

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

**“ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO E
ELETROANALÍTICO DE BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO
DE LIGAS PRATA-COBRE E PRATA-ZINCO E
CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, QUÍMICA E
ESTRUTURAL DOS FILMES”**

Gildiberto Mendonça de Oliveira

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivani Aparecida Carlos
Bolsista FAPESP

São Carlos – SP
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O48ee

Oliveira, Gildiberto Mendonça de.

Estudo espectroeletroquímico e eletroanalítico de banhos de eletrodeposição de ligas prata-cobre e prata-zinco e caracterização morfológica, química e estrutural dos filmes / Gildiberto Mendonça de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

163 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas metálicas. 3. EDTA. 4. HEDTA. I. Título.

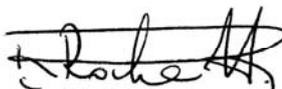
CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

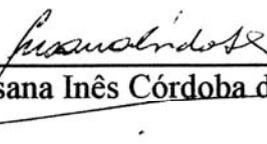
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Gildiberto Mendonça de Oliveira**, realizada em 26 de agosto de 2008:*



Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos



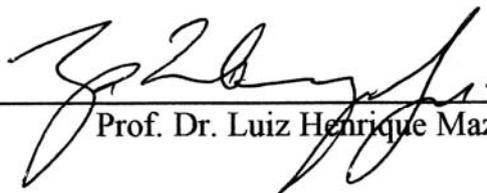
Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho



Profa. Dra. Susana Inês Córdoba de Torresi



Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado



Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

AGRADECIMENTOS

Muito obrigado à Prof^a. Dr^a. Ivani Aparecida Carlos pela orientação no desenvolvimento desta tese e acima de tudo pela paciência, confiança e amizade. Até o final desta tese foram seis anos (dois anos de mestrado) de muito aprendizado, não somente no que diz respeito à química, mas também em relação à vida. Obrigado.

Agradeço ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega (UFSCar-Departamento de Química, Grupo de Análise Instrumental Aplicada) por disponibilizar o seu laboratório para realização de experimento, o qual foi muito importante para este trabalho.

Diversas pessoas contribuíram para que este trabalho fosse realizado, por isso, agradeço pelo profissionalismo de cada um. Agradeço muito à: Daniela (UFSCar-Departamento de Química, Grupo de Análise Instrumental Aplicada), Cleber, Rose e Telma (UFSCar-Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais), Jonatas e Elena (UFSCar-Departamento de Engenharia de Materiais), Augusto (USP-Física, Laboratório de Raios X), José Roberto (UFSCar-Departamento de Química, Laboratório de Química Analítica).

Aproveito também para agradecer aos meus amigos de laboratório por compartilhar experiências de vida: Ana Carolina, Betânia, Edcarlos, Elsa, Elton, Emerson, Fernanda, Gilberto, Joana Luiza, Lúcio, Paulo Túlio, Patrícia, Priscila, Wesley, Prof. Dr. Carlos D`Alkaine e Prof. Dr. Adhemar.

Agradeço também às secretárias do Programa de Pós-Graduação em Química pela disposição em nos ajudar sempre que necessitamos: Ariane, Caroline, Cristina e Luciani.

Agradeço muito à Universidade Federal de São Carlos, ou melhor, a todos aqueles que fazem parte desta instituição, pela oportunidade de crescimento intelectual e pela formação acadêmica de qualidade. Muito obrigado a todos os professores que fizeram parte de minha formação acadêmica, principalmente aos professores do Departamento de Química.

Ademais, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro a esta tese e pela bolsa de doutorado.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Composição de fase da liga Ag-Zn.	8
TABELA 3.1: Composição das soluções de eletrodeposição de prata-cobre e respectivos valores de pH.	33
TABELA 3.2: Composição das soluções de eletrodeposição de prata-zinco e respectivos valores de pH.	34
TABELA 3.3: Constantes de equilíbrio de hidrólise de agente complexante, de complexação e solubilização.	35
TABELA 4.1: Distribuição das espécies químicas nas soluções de eletrodeposição de prata-cobre.	40
TABELA 4.2: Efeito de [EDTA] e [HEDTA] sobre a distribuição das espécies químicas nas soluções de eletrodeposição de prata-cobre.	41
TABELA 4.3: Valores de densidades de corrente de transferência de carga e de transporte de massa do processo de eletrodeposição de prata-cobre.	63
TABELA 4.4: Composição química dos eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,20 V ($q_d = -10,0 \text{ C cm}^{-2}$).	85
TABELA 4.5: Composições químicas dos eletrodepósitos de prata-cobre determinadas por EAAC e EDX.	86
TABELA 4.6: Espécies químicas em solução de eletrodeposição de prata-zinco.	112
TABELA 4.7: Efeito da [EDTA] e [HEDTA] sobre a distribuição de espécies químicas em solução de eletrodeposição de prata-zinco.	112
TABELA 4.8: Valores de densidades de corrente de transferência de carga e de transporte de massa para o processo de eletrodeposição de prata-zinco.	125
TABELA 4.9: Composição química de eletrodepósito de prata-zinco obtido em -0,90 V ($q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$).	134
TABELA 4.10: Composição química do eletrodepósito de prata-zinco obtido potenciostaticamente determinada por EDX.	135
TABELA 4.11: Composição química determinada por espectroscopia de dispersão de raios X do eletrodepósito de prata-zinco obtido galvanostaticamente.	136

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Diagrama de fase para a liga prata-cobre.....	8
FIGURA 1.2: Diagrama de fase para a liga de prata-zinco.	9
FIGURA 3.1: Eletrodos de trabalho de disco de platina revestido com teflon.	30
FIGURA 3.2: Célula eletroquímica.	31
FIGURA 3.3: Célula espectroeletroquímica.	31
FIGURA 4.1: Diagramas de predominância química do sistema $\text{Ag}^+\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$...	38
FIGURA 4.2: Diagramas de predominância química do sistema $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.	38
FIGURA 4.3: Curva de titulação potenciométrica de solução de EB_{NH_3} com AgNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $2,00 \text{ mol L}^{-1}$.	42
FIGURA 4.4: Curva de titulação potenciométrica de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} com AgNO_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.	42
FIGURA 4.5: Espectro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} contendo várias concentrações de EDTA e HEDTA.	44
FIGURA 4.6: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de EB_{NH_3} ...	45
FIGURA 4.7: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} . Efeito do potencial de corte catódico.	46
FIGURA 4.8: Curvas voltamétricas obtidas a várias velocidades de varredura de potencial do eletrodo de platina em solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} .	47
FIGURA 4.9: Gráfico de i_p versus $v^{1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata.	47
FIGURA 4.10: Curvas voltamétricas obtidas a várias velocidades de rotação do EDR de platina em solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} .	49
FIGURA 4.11: Gráfico de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas de eletrodeposição de prata.	49
FIGURA 4.12: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com duas concentrações de NH_3 .	50
FIGURA 4.13: Gráfico de i versus E e $\ln i$ versus E do eletrodo de platina em solução de EB_{Cu} .	51
FIGURA 4.14: Curvas voltamétricas obtidas a várias velocidades de varredura de potencial do eletrodo de platina em solução de EB_{Cu} .	53
FIGURA 4.15: Gráfico de i_p versus $v^{1/2}$ correspondente às curvas voltamétricas para eletrodeposição de cobre.	53

FIGURA 4.16: Curvas voltamétricas obtidas a várias velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório de platina em solução de EB_{Cu}	54
FIGURA 4.17: Gráfico de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ correspondente às curvas voltamétricas para eletrodeposição de cobre.	54
FIGURA 4.18: Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata, cobre e prata-cobre.....	57
FIGURA 4.19: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de $AgNO_3$	58
FIGURA 4.20: Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata e cobre a partir de solução sem e com EDTA ou HEDTA.	59
FIGURA 4.21: Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA.....	60
FIGURA 4.22: Gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre.....	61
FIGURA 4.23: Gráficos de E_p versus v correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre.....	61
FIGURA 4.24: Gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ correspondente às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre.....	63
FIGURA 4.25: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata sobre platina em -0,45 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA.....	64
FIGURA 4.26: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de cobre sobre platina em -0,45 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA.....	64
FIGURA 4.27: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina em -0,45 V a partir de soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de $AgNO_3$	66
FIGURA 4.28: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina em -0,45 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA.....	67
FIGURA 4.29: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina em -0,20 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA.....	68
FIGURA 4.30: Curvas cronopotenciométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina a partir de solução sem aditivo.	70
FIGURA 4.31: Curvas cronopotenciométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina a partir de soluções de sem e com EDTA ou HEDTA.....	71

FIGURA 4.32: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósito de cobre e prata obtidos em -0,45 V.....	73
FIGURA 4.33: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósito de prata-cobre obtido em -0,45 V ($q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$) a partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu}	74
FIGURA 4.34: Efeito do número de varreduras anódicas de potencial sobre a eficiência de eletrodeposição de prata-cobre.	75
FIGURA 4.35: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósito de prata-cobre obtidos em -0,450 V ($q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$) a partir de solução de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu}	76
FIGURA 4.36: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V com várias densidades de carga de deposição e a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA.	77
FIGURA 4.37: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,20 V ($-2,0 \text{ C cm}^{-2}$) a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA.	78
FIGURA 4.38: Gráfico de eficiência de eletrodeposição de prata-cobre em função de densidade de carga de deposição.....	79
FIGURA 4.39: Gráficos de porcentagem em massa de prata no eletrodepósito e eficiência de eletrodeposição em função da porcentagem em massa de prata na solução de eletrodeposição.....	81
FIGURA 4.40: Gráficos de porcentagem em massa de prata e eficiência de eletrodeposição em função da concentração de EDTA e HEDTA.....	82
FIGURA 4.41: Efeito da densidade de carga de deposição sobre a porcentagem em massa de prata e eficiência de eletrodeposição.....	83
FIGURA 4.42: Gráfico comparativo de eficiência de eletrodeposição determinada por espectroscopia de absorção atômica com chama e dissolução voltamétrica em função da densidade de carga de deposição.....	84
FIGURA 4.43: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de cobre e de prata obtidos em -0,45 V.....	87
FIGURA 4.44: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V a partir de soluções contendo várias concentrações de AgNO_3	88
FIGURA 4.45: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V a partir de soluções contendo EDTA ou HEDTA.....	89
FIGURA 4.46: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V com várias densidades de carga de deposição em soluções sem e com EDTA ou HEDTA.....	90

FIGURA 4.47: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,20 V a partir de soluções com diferentes composições. 92

FIGURA 4.48: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos com duas densidades de corrente a partir de soluções sem e com EDTA ou com HEDTA. 93

FIGURA 4.49: Espectros de difração de raios X para eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. 95

FIGURA 4.50: Ampliação do espectro de difração de raios X para o eletrodepósito de prata-cobre. 96

FIGURA 4.51: Espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível de soluções de EB_{NH_3} contendo $AgNO_3$ e $Cu(NO_3)_2$ na razão de 1:2..... 97

FIGURA 4.52: Efeito da concentração de EDTA e HEDTA sobre a transmitância de solução de eletrodeposição. 98

FIGURA 4.53: Curvas voltamétricas do eletrodo de FTO em soluções contendo várias concentrações de $AgNO_3$ e $Cu(NO_3)_2$ 99

FIGURA 4.54: Efeito da concentração de EDTA e HEDTA sobre o processo de eletrodeposição voltamétrica de prata-cobre sobre FTO. 100

FIGURA 4.55: Efeito da concentração de $AgNO_3$ e $Cu(NO_3)_2$ com razão 1/2 sobre a transmitância do substrato de FTO após eletrodeposição voltamétrica. 102

FIGURA 4.56: Efeito da concentração de $AgNO_3$ sobre a transmitância do substrato de FTO após eletrodeposição voltamétrica. 103

FIGURA 4.57: Transmitância do sistema em 600 nm em função da densidade de carga de eletrodeposição voltamétrica. 104

FIGURA 4.58: Transmitância do sistema em 600 nm em função da densidade de carga de eletrodeposição potenciostática em -0,45 V. 104

FIGURA 4.59: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V sobre substrato transparente de FTO a partir de solução sem aditivo e com várias densidades de carga de deposição. 106

FIGURA 4.60: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V sobre substrato transparente de FTO a partir de solução contendo EDTA e com várias densidades de carga de deposição..... 107

FIGURA 4.61: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V sobre substrato transparente de FTO a partir de solução contendo HEDTA e com várias densidades de carga de deposição..... 108

FIGURA 4.62: Diagrama de predominância química do sistema Ag^+ -Tu- H_2O ... 109

FIGURA 4.63: Diagrama de predominância química do sistema Zn^{2+} -Tu- H_2O .. 109

FIGURA 4. 64: Curva de titulação condutométrica de solução de eletrodeposição de prata-zinco. 113

FIGURA 4.65: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 115

FIGURA 4.66: Curvas voltamétricas a diferentes potenciais de corte anódico do eletrodo de platina em solução de Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 115

FIGURA 4.67: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 116

FIGURA 4.68: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de EB_{Zn} . . 117

FIGURA 4.69: Curvas voltamétricas a várias velocidades de varredura de potencial do eletrodo de platina em solução de EB_{Zn} na região anterior à c_{Zn1} 118

FIGURA 4.70: Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco, prata e zinco 119

FIGURA 4.71: Curvas voltamétricas a diferentes potenciais de corte catódico do eletrodo de platina em solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} 119

FIGURA 4.72: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de EB_{Zn} contendo várias concentrações de AgNO_3 120

FIGURA 4.73: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} contendo várias concentrações de EDTA ou HEDTA. 121

FIGURA 4.74: Gráficos de i_p versus $\nu^{1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco. 122

FIGURA 4.75: Gráficos de E_p versus ν correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco. 123

FIGURA 4.76: Gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco. 123

FIGURA 4.77: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-zinco sobre platina a partir de solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} em vários potenciais de deposição. 126

FIGURA 4.78: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-zinco sobre platina em -1,20 V a partir de solução de EB_{Zn} contendo diferentes concentrações de AgNO_3 127

FIGURA 4.79: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-zinco em -1,20 V sobre platina em solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} contendo diferentes concentrações de EDTA ou HEDTA. 127

FIGURA 4.80: Eletrodeposição de prata-zinco sobre platina a diferentes densidades de corrente catódicas a partir de solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} 129

FIGURA 4.81: Curvas cronopotenciométricas para eletrodeposição de prata-zinco sobre platina a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} , sem aditivo e com EDTA ou HEDTA, obtidas com duas densidades de corrente. 130

FIGURA 4.82: Gráficos de porcentagem em massa de prata no eletrodepósito de prata-zinco e eficiência de eletrodeposição em função do potencial de deposição. 132

FIGURA 4.83: Gráficos de porcentagem em massa de prata no eletrodepósito de prata-zinco e eficiência de eletrodeposição em função da densidade de carga de deposição. 132

FIGURA 4.84: Gráficos de porcentagem em massa de prata no eletrodepósito de prata-zinco e eficiência de eletrodeposição em função da porcentagem em massa de prata(I) em solução. 133

FIGURA 4.85: Gráficos de porcentagem em massa de prata no eletrodepósito de prata-zinco e eficiência de eletrodeposição em função da concentração de aditivo em solução. 134

FIGURA 4.86: Micrografia de MEV de eletrodepósito de prata obtido em -1,20 V. 137

FIGURA 4.87: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em vários potenciais de deposição e com várias densidades de carga de deposição.. 138

FIGURA 4.88: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em -1,20 V a partir de soluções contendo várias concentrações de AgNO_3 139

FIGURA 4.89: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em -1,20 V a partir de soluções contendo várias concentrações de EDTA. 140

FIGURA 4.90: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em -1,20 V a partir de soluções contendo várias concentrações de HEDTA. 141

FIGURA 4.91: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco sobre platina obtidos em -0,90 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. . 143

FIGURA 4.92: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com duas densidades de corrente de deposição. 144

FIGURA 4.93: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com duas densidades de corrente de deposição a partir de solução contendo EDTA. 144

FIGURA 4.94: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com duas densidades de corrente de deposição a partir de solução contendo HEDTA. 145

FIGURA 4.95: Espectros de difração de raios X obtido com ângulo rasante de 2° para eletrodepósitos de prata-zinco..... 147

FIGURA 4.96: Espectro de difração de raios X obtido com ângulo rasante de 3° para o eletrodepósito de prata-zinco. 148

FIGURA 4.97: Espectro de difração de raios X de pó de eletrodepósito de prata-zinco. 149

RESUMO

ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO E ELETROANALÍTICO DE BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS PRATA-COBRE E PRATA-ZINCO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, QUÍMICA E ESTRUTURAL DOS FILMES. O propósito desta tese foi estabelecer as condições para eletrodeposição de prata-cobre e prata-zinco a partir de soluções de hidróxido de amônio e tiouréia, respectivamente, e investigar o efeito da adição de EDTA e HEDTA no processo de eletrodeposição. Deste modo, investigou-se a influência de composição de solução e parâmetro de eletrodeposição (potencial de deposição, densidade de carga de deposição e densidade de corrente de deposição) sobre o processo de eletrodeposição de prata-cobre e prata-zinco. Estabeleceu-se relação entre as espécies químicas em solução e as reações que ocorreram na interface cátodo/solução. Verificou-se que a formação de íons complexos de prata(I) com amônia ou tiouréia deslocou o potencial de deposição de prata para valor mais negativo. Como resultado, a codeposição de prata e cobre ou prata e zinco foi facilitada. Por outro lado, EDTA e HEDTA atuaram como inibidores de crescimento dendrítico. Esta inibição foi atribuída à adsorção de EDTA e HEDTA sobre a platina e sítios de crescimento, a qual diminui a densidade de carga do processo de transferência de carga. A composição do eletrodepósito de prata-cobre foi uma função da composição da solução e do parâmetro de eletrodeposição. Por outro lado, a composição do eletrodepósito de prata-zinco foi quase constante, independentemente da condição de eletrodeposição. Ademais, o eletrodepósito de prata-cobre foi amorfo e composto por mistura de prata, cobre e solução sólida supersaturada de prata-cobre. Enxofre foi incorporado ao eletrodepósito de prata-zinco devido à hidrólise alcalina de tiouréia na interface cátodo/solução. O eletrodepósito de prata-zinco foi amorfo devido à incorporação de enxofre.

ABSTRACT

ELECTROANALYTICAL AND SPECTROELECTROCHEMICAL STUDY OF ELECTRODEPOSITION BATHS OF SILVER-COPPER AND SILVER-ZINC ALLOYS AND MORPHOLOGICAL, CHEMICAL, AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE FILMS. The purpose of this thesis was to establish the conditions for silver-copper and silver-zinc electrodeposition from ammonium hydroxide and thiourea solutions, respectively, and to investigate the effect of added EDTA and HEDTA on the electrodeposition process. In this way, the influence of solution composition and electrodeposition parameter (deposition potential, deposition charge density, and deposition current density) on the electrodeposition process of silver-copper and silver-zinc was investigated. Relation between chemical species in solution and the reactions at the cathode/solution interface was established. It was verified that the formation of silver(I) complexes with ammonia or thiourea shifted the silver deposition potential to more negative value. As a result, the codeposition of silver and copper or silver and zinc was facilitated. On the other hand, EDTA and HEDTA acted as inhibitor of dendritic growth. This inhibition was attributed to EDTA and HEDTA adsorption on the platinum surface and growth sites of the electrodeposit, which decreased the current density of the charge transfer process. The silver-copper electrodeposit composition was a function of solution composition and electrodeposition parameter. On the other hand, the silver-zinc electrodeposit composition was almost constant, irrespective of the electrodeposition condition. Besides, the silver-copper electrodeposit was amorphous and composed by a mixture of silver, copper and silver-copper supersaturated solid solution. Sulphur was incorporated into the silver-zinc electrodeposit due to alkaline hydrolysis of thiourea in the cathode/solution interface. The silver-zinc electrodeposit was amorphous due to sulphur incorporation.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Considerações	1
1.2 - Liga metálica e diagrama de fase para liga.....	4
1.3 - Diagrama de fase para as ligas de prata-cobre e prata-zinco.....	6
1.3 - Estado da arte	9
1.2.2 - Eletrodeposição de ligas prata-cobre e prata-zinco	9
1.2.2 - Aditivos em eletrodeposição de prata, cobre e zinco	14
2 - OBJETIVOS	27
3 - MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1 - Equipamentos.....	29
3.1.1 - Métodos eletroanalíticos	29
3.1.2 - Métodos espectrométricos	29
3.1.3 - Células eletroquímicas e eletrodos	30
3.2 - Reagentes	32
3.3 - Solução de eletrodeposição.....	32
3.4 - Limpeza do eletrodo de trabalho	34
3.5 - Valores de constantes de formação de íons complexos.....	34
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 - Estudo do processo de eletrodeposição de prata-cobre	37
4.1.1 - Química de solução de eletrodeposição de prata-cobre.....	37
4.1.2 - Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de prata-cobre	44
4.1.3 - Estudo cronoamperométrico do processo de eletrodeposição de prata-cobre	63
4.1.4 - Estudo cronopotenciométrico do processo de eletrodeposição de prata-cobre	69
4.1.5 - Estudo de dissolução voltamétrica do eletrodepósito de prata-cobre.....	72
4.1.6 - Estudo da composição química do eletrodepósito de prata-cobre.....	79
4.1.7 - Estudo da morfologia de eletrodepósito de prata-cobre	87
4.1.8 - Estudo da estrutura cristalográfica do eletrodepósito de prata-cobre.....	93
4.1.9 - Estudo espectroeletroquímico de eletrodeposição de prata-cobre.....	96
4.1.9.1 - Estudo por espectroscopia de absorção molecular na região de ultravioleta-visível de solução de eletrodeposição de prata-cobre	96

SUMÁRIO

4.1.9.2 - Estudo voltamétrico de eletrodeposição de prata-cobre sobre substrato transparente de FTO	98
4.1.9.3 - Estudo espectroeletróquímico <i>in-situ</i>	101
4.1.9.4 - Estudo da morfologia dos eletrodépósitos de prata-cobre sobre substrato transparente de FTO	104
4.2 - Estudo do processo de eletrodeposição de prata-zinco.....	108
4.2.1 - Química de solução de eletrodeposição de prata-zinco.....	108
4.2.2 - Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de prata-zinco	114
4.2.3 - Estudo cronoamperométrico do processo de eletrodeposição de prata-zinco	125
4.2.4 - Estudo cronopotenciométrico do processo de eletrodeposição de prata-zinco	128
4.2.5 - Estudo da composição química do eletrodépósito de prata-zinco.....	130
4.2.6 - Estudo da morfologia do eletrodépósito de prata-zinco	137
4.2.7 - Estudo da estrutura cristalográfica do eletrodépósito de prata-zinco	145
5 - CONCLUSÕES	151
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações

Nesta tese são apresentados os resultados experimentais do estudo dos processos de eletrodeposição de ligas de prata-cobre e prata-zinco a partir de soluções contendo amônia (NH_3) e tiouréia ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), respectivamente. Ademais, foi investigado o efeito da adição de ácido dissódico etilenodiaminatetraacético (EDTA) e ácido trissódico N-(2-hidroxietil)etilenodiaminatriacético (HEDTA) sobre o processo de eletrodeposição de prata-cobre e prata-zinco.

Liga de prata-cobre é um sistema interessante de ser estudado, pois exibe excelente condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão, maleabilidade e ductibilidade. Estes fatores permitem utilizar liga de prata-cobre em diversas aplicações industriais, tais como: em caminhos elétricos de placa de circuito eletrônico, componentes de capacitor, fina camada de filmes para vidros térmica e opticamente ativos, material condutor eletromagnético, nanopartículas para material interconector livre de chumbo, etc. [1-5]. Ademais, recente trabalho [6] destaca também a possibilidade do uso de liga prata-cobre como microeletrodo para equipamento de análise em campo de metais como zinco, cádmio e chumbo.

Em condição de equilíbrio térmico, os metais prata e cobre são pouco miscíveis, formando uma solução eutética a 779 °C com 28% em massa de cobre [7]. Entretanto, utilizando-se métodos de obtenção de liga em condição fora de equilíbrio (como rápido resfriamento) é possível obter solução sólida supersaturada de prata-cobre (solução metaestável) [8-10], a qual pode ser formada de liga cristalina (cúbica distorcida centrada na face, fase γ) ou amorfa [9]. Ligas supersaturadas também podem ser obtidas por meio de eletrodeposição.

A eletrodeposição de prata-cobre não é utilizada industrialmente, havendo poucos trabalhos que descrevem sua obtenção [11-13]. A eletrodeposição de prata-cobre é facilmente realizada a partir de solução aquosa de amônia [12].

Entretanto, o depósito de prata-cobre não é aderente, sendo somente obtido pó de prata-cobre.

Com relação à eletrodeposição de prata-zinco, os poucos trabalhos encontrados se referem a eletrólito cianetado [11, 14-17]. Sendo assim, torna-se interessante estudar o processo de eletrodeposição de prata-zinco a partir de uma solução não-cianetada. O eletrólito cianetado é altamente tóxico e tem sido substituído por outros agentes complexantes menos tóxicos em processo de eletrodeposição.

A codeposição de prata e zinco é difícil de ser realizada devido à grande diferença entre os potenciais padrões de redução de íons prata(I) e zinco(II), cerca de 1,56 V. Assim, é importante aproximar os potenciais de redução dos íons prata(I) e zinco(II) por meio da complexação dos íons prata(I), enquanto que os íons zinco(II) permanecem hidratados. Isto foi realizado utilizando-se tiouréia como agente complexante para os íons prata(I).

A tiouréia pode formar diversos complexos com íons prata(I) e zinco(II), mas as constantes de estabilidade dos complexos com íon prata(I) ($\beta_1 = 10^{7,11}$, $\beta_2 = 10^{10,61}$, $\beta_3 = 10^{12,73}$ e $\beta_4 = 10^{13,57}$) [18, 19] são satisfatoriamente maiores que as dos complexos com íons zinco(II) ($\beta_1 = 10^{0,5}$, $\beta_2 = 10^{0,8}$ e $\beta_3 = 10^{0,9}$) [18, 19]. Sendo assim, a diferença entre os potenciais de redução de íons prata(I) e zinco(II) foi menor em solução de tiouréia.

Além disso, tiouréia é extensamente utilizada como aditivo em processo de eletrodeposição de vários metais (cádmio [20], cobalto [21], cobre [22-29], ferro [30], níquel [31-33], ouro [34], prata [35-40] e zinco [41-44]) e ligas (níquel-enxofre-cobalto [45], níquel-enxofre-lantânio [46], estanho-prata e estanho-prata-cobre [47], cobalto-prata [48] e zinco-cobalto [49]). Adicionada à solução de eletrodeposição, tiouréia pode atuar como agente abrillantador e nivelador, melhorando as características morfológicas do depósito. Este efeito sobre a morfologia é devido à capacidade da tiouréia adsorver sobre diversos substratos ou metal a ser depositado (cobre [50], ouro [51, 52], platina [53, 54],

prata [35, 37, 55, 56]). A adsorção de tiouréia pode inibir o crescimento perpendicular do depósito e levar ao melhor recobrimento do substrato, conduzindo a depósito mais nivelado.

