REINTJES, A. & FLEISCHMANN, M. ‘Kinetics Of Electrodeposition Of Nickel From Watts Baths’. *Electrochim. Acta* **29**, 557–566 (1983).
 48. YEAGER, J., CELS, J. P., YEAGER, E. & HOVORKA, F. ‘The Electrochemistry Of Nickel. I- Codeposition Of Nickel And Hydrogen From Simple Aqueous Solutions’. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 328–336 (1959).
 49. DANILOV, F. I., SKNAR, I. V & SKNAR, Y. E. ‘Kinetics Of Nickel Electroplating From Methanesulfonate Electrolyte’. *Russ. J. Electrochem.* **47**, 1109–1116 (2011).
 50. MOHANTY, U. S., TRIPATHY, B. C., SINGH, P. & DAS, S. C. ‘Effect Of Pyridine And Its Derivatives On The Electrodeposition Of Nickel From Aqueous Sulfate Solutions Part II : Polarization Behaviour’. *J. Appl. Electrochem.* **31**, 969–972 (2001).
 51. PIATTI, R. C. V, ARVÍA, J. & PODESTÁ, J. J. ‘The Electrochemical Kinetic Of Nickel In Acid Aqueous Solutions Containing Chloride And Perchlorate Ions’. *Electrochim. Acta* **14**, 541–560 (1969).
 52. OBRADOVIC, M. D., STEVANOVIC, R. M. & DESPIC, A. R. ‘Electrochemical Deposition Of Ni-W Alloys From Ammonia-Citrate Electrolyte’. *J. Electroanal. Chem.* **552**, 185–196 (2003).
 53. LELEVIC, A. & WALSH, F. C. ‘Electrodeposition Of Ni-P Alloy Coatings: A Review’. *Surf. Coatings Technol.* **369**, 198–220 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.055>.
 54. MAHIDASHTI, Z., ALIOFKHAZRAEI, M. & LOTFI, N. ‘Review Of Nickel-Based Electrodeposited Tribo-Coatings’. *Trans. Indian Inst. Met.* **71**, 257–295 (2018).
 55. NADERI, J. & SARHAN, A. A. D. ‘Measure And Evaluate The Hardness Of The Electrodeposited Nickel-Phosphorous (Ni-P) Thin Film Coating On Carbon Steel Alloy For Automotive Applications’. *Measurement* **139**, 490–497 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.03.027>.
 56. NG, P. K., SNYDER, D. D., LASALA, J., CLEMENS, B. & FUERST, C. ‘Structure And Crystallization Of Nickel-Phosphorus Alloys Prepared By High-Rate Electrodeposition’. *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1376–1381 (1988).
 57. KUROWSKI, A., SCHULTZE, J. W. & STAIKOV, G. ‘Initial Stages Of Ni – P

- Electrodeposition: Growth Morphology And Composition Of Deposits'. *Electrochem. commun.* **4**, 565–569 (2002).
58. MAHALINGAM, T. *ET AL.* 'Electrochemical Deposition And Characterization Of Ni-P Alloy Thin Films'. *Mater. Charact.* **58**, 800–804 (2007).
 59. ALLEG, S., BOUSSAHA, A., TEBIB, W., ZERGoug, M. & SUÑOL, J. J. 'Microstructure And Magnetic Properties Of NiP Alloys'. *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 1001–1011 (2016).
 60. HU, C. C. & BAI, A. 'Influences Of The Phosphorus Content On Physicochemical Properties Of Nickel-Phosphorus Deposits'. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 215–225 (2003).
 61. SKNAR, Y. E., SAVCHUK, O. O. & SKNAR, I. V. 'Characteristics Of Electrodeposition Of Ni And Ni-P Alloys From Methanesulfonate Electrolytes'. *Appl. Surf. Sci.* **423**, 340–348 (2017) <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.146>.
 62. PILLAI, A. M., RAJENDRA, A. & SHARMA, A. K. 'Electrodeposited Nickel-Phosphorous (Ni-P) Alloy Coating: An In-Depth Study Of Its Preparation, Properties, And Structural Transitions'. *J. Coatings Technol. Res.* **9**, 785–797 (2012).
 63. DADVAND, M., DADVAND, N. & KIPOUROS, G. J. 'Electrodeposition Of Nickel-Phosphorus From A Highly Conductive Citrate Bath For Wire Bonding Applications'. *Can. Metall. Q.* **55**, 1–12 (2016).