Em face de estudos realizados sobre eletrodeposição de prata [57-59], o aditivo orgânico, EDTA (ácido etilenodiaminatetraacético, dissódico) ou HEDTA (ácido N-(2-hidroxietil)etilenodiaminatriaacético, trissódico) foi empregado para melhorar a qualidade morfológica dos depósitos de prata-cobre e prata-zinco. EDTA e HEDTA, quando em baixa concentração, mostraram propriedades niveladoras e abrillantadoras no processo de eletrodeposição de prata [57-59]. Sendo assim, na solução dos íons prata(I) e cobre(II) contendo NH_3 e solução dos íons prata(I) e zinco(II) contendo tiouréia (Tu), EDTA ou HEDTA pode atuar como aditivo (atuando com agente abrillantador ou nivelador) ou competir com NH_3 e Tu, formando complexos com os íons metálicos. O comportamento eletroquímico desses sistemas depende fortemente da química de solução (formação de diferentes espécies químicas em solução), a qual pode influenciar tanto a termodinâmica do processo de redução (potencial de redução) quanto a cinética de redução (densidade de corrente de deposição).

Os processos de deposição de prata-cobre e prata-zinco foram investigados por meio da técnica voltamétrica em condições estacionária (com eletrodo parado) e hidrodinâmicas (com eletrodo em rotação), como também por meio de cronoamperometria (potenciostático) e cronopotenciometria (galvanostático). A caracterização da morfologia, composição química e estrutura dos depósitos de prata-cobre e prata-zinco foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) e espectroscopia de difração de raios X (EDR). A dissolução voltamétrica dos eletrodepósitos foi utilizada para determinar a composição do depósito de prata-cobre e a formação de fases. Ademais, utilizou-se a espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) para quantificar o conteúdo de prata, cobre e

zinco nos depósitos de prata-cobre e prata-zinco, determinando-se a composição e eficiência de eletrodeposição.

Considerando-se o exposto, a presente tese pretende dar contribuições a esta área de conhecimento, apresentando e discutindo os resultados experimentais dos processos de eletrodeposição de prata-cobre e prata-zinco. Além disso, nesta tese é discutido como as variáveis de deposição (potencial de deposição, densidade de carga de deposição, composição de solução, etc.) influenciaram o processo de obtenção de ligas prata-cobre e prata-zinco, avaliando-se as características das morfologias, das composições e das estruturas dos eletrodepósitos.

1.2 - Liga metálica e diagrama de fase para liga

Nesta tese são apresentados diversas vezes termos relacionados à formação de ligas de prata-cobre e prata-zinco. O termo liga metálica inclui uma quantidade vasta de materiais com propriedades metálicas, de suma importância para a indústria. Deste modo, abaixo segue uma breve descrição do que é liga metálica e outros conceitos importantes a ela relacionados.

Inicialmente, deve-se fazer uma descrição de mistura como heterogênea ou homogênea, a qual depende da existência ou não de mais de uma fase no sistema. Uma fase é definida como uma região do espaço em que o material é fisicamente homogêneo e não há variação em suas variáveis de estado (variáveis intensivas), tais como composição, temperatura, pressão etc. [60].

Sendo assim, como resultado da mistura de um metal com outro(s) elemento(s) químico(s), pode-se formar uma mistura heterogênea ou uma solução sólida (mistura homogênea) [61]. No primeiro caso, quando os constituintes da mistura não sofrem qualquer tipo de reação química e preservam as propriedades dos seus constituintes iniciais, estes formam uma mistura heterogênea, comumente denominada por mistura. Neste caso, a liga será constituída por mais de uma fase com cristais dos componentes da mistura sendo facilmente distinguíveis nas microestruturas. Uma análise por difração de raios X da liga indicará a existência das redes cristalinas dos componentes da mistura.

Por outro lado, pode ocorrer a dissolução de um ou mais elementos em uma fase sólida metálica, levando à formação de uma solução sólida [60, 61]. Uma solução sólida é constituída por uma única fase, que pode apresentar qualquer composição. No estado líquido, a mistura dos componentes da liga forma uma solução, fluido homogêneo, e esta homogeneidade é mantida na fase sólida, formando uma solução sólida. O arranjo das soluções sólidas a base de um dos componentes da liga é tal que no seio da rede do metal solvente (aquele que está em maior teor) se encontram introduzidos os átomos do(s) soluto(s). Considerando-se o arranjo dos átomos, as soluções sólidas podem ser classificadas em dois tipos: solução sólida de substituição e solução sólida de inserção. Na solução sólida de substituição ocorre substituição na rede cristalina de átomo(s) do elemento do solvente por átomo(s) do(s) soluto(s). Já na solução sólida de inserção os átomos do(s) soluto(s) são dispostos nos interstícios da rede cristalina do solvente.

No caso especial da liga ser amorfa, ou seja, sem qualquer ordenamento de rede cristalina, a solução sólida poderá ser constituída por uma fase homogênea amorfa ou por mais de uma fase homogênea, ocorrendo variação da composição da liga amorfa em função das ordenadas do espaço [62, 63].

Uma análise sobre os sistemas (mistura de mais de um elemento, sendo um deles um metal) pode ser melhor conseguida por meio de diagrama de fases [60]. Os diagramas de fases são utilizados para se visualizar as possíveis fases que se formam num dado sistema quando as variáveis de estado sofrem alguma variação. A estabilidade das fases depende de propriedades intrínsecas dos constituintes do sistema, solvente e soluto. O diagrama de fase se refere à condição de equilíbrio estável, ou seja, condição de menor energia do sistema.

Para uma liga binária, o sistema deverá ser descrito por meio de um gráfico tridimensional, com os eixos de temperatura, pressão e composição. Entretanto, considerando-se que os experimentos são, na maioria dos casos,

realizados à pressão ambiente, o gráfico bidimensional com os eixos de composição e temperatura é o mais utilizado.

Ademais, também é possível obter liga com fase fora da condição de equilíbrio estável [60], dando origem a uma fase metaestável. Ligas metaestáveis são de grande interesse tanto do ponto de vista científico quanto de aplicação tecnológica devido a sua propriedade e estrutura diferir da liga em equilíbrio estável. Um tipo especial de liga metaestável é a solução sólida supersaturada formada por elementos imiscíveis em condição de equilíbrio estável, tal como prata e cobre (ver diagrama de fase, Fig. 1.1). Dentre os métodos para obtenção de solução sólida supersaturada têm-se: esfriamento rápido, ligação mecânica, processamento por plasma, etc. [10]. Uma liga metaestável pode ser cristalina, nanocristalina ou amorfa.

Com relação à obtenção de ligas metálicas por meio do processo de eletrodeposição, tem sido verificado que os eletrodepósitos podem ser constituídos tanto por uma única fase quanto por mistura de diferentes fases, tendo-se estrutura cristalina ou amorfa, em condição de equilíbrio estável ou metaestável [11, 15-17, 45, 46].

1.3 - Diagrama de fase para as ligas de prata-cobre e prata-zinco

A análise do diagrama de fase de uma liga binária indica se é possível ou não obter uma fase de liga para uma determinada composição e temperatura. Entretanto, pelo processo de eletrodeposição, além das fases encontradas no diagrama de fase à temperatura ambiente, também é possível obter liga metaestável ou amorfa. Deste modo, a eletrodeposição de certa fase de liga torna-se imprevisível e dependente das condições de eletrodeposição (composição de solução, potencial de deposição, densidade de corrente de deposição, tipo de variação de potencial ou corrente, etc.) e da cinética de deposição (se o sistema é controlado por transferência de carga, transporte de massa ou reação química precedendo a transferência de carga).

Apesar da imprevisibilidade sobre as características estruturais de ligas eletrodepositadas, torna-se interessante fazer uma análise do diagrama de equilíbrio dos sistemas a serem eletrodepositados. Esta análise permite fazer uma comparação e inferir se a liga eletrodepositada está em condição de equilíbrio estável ou metaestável.

Analisando-se o diagrama de fase do sistema prata-cobre (Fig. 1.1) [7, 60], verifica-se um ponto eutético a 779 °C e 28,1 % em massa de cobre e que o metal prata e cobre são pouco miscíveis na fase sólida. Ademais, verifica-se uma fase α rica em prata, uma fase β rica em cobre e uma extensa faixa de composição em que ocorre a mistura das duas fases. A solubilidade máxima de cobre em prata (fase α) e a de prata em cobre (fase β), obtida a 779 °C, em condição de equilíbrio estável, são de 8,8 % e 8,0 % em massa de cobre e prata, respectivamente. A temperaturas abaixo de 300 °C, a solubilidade entre prata e cobre é quase desprezível. Ambas as fases, α e β , são soluções sólidas com redes cristalinas cúbicas centradas nas faces [60].

Embora na fase sólida a prata e o cobre possuam baixa miscibilidade, estes metais são capazes de formar solução sólida supersaturada (fase metaestável) por meio de processos em estado de não-equilíbrio, tais como: esfriamento rápido a partir da fase vapor e líquida, ligação mecânica, processo com plasma de não-equilíbrio, e outros [8-10].

Resultados experimentais indicam que o método de preparação tem forte influência sobre a microestrutura da liga metaestável de prata-cobre [8], a qual pode ser formada de liga cristalina (com rede cristalina cúbica distorcida centrada na face, fase γ) ou amorfa [9]. Ademais, utilizando-se esfriamento de vapor ou ligação mecânica, há a formação preferencial de solução sólida supersaturada cristalina ao invés da amorfa [9]. Neste caso, verificou-se que a entalpia de formação da fase cristalina é menor que a de formação de fase amorfa. Além disso, a energia de ativação para a cristalização da fase amorfa é baixa e a transição da fase amorfa para a cristalina ocorre mesmo quando se utiliza alta taxa

de esfriamento. Entretanto, liga de prata-cobre composta por uma mistura de fase amorfa e nano-cristalina foi obtida pelo método de laminação a frio, reforçando a idéia de que as condições de obtenção da liga têm forte influência sobre a microestrutura [9].

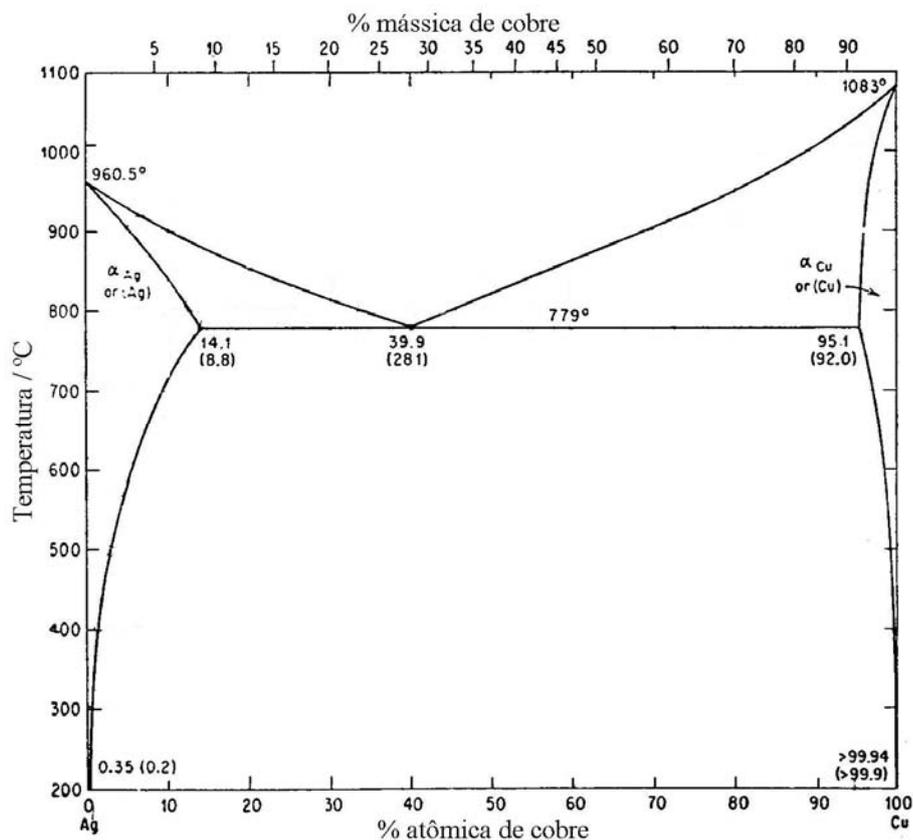


FIGURA 1.1: Diagrama de fase para a liga prata-cobre [7].

Com relação à liga de prata-zinco, verifica-se por análise do diagrama de fase (Fig. 1.2) [7, 60] que diversas fases podem ser obtidas, nomeadas como fases α , ζ , β , γ , ε e η , dependendo da composição e temperatura. Ademais, verifica-se que a fase β só é obtida a temperaturas acima de 254 °C, enquanto que a fase ζ é estável somente abaixo de 274 °C. A Tabela 1.1 mostra a composição de cada fase da liga Ag-Zn.

TABELA 1.1: Composição de fase da liga Ag-Zn.

Fase	Composição / Zn% em massa	Fase	Composição / Zn% em massa
α	0 – 29	γ	46,1- 52,6
ζ	26 - 38,8	ε	54,3 - 83
β	26 - 46,2	η	92 - 100

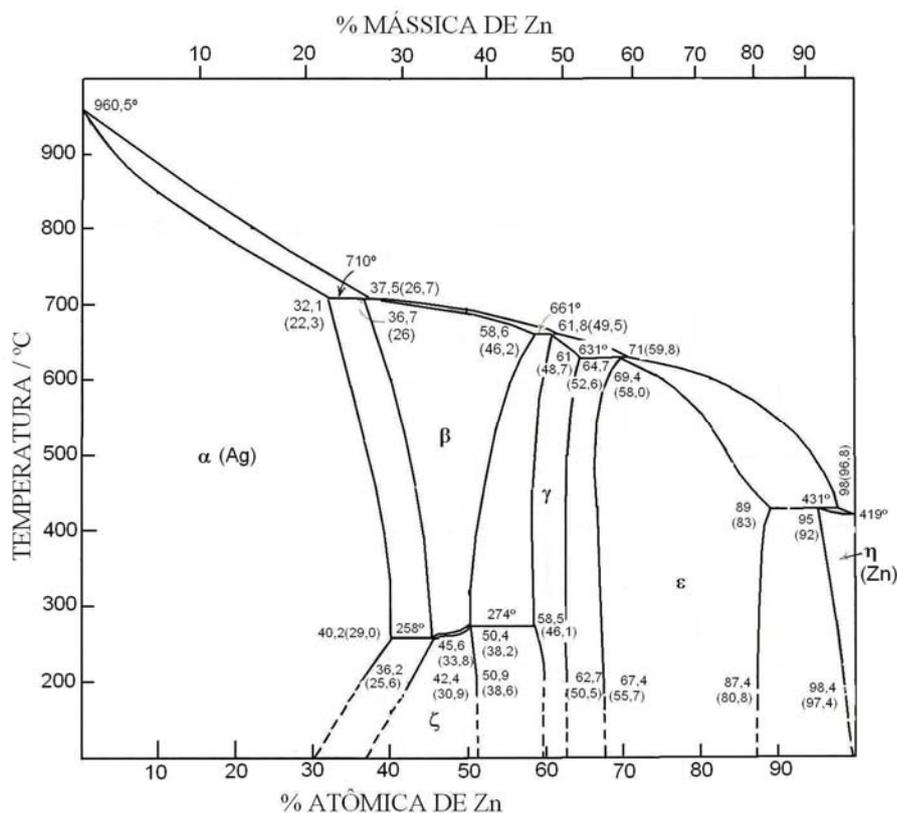


FIGURA 1.2: Diagrama de fase para a liga de prata-zinco [7].

1.3 - Estado da arte

1.2.2 - Eletrodeposição de ligas prata-cobre e prata-zinco

O processo de obtenção de liga de prata-cobre por meio de eletrodeposição não tem sido muito estudado, sendo que há poucos trabalhos disponíveis na literatura. Estes trabalhos apresentam diferentes enfoques, o que não permitiu uma análise conjunta e comparativa. Deste modo, abaixo segue uma descrição sucinta dos trabalhos, no entanto, sem fazer comparações.

O principal banho de eletrodeposição da liga prata-cobre é a partir de banho cianetado [11]. Para este banho de eletrodeposição se verificou que em solução contendo baixa concentração de íons cianeto livre a diferença entre o potencial de deposição de prata e cobre foi cerca de 0,15 V. Esta diferença de potencial foi suficientemente pequena para permitir a codeposição de prata e cobre. Por outro lado, o aumento da concentração de íons cianeto livre conduziu ao maior percentual de prata no filme, devido à polarização (redução em potencial mais

negativo) do processo de redução de íons cobre(II), enquanto que, o potencial de deposição de prata praticamente não variou. Ademais, verificou-se que o aumento de densidade de corrente favoreceu a eletrodeposição de filme com maior percentual de cobre, indicando que o sistema de eletrodeposição segue um comportamento regular, ou seja, ocorreu deposição controlada por difusão e preferencial do metal mais nobre (prata).

Eletrodepósito de prata-cobre também foi obtido a partir de solução contendo sais simples dos íons metálicos prata(I) e cobre(II). Entretanto, o eletrodepósito não apresentou característica morfológica adequada para ser aplicado como revestimento, ou seja, o eletrodepósito não foi nivelado e coalescido, apresentando-se dendrítico [11]. Por outro lado, o uso de tiouréia no processo de eletrodeposição de prata-cobre conduziu a filme nivelado e com cristalitos finos, o qual possuiu melhor característica para ser aplicado como revestimento em relação ao eletrodepósito obtido em solução contendo cianeto. Neste caso, os eletrodepósitos apresentaram conteúdo de prata a partir de 40% em massa de prata e com o aumento no conteúdo de prata ocorreu variação na coloração, passando de vermelho para avermelhado-cinza e, depois, para branco [11].

Solução de amônia (pH = 9,6) também foi utilizada para eletrodeposição de prata-cobre [12]. Por meio deste processo foi obtido pó de liga de prata-cobre constituído por cristalitos nodulares com certo caráter dendrítico, porém menos dendrítico que o eletrodepósito obtido a partir de banho cianetado. Além disso, verificou-se uma grande variação na composição do eletrodepósito, mesmo num único cristalito nodular, o qual se esperava ser composto por uma única fase. A variação da composição foi atribuída às mudanças na condição de eletrodeposição durante a formação do cristalito, tais como: variação na polarização, distribuição de corrente e gradiente de concentração próximo ao cristalito. Ademais, por análise de composição de liga de prata-cobre não se

verificou relação entre a concentração de íons prata(I) em solução e a porcentagem de prata no eletrodepósito.

Liga de prata-cobre também foi obtida por eletrodeposição a partir de solução contendo íons iodeto [13]. Neste caso, a análise do eletrodepósito de prata-cobre por difração de raios X mostrou que os filmes eram compostos pela mistura da solução sólida das fases α e β . Verificou-se que o conteúdo máximo em massa de cobre na fase α foi de 2,3%. Ademais, os eletrodepósitos de prata-cobre apresentaram de 1 a 30% em massa de cobre.

De modo similar à eletrodeposição de prata-cobre, poucos trabalhos foram encontrados descrevendo a eletrodeposição de prata-zinco, o que impossibilitou uma análise comparativa. Além disso, os estudos sobre eletrodeposição de prata-zinco foram realizados na maior parte em solução contendo íons cianeto, os quais são altamente tóxicos e danosos ao meio ambiente [14-17]. A legislação brasileira, CONAMA 357/05, estabelece que os efluentes contendo cianeto não devem ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água se contiverem concentração de cianeto maior que 0,2 mg L⁻¹.

O estudo do processo de eletrodeposição de prata-zinco a partir de solução contendo cianeto [11] mostrou que o eletrodepósito, obtido com espessura maior que alguns micrometros, não possuía característica morfológica adequada para ser aplicado como revestimento, sendo dendrítico. Ademais, outro estudo em solução contendo cianeto [14] mostrou a possibilidade de obtenção de liga com qualquer composição, com fases semelhantes àsquelas encontradas no diagrama de equilíbrio de fase, com exceção da fase ζ . Neste caso, a obtenção da fase β evidenciou a eletrodeposição de uma fase metaestável. O estudo mostrou que para uma dada razão entre $[Ag^+]/[Zn^{2+}]$ em solução, o aumento de densidade de corrente favorecia a obtenção de eletrodepósito com maior conteúdo de zinco. Por outro lado, o aumento na razão entre $[Ag^+]/[Zn^{2+}]$ em solução favorecia a eletrodeposição de filme com maior conteúdo de prata. Este resultado indicou que

o processo de eletrodeposição de prata-zinco segue um comportamento de eletrodeposição regular.

Considerando-se que o sistema prata-zinco é bastante complexo, resultado do grande número de fases (Fig. 1.2), dependendo da composição da liga e temperatura, Roy e Banerjee [15] realizaram um estudo comparativo entre ligas obtidas por processo térmico e por eletrodeposição. Este estudo foi realizado por meio de espectrometria de difração de raios X em eletrodepósito recém obtido e com posterior tratamento térmico a 200 °C por 24 h, e em liga obtida termicamente a 200 °C e 274 °C. A fase ζ é a mais estável a 200 °C, enquanto que a 274 °C é a fase β (Fig. 1.2). Os eletrodepósitos de prata-zinco foram obtidos potenciostaticamente em vários potenciais de deposição a partir de solução composta de cianeto de zinco, cianeto de sódio, cianeto de prata e hidróxido de sódio, tendo-se cinco composições diferentes. Como resultado do processo de eletrodeposição, verificou-se a possibilidade de obter liga de prata-zinco com composição na faixa de 2% a 98,02% em massa de zinco. O eletrodepósito era composto por uma única fase ou mistura de duas fases adjacentes no diagrama de fase (Fig. 1.2), sendo que não se constatou prata cristalina pura misturada à outra fase. Também, verificou-se que o conteúdo de zinco aumentou à medida que o potencial de deposição tornou-se mais negativo. No caso de eletrodeposição, sem tratamento térmico, foi possível obter a maioria das fases (α , β , γ , ε e η) da liga prata-zinco, com exceção da fase ζ . Entretanto, a fase γ só foi obtida em mistura binária com a fase β ou ε . Também, verificou-se que a fase β transformou-se na ζ após tratamento térmico a 200 °C por 24 h, sendo que a última é a mais estável a temperaturas abaixo de 274 °C (Fig. 2.1). Ademais, verificou-se que os limites de solubilidade de zinco em prata nas fases de ligas eletrodepositadas eram diferentes dos naquelas fases de ligas que passaram por tratamento térmico ou foram obtidas por tratamento térmico. Como exemplo, verificou-se que a fase α mostrou uma faixa de solubilidade de zinco em prata de até 30% em massa, enquanto que, de acordo com o diagrama de equilíbrio, a solubilidade limite deveria ser de 25,6%.

Além disso, verificou-se que após tratamento térmico dos eletrodepósitos, com 25,6% a 30% em massa de zinco, ocorreu formação de mistura das fases α e ζ . Isto indicou que a fase α eletrodepositada com composição de zinco na faixa de 25,6% e 30% foi metaestável.

Ademais, a eficiência de eletrodeposição foi correlacionada com as medidas de ponto de fusão, calor de formação e micro-dureza da liga eletrodepositada. Estas medidas estão diretamente relacionadas com a fase de liga do eletrodepósito [16]. Constatou-se que a eficiência de eletrodeposição de prata-zinco (medida da quantidade de carga efetivamente utilizada para reduzir os íons metálicos para formar a liga) a partir de solução cianetada foi dependente da estrutura do cristal da fase de liga eletrodepositada. Demonstrou-se que quanto maior a energia livre de superfície da fase eletrodepositada, menor a eficiência eletroquímica de eletrodeposição. A energia livre de superfície depende das forças de coesão interatômica da liga ou metal e tem forte influência sobre a velocidade da reação de desprendimento de hidrogênio. O ponto de fusão, calor de formação e micro-dureza da liga depositada são indicativos da magnitude das forças de coesão.

Roy [17] também investigou o motivo pelo qual as fases γ e ζ não foram eletrodepositadas sozinhas. Ademais, também se verificou que o processo de eletrodeposição de prata-zinco a partir de solução cianetada segue um comportamento de deposição regular [11], sendo que o aumento da concentração de íons prata em solução ou a deposição a baixo sobrepotencial favorecia a deposição de eletrodepósito com maior conteúdo de prata. Como resultado, as fases $\beta+\gamma$ e $\eta+\epsilon$ foram obtidas com composição na região do diagrama de fase, na qual a fase γ pura é a mais estável. Acompanhando a mudança do potencial de circuito aberto em função do tempo e por análise de difração de raios X, pôde-se concluir que a formação das misturas das fases $\beta+\gamma$ e $\eta+\epsilon$ surgiu das transformações das fases metaestáveis β e ϵ em γ . Neste caso, durante a eletrodeposição, as fases β e ϵ se formaram primeiro, sendo que estas fases se transformaram espontaneamente em γ (fase mais estável para aquela composição

de liga). A formação da fase metaestável por eletrodeposição foi justificada considerando-se o efeito do sobrepotencial, o qual possibilita a obtenção de liga em estado de alta energia, como foi o caso da fase β , geralmente obtida a alta temperatura (Fig. 1.2). Postulou-se que as fases γ e ζ , que possuem estruturas complexas, nunca são obtidas como produtos primários de eletrodeposição, ao contrário das fases α , β , ε que tem estruturas mais simples.

Eletrodepósito de prata-zinco obtido a partir de solução sem cianeto não apresenta conteúdo considerável de zinco. Brenner [11] cita que Mathers e Johnson realizaram a eletrodeposição de liga de prata-zinco a partir de banho contendo nitrato de amônio e sais de prata(I) e zinco(II). Neste caso, foi obtido eletrodepósito com até 2% em massa de zinco. Esta pequena porcentagem de zinco no eletrodepósito ocorreu provavelmente devido à grande diferença entre os potenciais de deposição da prata e do zinco, a qual favoreceu a eletrodeposição preferencial de prata. Neste caso, a formação de íon complexo entre o íon prata(I) e a amônia não conduziu ao deslocamento de potencial necessário para uma satisfatória codeposição de prata e zinco.

1.2.2 - Aditivos em eletrodeposição de prata, cobre e zinco

Considerando os diferentes aspectos do processo de eletrodeposição, deve-se salientar a importância que certas espécies químicas em solução desempenham sobre as características de morfologia, composição e estrutura dos eletrodepósitos, sendo estas espécies químicas denominadas como aditivos.

O uso de aditivos em solução de eletrodeposição é extremamente importante devido aos efeitos que os mesmos têm sobre o crescimento e estrutura dos depósitos. Os aditivos podem atuar: abrilhantando os depósitos; diminuindo o tamanho de grão; reduzindo a tendência de crescimento dendrítico; aumentando a faixa de densidade de corrente que pode ser aplicada; promovendo o nivelamento; mudando propriedades mecânicas e físicas do depósito e reduzindo o estresse na estrutura dos depósitos. Estes efeitos podem ser obtidos mesmo com baixíssimas

concentrações de aditivo, a qual pode ser da ordem de 10^{-4} a 10^{-2} mol L⁻¹. A adsorção do aditivo em regiões de alta energia da superfície e sobre sítios de crescimento inibe o crescimento nos sítios mais ativos, inibindo o crescimento dendrítico do eletrodepósito. Os aditivos podem ser substâncias orgânicas ou metálicas, iônicas ou não-iônicas [64].

Também, a adição de aditivo à solução de eletrodeposição pode causar a presença de impurezas co-depositadas com o metal ou liga de interesse, influenciando em propriedades do filme, tais como: dureza, microestrutura, resistência à corrosão, etc. [65].

A utilização de aditivo que age como agente complexante dos íons metálicos em solução de eletrodeposição, de modo geral, tem dois propósitos: i) estabilizar os íons metálicos em solução, impedindo processos de precipitação e formação de hidróxidos ou óxidos metálicos; ii) manter em solução uma alta concentração de íons metálicos complexados, enquanto a concentração de íons metálicos hidratados é baixa. Os íons complexos servem como reserva de íons metálicos, sendo que a baixa concentração do último possibilita a obtenção de filmes com granulometria pequena e com alto poder de penetração (isto é, habilidade do eletrodepósito penetrar nas áreas irregulares do substrato).

No caso de eletrodeposição de liga metálica, a utilização de agente complexante se torna imprescindível, principalmente quando a diferença entre os potenciais de redução dos metais de interesse na formação da liga é muito grande. Quando a diferença de potencial é muito grande, torna-se necessário aplicar um alto sobrepotencial para que ocorra a codeposição dos metais da liga. Em geral, quando se aplica alto sobrepotencial há favorecimento do crescimento de depósito dendrítico. Deste modo, o aditivo pode atuar como agente complexante para o íon metálico do metal mais nobre, fazendo que o potencial de redução deste íon metálico seja mais negativo. Como consequência, o sobrepotencial necessário para que ocorra a codeposição dos metais da liga fica menor e, conseqüentemente,

pode-se obter eletrodepósito com morfologia menos dendrítica ou até mesmo nivelado e brilhante.

Nesta tese foram estudados os processos de eletrodeposição de prata-cobre e prata-zinco a partir de soluções contendo amônia e tiouréia, respectivamente, e os efeitos de adição de EDTA e HEDTA nestas soluções. Assim, torna-se interessante saber como estes aditivos (amônia, tiouréia, EDTA e HEDTA) atuam sobre o processo de eletrodeposição de metais, principalmente, de prata, cobre e zinco.

Com relação à eletrodeposição de prata e cobre a partir de banhos contendo amônia, alguns trabalhos podem ser citados. Na maioria das soluções estudadas a função da amônia foi atuar como agente complexante do íon metálico a ser eletrodepositado.

Em solução de amônia a espécie predominante de íon prata(I) é o íon diaminprata(I) [66], sendo que para alta concentração de íon prata(I) e baixa concentração de amônia se forma hidróxido de prata ($\text{AgOH}_{(s)}$) ou óxido de prata ($\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$) [67]. Esta característica química do sistema prata(I)-amônia tem forte influência sobre o processo de eletrodeposição e dissolução de prata. Na eletrodeposição, a formação do complexo diaminprata(I) desloca o potencial de redução de íon prata(I) para valores mais negativos, enquanto que a dissolução de prata é facilitada quando a concentração de amônia é suficiente para prevenir a formação de hidróxido ou óxido de prata.

Considerando-se os efeitos que a complexação de íon prata(I) com amônia pode ter sobre a formação de eletrodepósito de prata, Palomar-Pardavé et al. [66] realizaram um estudo dos estágios iniciais de eletrodeposição da prata sobre carbono vítreo a partir de solução de KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4OH $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de AgNO_3 ($2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Curvas voltamétricas indicaram que o processo de eletrodeposição ocorria por nucleação, mostrando uma grande separação entre o potencial inicial de deposição e o de dissolução, e um entrecruzamento entre as

curvas das varreduras direta e inversa (indicativo de formação de uma nova fase [68]). Já o estudo cronoamperométrico (transiente de corrente em função do tempo) indicou que a classificação do processo de nucleação como instantânea ou progressiva não seria adequada para análise quantitativa dos parâmetros cinéticos de nucleação (constante de velocidade de nucleação por sítios ativos (A) e densidade de números de sítios ativos (N_0)). Quando o processo de nucleação é classificado como progressivo ou instantâneo, são utilizadas duas expressões algébricas distintas para se determinar os parâmetros de nucleação [69, 70]. Deste modo, Palomar-Pardavé et al. [66] utilizaram uma única expressão algébrica que descreve o processo de nucleação e crescimento de eletrodepósito sem necessidade de classificação do processo, de acordo com o proposto por Sharifker et al. [71]. Assim, o processo de nucleação de prata foi considerado como 3D múltiplo, seguido por crescimento dos núcleos controlado por difusão. A constante de velocidade de nucleação por sítios ativos, A , e a densidade do número de sítios ativos, N_0 , foram estimadas a partir do máximo de corrente na curva cronamperométrica, indicando que estes parâmetros cinéticos dependeriam do sobrepotencial e da concentração de íons prata (I), exceto em alto sobrepotencial de deposição.

Posteriormente, Miranda-Hernández et al. [72, 73] identificaram o processo de nucleação e crescimento de eletrodepósito de prata sobre carbono vítreo a partir de solução eletrolítica contendo NH_4OH $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ + KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e varias concentrações de prata(I) ($1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Neste caso, medidas quantitativas e qualitativas foram baseadas em resultados de voltametria cíclica e cronoamperometria, as quais foram confrontadas com análise de morfologia obtida por microscopia de força atômica (AFM). Como resultado verificou-se que dependendo da concentração de íon prata(I) ocorreram diferentes processos de nucleação, sendo um 2D, controlado por incorporação adatômica, e o outro 3D, controlado por difusão ou incorporação reticular de adátomos. Ademais, a análise das curvas cronoamperométricas (transiente de corrente em função do

tempo) obtida em solução de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4OH $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ + KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ indicou que o processo de nucleação e crescimento de cristal de prata variou em função do sobrepotencial de eletrodeposição. Para baixo sobrepotencial, em um único transiente potenciostático, inicialmente observou-se uma nucleação progressiva com crescimento 2D seguida por mais um processo de nucleação e crescimento 2D. Neste caso, foram observados dois máximos de corrente relacionados à nucleação com crescimento 2D. Por outro lado, em alto sobrepotencial o processo de nucleação progressiva com crescimento 2D foi seguido por outro processo de crescimento 3D, controlado pela incorporação de adátomos no retículo cristalino. A partir deste resultado foi proposta uma equação geral que mostrou a transição entre 2D-2D e 2D-3D. A análise por AFM corroborou os resultados obtidos por medidas potenciostáticas, isto é, para um mesmo potencial de deposição ocorreu uma transição entre processos de nucleação e crescimento 2D e 3D.

O processo de eletrodeposição de cobre também foi realizado em solução de amônia para diversos valores de acidez da solução [74, 75]. Deve-se destacar [74] a construção de diagrama de predominância química (DPQ) e diagrama de Pourbaix (DPo) do sistema $\text{Cu(II)-NH}_4\text{-H}_2\text{O}$, considerando-se valores de constante de formação de diferentes íons complexo e espécies insolúveis de íons cobre(II) e cobre(I). Estes diagramas foram utilizados para prever as principais espécies complexas presentes em solução e as condições em que ocorreria formação de precipitado. Uma relação foi estabelecida entre as espécies químicas predominantes, segundo os diagramas, e os processos de redução durante a voltametria. O diagrama DPQ mostrou que para baixa acidez (valores de $\text{pH} > 11,85$) forma-se o precipitado $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$, independentemente da concentração de amônia. Em solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pNH}_3' = 0$ e $\text{pCl}' = 0$), no intervalo $4,16 < \text{pH} < 7,66$, forma-se $\text{Cu(OH)}_{1,5}\text{Cl}_{0,5(s)}$. No intervalo $7,66 < \text{pH} < 11,85$, a espécie predominante é o íon complexo $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$. Por meio do DPo foi possível determinar que em solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a

espécie cobre(I) é estável para qualquer valor de acidez. Resultados obtidos por meio de voltametria cíclica corroboraram os Dpo, indicando que o processo de redução voltamétrica de cobre(II) ocorre por meio de dois estágios monoelétrônicos, tendo-se inicialmente a formação de íons cobre(I). Também, realizou-se o estudo da influência da concentração de íons hidroxônio e íons cobre(II) sobre o processo de redução de íons cobre(II) a partir de solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ [75]. Como técnicas eletroquímicas foram utilizadas a voltametria cíclica triangular e a cronoamperometria. Novamente foi encontrada uma relação entre os processos que ocorrem na interface metal/solução durante a voltametria e as espécies predominantes previstas pelos diagramas.

Os mecanismos da reação de eletrodeposição e do processo de nucleação de cobre sobre carbono vítreo a partir de solução amoniacal em soluções com diferente acidez (pH 4, pH 6 e pH 8) também foram estudados [76]. Voltametria cíclica e cronoamperometria foram utilizadas no estudo eletroquímico e microscopia de força atômica (AFM) no estudo de morfologia do eletrodepósito. Em solução de pH 4, a eletrodeposição de cobre ocorreu por meio da redução de íons cobre(II) a cobre(I), o qual foi posteriormente reduzido a cobre metálico ou sofreu desproporcionamento ($2\text{Cu}^+_{(\text{aq.})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq.})}$) e o mecanismo de nucleação foi instantâneo. Em solução de pH 6, a eletrodeposição ocorreu por meio de espécies aquacomplexo e amincomplexo de cobre(II). Por outro lado, a eletrodeposição ocorreu somente a partir de complexos de cobre(II) com amônia em solução com valor de pH 8. Para pH 6 e 8 o mecanismo de eletrodeposição foi por nucleação progressiva. Além disso, em pH 8 verificou-se que ocorreu eletrodeposição de cobre em potencial mais positivo que o potencial de deposição massiva de cobre, sendo atribuída ao mecanismo de desproporcionamento de íons cobre(I) a cobre metálico e íons cobre(II).

Com relação à eletrodeposição de metais a partir de soluções contendo tiouréia, há diversos trabalhos, com diferentes enfoques, os quais mostraram a versatilidade e importância do uso de tiouréia em eletrodeposição [20-56].

Um estudo do processo de eletrodeposição de prata a partir de solução de tiouréia (Tu) realizado por meio de voltametria cíclica e cronoamperometria mostrou que a inibição do processo de nucleação da prata dependia da concentração de Tu [36]. Ademais, verificou-se que a eletrodeposição de prata ocorria (polarização do processo de eletrodeposição) a partir das espécies Ag^+ , $\text{Ag}(\text{Tu})^+$ e $\text{Ag}(\text{Tu})_2^+$, sendo que a formação destas espécies dependia da concentração de tiouréia. A análise morfológica por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) sugeriu que o crescimento do cristal ocorria através de uma camada de tiouréia totalmente adsorvida, e que o tamanho e quantidade de cristalitos dependiam da espécie química envolvida na eletrodeposição.

O processo de adsorção de tiouréia (Tu) em solução de ácido perclórico durante o processo de eletrodeposição cronoamperométrica de prata sobre carbono vítreo foi estudado [37] por meio de espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS). O resultado deste estudo foi comparado com aquele obtido usando eletrodo de prata em solução contendo HClO_4 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + Tu $5,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Verificou-se que o espectro de SERS de Tu adsorvida durante o processo de eletrocristalização de prata sobre carbono vítreo foi similar ao espectro obtido com o eletrodo de prata. Mudança na frequência de vibração de estiramento da ligação C=S sugeriu que a interação entre tiouréia e cristalito de prata ocorreu por meio do átomo de enxofre. Além disso, verificou-se que a frequência de vibração da ligação no íon ClO_4^- (930 cm^{-1}) foi constante e apresentou uma correlação com o estiramento da ligação NCN da tiouréia (1090 cm^{-1}), indicando a co-adsorção de íons ClO_4^- . Em potenciais mais negativos foi observado um aumento da intensidade relativa ao estiramento C=S em 708 cm^{-1} , o qual foi explicado pela formação de sítios ativos nos quais foram mais efetivas as interações com as moléculas de tiouréia. Ademais, constatou-se que os espectros de SERS corresponderam ao estiramento das ligações na Tu livre, independentemente da razão entre $[\text{Tu}]/[\text{Ag}^+]$. Outro estudo confirmou que a adsorção de tiouréia ocorre por meio da interação entre os átomos de enxofre e

prata [56]. Neste caso, verificou-se por meio de espectroscopia Raman intensificada por superfície com transformada de Fourier (FT-SERS) uma forte banda na região de baixa frequência (230 cm^{-1}) relacionada à interação Ag-S, assinalando que a adsorção ocorre por meio do átomo de enxofre.

Outro estudo mostrou a influência de tiouréia (Tu) no crescimento de eletrodepósito de prata sobre eletrodo de prata policristalina em solução de Ag_2SO_4 $5,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ + Na_2SO_4 $5,0 \times 10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$, sem e com várias concentrações de tiouréia [38]. Os processos que ocorreram na interface cátodo/solução numa célula eletroquímica quase-bidimensional foram seguidos com um “sistema de imagem de vídeo microscópica”. Verificou-se que a adsorção de tiouréia no eletrodepósito de prata inibiu o crescimento de filme dendrítico (instabilidades) para baixa densidade de corrente, o qual corresponde à deposição a baixo sobrepotencial. Por outro lado, em alta densidade de corrente o eletrodepósito apresentou ramificações (dendrítico) semelhante ao eletrodepósito obtido em solução sem tiouréia. Conclui-se, então, que a presença de tiouréia fez diminuir a velocidade de nucleação e o crescimento de dendritos, porém em alta densidade de corrente a tiouréia não foi capaz de suprimir completamente o crescimento dos dendritos.

A tiouréia também desempenha um papel importante sobre o processo de desprendimento de hidrogênio (RDH). Estudo com eletrodo de prata [55] mostrou que a tiouréia catalisa a RDH em solução neutra, enquanto que em solução ácida o processo é inibido. A análise por SERS sugeriu que ocorre mudança na orientação da tiouréia adsorvida na superfície do eletrodo, tendo efeito marcante sobre o processo de desprendimento de hidrogênio sobre prata.

A tiouréia também tem sido utilizada no processo de eletrodeposição de cobre [22]. Estudos realizados por meio de medidas potenciodinâmicas (voltametria) e potencioestáticas com eletrodo de carbono vítreo em soluções de CuSO_4 $7,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,8\text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de Tu (0 a $13,1\text{ mol L}^{-1}$) mostraram que a presença de Tu muda o processo de

nucleação de instantâneo para progressivo. Após o período inicial de nucleação progressiva, foi observada uma transição para instantânea. A presença de Tu aumenta a velocidade de nucleação e a densidade de núcleos na superfície. Verificou-se que a Tu apresentou características niveladoras. Para altas concentrações de Tu, verificou-se um distúrbio no processo de nucleação devido à alta quantidade de moléculas de Tu adsorvidas. Nesta condição, também observou-se o surgimento de um pico anódico, possivelmente devido à eletrodissolução de filme de cobre e formação do complexo de cobre/Tu.

Ademais, estudos por FT-SERS “*in-situ*”, utilizando-se eletrodo de cobre em solução ácida de tiouréia [50], mostraram que a interação entre Tu e cobre ocorre via átomo de enxofre. A formação de complexo entre Tu e íons sulfato e subsequente interação com o eletrodo de cobre também foi verificada.

Outro estudo mostrou que a tiouréia também influencia o processo de eletrodeposição de zinco [41]. A eletrodeposição de zinco por pulso de corrente foi estudada a partir de solução de ZnCl_2 $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4Cl $2,2 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $3,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ contendo várias concentrações de tiouréia. O efeito da densidade de corrente de pico de pulso (I_p) sobre o tamanho de grão e a morfologia do eletrodepósito de zinco foi investigado por meio de microscopia eletrônica de varredura e sobre a orientação preferencial dos cristalitos de zinco por difração de raios X. A microdureza do filme foi determinada por meio do teste de Knoop. Foi verificado que aumentando drasticamente I_p ocorria uma mudança na morfologia e tamanho de grão do filme de zinco. Diferentes orientações cristalográficas foram obtidas conforme o valor de I_p aplicado. Os eletrodepósitos obtidos apresentaram uma microdureza cerca de oito vezes maior do que a do zinco policristalino puro (0,29 GPa), alcançando um valor de até 2,3 GPa. A variação na microdureza foi atribuída à presença dos aditivos, enquanto que a mudança de textura ao aumento em I_p .

Outro aspecto importante sobre o uso de tiouréia em eletrodeposição é a incorporação de enxofre nos eletrodepósitos [21, 26, 28-33, 40, 45, 46].

Verificou-se que a incorporação de enxofre aumenta à medida que a concentração de tiouréia em solução é maior [21, 30, 31, 33]. Além disso, o eletrodepósito com alto percentual de enxofre incorporado é amorfo [21, 30-32, 45, 46].

A incorporação de enxofre poderia ser explicada por meio de cinco mecanismos descritos na literatura [33]:

(i) oxidação de tiouréia no ânodo com formação de íon sulfeto (S^{2-}) ou enxofre elementar (S). Este mecanismo depende do transporte de massa das espécies S^{2-} ou S até a superfície do cátodo (eletrodo de trabalho).

(ii) hidrólise alcalina de tiouréia com formação de íon sulfeto (S^{2-}) e uréia ($CO(NH_2)_2$) [77] ou cianamida (H_2NCN) [78]. Este mecanismo ocorre lentamente em solução levemente alcalina e a sua velocidade aumenta em solução fortemente alcalina. Para a eletrodeposição de metais em solução moderadamente ácida ou levemente alcalina, a RDH é responsável pelo aumento da concentração de íons hidroxila na região de interface cátodo/solução. Deste modo, pode ocorrer um favorecimento da hidrólise alcalina da tiouréia na interface cátodo/solução, ocasionando a incorporação de enxofre no eletrodepósito.

(iii) redução de tiouréia no cátodo com formação de cianamida (NH_2CN) e íon sulfeto (S^{2-}) [26]. Este processo depende do potencial no qual ocorre a eletrodeposição.

(iv) decomposição de tiouréia com formação de enxofre elementar (S). Este processo ocorre em solução devido à reação de oxidação-redução de tiouréia com outra espécie oxidante, levando à formação de dissulfeto formamidina, segundo a equação química: $2SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons ((NH_2)_2CS-SC(NH_2)_2)_2 + 2e^-$ [34]. O dissulfeto formamidina se decompõe irreversivelmente, formando a enxofre elementar (S) segundo a equação química: $((NH_2)_2CS-SC(NH_2)_2) \rightarrow CS(NH_2)_2 + NH_2CN + S$. Este processo é independente da reação que ocorre na interface metal/solução. Além disso, este mecanismo depende que em solução tenha uma espécie oxidante.

(v) oclusão no eletrodepósito de tiouréia inicialmente adsorvida no substrato ou eletrodepósito [28].

Quanto à utilização de EDTA em soluções de eletrodeposição, alguns trabalhos mostram sua importância tanto como aditivo (principalmente abrillantador) como agente complexante.

Gunawardena et al. [69] investigaram a influência do EDTA no processo de nucleação de prata a partir de uma solução de AgClO_4 $1,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} + HClO_4 $1,0$ mol L^{-1} , sobre eletrodo de carbono vítreo. Os autores verificaram que mesmo em concentração baixa de aditivo, valores menores que 20% em relação à concentração de íons prata em solução, o efeito sobre o número de sítios ativos foi marcante, sendo que este fenômeno foi creditado ao processo de adsorção de EDTA na superfície do eletrodo. Considerou-se também a possibilidade do aditivo atuar sobre os núcleos de prata formados, adsorvendo-se sobre estes núcleos, o que afetou o processo de nucleação e crescimento, conduzindo a filmes menos rugosos.

Outros estudos mostraram que o EDTA é também um excelente complexante para os íons Cu^{2+} , tanto na eletrodeposição de cobre sobre alumínio [79] como das ligas de cobre-zinco sobre aço [28]. Em ambos os casos, os filmes foram aderentes, a eficiência de eletrodeposição foi alta e devido à complexação dos íons cobre(II) pelo EDTA não se observou eletrodeposição por deslocamento do Al e Fe dos substratos. Além do mais, as ligas de cobre-zinco sobre aço apresentaram coloração dourada.

O uso de EDTA ou HEDTA como aditivo no processo de eletrodeposição de prata [57-59] também levou a excelente resultado, sendo que, mesmo em concentração baixa destes aditivos, foram obtidos eletrodepósitos totalmente coalescidos e nivelados.

Estes estudos têm mostrado a importância do EDTA e HEDTA na química dos banhos de eletrodeposição, e também, nas características morfológicas dos filmes obtidos.

A importância de aditivo em solução já foi observada em nosso laboratório no caso da eletrodeposição da prata [81], sendo que esta não recobria

totalmente o substrato quando o íon Ag^+ não estava complexado. Neste caso, regime difusional se estabeleceu ao redor dos núcleos de prata, as camadas difusionais se chocaram e o substrato não foi recoberto totalmente.

2 - OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese foi investigar o processo de eletrodeposição de ligas de prata-cobre e de prata-zinco a partir de soluções contendo amônia (NH_3) e tiouréia ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), respectivamente, e avaliar o efeito da adição de EDTA ou HEDTA sobre o processo de eletrodeposição.

Como objetivos específicos tiveram-se os de:

- Estudar os processos de eletrodeposição por meio de voltametria linear e cíclica, cronoamperometria e crotenciometria;
- Avaliar a morfologia e estrutura cristalográfica dos eletrodepósitos obtidos por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de difração de raios X;
- Avaliar a composição química dos eletrodepósitos por meio de espectroscopia de dispersão de raios X e por espectroscopia de absorção atômica com chama.
- Estudar o processo de eletrodeposição de prata-cobre por meio de espectroeletroquímica, utilizando eletrodo transparente de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Equipamentos

3.1.1 - Métodos eletroanalíticos

Os estudos potenciodinâmicos (voltametria linear e cíclica), cronoamperométricos (potenciostático) e cronopotenciométricos (galvanostático) [82-85] foram realizados com um potenciostato/galvanostato GAMRY PCI4-750 mA.

As titulações potenciométricas [85] foram realizadas com o pH-metro Micronal B 474. Na titulação condutométrica foi empregado um condutivímetro Micronal B 330.

3.1.2 - Métodos espectrométricos

O estudo das composições químicas de eletrodepósito de prata-cobre e de prata-zinco por espectrofotometria de absorção atômica por chama (EAAC) [85] foi realizado com um espectrômetro SpectrAA-640 Varian.

No estudo espectroeletroquímico de eletrodeposição de prata-cobre, um espectrofotômetro HP-8453 foi utilizado para realizar as medidas por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível [85].

As análises de morfologias de eletrodepósito de prata-cobre e de prata-zinco por microscopia eletrônica de varredura (MEV) [85-87] foram realizadas com microscópios eletrônicos Seizz-DSM940A e Philips-FEG-XL30. As análises de composições de eletrodepósito de prata-cobre e de prata-zinco por espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) foram realizadas com um espectrofotômetro Oxford-eLX. Todas as amostras analisadas por MEV e EDX foram previamente recobertas com ouro pulverizado, com a finalidade de melhorar a condutividade elétrica, permitindo obter melhores imagens dos eletrodepósitos.

A análise das estruturas de eletrodepósito de prata-cobre e de prata-zinco por espectroscopia de difração de raios X (DRX) [85, 88] foi realizada com um difratômetro de raios X Rigaku Rotaflex RU200B, a partir de radiação Cu K α filtrada (1,54050 Å), em 50 kV, 100 mA e varredura de 2θ (fixando-se o ângulo de incidência (ω) em 2°). Para a análise do resultado de difração de raios X foram consultadas fichas das linhas de difração disponíveis no JCPDS [89].

As análises por SEM, EDX e DRX foram realizadas em eletrodepósitos obtidos a potencial (método potenciostático) e corrente (método galvanostático) constantes.

3.1.3 - Células eletroquímicas e eletrodos

Todas as medidas potenciodinâmicas, cronoamperométricas e cronopotenciométricas do processo de eletrodeposição de prata-cobre foram realizadas em relação ao eletrodo de referência de Hg/HgO, NaOH 1,0 mol L⁻¹. No processo de eletrodeposição de prata-zinco o eletrodo de referência foi Hg/Hg₂Cl₂, KCl 1,0 mol L⁻¹. Os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo utilizados foram disco de platina (Fig. 3.1(a)), com área geométrica de 0,20cm², revestido com teflon, e placa de platina, respectivamente. As análises por MEV, EDX e DRX foram realizadas em eletrodos de disco de platina removíveis (Fig. 3.1(b)-(d)).

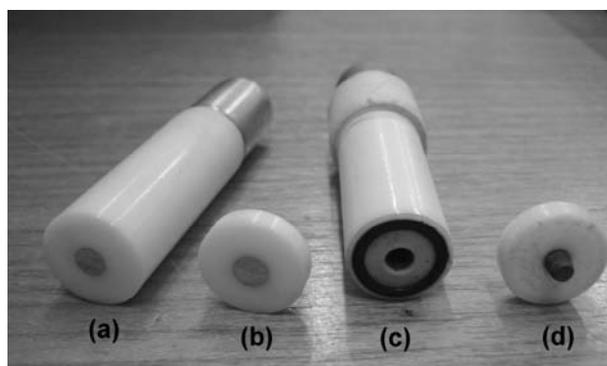


FIGURA 3.1: Eletrodos de trabalho de disco de platina revestido com teflon.

A célula eletroquímica (Fig. 3.2) empregada foi do tipo Methron com tampa para três eletrodos. No centro da tampa da célula eletroquímica

ficava o orifício para o eletrodo de trabalho e ao lado deste ficavam os orifícios para o eletrodo auxiliar e de referência.



FIGURA 3.2: Célula eletroquímica.

O estudo espectroeletroquímico foi realizado em uma célula eletroquímica com volume de 40 mL de solução (Fig. 3.3), tendo-se dois lados planos e paralelos com 10 cm de distância, compostos de vidro borosilicato 7740. O eletrodo de trabalho era vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), da Flextec[®], com: 1,0 cm de largura, 3,0 cm de comprimento e 0,1 cm de espessura (eletrodo central na Fig. 3.3) e condutividade entre 15 e 20 Ohm/cm². A área ativa (imersa em solução) do eletrodo foi de 2,5 cm².