 64. ORDINE, A. P., DÍAZ, S. L., MARGARIT, I. C. P., BARCIA, O. E. & MATTOS, O. R. 'Electrochemical Study On Ni-P Electrodeposition'. *Electrochim. Acta* **51**, 1480–1486 (2006).
 65. FUKUSHIMA, H., AKIYAMA, T., AKAGI, S. & HIGASHI, K. 'Role Of Iron-Group Metals In The Induced Codeposition Of Molybdenum From Aqueous Solution'. *J. Japan Inst. Met. Mater.* **42**, 980–985 (1979) https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.42.10_980.
 66. SAITOU, M., OKUDAIRA, Y. & OSHIKAWA, W. 'Amorphous Structures And Kinetics Of Phosphorous Incorporation In Electrodeposited Ni-P Thin Films'. *J. Electrochem. Soc.* **150**, C140 (2003) <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1545459>.
 67. ZELLER, R. L. & LANDAU, U. 'Electrodeposition Of Ni-P Amorphous Alloys. Observations Supporting The Indirect Mechanism Of Phosphorus Incorporation'. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3464 (1992).
 68. HARRIS, T. M. & DANG, Q. D. 'The Mechanism Of Phosphorus Incorporation During The Electrodeposition Of Nickel-Phosphorus Alloys'. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 81–83 (1993).
 69. GAO, M. Y. *ET AL.* 'Electrochemical Fabrication Of Porous Ni-Cu Alloy Nanosheets With High Catalytic Activity For Hydrogen Evolution'. *Electrochim. Acta* **215**, 609–616 (2016).
 70. SOLMAZ, R., DÖNER, A. & KARDAŞ, G. 'Electrochemical Deposition And Characterization Of NiCu Coatings As Cathode Materials For Hydrogen Evolution Reaction'. *Electrochem. commun.* **10**, 1909–1911 (2008) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248108004633>.
 71. MAO, Y. *ET AL.* 'Electrodeposition Of Nickel-copper On Titanium Nitride For Methanol Electrooxidation'. *Surf. Coatings Technol.* **350**, 949–953 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.048>.

72. YU, L. *ET AL.* ‘Characteristics Of A Sintered Porous Ni–Cu Alloy Cathode For Hydrogen Production In A Potassium Hydroxide Solution’. *Energy* **97**, 498–505 (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.138>.
73. YUE, Y., COBURN, K., REED, B. & LIANG, H. ‘Hierarchical Structured Nickel – Copper Hybrids Via Simple Electrodeposition’. *J. Appl. Electrochem.* **48**, 275–286 (2018) <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-018-1147-9>.
74. EUGÉNIO, S., SILVA, T. M., CARMEZIM, M. J., DUARTE, R. G. & MONTEMOR, M. F. ‘Electrodeposition And Characterization Of Nickel-Copper Metallic Foams For Application As Electrodes For Supercapacitors’. *J. Appl. Electrochem.* **44**, 455–465 (2014).
75. CALLEJA, P. *ET AL.* ‘Developing Plating Baths For The Production Of Reflective Ni–Cu Films’. *Electrochim. Acta* **62**, 381–389 (2012) <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.049>.
76. GORANOVA, D., AVDEEV, G. & RASHKOV, R. ‘Electrodeposition And Characterization Of Ni–Cu Alloys’. *Surf. Coatings Technol.* **240**, 204–210 (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.014>.
77. GREEN, T. A., RUSSELL, A. E. & ROY, S. ‘The Development Of A Stable Citrate Electrolyte For The Electrodeposition Of Copper-Nickel Alloys’. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 875–881 (1998).
78. ISHIKAWA, M., ENOMOTO, H., MATSUOKA, M. & IWAKURA, C. ‘Effect Of Some Factors On Electrodeposition Of Nickel-Copper Alloy From Pyrophosphate-Tetraborate Bath’. *Electrochim. Acta* **40**, 1663–1668 (1995).
79. YAHALOM, J. & ZADOK, O. ‘Formation Of Composition-Modulated Alloys By Electrodeposition’. *J. Mater. Sci.* **22**, 499–503 (1987) <http://link.springer.com/10.1007/BF01160760>.
80. BENNETT, L. H. *ET AL.* ‘Magnetic Properties Of Electrodeposited Copper-Nickel Composition-Modulated Alloys’. *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 239–245 (1987) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/030488538790237X>.
81. CHASSAING, E., QUANG, K. V. & WIART, R. ‘Mechanism Of Copper-Nickel Alloy Electrodeposition’. *J. Appl. Electrochem.* **17**, 1267–1280 (1987) <http://link.springer.com/10.1007/BF01023611>.