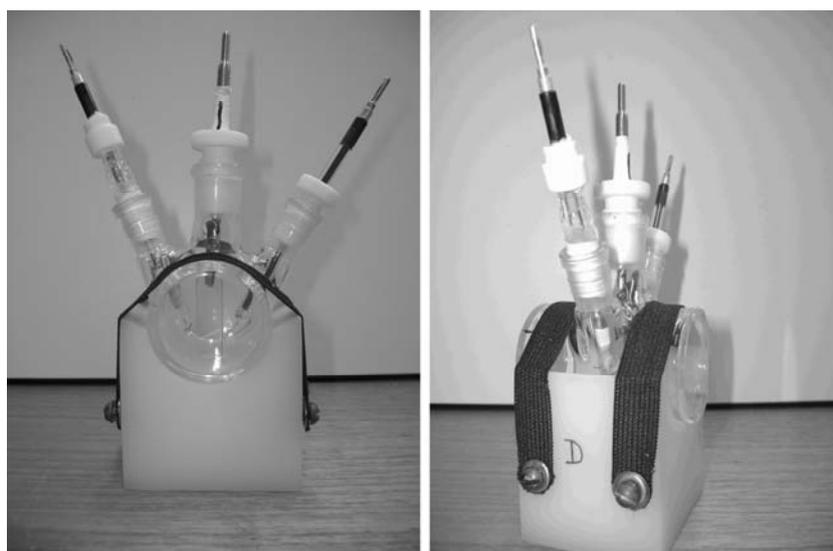


FIGURA 3.3: Célula espectroeletroquímica.

3.2 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções de eletrodeposição eram de grau P.A. A água empregada tanto no preparo de soluções e lavagem de materiais foi sempre destilada e deionizada. Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Ácido nítrico (HNO_3) concentrado, marca Synth.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, marca Synth.
- Nitrato de prata (AgNO_3), marca Merck.
- Nitrato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), marca J. T. Baker.
- Nitrato de zinco (II) ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), marca Mallinckrodt.
- Tiouréia (H_2NCSNH_2), marca Merck.
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado, marca Merck.
- Ácido etilenodiaminatetraacético, dissódico / EDTANa_2 marca J. T. Baker.
- Ácido N-(2-hidroxi)etilenodiaminotriaacético, trissódico / HEDTANa_3 marca Aldrich.

3.3 - Solução de eletrodeposição

No estudo do processo de eletrodeposição de prata-cobre as concentrações de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 e NaNO_3 foram constantes e iguais a $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Assim, as composições de soluções de NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram denominadas de EB_{NH_3} e EB_{Cu} , respectivamente. Deste modo, o efeito da concentração de íons prata(I) foi estudado para quatro concentrações diferentes de AgNO_3 : $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Já o efeito da concentração de EDTANa_2 ou HEDTANa_3 foi estudado para três concentrações diferentes: $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A Tabela 3.1 mostra a composição das soluções de eletrodeposição de prata-cobre e respectivos valores de pH.

TABELA 3.1: Composição das soluções de eletrodeposição de prata-cobre e respectivos valores de pH.

Composição de solução (EB _{NH3})				
[Cu(NO ₃) ₂] (10 ⁻¹ mol L ⁻¹)	[AgNO ₃] (10 ⁻² mol L ⁻¹)	[EDTA] (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	[HEDTA] (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	pH
0	0	0	0	11,65
0	5,0	0	0	10,50
1,0	0	0	0	10,05
1,0	0,10	0	0	10,04
1,0	0,50	0	0	10,00
1,0	1,0	0	0	9,96
1,0	5,0	0	0	9,59
1,0	5,0	1,0	0	10,11
1,0	5,0	5,0	0	10,80
1,0	5,0	10,0	0	10,87
1,0	5,0	0	1,0	10,32
1,0	5,0	0	5,0	10,66
1,0	5,0	0	10,0	11,07

O processo de eletrodeposição de prata-zinco foi estudado a partir de solução de tiouréia (Tu). As concentrações de Zn(NO₃)₂ e tiouréia (Tu) foram constantes e iguais a 1,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ e 5,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹, respectivamente. Assim, as composições das soluções de Tu 5,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ e Zn(NO₃)₂ 1,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ + Tu 5,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ foram denominadas de EB_{Tu} e EB_{Zn}, respectivamente. O efeito da concentração de íons prata(I) foi estudado para quatro concentrações de AgNO₃: 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹; 5,0 × 10⁻³ mol L⁻¹; 1,0 × 10⁻² mol L⁻¹ e 5,0 × 10⁻² mol L⁻¹. A influência do EDTANa₂ sobre o processo de eletrodeposição de prata-zinco foi estudada para soluções contendo EDTANa₂ 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹, 5,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ e 1,0 × 10⁻² mol L⁻¹. Já a influência do HEDTANa₃ foi estudada para soluções de concentrações 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ e 5,0 × 10⁻³ mol L⁻¹. Em solução de HEDTANa₃ 1,0 × 10⁻² mol L⁻¹, a solução tornou-se muito alcalina (pOH << 4) para ser utilizada a tiouréia, pois ocorreria a reação de hidrólise alcalina de tiouréia [77, 78]. A Tabela 3.2 mostra as composição das soluções de eletrodeposição de prata-zinco e respectivos valores de pH.

TABELA 3.2: Composição das soluções de eletrodeposição de prata-zinco e respectivos valores de pH.

Composição de solução (EB _{Zn})			
[AgNO ₃]/ (10 ⁻² mol L ⁻¹)	[EDTANa ₂]/ (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	[HEDTANa ₃]/ (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	pH
0,10	0	0	4,43
0,50	0	0	4,38
1,0	0	0	4,37
2,5	0	0	4,30
2,5	1,0	0	3,11
2,5	5,0	0	2,02
2,5	10,0	0	1,79
2,5	0	1,0	4,48
2,5	0	5,0	5,02

3.4 - Limpeza do eletrodo de trabalho

A cada medida eletroquímica, o eletrodo de trabalho de platina era imerso em solução de ácido nítrico + ácido sulfúrico (HNO₃ conc.: H₂SO₄ conc. (2v/1v)) durante alguns segundos. Após a limpeza química, o eletrodo era imerso em água deionizada sob agitação manual. Quando a repetibilidade entre medidas era muito baixa, além deste procedimento, o eletrodo também era polido com alumina com granulometria de 0,3 µm de diâmetro.

3.5 - Valores de constantes de formação de íons complexos

Com a finalidade de facilitar a interpretação dos resultados experimentais, na Tabela 3.3 são apresentados os valores de constantes de hidrólise dos agentes complexantes, constantes de formação de precipitado e de íons complexos de prata(I), cobre(II) e zinco(II) com os agentes complexantes [18, 19]. Estes valores de constantes foram utilizados na construção dos diagramas de predominância química [90-95] dos sistemas Ag⁺-NH₃-H₂O (seção 4.1.1), Ag⁺-Tu-H₂O (seção 4.2.1), Cu²⁺-NH₃-H₂O (seção 4.1.1) e Zn²⁺-Tu-H₂O (seção 4.2.1), bem como para o cálculo da concentração de espécies químicas em solução.

TABELA 3.3: Constantes de equilíbrio de hidrólise de agente complexante, de complexação e solubilização.

Reação Química	pK	Força Iônica	Reação Química	pK	Força Iônica
$Zn^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)^+$	-4,64	1,0	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$	-12,6	1,0
$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2$	-10,4	1,0	$Cu^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Cu(EDTA)^{2-}$	-18,8	1,0
$Zn^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_3^-$	-12,93	1,0	$Cu^{2+} + HEDTA^{3-} \rightleftharpoons Cu(HEDTA)^-$	-17,6	1,0
$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$	-14,82	1,0	$Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons Ag(OH)$	-2,30	0
$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_{2(s)}$	-15,52	0	$Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons Ag(OH)_2^-$	-4,0	0
$Zn^{2+} + Tu \rightleftharpoons Zn(Tu)^{2+}$	-0,5	2,0	$Ag^+ + 3OH^- \rightleftharpoons Ag(OH)_3^{2-}$	-5,2	0
$Zn^{2+} + 2Tu \rightleftharpoons Zn(Tu)_2^{2+}$	-0,8	2,0	$Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}Ag_2O_{(s)}$	-7,8	?
$Zn^{2+} + 3Tu \rightleftharpoons Zn(Tu)_3^{2+}$	-0,9	2,0	$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$	-3,32	0
$Zn^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Zn(EDTA)^{2-}$	-16,5	1,0	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	-7,24	0
$Zn^{2+} + HEDTA^{3-} \rightleftharpoons Zn(HEDTA)^-$	-14,7	1,0	$Ag^+ + Tu \rightleftharpoons Ag(Tu)^+$	-7,11	0,5
$Cu^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)^+$	-5,5	1,0	$Ag^+ + 2Tu \rightleftharpoons Ag(Tu)_2^+$	-10,61	0,5
$Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2$	-10,0	1,0	$Ag^+ + 3Tu \rightleftharpoons Ag(Tu)_3^+$	-12,73	0,5
$Cu^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_3^-$	-13,6	1,0	$Ag^+ + 4Tu \rightleftharpoons Ag(Tu)_4^+$	-13,57	0,5
$Cu^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-}$	-16,5	1,0	$Ag^+ + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Ag(EDTA)^{2-}$	-7,32	1,0
$Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_{2(s)}$	-18,9	1,0	$Ag^+ + HEDTA^{3-} \rightleftharpoons Ag(HEDTA)^-$	-6,70	1,0
$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+}$	-4,12	1,0	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$	9,4	1
$Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+}$	-7,63	1,0	$TuH^+ \rightleftharpoons Tu + H^+$	2,13 [*]	?
$Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+}$	-10,51	1,0			

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais dos processos de eletrodeposição de prata-cobre e prata-zinco a partir de soluções contendo amônia (NH_3) e tiouréia ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), respectivamente, e o efeito da adição de EDTA e HEDTA nestes processos de eletrodeposição. Na primeira parte deste capítulo são apresentados os resultados sobre o processo de eletrodeposição de prata-cobre, enquanto que na segunda parte são apresentados os resultados relativos à eletrodeposição de prata-zinco. Esta divisão foi realizada para facilitar a interpretação dos resultados, considerando-se que estes estudos foram distintos um do outro.

4.1 - Estudo do processo de eletrodeposição de prata-cobre

4.1.1 - Química de solução de eletrodeposição de prata-cobre

As Figs. 4.1(a)-(b) e 4.2(a)-(b) mostram os diagramas de predominância química dos sistemas $\text{Ag}^+\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, respectivamente. Estes diagramas foram construídos de acordo com Rojas-Hernandez et al. [90-95] e permitem estabelecer qual a espécie química que predomina em solução ou sob qual condição ocorre formação de espécie insolúvel (precipitado). Para a construção destes diagramas foram utilizadas as constantes de equilíbrio apresentadas na Tabela 3.3. Nos gráficos das Figs. 4.1(a)-(b) e 4.2(a)-(b), as funções pAg'' , pCu'' , pNH_3' e pH foram calculadas de acordo com as expressões:

$$\text{pAg}'' = -\log\left([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]\right) \quad 4.1$$

$$\text{pCu}'' = -\log\left([\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]\right) \quad 4.2$$

$$\text{pNH}_3' = -\log\left([\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]\right) \quad 4.3$$

$$\text{pH} = -\log\left([\text{H}_3\text{O}^+]\right) \quad 4.4$$

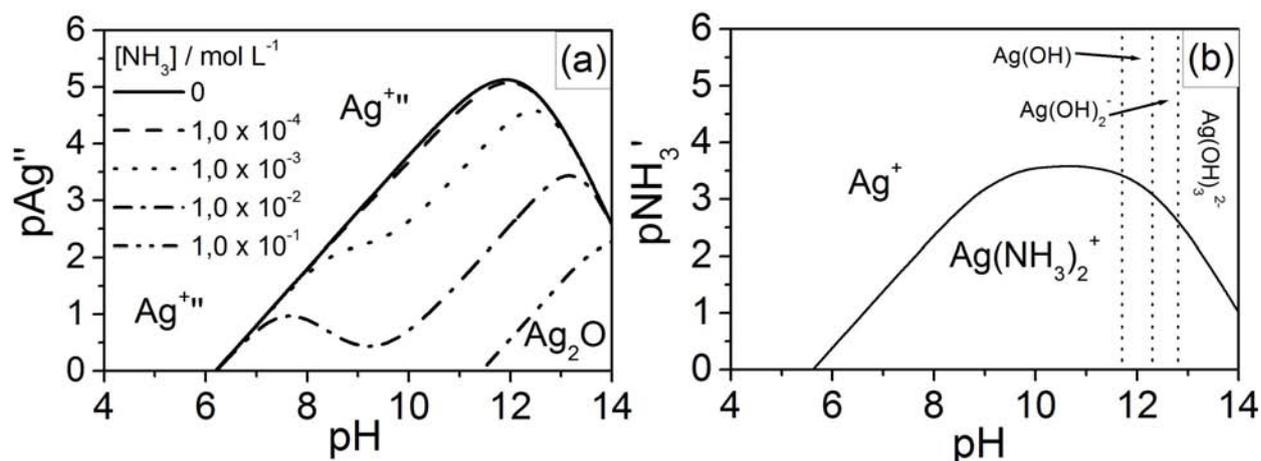


FIGURA 4.1: Diagramas de predominância química do sistema $\text{Ag}^+\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$: (a) Efeito da concentração de amônia livre sobre a solubilidade de íon prata(I) e (b) distribuição de espécie predominante em solução.

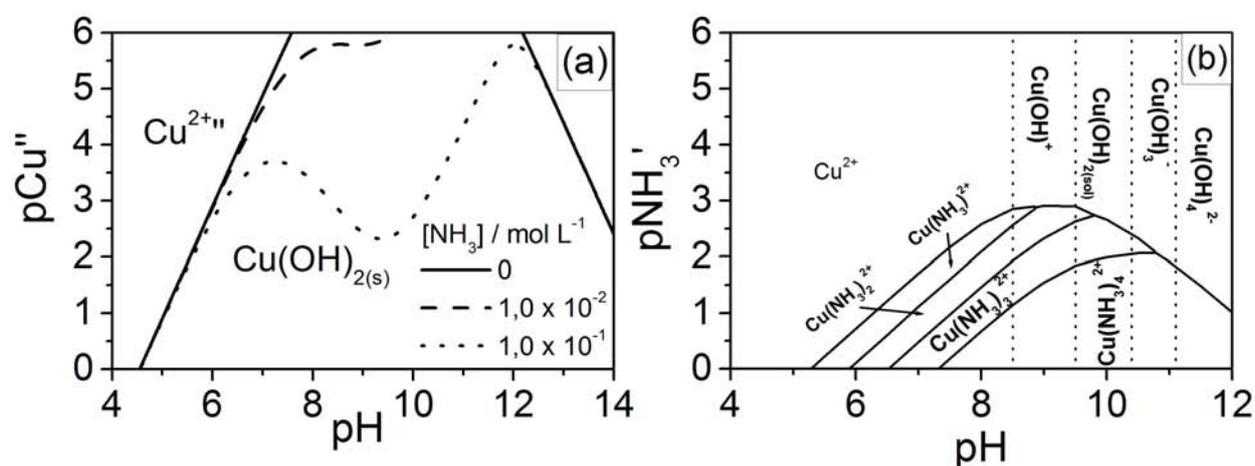


FIGURA 4.2: Diagramas de predominância química do sistema $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$: (a) Efeito da concentração de amônia livre sobre a solubilidade de íon cobre(II) e (b) distribuição de espécie predominante em solução.

O processo de eletrodeposição de prata-cobre foi estudado a partir de solução de NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e AgNO_3 na concentração máxima de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O valor de pH destas soluções (Tabela 3.1) variou de 9,59 a 10,50. Sendo assim, a análise dos diagramas de predominância química (Figs. 4.1(a)-(b) e 4.2(a)-(b)) foi realizada considerando-se estes valores de concentrações de NH_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e AgNO_3 e faixa de acidez.

A Fig. 4.1(a) indicou que em solução de íon prata(I), sem amônia (NH_3), ocorreria formação de óxido de prata ($\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$) à medida que a acidez da

solução diminuísse, isto é, quando a concentração de íon hidroxônio (H_3O^+) diminuísse. Por outro lado, adicionando-se excesso de amônia, a solubilidade do óxido de prata aumentaria. Considerando-se que a concentração máxima de íons prata(I) foi de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pAg}'' = 1,3$ e $\text{pH} = 10,50$), pode-se inferir que para não ocorrer formação de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ a concentração de amônia livre deveria ser maior que aproximadamente $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Já a Fig. 4.1(b) indicou que em solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pAg}'' = 1,3$) + NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 10,50$) a espécie predominante de íon prata(I) foi o íon diaminprata(I) ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$). O preparo de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pAg}'' = 1,3$) + NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ levou a solução sem precipitado, estando de acordo com os diagramas das Figs. 4.1(a)-(b).

A Fig. 4.2(a) indicou que ocorreria formação de hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$) em solução com baixa acidez, isto é, em solução levemente ácida com valor de $\text{pH} > 5$. Além disso, semelhantemente ao óxido de prata, o hidróxido de cobre(II) também se dissolveria em excesso de amônia. A Fig. 4.2(b) indicou que a espécie complexa de íon cobre(II) em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pCu}'' = 1,0$) + NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 10,05$) foi o íon tetraaminocobre(II) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). Levando-se em conta somente a formação de íons $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, a concentração de amônia livre seria de aproximadamente $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pNH}_3' < 1$). Deste modo, segundo o diagrama de pCu'' em função de pH (Fig. 4.2(a)), deveria ocorrer a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Este fato não foi observado experimentalmente, após o preparo desta solução. Este resultado foi explicado pelo fato de que em solução ocorreu a formação de uma mistura de complexos $\text{Cu}(\text{II})\text{-NH}_3$, ou seja, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_1]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Assim a concentração de amônia livre é bem maior que $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e todos íons cobre(II) estão complexados com amônia, evitando-se a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Para complementar a discussão, as concentrações de cada espécie em solução foram calculadas, considerando-se somente a formação de complexos

entre íon prata(I) e íon cobre(II) com amônia, em soluções contendo somente íons prata(I) ou íons cobre(II) e em soluções contendo os dois íons metálicos (Tabela 4.1). Estes cálculos foram realizados utilizando-se os valores de constantes de equilíbrio e equações químicas apresentadas na Tabela 3.3 e valores de pH apresentados na Tabela 3.1, por meio do método de aproximações sucessivas. Deste modo, verificou-se que, estando de acordo com os gráficos das Figs. 4.1(b) e 4.2(b), as espécies predominantes em solução foram os íons diaminprata(I) e tetraaminocobre(II). Ademais, com o aumento da concentração de íons prata(I) em solução, a concentração do íon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ diminuiu, enquanto a concentração do íon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ aumentou, evitando-se a formação de precipitado. Experimentalmente foram obtidas soluções sem precipitado, estando de acordo com os cálculos.

TABELA 4.1: Distribuição das espécies químicas nas soluções de eletrodeposição de prata-cobre.

Solução de EB_{NH_3}			Espécies químicas em solução (%)				
$[\text{Cu}(\text{II})]$ ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$)	$[\text{Ag}(\text{I})]$ ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	pH	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	pNH_3'
1,0	0	10,05	-	-	8,4	91,5	0,84
1,0	0,10	10,04	0,1	99,9	8,5	91,3	0,84
1,0	0,50	10,00	0,2	99,8	9,2	90,6	0,88
1,0	1,0	9,96	0,2	99,8	10,2	89,6	0,93
1,0	5,0	9,59	0,6	99,4	28,5	69,6	1,49
0	5,0	10,50	0,0	100,0	-	-	0,40

A concentração de aditivo (EDTA ou HEDTA) utilizada no estudo do processo de eletrodeposição de prata-cobre foi sempre menor que a concentração total de íons metálicos em solução. Deste modo, a formação de complexos entre EDTA ou HEDTA com íon prata(I) e com íon cobre(II) não levou à formação de espécie predominante em solução. Consequentemente, os diagramas de predominância química para os sistemas $\text{Ag}^+-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ contendo EDTA ou HEDTA não foram construídos. Entretanto, as concentrações das espécies em solução foram calculadas (Tabela 4.2), semelhantemente às concentrações apresentadas na Tabela 4.1. Devido às semelhanças, EDTA e

HEDTA apresentaram os mesmos efeitos sobre a distribuição de espécies químicas em solução. Como regra geral, o EDTA e HEDTA formaram complexos predominantemente com íon cobre(II), diminuindo a concentração de complexos de cobre(II) com amônia.

A formação de espécies químicas predominantes em solução e as mudanças em distribuição de espécies em função da adição de EDTA ou HEDTA em solução de eletrodeposição foram correlacionadas com as curvas voltamétricas apresentadas na seção 4.1.2. Ademais, estudos por titulação potenciométrica (Figs. 4.3 e 4.4) e por espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta-visível (Fig. 4.5) foram realizados para confirmar a formação destas espécies em solução.

TABELA 4.2: Efeito de [EDTA] e [HEDTA] sobre a distribuição das espécies químicas nas soluções de eletrodeposição de prata-cobre. Solução de [Y] \times mol L⁻¹ + AgNO₃ 5,0 \times 10⁻² mol L⁻¹ + EB_{Cu}, onde [Y] = [EDTA] = [HEDTA].

[Y] (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Espécies químicas em solução (%)					
	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(Y)] ³⁻	[Cu(NH ₃) ₃] ²⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	[Cu(Y)] ²⁻	pNH ₃ '
0	99,4	-	28,5	69,6	-	1,49
1,0	99,5	0,0	23,6	74,1	1,0	1,52
5,0	99,7	0,0	17,0	77,4	5,0	1,42
10,0	99,7	0,0	12,3	77,4	10,0	1,28

A Fig. 4.3 mostra as curvas de titulações potenciométricas de soluções de NH₃ 5,0 \times 10⁻¹ mol L⁻¹ + NaNO₃ 1,0 mol L⁻¹ (pH = 11,65) com solução de nitrato de prata (AgNO₃) e com solução de nitrato cúprico (Cu(NO₃)₂). Como regra geral, verificou-se que a acidez da solução aumentou à medida que a concentração de íon metálico aumentou, indicando que ocorreu a formação de íon complexo de amônia com o íon metálico. A curva de titulação com solução de nitrato de prata (Fig. 4.3(quadrado cheio)) apresentou um ponto final na relação de [AgNO₃]/[NH₃] de 0.50, indicando a formação de íon diaminprata(I). Além disso, a formação de precipitado preto escuro, atribuída ao óxido de prata (Ag₂O_(s)), ocorreu para relação de [AgNO₃]/[NH₃] maior que 0,60. A curva de titulação com solução de nitrato de

cobre(II) exibiu três pontos finais, correspondendo às relações de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]/[\text{NH}_3]$ iguais a: 0,27; 0,50 e 0,63. Estes pontos finais indicaram a formação de tetraamincobre(II) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), hidróxido de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, precipitado azul claro) e o sal misto de nitrato de cobre e três hidróxido de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, precipitado verde-claro [74, 96]), respectivamente. Estes resultados corroboraram os diagramas de predominância química das Figs. 4.1(a)-(b) e 4.2(a)-(b), exceto pelo fato da formação de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

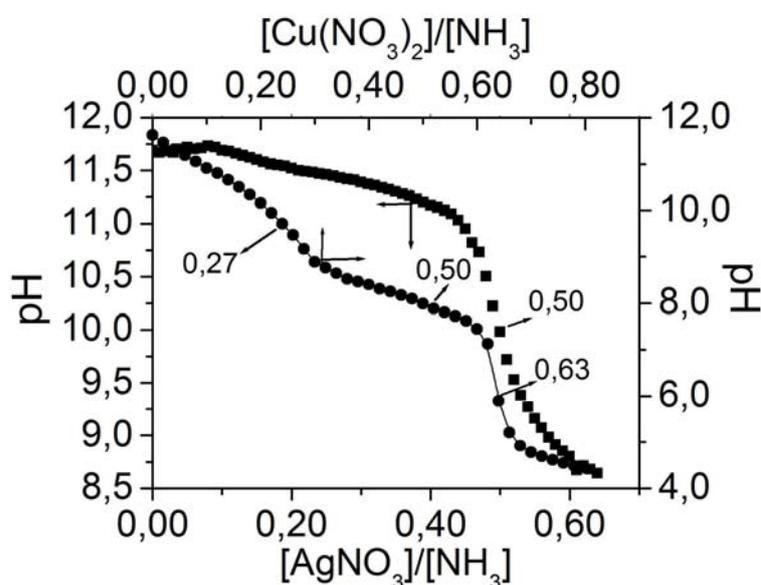


FIGURA 4.3: Curva de titulação potenciométrica de solução de EB_{NH_3} com (■) AgNO_3 1,00 mol L^{-1} e (●) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 2,00 mol L^{-1} .

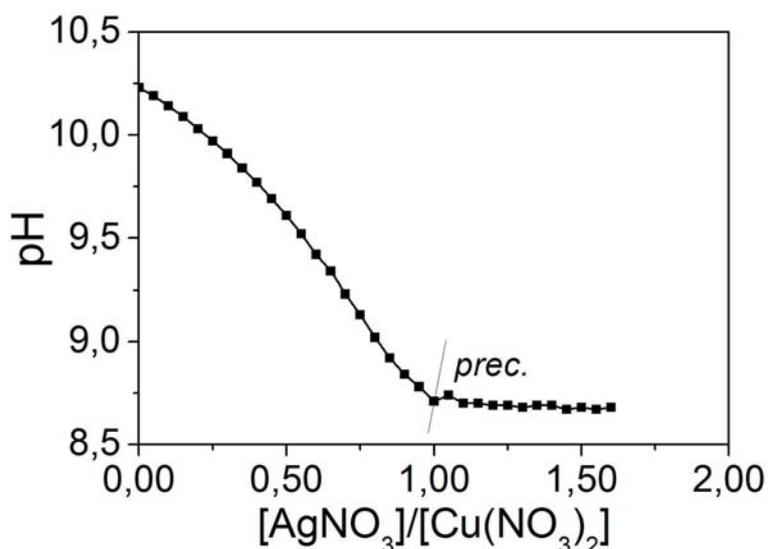


FIGURA 4.4: Curva de titulação potenciométrica de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,00 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} com AgNO_3 1,00 mol L^{-1} .

A Fig. 4.4 mostra a curva de titulação potenciométrica de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com solução de nitrato de prata. Verificou-se que após a relação de $[\text{AgNO}_3]/[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ maior que 1,0 ocorreu formação de precipitado azul claro, atribuída ao $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Este resultado indicou que, para o estudo do processo de eletrodeposição de prata-cobre, a concentração de AgNO_3 não poderia ser igual ou maior que $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Deste modo, o estudo do processo de eletrodeposição de prata-cobre foi realizado com no máximo AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, o que garantiu uma solução sem precipitado.

Para confirmar a formação de complexo entre EDTA ou HEDTA e íon cobre(II), realizou-se a análise da solução de eletrodeposição por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (Figs. 5(a)-(b)). Deve-se enfatizar que os íons complexos de prata(I) são incolores [97], conseqüentemente, não absorvem na região do visível [57]. Sendo assim, qualquer banda de absorção nesta região de comprimento de onda é exclusivamente devida aos íons complexos de cobre(II) [97]. As Figs. 4.5(a) e (b) mostram o efeito da concentração de EDTA e HEDTA, respectivamente, sobre a formação de complexo de cobre(II) em solução de NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (usado como branco) contendo AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Em solução sem aditivo foi verificada uma banda de absorção com pico em 603 nm, característica dos íons $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [74]. Já em soluções de EDTA ou HEDTA com concentração maior ou igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (concentração igual à de cobre(II)) ocorreram bandas de absorção com pico em 724 nm e 712 nm, respectivamente, indicando a formação de complexos de $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{HEDTA})]$. Além disso, verificou-se que a absorbância em 603 nm decaiu cerca de 10% para a solução contendo EDTA ou HEDTA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, indicando que a concentração de íons $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ também diminuiu aproximadamente 10%. Este resultado indicou que ocorreu formação de cerca de 10% de íons complexos $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{HEDTA})]$, mostrando que a

formação de complexos entre cobre(II) e EDTA ou HEDTA é favorável em relação à formação com amônia, apesar da concentração de amônia ser 500 vezes maior.

Estes resultados indicaram que no processo de eletrodeposição de prata-cobre a reação de redução ocorreria a partir dos íons complexos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Já os aditivos EDTA e HEDTA afetariam principalmente o processo de eletrodeposição de cobre, diminuindo a concentração efetiva de íons complexos de cobre(II) com amônia.

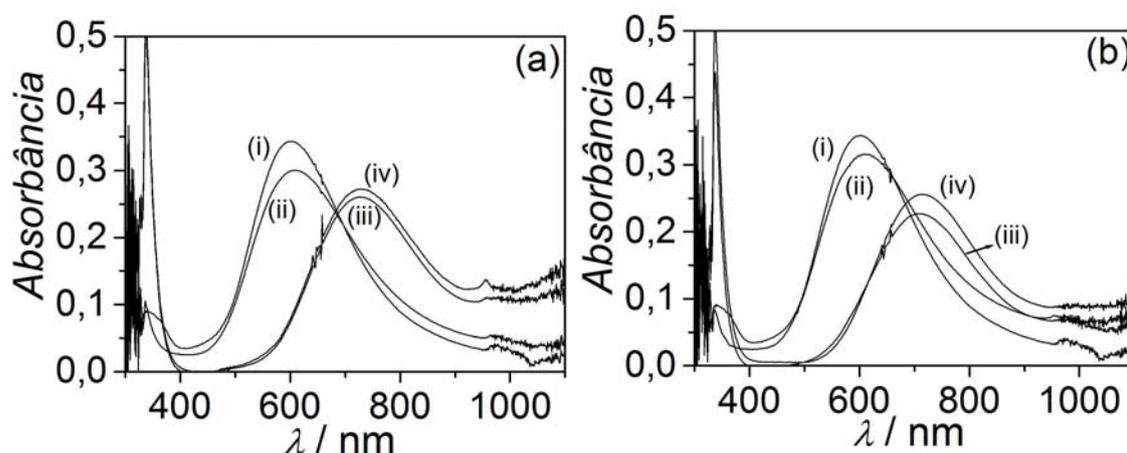


FIGURA 4.5: Espectro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} contendo várias concentrações de (a) EDTA e (b) HEDTA: (i) sem aditivo, (ii) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (iii) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (iv) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.2 - Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de prata-cobre

O estudo do processo de eletrodeposição de prata-cobre foi realizado utilizando-se o eletrodo de referência de Hg/HgO, NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto, utilizou-se o eletrodo de Hg/Hg₂Cl₂, KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrodo de calomelano) no estudo de dissolução voltamétrica de eletrodepósito de prata-cobre em solução de ácido nítrico (seção 4.1.5) devido à acidez da solução. Neste caso, utilizou-se o eletrodo de referência de calomelano para minimizar o potencial de junção líquida entre a solução de trabalho e a solução interna do eletrodo de referência.

Ademais, no estudo do processo de eletrodeposição de prata-cobre as concentrações de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 e NH_4NO_3 foram constantes e iguais a $1,0 \times 10^{-1}$

mol L⁻¹, 5,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹, respectivamente. Assim, as composições de soluções de NH₃ 5,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ + NH₄NO₃ 1,0 mol L⁻¹ e Cu(NO₃)₂ 1,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ + NH₃ 5,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ + NH₄NO₃ 1,0 mol L⁻¹ foram denominadas de EB_{NH3} e EB_{Cu}, respectivamente.

A voltametria cíclica do eletrodo de platina em solução de EB_{NH3} (Fig. 4.6), solução sem AgNO₃ e Cu(NO₃)₂, foi realizada com a finalidade de se verificar possíveis reações paralelas às reações de redução de íon prata(I) e íon cobre(II) ou de oxidação durante a varredura de potencial em direção a potenciais mais positivos (varredura anódica de potencial). Verificou-se que a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) ocorreu a partir de potenciais mais negativos que -0,80 V. Já a reação de oxidação da água ocorreu significativamente a partir de potenciais mais positivos do que 0,90 V.

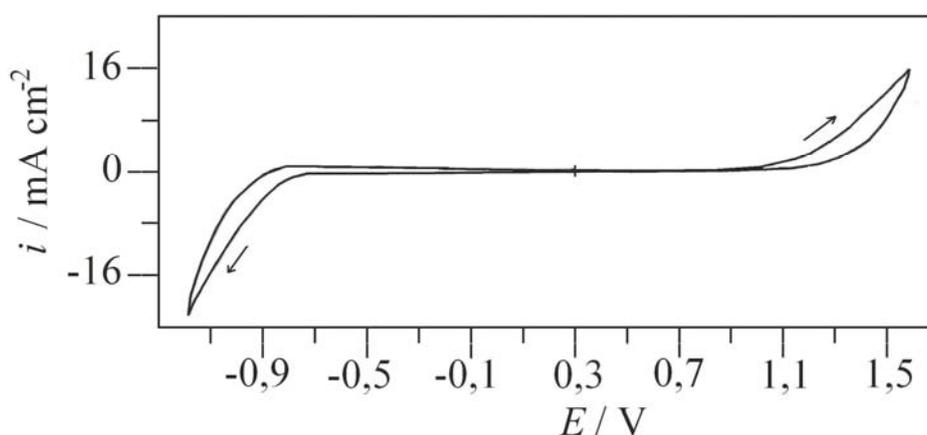


FIGURA 4.6: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de EB_{NH3}. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

As Figs. 4.7(a)-(b) mostram as curvas voltamétricas do eletrodo de platina em solução de AgNO₃ 5,0 × 10⁻² mol L⁻¹ + EB_{NH3} com diferentes potenciais de corte catódico, isto é, potencial no qual a direção de varredura de potencial foi invertida. Pode-se verificar na Fig. 4.7(a) que a eletrodeposição de prata a partir de íon diaminprata(I) (espécie predominante em solução) ocorreu em potenciais mais negativos que 0,05 V (região c_{AgI}), apresentando um pico de densidade de corrente em aproximadamente 0,00 V. Esta semi-reação de eletrodo pode ser representada pela seguinte equação química (Equação 4.5):



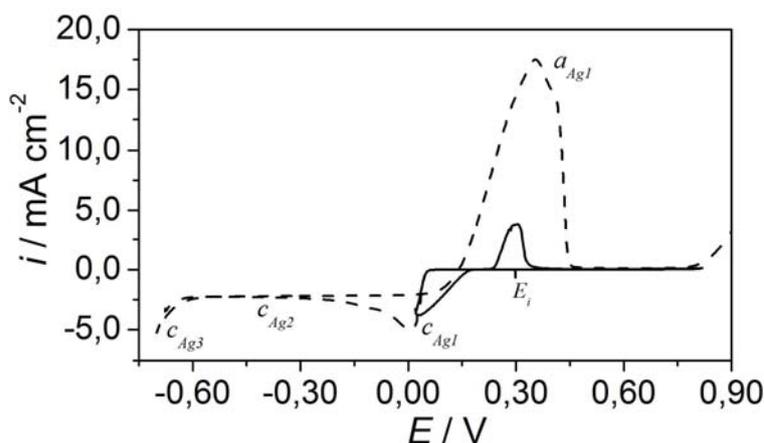


FIGURA 4.7: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} . Efeito do potencial de corte catódico: (—) 0,02 V e (- - -) -0,70 V. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Deste modo, o potencial de redução do íon diaminprata(I) depende da concentração de íons prata(I) e amônia livre.

Após o pico (Fig. 4.7(a)), a densidade de corrente diminuiu devido à limitação por transporte de massa de íons diaminprata(I) (região $c_{\text{Ag}2}$), sendo observada uma extensa faixa de potencial: de 0,00 V a -0,63 V. A partir de potenciais mais negativos que -0,63 V a RDH ocorreu paralelamente ao processo de eletrodeposição de prata (região $c_{\text{Ag}3}$). A despolarização da RDH, comparando-se com o valor de potencial de -0,80 V em solução sem íon prata(I) (Fig. 4.6), provavelmente ocorreu devido ao aumento da acidez da solução contendo AgNO_3 , sendo que o valor de pH passou de 11,65 para 10,50, como também, a mudança na rugosidade da superfície do eletrodo após eletrodeposição de prata. Durante a varredura anódica de potencial foi observado que a dissolução do eletrodepósito de prata ocorreu a partir de potencial mais positivo que ~0,14 V, apresentando um pico de densidade de corrente em 0,35 V (região $a_{\text{Ag}1}$). Além disso, verificou-se que o eletrodepósito não foi dissolvido completamente, restando um pouco de eletrodepósito aderido fracamente ao substrato. A Fig. 4.7(b) mostrou que a densidade de corrente (relativa à área do substrato) na varredura reversa (após inversão de direção de varredura para potenciais mais positivos) foi maior que na varredura catódica direta, indicando que o processo de eletrodeposição de prata ocorreu por nucleação [58, 59, 68]. Esta diferença entre densidades de corrente catódica e anódica na região inicial de eletrodeposição de prata

(Fig. 4.7(b)) surgiu do fato que nos momentos iniciais de eletrodeposição (durante varredura catódica de potencial) foi necessário aplicar um sobrepotencial para que os primeiros núcleos de eletrodépósitos de prata se formassem sobre o substrato de platina. Enquanto que, na varredura reversa a eletrodeposição de prata ocorreu sobre aqueles núcleos formados, ocorrendo o crescimento dos mesmos. Deste modo, na varredura reversa não existe o sobrepotencial de nucleação e, como resultado, a densidade de corrente foi maior em módulo.

Para obter mais informações sobre o processo de eletrodeposição de prata, foram realizadas voltametrias catódicas a diferentes velocidades de varredura de potencial (ν) e velocidades de rotação (ω) do eletrodo de disco rotatório (EDR) de platina.

A Fig. 4.8 mostra as curvas típicas do processo de eletrodeposição de prata obtidas a diferentes velocidades de varredura de potencial. Verificou-se que a densidade de corrente de pico tornou-se maior em módulo com o aumento em velocidade de varredura de potencial.

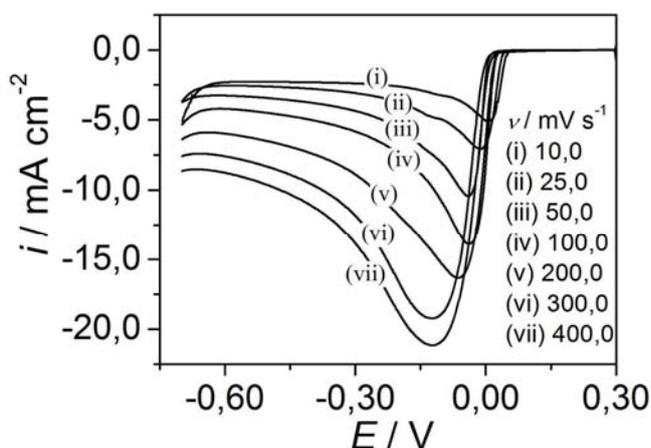


FIGURA 4.8: Curvas voltamétricas obtidas a várias velocidades de varredura de potencial do eletrodo de platina em solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} .

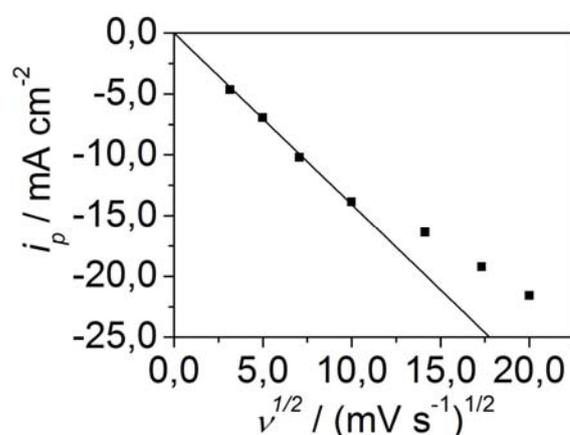


FIGURA 4.9: Gráfico de i_p versus $\nu^{1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata.

Com a finalidade de se verificar o tipo de controle cinético do processo de eletrodeposição de prata foi feito o gráfico de i_p em função de $\nu^{1/2}$ (Fig. 4.9). A Fig. 4.9 mostrou que i_p foi proporcional a $\nu^{1/2}$, porém não foi linearmente proporcional para todos os valores de ν . Verificou-se que para ν de até aproximadamente 100 mV s^{-1} seguiu-se uma relação linear na curva i_p versus $\nu^{1/2}$ e

para valores maiores que 100 mV s^{-1} ocorreu desvio com relação à reta. Este resultado indicou que o processo de eletrodeposição de prata era quase-reversível [58, 82-84]. Para baixas velocidades de varredura ($v < 100 \text{ mV s}^{-1}$) o processo era controlado por transporte de massa e à medida que a velocidade de varredura aumentou o processo de transferência de carga também se tornou um fator limitante da cinética de redução de íons diaminprata(I). Neste último caso, provavelmente as velocidades de difusão de íons diaminprata(I) do seio da solução até a superfície do eletrodo e de transferência de carga foram de ordem de magnitudes próximas, caracterizando-se um sistema quase-reversível.

A Fig. 4.10 mostra as curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata obtidas a diferentes velocidades de rotação (ω) do eletrodo de disco rotatório (EDR) de platina. Verificou-se que i tornou-se maior em módulo com o aumento em ω . Também, observou-se que a RDH ocorreu em potenciais mais positivos à medida que ω aumentou. Este resultado indicou que possivelmente o aumento em ω conduziu a um maior recobrimento do substrato de platina pelo eletrodepósito de prata, e conseqüentemente, a RDH ocorreu em valores mais positivos de potencial. A Fig. 4.11 mostra o gráfico de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ obtido a partir da Fig. 4.10 no potencial de $-0,20 \text{ V}$, o qual apresentou excelente linearidade (coeficiente de correlação igual a $0,99996$). Por meio desta curva calculou-se o coeficiente de difusão de íons diaminprata(I), sendo igual a $1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor de coeficiente de difusão está de acordo com aquele apresentado na literatura ($1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [66].

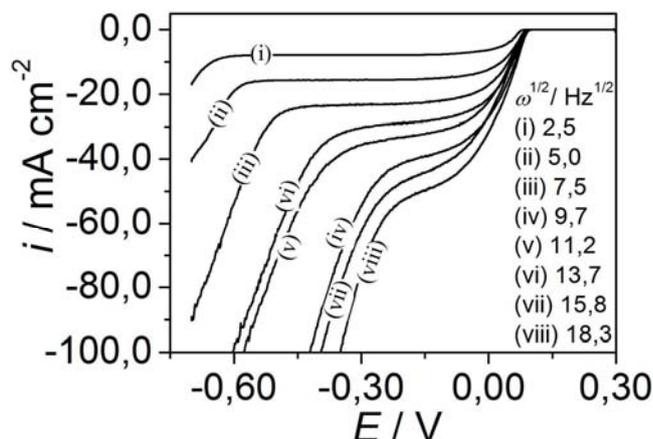


FIGURA 4.10: Curvas voltamétricas obtidas a várias velocidades de rotação do EDR de platina em solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} . $\nu = 5,0$ mV s^{-1} .

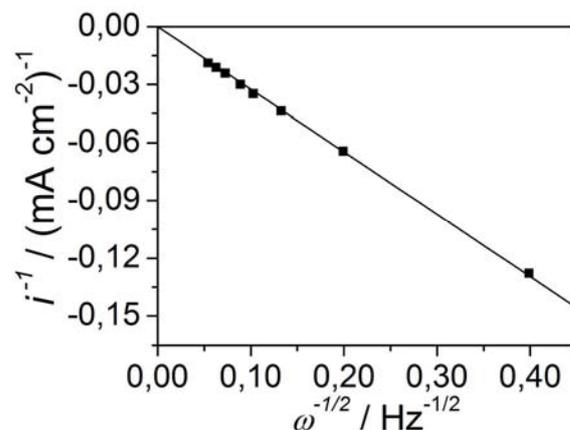


FIGURA 4.11: Gráfico de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas de eletrodeposição de prata.

No estudo do processo de eletrodeposição de cobre sobre platina encontrou-se dificuldade na repetibilidade das medidas voltamétricas. Em geral, no processo de eletrodeposição de metais e ligas, o problema em se obter repetibilidade está na dificuldade de se manter condições semelhantes de superfície de eletrodo entre várias medidas. Possivelmente, o cobre eletrodepositado formou uma liga com a platina, da ordem de monocamadas, sendo que este filme de liga não se dissolveu com a simples imersão do eletrodo em mistura de soluções concentradas de ácido nítrico e sulfúrico. Consequentemente, as medidas voltamétricas não foram reprodutíveis. Deste modo, como forma de minimizar os efeitos de superfície, adotou-se o procedimento de fazer o polimento da platina com alumina de granulometria de $0,3 \mu\text{m}$, seguido pela limpeza com água deionizada, imersão em mistura de soluções de ácido sulfúrico e nítrico e novamente lavagem em água deionizada. Este procedimento permitiu que se efetuassem os experimentos de forma que se obtivesse melhor repetibilidade entre as medidas.

As Figs. 4.12(a)-(b) mostram curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de NH_3 $5,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} + NH_4NO_3 $1,0$ mol L^{-1} (EB_{NH_3}) e NH_3 $4,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} + NH_4NO_3 $1,0$ mol L^{-1} contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. A concentração de NH_3 $5,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} corresponde àquela em que se realizaram os estudos de eletrodeposição de prata e prata-cobre. Entretanto, em solução de eletrodeposição

de prata-cobre, os íons prata(I) consumiram parte da amônia, diminuindo a concentração de amônia disponível para complexação com íons cobre(II). Neste caso, considerando-se que a solução de eletrodeposição de prata-cobre que possui maior concentração de íons prata(I) foi a que conteve AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a diminuição em concentração de NH_3 foi de aproximadamente $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Assim, o estudo do processo de eletrodeposição de cobre a partir de solução de NH_3 $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ correspondeu a uma simulação desta condição, mas sem íons prata(I) em solução.

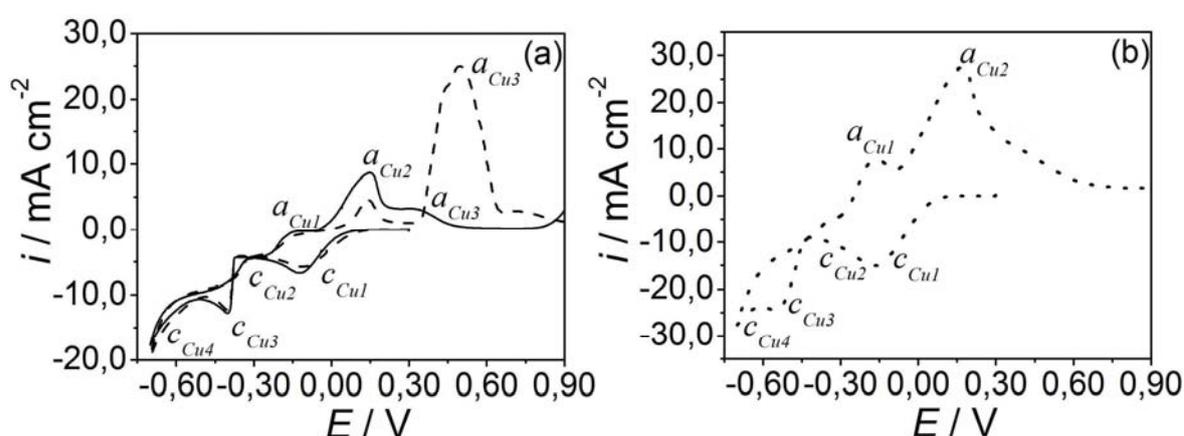


FIGURA 4.12: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com duas concentrações de NH_3 : (a) (—) $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e (---) $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ e (b) (•••) $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 100,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Fig. 4.12(a) indicou que a diminuição em concentração de NH_3 não afetou o ramo catódico da curva voltamétrica (processos de redução nas regiões $c_{\text{Cu}1}$, $c_{\text{Cu}2}$ e $c_{\text{Cu}3}$), porém afetou o ramo anódico (processos de oxidação nas regiões $a_{\text{Cu}1}$ e $a_{\text{Cu}2}$). Durante a varredura de potencial em direção a valores mais negativos observou-se que a densidade de corrente aumentou lentamente a partir do potencial $\sim -0,10 \text{ V}$, apresentado um pico de densidade de corrente em $-0,12 \text{ V}$ (região $c_{\text{Cu}1}$). Na região $c_{\text{Cu}1}$ ocorreu a reação de redução de íon tetraamincobre(II) a íon diamincobre(I), segundo a semi-reação de eletrodo (Equação 4.6):



Para confirmar que esta reação envolveu somente um elétron, relacionado à redução de íons cobre(II) a cobre(I), aplicou-se a equação de Tafel [82] nesta região de potencial. Como pode ser observado na Fig. 4.13, a relação

ln i versus E apresentou uma região de linearidade correspondente à equação de Tafel. Considerando-se um valor de coeficiente de simetria (α) igual a 0,50, obteve-se o valor de n igual 1,0 corroborando que o processo eletroquímico na região c_{Cu1} foi a redução de íons cobre(II) a cobre(I).

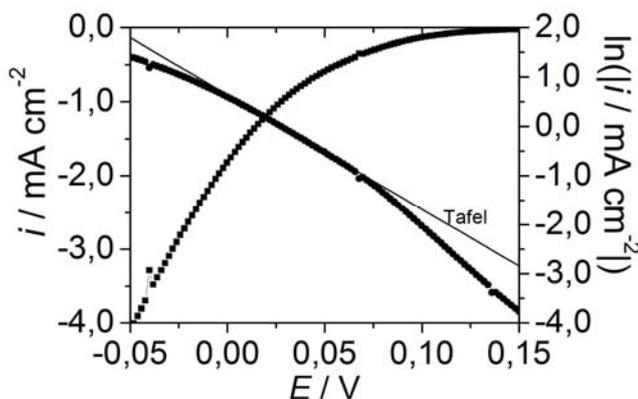
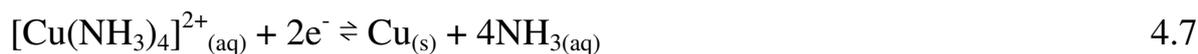


FIGURA 4.13: Gráfico de i versus E e $\ln i$ versus E do eletrodo de platina em solução de EB_{Cu} . $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Após o pico (Fig. 4.12(a), região c_{Cu1}), a densidade de corrente diminuiu devido à limitação por transporte de massa, região c_{Cu2} , seguida por um outro aumento em i a partir de potenciais mais negativos que $-0,37 \text{ V}$, devido à reação de redução de íon tetraamincobre(II) a cobre(0) (região c_{Cu3}). Esta semi-reação de eletrodo pode ser representada por (Equação 4.7):



A RDH ocorreu a partir de potenciais mais negativos que $-0,50 \text{ V}$. Novamente, a despolarização da RDH, comparando-se com o valor de potencial de $-0,80 \text{ V}$ em solução sem íon cobre(II) (Fig. 4.6), foi atribuída ao aumento da acidez da solução e à mudança da rugosidade do eletrodo.

Durante a varredura de potencial em direção a valores mais positivos foi verificado que a mudança em concentração de NH_3 afetou os processos de oxidação, sendo que foram observados três processos, os quais levaram a dividir a curva voltamétrica nas regiões a_{Cu1} , a_{Cu2} e a_{Cu3} . Na região a_{Cu1} foi observado um ombro indicando que ocorreu possivelmente a reação de oxidação de cobre(0) a cobre(I), sendo que esta região foi melhor visualizada quando a curva voltamétrica foi obtida com maior velocidade de varredura de potencial (Fig. 4.12(b)). Nas

regiões $a_{\text{Cu}2}$ e $a_{\text{Cu}3}$ provavelmente ocorreram reação de oxidação de cobre(I) a cobre(II), a qual envolveu provavelmente uma espécie insolúvel, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Este processo depende tanto da concentração de amônia livre quanto da quantidade de íon cobre(I) formado durante a redução de cobre(II) (varredura de potencial catódica) e oxidação de cobre(0) (varredura de potencial anódica). Neste caso, quanto maior a concentração de íons cobre(I) próximo à superfície do eletrodo, maior será a concentração de cobre(II) formado na região $a_{\text{Cu}2}$, levando a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Quando a varredura de potencial foi rápida, a quantidade de íon cobre(I) formada foi baixa e, conseqüentemente, não foi observada a região $a_{\text{Cu}3}$ (Fig. 4.12(b)).

Nos estudos realizados por Nila e González [74, 75] sobre o processo de eletrodeposição de cobre sobre carbono vítreo a partir de solução de cloreto de amônio em meio alcalino (pH = 10,5) a composição de solução que mais se aproximou da solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH ~10,5) foi a solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH ~10,5). Similarmente aos resultados obtidos nestes estudos, nos estudos realizados por Nila e González foram observados dois picos de redução, que corresponderam a redução de íon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a íon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ e íon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a cobre(0). Ademais, nos estudos realizados por Nila e González foram observados dois picos de oxidação, que corresponderam à oxidação de cobre(0) a íon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ e oxidação de íon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ a íon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Entretanto, quanto à dissolução não se pode inferir que em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, os picos observados correspondam às mesmas reações descritas por Nila e González. Deve-se notar que a relação entre $[\text{NH}_3]/[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi igual a 5, enquanto que, em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ + NH_4Cl $1,0 \text{ M}$ foi igual a 10. Esta diferença foi o suficiente para que em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

+ NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ os processos de oxidação provavelmente envolveram formação de $\text{CuOH}_{(s)}$ e $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$.