82. VALOVA, E. *ET AL.* ‘Interface Between Electroless Amorphous Ni–Cu–P Coatings And Al Substrate’. *Surf. Coatings Technol.* **190**, 336–344 (2005) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897204003093>.
83. HSU, J.-C. & LIN, K.-L. ‘The Effect Of Saccharin Addition On The Mechanical Properties And Fracture Behavior Of Electroless Ni–Cu–P Deposit On Al’. *Thin Solid Films* **471**, 186–193 (2005) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004011319>.
84. HU, Y., YANG, L., SHI, C. & TANG, W. ‘Microstructural Evolution And Phase Transformation Kinetics Of Pulse-Electroplated Ni-Cu-P Alloy Film During Annealing’. *Mater. Chem. Phys.* **141**, 944–950 (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.030>.
85. WANG, J. *ET AL.* ‘Investigation On Time-Dependent Wetting Behavior Of Ni-Cu-P

- Ternary Coating'. *J. Alloys Compd.* **765**, 221–228 (2018)
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.239>.
86. YU, Q. *ET AL.* 'Fabrication Of Adhesive Superhydrophobic Ni-Cu-P Alloy Coatings With High Mechanical Strength By One Step Electrodeposition'. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **427**, 1–6 (2013)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.067>.
 87. KIM, B. K., KIM, S. K., CHO, S. K. & KIM, J. J. 'Enhanced Catalytic Activity Of Electrodeposited Ni-Cu-P Toward Oxygen Evolution Reaction'. *Appl. Catal. B Environ.* **237**, 409–415 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.082>.
 88. CAO, M. *ET AL.* 'Facile Electrodeposition Of Ni – Cu – P Dendrite Nanotube Films With Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Activity And Durability'. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 35224–35233 (2018).
 89. BARATI, G., LOTFI, N., ALIABADI, A., HYUN, S. & SHANMUGAM, S. 'Hydrazine-Assisted Electrochemical Hydrogen Production By Efficient Dendrite Catalyst'. *Electrochim. Acta* **382**, 138335 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138335>.
 90. NELSON, D. L. & COX, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. W.H. Freeman and Company (W.H. Freeman and Company, 2017).
 91. KOTRLÝ, S. & SUCHA, L. *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*. (Ellis Howoord Ltd., 1985). <http://doi.wiley.com/10.1002/bbpc.19850891134>.
 92. RUBIN, W. *Influência do ácido aspártico no processo de eletrodeposição de ligas de Cu-Sn-Ni. Avaliação da morfologia, composição, estrutura, adesão e resistência à corrosão dos filmes*. (Universidade Federal de São Carlos, 2014).
 93. PELLICER, E. *ET AL.* 'Effects Of The Anion In Glycine-Containing Electrolytes On The Mechanical Properties Of Electrodeposited Co – Ni Films'. *Mater. Chem. Phys.* **130**, 1380–1386 (2011).
 94. IBRAHIM, M. A. M. & AL RADADI, R. M. 'Noncrystalline Cobalt Coatings On Copper Substrates By Electrodeposition From Complexing Acidic Glycine Baths'. *Mater. Chem. Phys.* **151**, 222–232 (2015)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.058>.
 95. LI, Y. *ET AL.* 'MoS₂ Nanoparticles Grown On Graphene: An Advanced Catalyst For The Hydrogen Evolution Reaction'. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7296–7299 (2011).
 96. BERTERO, E. *ET AL.* 'Green Cr(III)-Glycine Electrolyte For The Production Of FeCrNi Coatings: Electrodeposition Mechanisms And Role Of By-Products In Terms Of Coating Composition And Microstructure'. *RSC* **9**, 25762–25775 (2019).
 97. BALLESTEROS, J. C., CHAÏNET, E., OZIL, P., TREJO, G. & MEAS, Y. 'Initial Stages Of The Electrocrystallization Of Copper From Non-Cyanide Alkaline Bath Containing Glycine'. *J. Electroanal. Chem.* **645**, 94–102 (2010)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.05.002>.
 98. RASHWAN, S. M. 'Electrodeposition Of Zn – Cu Coatings From Alkaline Sulphate Bath Containing Glycine'. *Trans. IMF* **85**, 217–224 (2007).
 99. LI, B., LIN, A., WU, X., ZHANG, Y. & GAN, F. 'Electrodeposition And Characterization Of Fe–Cr–P Amorphous Alloys From Trivalent Chromium Sulfate Electrolyte'. *J. Alloys Compd.* **453**, 93–101 (2008)

- <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806019827>.