Com a finalidade de se estabelecer o tipo de controle cinético durante o processo de redução de íons cobre(II), estudos com diferentes velocidades de varredura de potencial (ν) (Figs. 4.14, 4.15) e rotação (ω) do eletrodo de disco rotatório de platina (Fig. 4.16 e 4.17) foram realizados.

A Fig. 4.14 mostrou que o aumento em ν resultou em densidades de corrente maiores em toda a faixa de potencial de redução. O gráfico de i_p versus $\nu^{1/2}$ (Fig. 4.15) foi feito para melhor analisar os processos de redução nas regiões c_{CuI} e c_{Cu3} . Verificou-se que nas regiões c_{CuI} e c_{Cu3} existem relações lineares entre i_p versus $\nu^{1/2}$ para os valores de ν menores que 50 mV s^{-1} , indicando que nesta condição de ν o processo de transporte de massa teve forte influência sobre os processos de redução que ocorrem nestas regiões. Já para valores de ν maiores que 50 mV s^{-1} ocorreram desvios em relação às retas. Outro fator a ser destacado foi que, em ambas as curvas de i_p versus $\nu^{1/2}$, os interceptos no eixo y para x igual a 0 foi diferente de zero. Este resultado indica que o sistema comporta-se como quase-reversível, sendo que para os valores de ν aplicados, estes corresponderiam à faixa de ν em que ocorreu transição entre reversível e irreversível [82-84].

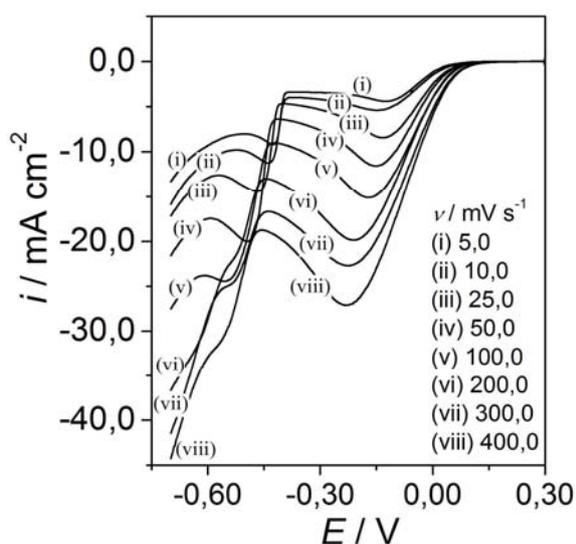


FIGURA 4.14: Curvas voltamétricas obtidas a várias velocidades de varredura de potencial do eletrodo de platina em solução de EB_{Cu} .

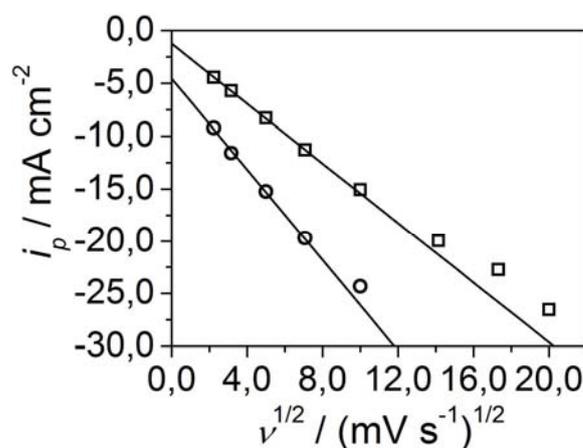


FIGURA 4.15: Gráfico de i_p versus $\nu^{1/2}$ correspondente às curvas voltamétricas para eletrodeposição de cobre: nas regiões (□) c_{CuI} e (○) c_{Cu3} .

Para complementar os estudos cinéticos de redução de íons cobre(II), realizou-se estudos por meio do EDR de platina (Fig. 4.16 e 4.17). Verificou-se que a densidade de corrente tornou-se maior em módulo (Fig. 4.16) com o aumento em velocidade de rotação (ω) do EDR, indicando que o processo de transporte de massa era um dos fatores limitantes da cinética de redução de cobre(II), tanto na região c_{Cu1} quanto na região c_{Cu3} .

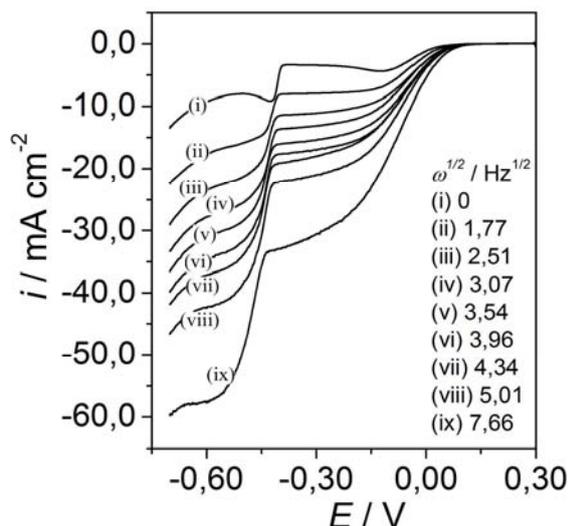


FIGURA 4.16: Curvas voltamétricas obtidas a várias velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório de platina em solução de EB_{Cu} . $\nu = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

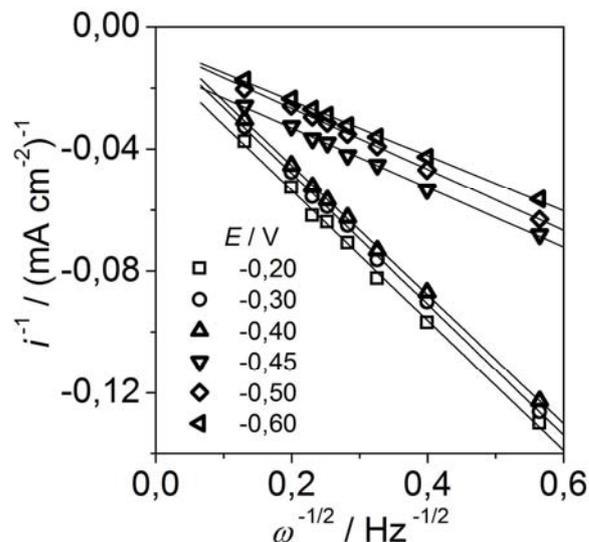


FIGURA 4.17: Gráfico de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ correspondente às curvas voltamétricas para eletrodeposição de cobre.

O gráfico de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ (Fig. 4.17) mostrou relações lineares para os valores de i nas diferentes regiões catódicas. Verificou-se que em todos os casos, os interceptos no eixo y para x igual 0 foram diferentes de zero, o que indicou que o processo de transferência de carga também foi um dos fatores limitantes da cinética de redução de cobre(II) [82-84]. Este resultado corroborou o obtido por meio de meio de diferentes velocidades de varredura de potencial (Figs. 4.14 e 4.15), indicando que os processos eram quase-reversíveis. Considerando-se que na região c_{Cu1} ocorreu redução de cobre(II) a cobre(I) e na região c_{Cu3} ocorreu principalmente redução de cobre(II) a cobre metálico, foram determinados os coeficientes de difusão (D) de cobre(II) em ambas as regiões por meio da equação de Levich (Equação 4.8), considerando-se o processo como quase-reversível (Equação 4.9) [82-84]:

$$i_L = 0,62nFC_0D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad 4.8$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad 4.9$$

onde i_k e i_L são as densidades de corrente de transferência de carga e transporte de massa por difusão, respectivamente, enquanto que n , F , C_0 , D , ν e ω são o número de elétrons da semi-reação de eletrodo, a constante de Faraday, a concentração do íon no seio da solução, o coeficiente de difusão, a viscosidade cinemática da solução e a velocidade angular de rotação do eletrodo.

Neste caso, os valores de D obtidos nas regiões c_{Cu1} e c_{Cu3} foram de $6,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Dado que as espécies de cobre(II) reduzidas nas regiões c_{Cu1} e c_{Cu3} eram os íons $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, a diferença entre os valores de D possivelmente decorre do fato que na região c_{Cu3} ocorreu também a RDH. Assim, o valor de D mais coerente para os íons tetraamincobre(II) é o de $6,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, da mesma ordem de magnitude do coeficiente de difusão de íons $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($5,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) em solução de ácido sulfúrico [98]. Este resultado era esperado, pois os íons $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ possuem volumes bastante próximos.

Os resultados voltamétricos mostraram que as dissoluções de eletrodepósito de prata (Fig. 4.7) e cobre (Fig. 4.12) ocorreram na mesma faixa de potencial e que a de cobre sofreu influência da concentração de amônia livre, conduzindo à formação de espécie insolúvel na superfície do eletrodo. Deste modo, os ramos anódicos das curvas voltamétricas não foram utilizados para identificar as fases formadas na eletrodeposição de prata-cobre e foram omitidos nos estudos de eletrodeposição de prata-cobre.

As Figs. 4.18(a)-(b) mostram as voltametrias catódicas do eletrodo de platina em soluções de hidróxido de amônio contendo íons prata(I) (curva pontilhada), íons cobre(II) (curva tracejada) e íons prata(I) + íons cobre(II) (curva sólida). Nestas soluções as espécies predominantes de complexos de prata(I) e cobre(II) foram os íons diaminprata(I) e tetraamincobre(II), respectivamente, como

discutido na seção 4.1.1. Na curva voltamétrica para eletrodeposição de prata-cobre (Fig. 4.18, sólida) foram observadas cinco regiões de redução, denominadas de c_{AgCu1} , c_{AgCu2} , c_{AgCu3} , c_{AgCu4} e c_{AgCu5} . De modo geral, verificou-se que a curva para eletrodeposição de prata-cobre foi um somatório dos processos que ocorreram na eletrodeposição individual de cada metal. Neste caso, observou-se que o processo de redução a partir de solução contendo os íons prata(I) e cobre(II) ocorreu em potenciais mais negativos que 0,10 V (região c_{AgCu1}) (Fig. 4.18(b)). Após o pico na região c_{AgCu1} , a densidade de corrente decaiu um pouco e voltou a aumentar, apresentando outro pico no potencial de -0,10 V (região c_{AgCu2}). Verificou-se também que, quando a eletrodeposição foi realizada a partir de solução contendo os dois íons metálicos, os potenciais de pico de redução de íon diaminprata(I) (região c_{AgI}) e íon tetraamincobre(II) (região c_{CuI}) foram deslocados para valores mais positivos, ou seja, cerca de 32 mV e 13 mV, respectivamente. As despolarizações dos processos de redução de íon diaminprata(I) e íon tetraamincobre(II) foram devidas à diminuição em concentração de amônia livre (ver Tabela 4.1, seção 4.1.1), estando de acordo com o discutido na Equação 4.5 e 4.6. Após o segundo pico, a densidade de corrente decaiu novamente até o potencial de -0,38 V (região c_{AgCu3}), indicando que os processos de redução de íon diaminprata(I) e íon tetraamincobre(II) estavam sob controle por transporte de massa. Em potenciais mais negativos que -0,38 V (região c_{AgCu4}), a densidade de corrente aumentou devido ao processo de eletrodeposição de cobre paralelo à eletrodeposição de prata. O potencial de redução de íon tetraamincobre(II) a cobre(0) (região c_{AgCu4}) não foi afetado pela variação da concentração de amônia livre no seio da solução. Provavelmente, esta reação sofreu influência da mudança em composição próxima à superfície do eletrodo, o que levou ao aumento da concentração de amônia devido às reações em c_{AgCu1} , c_{AgCu2} e c_{AgCu3} . A RDH ocorreu em potenciais mais negativos que -0,50 V (região c_{AgCu5}).

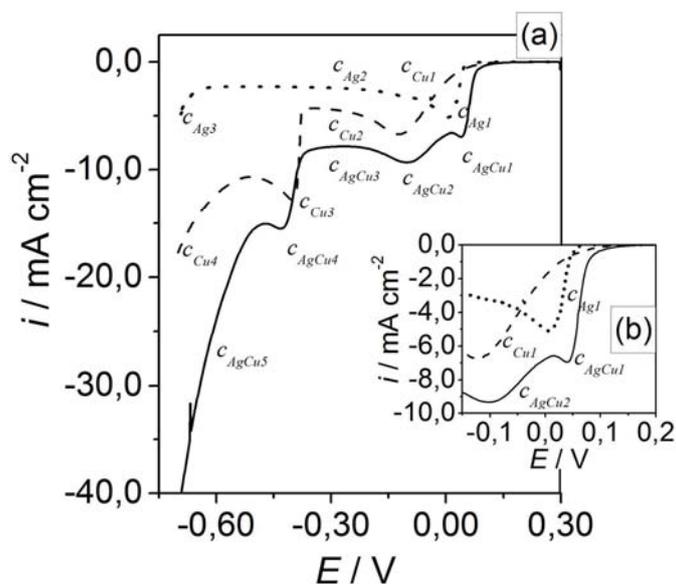


FIGURA 4.18: (a) Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata, cobre e prata-cobre. Eletrodeposições a partir de soluções de: (—) AgNO_3 $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} ; (---) EB_{Cu} e ($\bullet \bullet \bullet$) AgNO_3 $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} . (b) ampliação da região inicial da curva voltamétrica. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Fig. 4.19 mostra as curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina a partir de soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de AgNO_3 . Nestas soluções as espécies predominantes de complexos de prata(I) e cobre(II) foram os íons diaminprata(I) e tetraamincobre(II), respectivamente (seção 4.1.1). Verificou-se que as curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre a partir de solução sem íons prata(I) e com AgNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram similares, sendo observadas somente pequenas variações na densidade de corrente. Deve-se considerar que a densidade de corrente de redução do íon diaminprata(I) foi bem menor que a do tetraamincobre(II), pois a concentração de íons prata(I) foi entre 10 e 100 vezes menor que a de íons cobre(II). Além disso, tem-se o efeito da polarização por concentração, o que resulta num deslocamento do potencial de redução de íons prata(I) para valores mais negativos. Deste modo, considerou-se que nos voltamogramas de eletrodeposição de prata-cobre a partir destas soluções as densidades de corrente observadas foram decorrentes principalmente dos processos de redução de cobre(II). A curva voltamétrica obtida

em solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} já foi considerada quando discutida a Fig. 4.18.

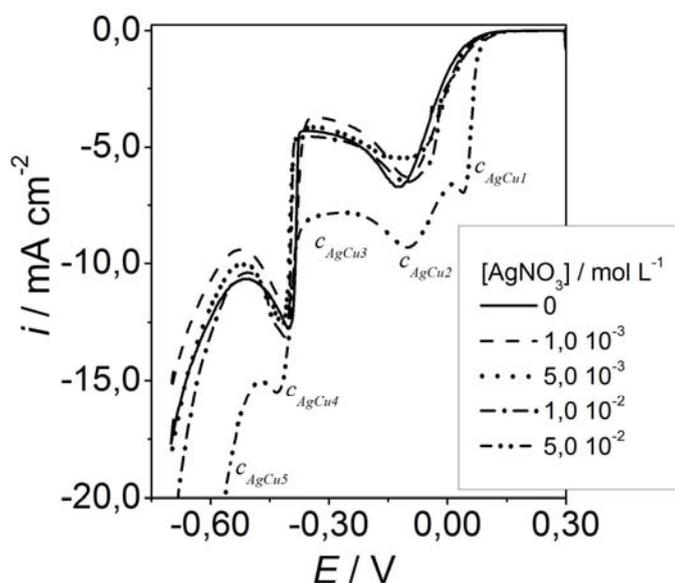


FIGURA 4.19: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de AgNO_3 . $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Considerando-se os resultados anteriores, os quais mostraram que a codeposição de prata e cobre a partir de solução de EB_{Cu} contendo AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi mais favorecida, devido à menor diferença entre concentrações de íons prata(I) e cobre(II), esta solução foi escolhida para os estudos com diferentes concentrações de aditivos, EDTA e HEDTA.

As Figs. 4.20(a)-(b) mostram o efeito da concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de aditivo sobre a eletrodeposição de prata e cobre, respectivamente. Verificou-se que o processo de eletrodeposição de prata foi polarizado (deslocado para potenciais mais negativos) e a densidade de corrente de pico (região c_{Ag1}) diminuiu. Já no processo de eletrodeposição de cobre, ocorreu diminuição da densidade de corrente em todas as regiões da curva voltamétrica. Este resultado indicou que os aditivos, EDTA e HEDTA, afetaram o processo de redução, provavelmente devido a variações na distribuição de espécies complexas em solução (diminuição da concentração de espécies que foram reduzidas nesta região de potencial), como também devido à capacidade de adsorção destes aditivos sobre platina, prata e cobre. Resultados obtidos por Gunawardena et al. [69] mostraram

que EDTA levou à diminuição do número de sítios ativos durante o processo de eletrodeposição de prata. Deste modo, inferiu-se que a inibição de sítios ativos pelo processo de adsorção de espécie não-eletoativa afeta o processo de nucleação (formação de uma nova fase), sendo necessário sobrepotencial maior para que ocorra a nucleação. Como resultado, o processo de eletrodeposição de prata foi polarizado. Além disso, a adsorção também afeta o crescimento dos núcleos, tornando a densidade de corrente menor. Por outro lado, no processo de eletrodeposição de cobre, os aditivos também diminuíram a concentração total de íons complexos de cobre(II) com amônia (Tabela 4.2). Conseqüentemente, a densidade de corrente foi menor para toda a região de potencial de redução.

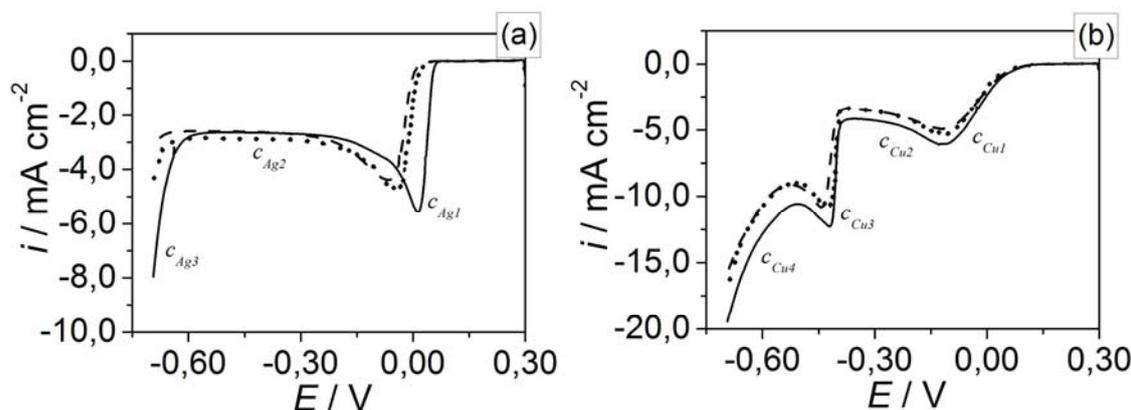


FIGURA 4.20: Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata e cobre a partir de solução sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposições a partir de soluções de: (a) AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} e (b) EB_{Cu} , (—) sem aditivo, (---) com EDTA $1,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1} e (•••) com HEDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} . $\nu = 10,0$ mV s^{-1} .

As Figs. 4.21(a)-(b) mostram as curvas voltamétricas obtidas em soluções com diferentes concentrações de EDTA e HEDTA, respectivamente. Pôde-se observar que o aumento da concentração de EDTA modificou as curvas voltamétricas principalmente nas regiões c_{AgCu1} e c_{AgCu4} . A Fig. 4.21(a) mostrou que a densidade de corrente não variou nas regiões c_{AgCu1} e c_{AgCu4} em solução de EDTA $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , enquanto que em soluções contendo EDTA $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} e $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} as densidades de corrente nestas regiões diminuiram quando comparadas à curva voltamétrica obtida sem aditivo. Por outro lado, em solução contendo HEDTA (Fig. 4.21(b)) as densidades de corrente nas regiões c_{AgCu1} e c_{AgCu4} diminuiram somente em solução contendo $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} ,

enquanto que, para as concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ as densidades de corrente nestas regiões aumentaram. Estas mudanças no processo de eletrodeposição foram atribuídas às alterações em distribuição de espécies em solução (Tabela 4.2, seção 4.1.1) e ao processo de adsorção dos íons complexos $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{HEDTA})]^{-}$ sobre platina e eletrodepósito.

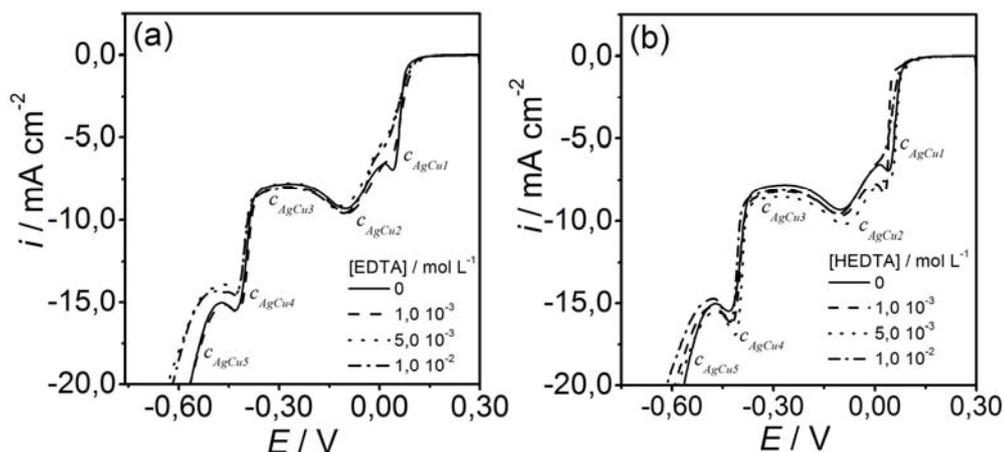


FIGURA 4.21: Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} contendo várias concentrações de EDTA e HEDTA. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Experimentos com diferentes velocidades de varredura de potencial (ν) (Figs. 4.22(a)-(b) e 4.23(a)-(b)) e de rotação (ω) do EDR (Figs. 4.24(a)-(b)) foram realizados para se obter mais informações sobre os efeitos dos aditivos EDTA e HEDTA sobre a cinética de eletrodeposição de prata-cobre. As soluções sem aditivo e contendo EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas nestes estudos, pois com estas concentrações de aditivos foram observadas as principais mudanças durante as deposições voltamétricas de prata-cobre.

Em todos os casos foi observado que a densidade de corrente foi maior com o aumento em ν . A Fig. 4.22(a) mostra que as relações entre i_p versus $\nu^{1/2}$, na região $c_{\text{AgCu}2}$, foram lineares para valor de ν menor que 50 mV s^{-1} . Entretanto, desvios foram encontrados para altos valores de ν , indicando que os processos de redução eram quase-reversíveis. Ademais, verificou-se que o EDTA modificou o comportamento da curva de i_p versus $\nu^{1/2}$, enquanto que, o HEDTA foi

similar ao sistema sem aditivo. Os gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ obtidos na região $c_{\text{AgCu}4}$ (Fig. 4.22(b)) mostraram que as densidades de corrente em soluções contendo aditivo foram um pouco menores, indicando que os aditivos afetaram os processos de redução que ocorrem nesta região. Além disso, o intercepto em y para x igual a zero foi diferente de zero, indicando que este processo era quase-reversível. Ademais, verificou-se que os aditivos modificaram os potenciais de pico das curvas voltamétricas na região $c_{\text{AgCu}2}$ (Fig. 4.23(a)), deslocando-os para valores mais negativos. Este resultado indica que possivelmente os aditivos tornaram o processo de redução de cobre(II) a cobre(I) e prata(I) a prata(0) mais irreversível, principalmente no caso do EDTA. Por outro lado, na região $c_{\text{AgCu}4}$ não foi observada mudança em potencial de pico tão significativa quanto aquela em $c_{\text{AgCu}2}$.

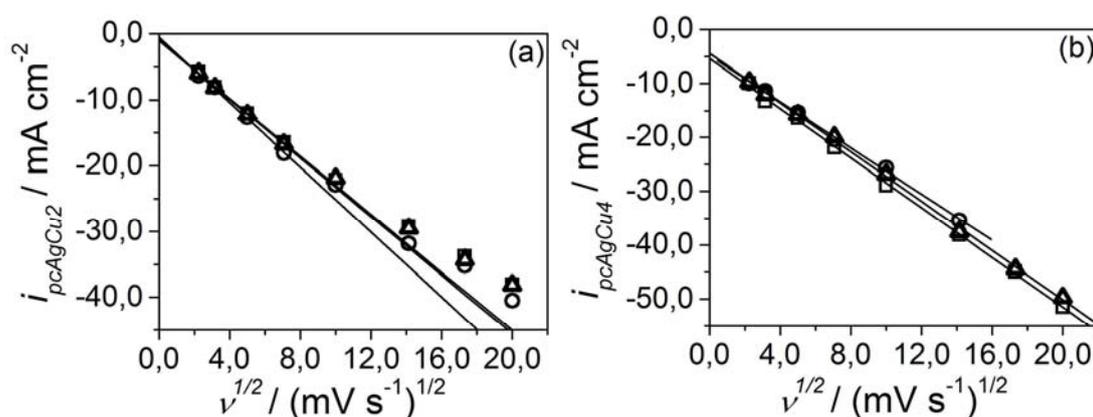


FIGURA 4.22: Gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + EB_{Cu} : (\square) sem aditivo, (\circ) EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e (Δ) HEDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} para os processos nas regiões (a) $c_{\text{AgCu}2}$ e (b) $c_{\text{AgCu}4}$.

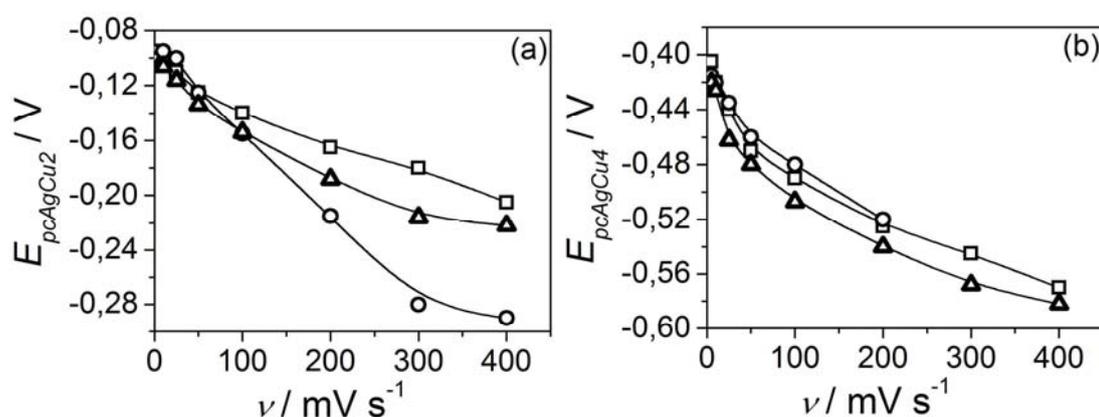


FIGURA 4.23: Gráficos de E_p versus v correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + EB_{Cu} : (\square) sem aditivo, (\circ) EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e (Δ) HEDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} para os processos nas regiões (a) $c_{\text{AgCu}2}$ e (b) $c_{\text{AgCu}4}$.

As Figs. 4.24(a)-(b) mostram os gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ para as curvas voltamétricas obtidas a partir de soluções sem e com aditivo nos potenciais -0,20 V e -0,50 V, respectivamente. A Tabela 4.3 mostra os valores de densidades de corrente de transferência de carga (i_k) e de transporte massa (i_L) calculados a partir dos gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ da Fig. 4.24(a)-(b), aplicando-se a equação 4.9. Em geral, verificou-se que a densidade de corrente foi maior com o aumento em ω . Observou-se que os gráficos obtidos fixando-se o potencial em -0,20 V (região c_{AgCu3}) e -0,50 V (c_{AgCu4}) foram lineares, indicando que os processos que ocorreram nestas regiões são limitados por transporte de massa. Neste caso, o transporte de massa envolve a difusão de íons diaminprata(I) e íons tetraamincobre(II), os quais possuem coeficientes de difusão (D) iguais a $1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Fig. 4.10) e $6,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Fig. 4.16), respectivamente. Para o potencial de -0,20 V, em solução contendo EDTA, foram obtidos valores de i_k e i_L (Tabela 4.3) diferentes daqueles obtidos em solução sem aditivo. Este resultado indicou que o EDTA afetou tanto a velocidade de transferência de carga quanto de difusão dos íons prata(I) e cobre(II), sendo mais significativo o primeiro. Por outro lado, verificou-se em solução de HEDTA que somente i_k foi diferente, indicando que este aditivo afetou somente a velocidade de transferência de carga. Para o potencial de -0,50 V, os gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ das voltametrias em soluções sem e com aditivo foram bastante similares. Em geral, os aditivos diminuíram a velocidade de transferência de carga (Tabela 4.3), tornando o sistema mais quase-reversível. Entretanto, em solução sem aditivo, a curva não foi linear para todos os valores de ω . Verificou-se que para alto valor de ω ocorreu desvio em relação à reta. Este desvio foi atribuído tanto à RDH que ocorreu paralela aos processos de redução de prata(I) e cobre(II), quanto à formação de eletrodepósito dendrítico. Este resultado possivelmente ocorreu devido à despolarização da RDH ter sido dependente de ω . Além disso, o aumento na velocidade de rotação do eletrodo provavelmente favoreceu a eletrodeposição de prata (o D de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ é maior que o de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) e também levou à maior densidade de carga de deposição

(q_d). Estudos por meio de transiente potenciostático mostraram que estas duas condições favoreceram a formação de eletrodepósito dendrítico (seção 4.1.3). Por outro lado, em soluções com EDTA e HEDTA, o crescimento dendrítico foi inibido (seção 4.1.3). O fato dos aditivos diminuírem a densidade de corrente de transferência de carga teve efeitos significativos sobre as características morfológicas dos eletrodepósitos (seção 4.1.7).

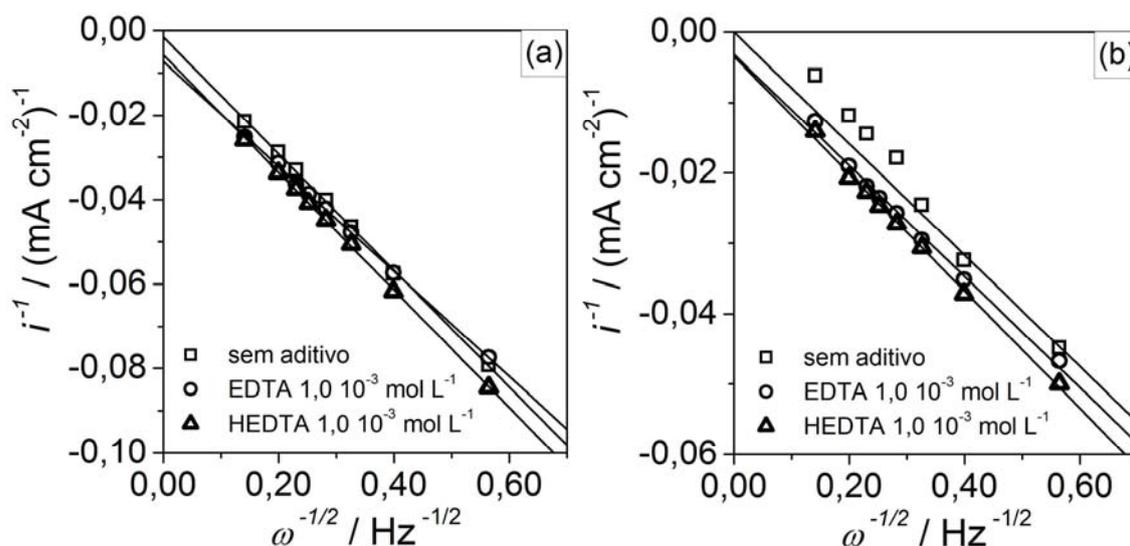


FIGURA 4.24: Gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ correspondente às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} : (□) sem aditivo, (○) EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (△) HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para os potenciais de (a) -0,20 V e (b) -0,50 V.

TABELA 4.3: Valores de densidades de corrente de transferência de carga e de transporte de massa do processo de eletrodeposição de prata-cobre. Eletrodeposição a partir de solução de [aditivo] $x \text{ mol L}^{-1}$ + AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} .

[aditivo] ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	-0,20 V			-0,50 V		
	i_k (mA cm^{-2})	$i_L \omega^{-1/2}$ ($\text{mA s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$)	R	i_k (mA cm^{-2})	$i_L \omega^{-1/2}$ ($\text{mA s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$)	R
0	666	7,24	0,99968	500	12,0	0,996
EDTA 1,0	137	8,06	0,99968	318	12,6	0,9969
HEDTA 1,0	175	7,18	0,9998	292	12,0	0,9986

4.1.3 - Estudo cronoamperométrico do processo de eletrodeposição de prata-cobre

O estudo voltamétrico mostrou que a codeposição de prata e cobre ocorre a partir de potenciais mais negativos que -0,38 V (Fig. 4.18). Sendo assim, o estudo cronoamperométrico foi realizado no potencial de -0,45 V.

A curva cronoamperométrica (transientes de corrente em função do tempo) de eletrodeposição possui como característica um região inicial, em geral intervalo de tempo da ordem de segundo, na qual a densidade de corrente aumenta devido ao processo de nucleação e crescimento do eletrodepósito [99]. Esta parte do transiente não foi estudada neste trabalho, sendo que somente analisou-se o transiente após longo tempo de eletrodeposição.

As Figs. 4.25(a)-(b) e 4.26(a)-(b) mostram as curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas de eletrodeposição de prata e cobre sobre platina para salto de potencial de 0,30 V a -0,45 V, a partir de soluções sem e com aditivo.

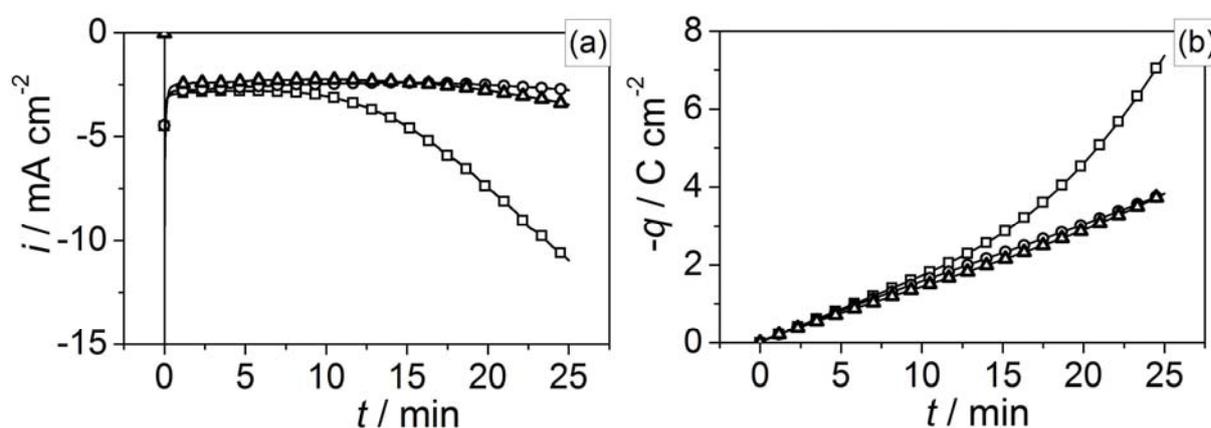


FIGURA 4.25: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata sobre platina em -0,45 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposição a partir de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} : (□) sem aditivo, (○) EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (Δ) HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

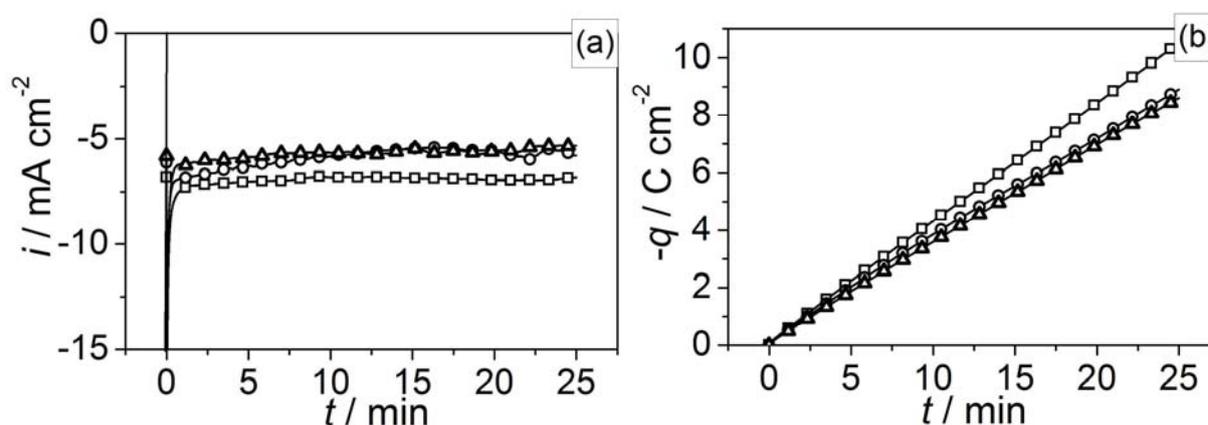


FIGURA 4.26: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de cobre sobre platina em -0,45 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposição a partir de solução de EB_{Cu} : (□) sem aditivo, (○) EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (Δ) HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A Fig. 4.25(a) mostra que em solução sem aditivo, após os instantes iniciais de eletrodeposição de prata (tempo de deposição menor que 1 min) a densidade de corrente (considerando-se a área do substrato) aumenta novamente a partir de aproximadamente 5,0 min de eletrodeposição ($-1,0 \text{ C cm}^{-2}$). Isto indicou que até este intervalo de tempo a morfologia do eletrodepósito de prata não se modificou significativamente comparada à morfologia inicial do eletrodepósito. Após 5,0 min, a densidade de corrente aumentou possivelmente devido ao crescimento de dendritas de prata. Por outro lado, em solução contendo EDTA ou HEDTA ocorreu supressão do crescimento de dendritas de prata [57-59] para eletrodeposição com densidade de carga com aproximadamente $-3,0 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 4.25(b)). O efeito de supressão de crescimento de dendritas de eletrodepósito de prata possivelmente foi o resultado da diminuição na velocidade de crescimento dos núcleos devido à adsorção do aditivo sobre estes núcleos e platina. A análise do eletrodepósito de prata por microscopia eletrônica de varredura (seção 4.1.7) mostrou que o mesmo foi dendrítico quando obtido a partir de solução sem aditivo.

A Fig. 4.26(a) mostra que na eletrodeposição de cobre, a densidade de corrente permanece aproximadamente constante até pelo menos 25 min de eletrodeposição ($\sim -10 \text{ C cm}^{-2}$), indicando que provavelmente não ocorre mudança significativa de morfologia. No processo de eletrodeposição de cobre, os aditivos também diminuíram a concentração total de íons complexos de cobre(II) com amônia (Tabela 4.2). Conseqüentemente, a densidade de corrente foi menor em solução contendo aditivo, corroborando o resultado obtido por voltametria (Fig. 4.20(b)).

As Figs. 4.27(a)-(b) mostram as curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina. Estas curvas foram obtidas com salto de potencial de 0,30 V a -0,45 V a partir de soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de AgNO_3 . Pode-se observar que o aumento da concentração de íons prata(I) em solução modificou a velocidade de redução, implicando em diferentes coeficientes angulares na curva de densidade de carga

versus tempo (Fig. 4.27(b)). Também, verifica-se que as curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-cobre obtidas em solução de EB_{Cu} contendo $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram similares às curvas para eletrodeposição de prata (Figs. 4.25(a)-(b)). Neste caso, a densidade de corrente voltou a aumentar após 6 min ($-4,8 \text{ C cm}^{-2}$) de eletrodeposição, indicando o crescimento de dendritas de prata-cobre. Por outro lado, as curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas em soluções com concentração de $AgNO_3$ menor ou igual a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram similares às curvas de eletrodeposição de cobre (Figs. 4.26(a)-(b)), indicando que não ocorreram significativas mudanças em morfologia do eletrodepósito. Este resultado foi confirmado por meio de análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura (seção 4.1.7).

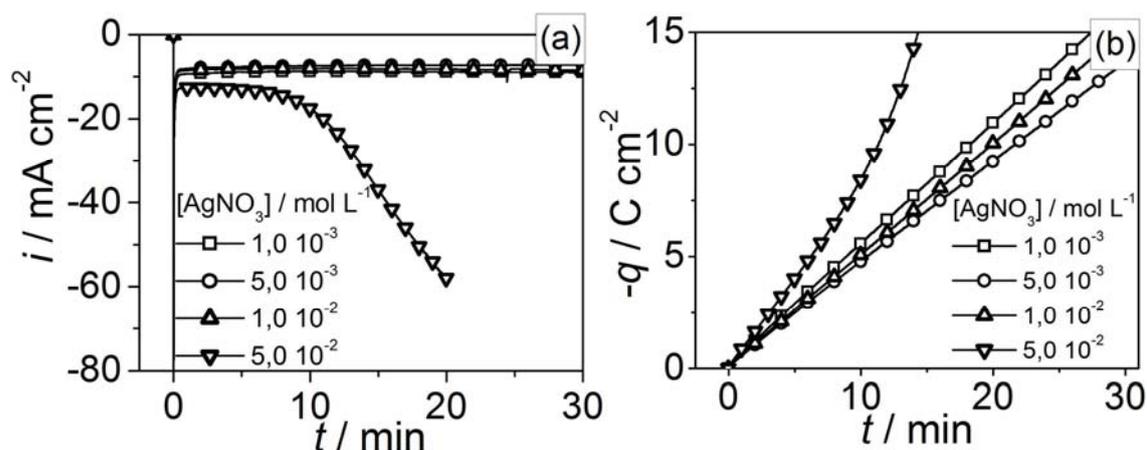


FIGURA 4.27: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina em $-0,45 \text{ V}$ a partir de soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de $AgNO_3$.

As Figs. 4.28(a)-(d) mostram o efeito do aditivo EDTA ou HEDTA sobre a eletrodeposição de prata-cobre sobre platina. As curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas foram obtidas com salto de potencial de $0,30 \text{ V}$ a $-0,45 \text{ V}$ a partir de soluções de $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} contendo diferentes concentrações de EDTA (Figs. 4.28(a)-(b)) e HEDTA (Figs. 4.28(c)-(d)). Observa-se que, em solução contendo EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o crescimento de dendritas de prata-cobre ocorreu antes do obtido em solução sem aditivo. No entanto, em soluções contendo EDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-2}$

mol L^{-1} o crescimento de dendritas foi suprimido. Neste caso, para estes valores de concentração de EDTA tem-se a possibilidade de obter eletrodepósito de prata-cobre com maior densidade de carga sem que ocorra o crescimento de dendritas. Por outro lado, em solução contendo HEDTA (Figs. 4.28(c)-(d)), observa-se que somente para a concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ o crescimento de dendritas foi retardado, mas não tão efetivamente quanto com EDTA.

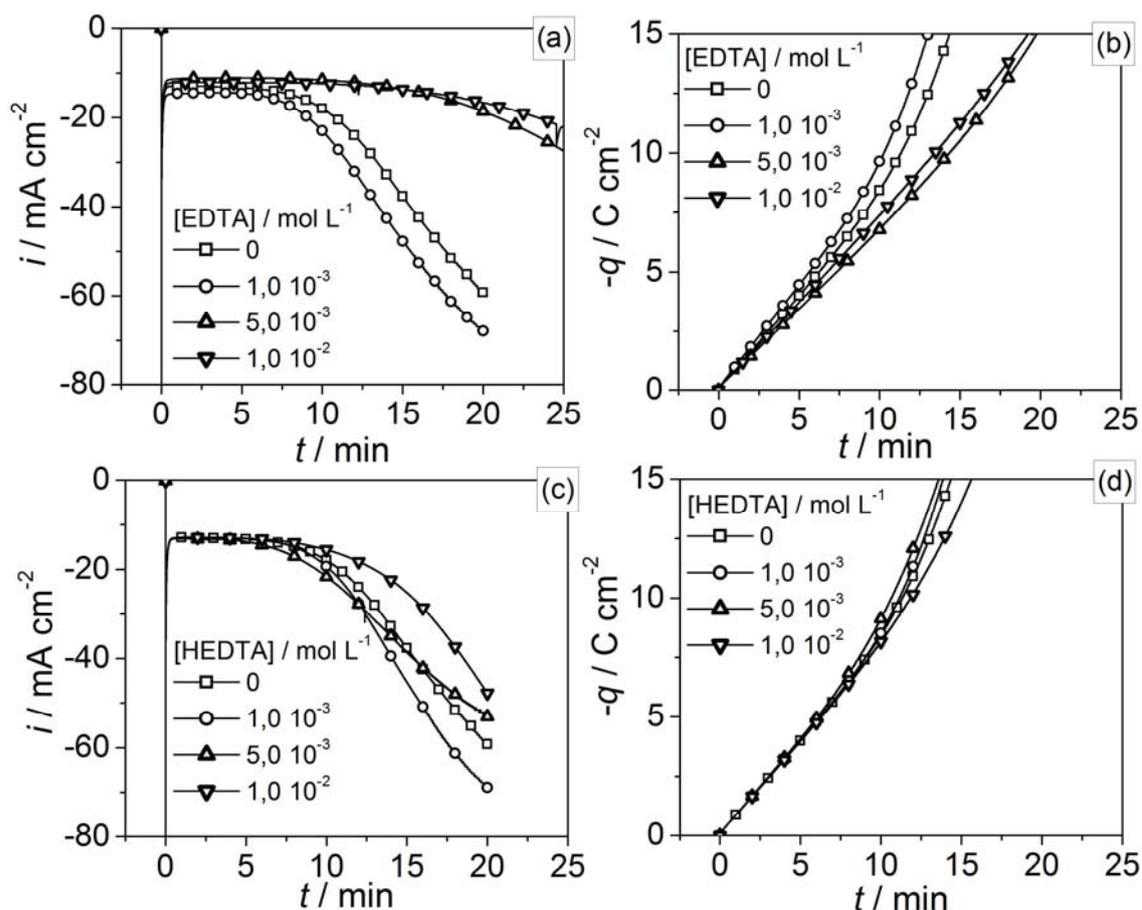


FIGURA 4.28: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina em $-0,45 \text{ V}$ a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposição a partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} contendo várias concentrações de (a)-(b) EDTA e (c)-(d) HEDTA.

Como verificado anteriormente no estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de prata-cobre a diferentes velocidades de rotação (ω) do EDR (Fig. 4.24 e Tabela 4.3), os aditivos diminuem a velocidade do processo de transferência de carga. Em sistema de eletrodeposição em que o processo de transferência de carga é muito mais rápido que o processo de transporte de massa, regime difusional se estabelece ao redor dos núcleos (sítios de crescimento do

eletrodepósito). Com o tempo as camadas difusionais se sobrepõem e o crescimento de dendritas é favorecido [81]. Considerando-se o exposto, EDTA e HEDTA inibem o crescimento de dendritas de prata-cobre devido à diminuição na velocidade do processo de transferência de carga, o qual possivelmente diminuiu a extensão das camadas de difusão em torno dos núcleos e sítios de crescimento.

O crescimento de dendritas em eletrodepósitos de prata e prata-cobre, de eletrodepósito de cobre sem dendritas e o efeito de EDTA e HEDTA como inibidor de crescimento de dendritas foram confirmados pela análise de imagens da morfologia dos eletrodepósitos (seção 4.1.7). Ademais, o crescimento de dendritas em eletrodepósito de prata-cobre foi correlacionado à composição química dos eletrodepósitos (seção 4.1.6), a qual indicou alta percentagem de prata.

O efeito de aditivo em solução de eletrodeposição de prata-cobre também foi investigado em potencial de deposição no qual não se esperava a codeposição de prata e cobre (Fig. 4.29). As curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas foram obtidas com salto de potencial de 0,30 V a -0,20 V, região c_{AgCu3} da curva voltamétrica (Figs. 4.18 e 4.21). Neste potencial também foi verificado que EDTA e HEDTA diminuem a velocidade do processo de transferência de carga (Fig. 4.24 e Tabela 4.3). Como consequência, novamente verifica-se que o crescimento de dendritas é inibido.

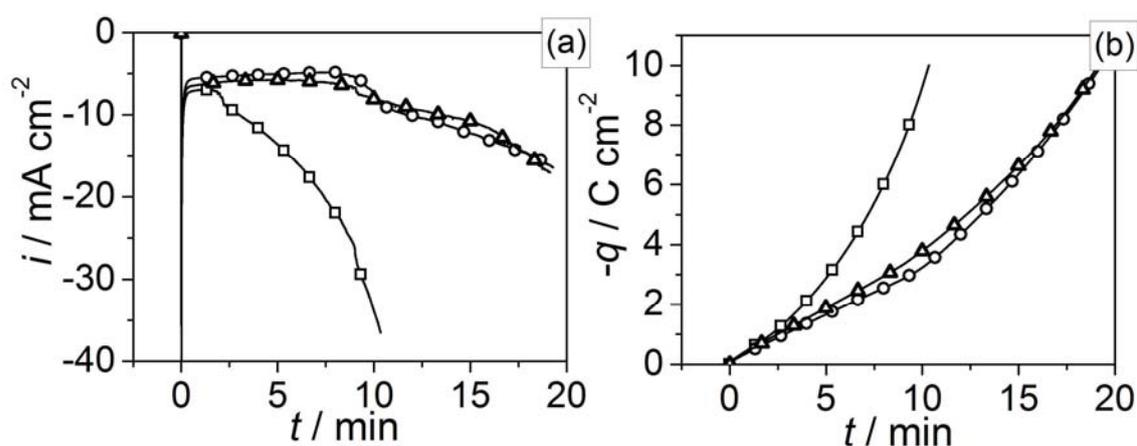


FIGURA 4.29: Curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina em -0,20 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposição a partir de solução de $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} : (\square) sem aditivo, (\circ) EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (Δ) HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.4 - Estudo cronopotenciométrico do processo de eletrodeposição de prata-cobre

As Figs. 4.30(a)-(b) mostram as curvas cronopotenciométricas obtidas aplicando-se diferentes densidades de corrente catódica (i_c) para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina a partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} . As Figs. 4.30(a)-(b) representam as mesmas curvas, sendo que a Fig. 4.30(a) é uma ampliação da região inicial de redução. Verifica-se que o aumento em módulo de i_c provoca a estabilização do potencial de redução em valores mais negativos, sendo que são observadas até quatro regiões de potencial, denominadas de r_1 , r_2 , r_3 e r_4 . Para valores de i_c entre $-1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-3,0 \text{ mA cm}^{-2}$ é observada somente a região r_1 , permanecendo o potencial constante por pelo menos 10 min em torno de 0,10 V. Considerando-se o resultado voltamétrico discutido na Fig. 4.18(b), neste potencial provavelmente ocorre a reação de redução de íon diaminprata(I) a prata(0). Para valor de i_c de $-5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ são observadas as regiões r_1 e r_2 , sendo que a máxima polarização ocorre em torno de $-0,10 \text{ V}$. Este resultado indica que na região r_2 ocorre a redução de íons diaminprata(I) a prata(0) em paralelo à redução de tetraamincobre(II) a diamincobre(I). Aplicando-se i_c de $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-10,0 \text{ mA cm}^{-2}$ são verificadas três regiões (r_1 , r_2 e r_3). Neste caso, a máxima polarização ocorre em aproximadamente $-0,35 \text{ V}$, indicando que na região r_3 ocorre a reação de redução de tetraamincobre(II) a cobre(0), paralela à eletrodeposição de prata. A curva cronopotenciométrica obtida com $-15,5 \text{ mA cm}^{-2}$ exibe quatro regiões (r_1 , r_2 , r_3 e r_4), sendo atingido o potencial mais negativo em $-0,55 \text{ V}$. Neste caso, em r_4 ocorre a RDH em paralelo às reações que ocorrem em r_3 . Para i_c mais negativa que $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ é verificado que após os tempos iniciais em que se atingi o potencial mais negativo, o potencial sofreu deslocamento para valores mais positivos com o tempo (Fig. 4.18(b)). Para o valor de i_c de $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ é verificada variação entre $-0,36 \text{ V}$ a $-0,32 \text{ V}$. Já para i_c de $-10,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$ são verificadas variações de $-0,46 \text{ V}$ e $-0,55 \text{ V}$ a $-0,24 \text{ V}$, respectivamente. O deslocamento do potencial para valores mais positivos se deve

ao crescimento de dendritas de prata-cobre (Fig. 4.48(a)-(b)), o que aumenta o valor real da área do eletrodo, diminuindo o valor real da densidade de corrente aplicada, resultando na atenuação do sobrepotencial. Além disso, deve-se considerar que quanto maior a densidade de corrente maior será a densidade de carga de redução para um mesmo tempo de redução. Deste modo, como mostrado no estudo cronoamperométrico (seção 4.1.3), o aumento da densidade de carga de eletrodeposição favorece o crescimento de dendritas.