100. KOVALSKA, N. *ET AL.* 'The Role Of Glycine In The Iron-Phosphorous Alloy Electrodeposition'. *Electrochim. Acta* **309**, 450–459 (2019)
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468619306371>.
 101. IBRAHIM, M. A. M. & BAKDASH, R. S. 'New Non-Cyanide Acidic Copper Electroplating Bath Based On Glutamate Complexing Agent'. *Surf. Coat. Technol.* **282**, 139–148 (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.024>.
 102. PARY, P., BENGUA, L. N. & EGLI, W. A. 'Electrochemical Characterization Of A Cu (II) -Glutamate Alkaline Solution For Copper Electrodeposition'. *J. Electrochem. Soc.* **162**, D275–D282 (2015).
 103. PARY, P. *ET AL.* 'Electrochemical Reduction Of Copper Complexes With Glycine, Alanine And Valine'. *J. Electrochem. Soc.* **168**, 012501 (2021).
 104. BARBOSA, L. L. *ET AL.* 'Study And Development Of An Alkaline Bath For Copper Deposition Containing Sorbitol As Complexing Agent And Morphological Characterization Of The Copper Film'. *Surf. Coatings Technol.* **192**, 145–153 (2005)
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897204008898>.
 105. PUIGDOMENECH, I. 'Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database And Plotting Software'. at <https://doi.org/https://www.kth.se/che/medusa> (2004)
<https://www.kth.se/che/medusa>.
 106. EINERHAND, R. E. F., VISSCHER, W. H. M. & BARENDRECHT, E. 'PH Measurement In Strong KOH Solutions With A Bismuth Electrode'. *Electrochim. Acta* **34**, 345–353 (1989) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468689870100>.
 107. *CRC Handbook of chemistry and physics.* (CRC Press/Taylor and Francis Group, 2006).
 108. BROWN, D. G. & WESER, U. 'XPS Spectra Of Copper And Nickel Biuret Complexes — Observations Of Intense Satellite Structure In The 2P Spectrum Of A Copper(III) System'. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **34**, 989–994 (1979).
 109. SUH, M. P., LEE, E. Y. & SHIM, B. Y. 'Synthesis And Properties Of Nickel (III) Complexes Of Hexaazamacrocyclic Ligands'. *Inorganica Chim. Acta* **269**, 337–341 (1998).
 110. BOUR, J. J., BIRKER, P. J. M. W. L. & STEGGERDA, J. J. 'Copper(III) And Nickel(III) Complexes Of Biuret And Oxamide'. *Inorg. Chem.* **10**, 1202–1205 (1971).
 111. HAINES, R. I. & MCAULEY, A. 'Synthesis And Reactions Of Nickel(III) Complexes'. *Coord. Chem. Rev.* **39**, 77–119 (1981)
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854500805123>.
 112. ZACARIN, M. G. *ET AL.* 'Investigation Of The Fe-Mo Electrodeposition From Sorbitol Alkaline Bath And Characterization Of The Films Produced'. *J. Alloys Compd.* **750**, 577–586 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.020>.
 113. LOPES, W. A. & FASCIO, M. 'Esquema Para Interpretação De Espectros De Substâncias Orgânicas Na Região Do Infravermelho'. *Quim. Nova* **27**, 670–673 (2004).
 114. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds.* (Wiley, 1986).

115. SHERIGARA, B. S., BHAT, K. I., PINTO, I. & GOWDA, N. M. M. 'Oxidation Of L-Aspartic Acid And L-Glutamic Acid By Manganese(III) Ions In Aqueous Sulphuric Acid, Acetic Acid, And Pyrophosphate Media: A Kinetic Study'. *Int. J. Chem. Kinet.* **27**, 675–690 (1995) <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/kin.550270707>.
116. DAKIN, H. D. 'Note On The Oxidation Of Glutamic And Aspartic Acids By Means Of Hydrogen Peroxide'. *J. Biol. chem.* **5**, 409–411 (1988).
117. BERZINS, T. & DELAHAY, P. 'Oscillographic Polarographic Waves For The Reversible Deposition Of Metals On Solid Electrodes'. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 555–559 (1953) <http://dx.doi.org/10.1021/ja01099a013>.
118. DELAHAY, P. 'Theory Of Irreversible Waves In Oscillographic Polarography'. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1190–1196 (1953) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01101a054>.
119. PLETCHER, D., GREFF, R., PEAT, R., PETER, L. M. & ROBINSON, J. *Instrumental methods in electrochemistry*. (Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, 2001).
120. FLETCHER, S. 'Some Recent Developments In Electrochemical Nucleation-Growth-Collision Theory'. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **118**, 419–432 (1981) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002207288180558X>.
121. BRITO, M. M., ZACARIN, M. G., ARRUDA, R. A., BARBANO, E. P. & CARLOS, I. A. 'Investigation Of Electrochemical Deposition Of Fe-P Alloys On Polycrystalline Platinum From An Alkaline Bath'. *Thin Solid Films* **699**, 137862 (2020) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609020300778>.
122. FAULKNER, ALLEN J. BARD, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2001).
123. POPOV, K. I., DJOKIĆ, S. S., NIKOLIĆ, N. D. & JOVIĆ, V. D. *Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals*. (Springer International Publishing, 2016). <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-26073-0>.
124. OLDHAM, K. B., MYLAND, J. C. & BOND, A. M. *Electrochemical Science and Technology - Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2012).
125. KIM, W. & WEIL, R. 'Pulse Plating Effects In Nickel Electrodeposition'. *Surf. Coatings Technol.* **38**, 289–298 (1989) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0257897289900911>.
126. CHEREVKO, S., XING, X. & CHUNG, C. H. 'Hydrogen Template Assisted Electrodeposition Of Sub-Micrometer Wires Composing Honeycomb-Like Porous Pb Films'. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 8054–8061 (2011) <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.098>.
127. LANDOLT, D. 'Electrochemical And Materials Science Aspects Of Alloy Deposition'. *Electrochim. Acta* **39**, 1075–1090 (1994) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468694E0022R>.
128. GHOSH, S. K., DEY, G. K., DUSANE, R. O. & GROVER, A. K. 'Improved Pitting Corrosion Behaviour Of Electrodeposited Nanocrystalline Ni–Cu Alloys In 3.0wt.% NaCl Solution'. *J. Alloys Compd.* **426**, 235–243 (2006) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806001587>.
129. ENZO, S., FAGHERAZZI, G., BENEDETTI, A. & POLIZZI, S. 'A Profile-Fitting Procedure For Analysis Of Broadened X-Ray Diffraction Peaks. I. Methodology'. *J. Appl.*

- Crystallogr. **21**, 536–542 (1988) <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889888006612>.
130. SÁNCHEZ-BAJO, F. & CUMBRERA, F. L. ‘The Use Of The Pseudo-Voigt Function In The Variance Method Of X-Ray Line-Broadening Analysis’. *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 550–550 (1997) <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889897098956>.
 131. DALCONI, M. C., ALBERTI, A., CRUCIANI, G., CIAMBELLI, P. & FONDA, E. ‘Siting And Coordination Of Cobalt In Ferrierite: XRD And EXAFS Studies At Different Co Loadings’. *Microporous Mesoporous Mater.* **62**, 191–200 (2003) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181103004049>.
 132. QAZI, S. J. S., RENNIE, A. R., COCKCROFT, J. K. & VICKERS, M. ‘Use Of Wide-Angle X-Ray Diffraction To Measure Shape And Size Of Dispersed Colloidal Particles’. *J. Colloid Interface Sci.* **338**, 105–110 (2009) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.006>.
 133. SRIDHARAN, K. & SHEPPARD, K. ‘Electrochemical Characterization Of Fe-Ni-P Alloy Electrodeposition’. *J. Appl. Electrochem.* **27**, 1198–1206 (1997) <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031258890&partnerID=tZOtx3y1>.
 134. SKILBRED, E. S. *Corrosion of Nickel-Aluminium Bronze: How does the different alloying element effect the corrosion properties?* (Norwegian University of Science and Technology, 2016).
 135. LIAO, L. *ET AL.* ‘MoS₂ Formed On Mesoporous Graphene As A Highly Active Catalyst For Hydrogen Evolution’. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5326–5333 (2013) <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201300318>.
 136. KUMAR, A. *ET AL.* ‘Modulating Interfacial Charge Density Of NiP₂-FeP₂ Via Coupling With Metallic Cu For Accelerating Alkaline Hydrogen Evolution’. *ACS Energy Lett.* **6**, 354–363 (2021).
 137. ZHOU, W. *ET AL.* ‘The Deoxygenation Pathways Of Palmitic Acid Into Hydrocarbons On Silica-Supported Ni₁₂P₅ And Ni₂P Catalysts’. *Catalysts* **8**, 15–18 (2018).
 138. VINEESH, T. V., YARMIAYEV, V. & ZITOUN, D. ‘Tailoring The Electrochemical Hydrogen Evolution Activity Of Cu₃P Through Oxophilic Surface Modification’. *Electrochem. commun.* **113**, 106691 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106691>.