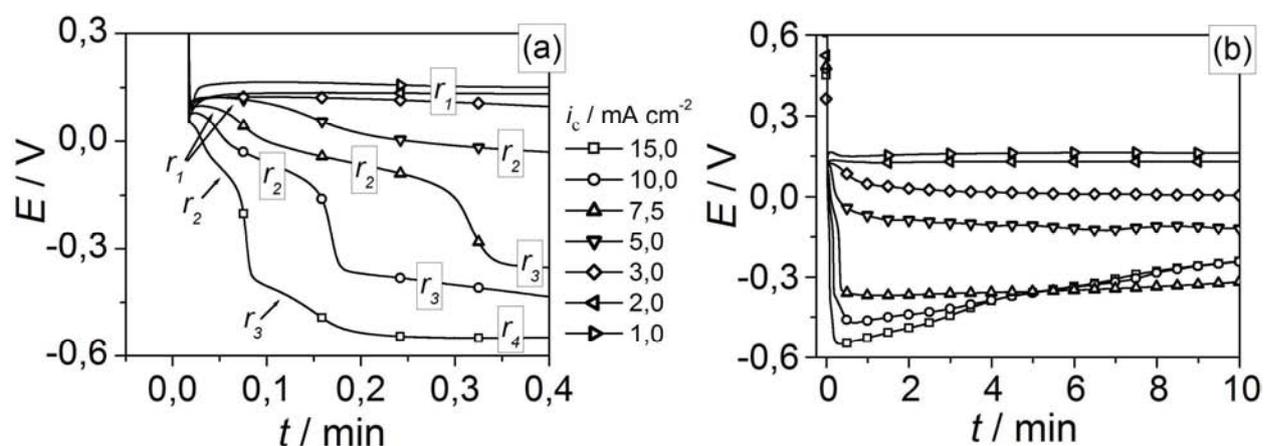


FIGURA 4.30: Curvas cronopotenciométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina a partir de solução sem aditivo. Eletrodeposição a partir de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} .

A Fig. 4.31 mostra as curvas cronopotenciométricas para eletrodeposição de prata-cobre obtidas aplicando-se $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Estas curvas foram obtidas em soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} , sem e com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Estes valores de densidades de corrente foram escolhidos baseados nos estudos anteriores, os quais indicaram ocorrer codeposição de prata e cobre, como também o crescimento de dendritas para alta densidade de carga de eletrodeposição. O valor de concentração de aditivo foi escolhido considerando-se os resultados de estudos por voltametria (Seção 1.4.2) e cronoamperometria (Seção 4.1.3), os quais indicaram que para EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ocorreram as mais significativas mudanças no processo de eletrodeposição de prata-cobre, comparada ao processo de eletrodeposição em solução sem aditivo. Todas as curvas correspondem à eletrodeposição até $-5,0 \text{ C cm}^{-2}$, sendo que os eletrodepósitos

obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (seção 4.1.7, Figs. 4.48(a)-(f)).

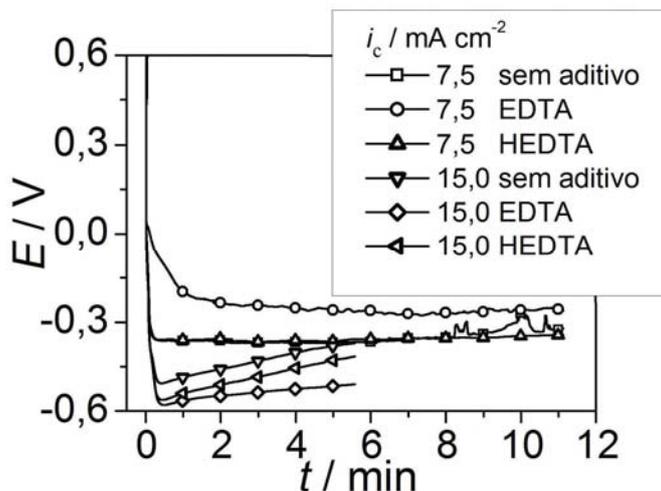


FIGURA 4.31: Curvas cronopotenciométricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre platina a partir de soluções de sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposição a partir de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} , sem e com $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de aditivo.

A Fig. 4.31 mostra que a eletrodeposição de prata-cobre em $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ a partir de solução contendo EDTA ocorre em potenciais mais positivos que a eletrodeposição a partir de soluções sem aditivo e com HEDTA, sendo que todas as curvas apresentaram uma região de potencial quase constante, ou melhor dizendo, sem que o potencial variasse muito. Já em $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$ observa-se que o potencial de deposição de prata-cobre são mais negativo na ordem: sem aditivo, HEDTA e EDTA. Considerando-se que para este valor de densidade de corrente a RDH ocorre paralelamente à eletrodeposição de prata-cobre, infere-se que os aditivos possivelmente polarizaram a RDH, o qual deveria ocorrer em potencial mais positivo. A polarização da RDH decorre da diminuição na acidez da solução com a adição do aditivo (ver seção 3.3, Tabela 3.1). Também, verifica-se que depois de atingido um valor de potencial mais negativo, o potencial desloca-se para valores mais positivos em todas as curvas obtidas em $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$. No entanto, quando em presença de EDTA o deslocamento é menor, indicando que o eletrodepósito de prata-cobre sofreu possivelmente uma menor variação da sua área, devido à inibição do crescimento de dendritas. Esta inferência foi confirmada por análise de imagem da morfologia do eletrodepósito de prata-cobre (seção 4.1.7,

Figs. 4.48(a)-(f)). A estabilização do potencial de redução em valor mais positivo para o processo em solução de EDTA, aplicando-se $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$, comparada às soluções sem e com HEDTA, ainda não foi esclarecida.

4.1.5 - Estudo de dissolução voltamétrica do eletrodepósito de prata-cobre

O estudo de dissolução voltamétrica dos eletrodepósitos de prata-cobre foi realizado em solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com eletrodepósitos obtidos por cronoamperometria (a potencial constante), sob várias condições de eletrodeposição (potencial de deposição, densidade de carga de eletrodeposição e composição de solução). A maioria dos eletrodepósitos foi obtida em $-0,45 \text{ V}$, pois neste potencial ocorre a codeposição de prata e cobre.

Os metais prata e cobre são praticamente imiscíveis à temperatura ambiente (Fig. 1.1) [7, 60], apresentando duas fases, α e β , ricas em prata e cobre, respectivamente. Deste modo, na voltametria de dissolução do eletrodepósito de prata-cobre seria esperado observar dois picos de densidade de corrente, correspondendo à dissolução de prata pura ou da fase α e cobre puro ou fase β . Esperar-se-ia que a dissolução das fases α e β ocorresse em potenciais próximos aos para os metais puros. Entretanto, utilizando-se métodos de obtenção de liga em condição fora de equilíbrio (como rápido resfriamento) é possível obter solução sólida supersaturada de prata-cobre (solução metaestável) [8-10], a qual pode ser formada de liga cristalina (cúbica distorcida centrada na face, fase γ) ou amorfa [9]. O método de eletrodeposição também permite obter ligas em estado de equilíbrio metaestável. Neste caso, esperar-se-ia que a voltametria de dissolução do eletrodepósito fosse diferente, exibindo um único pico ou mais de um, em região de potencial diferente do para a dissolução dos metais individuais.

A Fig. 4.32 mostra as curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósitos de cobre (curva sólida) e prata (curva tracejada) obtidos a partir de soluções de EB_{NH_3} contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ou AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Verifica-se que as dissoluções de eletrodepósitos de cobre

(curva sólida) e prata (curva tracejada) ocorreram a partir de potenciais mais positivos que 0,00 V e 0,35 V, respectivamente, apresentando somente um pico de densidade de corrente. Além disso, a dissolução de cobre ocorreu entre os potenciais 0,00 V e 0,20 V (região a_{Cu}), não coincidindo com a região de dissolução de prata (entre 0,35 V e 0,50 V, região a_{Ag}). Verificou-se, por inspeção visual, que imediatamente após o pico de dissolução do eletrodepósito de prata restou um pouco de eletrodepósito fracamente aderido ao eletrodo de platina. Ademais, considerou-se que ocorreu a oxidação de cobre a íons cobre(II). Esta última consideração foi importante para a determinação da eficiência de eletrodeposição.

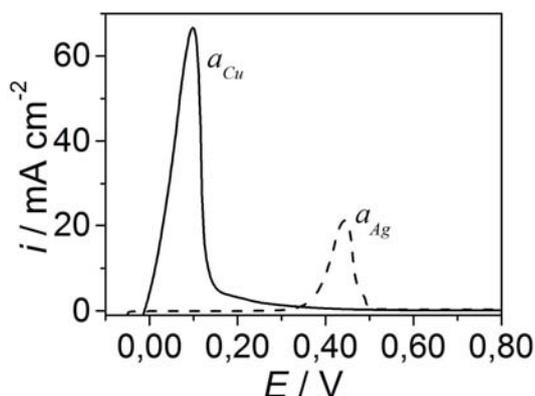


FIGURA 4.32: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósito de (—) cobre e (---) prata obtidos em -0,45 V. Eletrodepósito obtido com $q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de solução de EB_{NH_3} contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ou AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

As Figs. 4.33(a)-(b) mostram as curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósito de prata-cobre obtido a partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} com $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$. Pode-se verificar que a dissolução do eletrodepósito de prata-cobre ocorre a partir de potenciais mais positivos que 0,00 V, estendendo-se até aproximadamente 0,500 V, e apresenta três regiões de dissolução, denominadas $a_{\text{AgCu}1}$, $a_{\text{AgCu}2}$ e $a_{\text{AgCu}3}$ (Fig. 4.33(a)). Comparativamente, pode-se inferir que nas regiões $a_{\text{AgCu}1}$ e $a_{\text{AgCu}3}$ ocorrem as dissoluções de cobre puro ou fase β e prata pura ou fase α , respectivamente. Ademais, considerando-se que os metais prata e cobre podem formar soluções sólidas supersaturadas [8-10], atribui-se à região $a_{\text{AgCu}2}$ a dissolução de solução sólida supersaturada de

prata-cobre. Também, verificou-se que restou um pouco de eletrodepósito fracamente aderido (saiu facilmente ao passar um pedaço de papel) ao eletrodo de platina após a região α_{AgCu_3} . A Fig. 4.33(b) mostra varreduras anódicas sucessivas, partindo-se de -0,10 V até 0,80 V, do eletrodepósito fracamente aderido ao eletrodo de platina, o qual possivelmente foi mantido sob tensão superficial próximo à superfície de platina. Após várias varreduras ocorreu a dissolução completa do eletrodepósito de prata-cobre. Ademais, verifica-se que a dissolução do eletrodepósito remanescente ocorreu na região α_{AgCu_3} , indicando que este era composto principalmente por prata ou fase α .

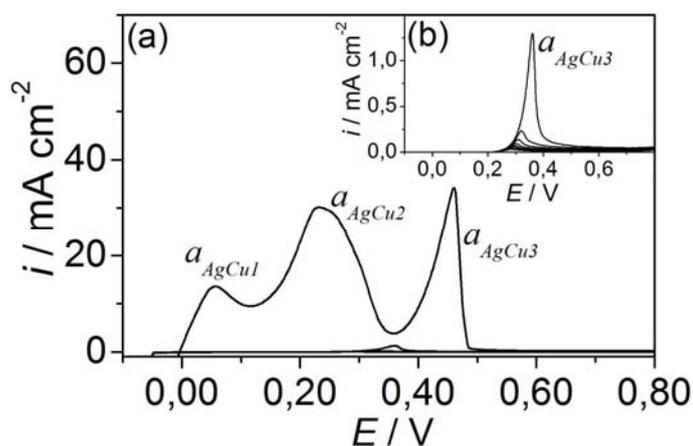


FIGURA 4.33: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósito de prata-cobre obtido em -0,45 V ($q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$) a partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} . (a) primeira varredura anódica e (b) sucessivas varreduras anódicas. $\nu = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Todas as dissoluções de eletrodepósitos de prata-cobre apresentaram um pouco de eletrodepósito fracamente aderido ao eletrodo de platina após a primeira varredura anódica de potencial, independentemente da condição de eletrodeposição. Este resultado também foi obtido quando realizada a dissolução em outra solução, como por exemplo, em solução de NH_3 $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Isto indica que o fato de restar eletrodepósito fracamente aderido ao substrato é característico da estrutura física do eletrodepósito (pouca aderência e não compacto), como também, possivelmente, do devido ao mecanismo de dissolução.

A Fig. 4.34 mostra como a eficiência de eletrodeposição (ϕ) variou com o aumento em número de varredura anódica de potencial, para o caso de

eletrodepósito de prata-cobre obtido em $-0,45\text{ V}$ ($q_d = -2,0\text{ C cm}^{-2}$) partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} . A eficiência de eletrodeposição foi calculada por meio da seguinte equação:

$$\phi(\%) = 100 \times \left(\frac{\sum_{i=1}^n q_i}{q_d} \right) \quad 4.10$$

onde, q_d é a densidade de carga de deposição potencioestática de prata-cobre e q_i é a densidade de carga de dissolução voltamétrica de prata-cobre após i varreduras anódicas de potencial. Pode-se verificar que a eficiência de eletrodeposição aumentou quase que exponencialmente com o número de varreduras sucessivas (Fig. 4.34). Este tipo de comportamento foi verificado em todas as dissoluções de eletrodepósito de prata-cobre, independentemente da condição de eletrodeposição.

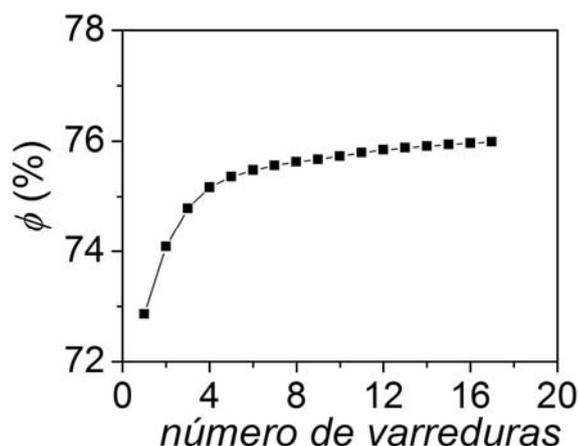


FIGURA 4.34: Efeito do número de varreduras anódicas de potencial sobre a eficiência de eletrodeposição (ϕ) de prata-cobre.

A Fig. 4.35 mostra a curva voltamétrica de dissolução de eletrodepósito de prata-cobre obtido a partir de solução de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} , com $-2,0\text{ C cm}^{-2}$. Pode-se verificar que o conteúdo de prata no eletrodepósito diminuiu consideravelmente, apesar da concentração de íons prata(I) ter sido apenas cinco vezes menor que a da Fig. 4.33. Neste caso, um eletrodepósito rico em cobre foi obtido, pois a carga de dissolução da região a_{AgCu1} foi maior que a da região a_{AgCu3} , sendo a curva de dissolução similar à de cobre

puro (Fig. 4.32, sólida). Este resultado indica que a composição química de eletrodepósito de prata-cobre é afetada pela composição da solução, com respeito à concentração de íons prata(I). Ademais, esta curva não indica a formação de solução sólida de prata-cobre. Este resultado foi corroborado pelo obtido por espectroscopia de difração de raios X (seção 4.1.7, Fig. 4.49(c)), o qual indicou que o eletrodepósito era composto por cobre.

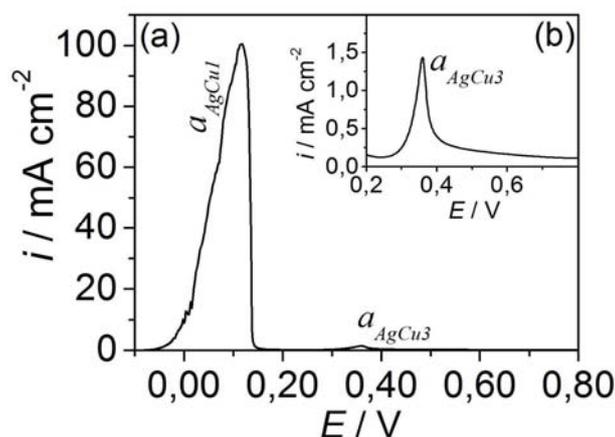


FIGURA 4.35: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósito de prata-cobre obtidos em $-0,45\text{ V}$ ($q_d = -2,0\text{ C cm}^{-2}$) a partir de solução de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} . (b) ampliação da curva (a). $\nu = 5,0\text{ mV s}^{-1}$.

As Figs. 4.36(a)-(c) mostram os efeitos de q_d e aditivo em solução de eletrodeposição sobre a composição do eletrodepósito de prata-cobre. De modo geral, verificou-se que as densidades de carga das regiões a_{AgCu1} , a_{AgCu2} e a_{AgCu3} variaram consideravelmente com q_d e adição de aditivo em solução. Isto decorre da mudança na composição total do eletrodepósito ou na distribuição de fases de prata pura (ou fase α), cobre puro (ou fase β) e solução sólida supersaturada de prata-cobre. Este resultado indica que possivelmente a distribuição de prata e cobre e formação de solução supersaturada é influenciada pela composição química da solução de deposição e pela densidade de carga de deposição. No entanto, em todos os casos não foi possível determinar a densidade de carga total relativa à eletrodeposição de prata e cobre, e assim, estabelecer a composição percentual de prata e cobre no eletrodepósito. Isto porque ocorreu sobreposição das regiões de dissolução de cobre, solução sólida supersaturada de prata-cobre e prata. A composição química dos eletrodepósitos de prata-cobre foi determinada por

espectroscopia de absorção atômica (4.1.6). Verificou-se que a porcentagem de prata no eletrodepósito não variou com o aumento da densidade de carga de deposição (Fig. 4.41). Já os eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em solução sem e com EDTA apresentaram a mesma composição (Fig. 4.40(a)). Considerando-se o exposto, conclui-se que as mudanças nos perfis voltamétricos de dissolução (Fig. 4.36) foram devido principalmente à variação na distribuição de fases (prata, cobre e prata-cobre) no eletrodepósito. A análise do eletrodepósito de prata-cobre por espectroscopia de difração de raios X (seção 4.1.7, Fig. 4.49(c)) corroborou estes resultados, pois indicaram a formação de solução sólida supersaturada de prata-cobre.

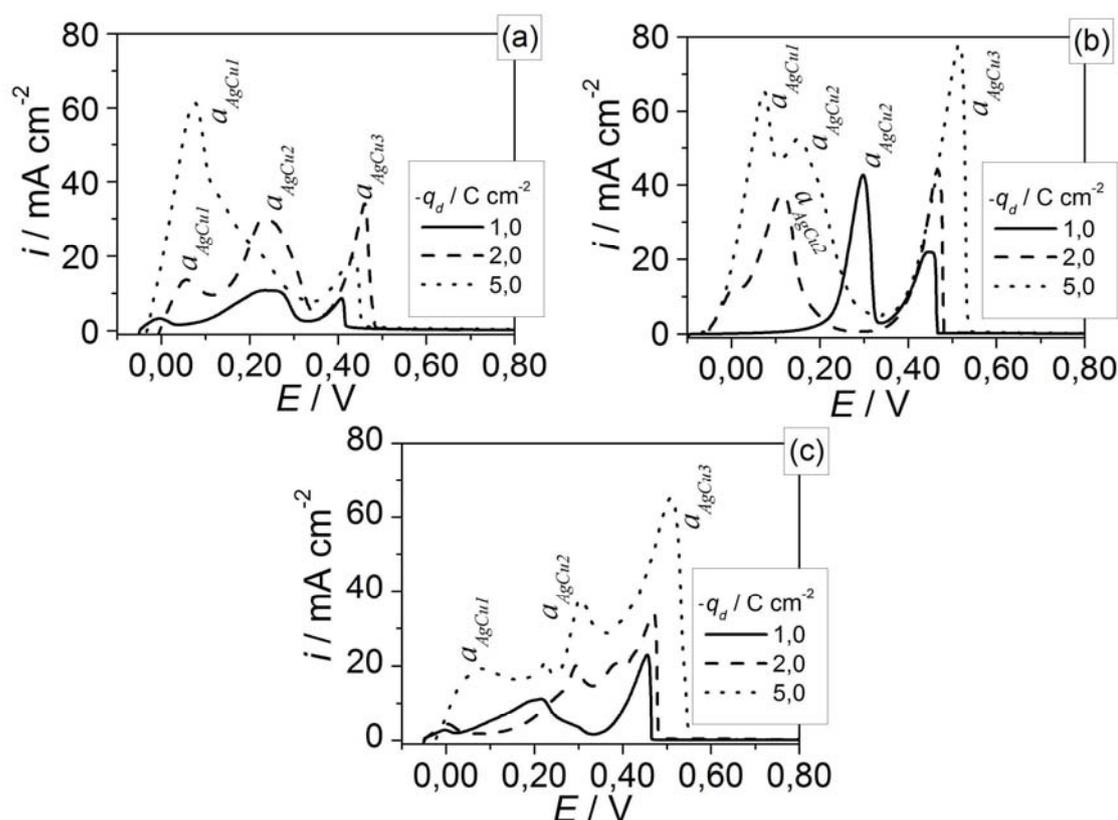


FIGURA 4.36: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45$ V com várias densidades de carga de deposição e a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} : (a) sem aditivo, (d) com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) com HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,20$ V ($q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$) (Fig. 4.37) a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} sem aditivo (curva sólida) e contendo EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (curva tracejada) ou HEDTA

$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (curva pontilhada) também foram analisados por dissolução voltamétrica. As curvas voltamétricas para dissolução indicam que os eletrodepósitos de prata-cobre eram formados por prata pura (ou fase α) e solução sólida supersaturada de prata-cobre. O estudo voltamétrico não indicou que ocorreria codeposição de prata e cobre no potencial de $-0,20 \text{ V}$ (seção 4.1.2). Sendo assim, a eletrodeposição de cobre em $-0,20 \text{ V}$ (potencial mais positivo que o de deposição massiva de cobre ($-0,37 \text{ V}$)) foi atribuída à reação de desproporcionamento de íons cobre(I) a cobre(II) e cobre(0) [76]. Resultado similar foi obtido no processo de eletrodeposição de cobre sobre carbono vítreo [76] a partir de solução amoniacal ($\text{pH} = 8$), ou seja, ocorreu eletrodeposição de cobre em potencial mais positivo do que o potencial de deposição massiva de cobre. Outro resultado que corroborou este mecanismo foi discutido na seção 4.1.7 (Fig. 4.47). As eficiências de eletrodeposição em solução sem aditivo, contendo EDTA e HEDTA foram de somente 42%, 46% e 32%, respectivamente. Nestes casos, as eficiências de eletrodeposição foram bastante diferentes de 100%, em parte devido ao fato de que durante a eletrodeposição ocorre reação de redução do íon cobre(II) ao íon cobre(I), o qual se difunde para o seio da solução.

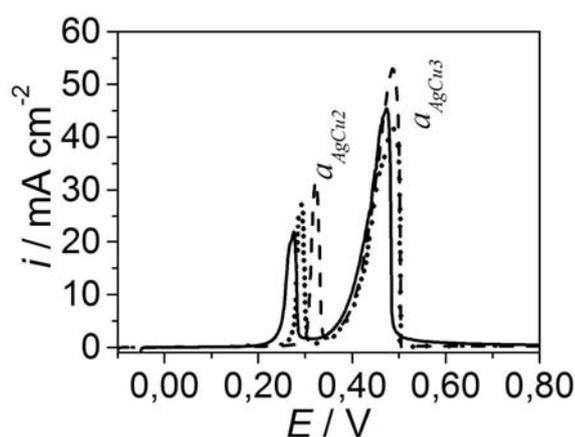


FIGURA 4.37: Curvas voltamétricas para dissolução de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,20 \text{ V}$ ($-2,0 \text{ C cm}^{-2}$) a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} : (—) sem aditivo, (---) com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (•••) com HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Fig. 4.38 mostra um gráfico da eficiência de eletrodeposição (ϕ) em função de q_d para a eletrodeposição de prata-cobre em diferentes condições, isto é,

potenciostaticamente em solução sem aditivo e contendo EDTA ou HEDTA. Em todos os casos a eficiência de eletrodeposição foi menor que 100%, o que em parte pode ser atribuído à RDH que ocorre em paralelo à deposição de prata-cobre. No entanto, como pode ser visto na seção 4.1.6 (Fig. 4.42), outros fatores possivelmente influenciaram na determinação da eficiência de eletrodeposição.

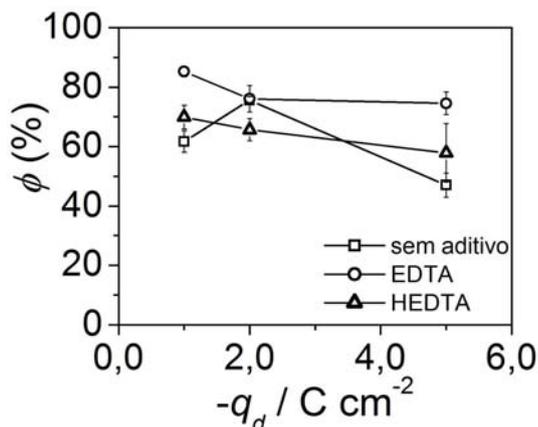


FIGURA 4.38: Gráfico de eficiência de eletrodeposição de prata-cobre (ϕ) em função de densidade de carga de deposição (q_d). Eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45 \text{ V}$ a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} , sem e com $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de aditivo.

4.1.6 - Estudo da composição química do eletrodepósito de prata-cobre

Análise da solução de dissolução química de eletrodepósito de prata-cobre por espectroscopia de absorção atômica com chama (EAAC) foi realizada com o objetivo de determinar a composição química total do depósito, com respeito ao conteúdo de prata e cobre co-depositados. Por meio destes resultados de composição de prata e cobre foi também possível determinar a eficiência de eletrodeposição (ϕ). A dissolução química dos eletrodepósitos de prata-cobre foi realizada em mistura de soluções concentradas de ácido nítrico e sulfúrico, assegurando-se que todo o eletrodepósito fosse dissolvido. Também, verificou-se que esta foi uma boa estratégia, pois possibilitou comparar a eficiência de eletrodeposição por meio de dois métodos independentes, ou seja, por dissolução voltamétrica e por espectroscopia de absorção atômica. Os eletrodepósitos de prata-cobre foram obtidos por cronoamperometria, por salto de potencial de $0,30 \text{ V}$ a $-0,45 \text{ V}$ e $-0,20 \text{ V}$, com várias densidades de carga de deposição e a partir de soluções de íons prata(I) e cobre(II) com várias

composições. Estas condições de eletrodeposição foram iguais às dos estudos realizados por deposição cronoamperométrica (seção 4.1.3), dissolução voltamétrica (seção 4.1.5) e análise de morfologia por microscopia eletrônica de varredura (seção 4.1.7).

As porcentagens em massa de prata ($x_{m,Ag}$) e cobre ($x_{m,Cu}$) no eletrodepósito foram calculadas por meio das seguintes equações:

$$x_{m,Ag}(\%) = \left(\frac{[Ag]}{[Ag] + [Cu]} \right) 100\% \quad 4.11$$

$$x_{m,Cu}(\%) = \left(\frac{[Cu]}{[Ag] + [Cu]} \right) 100\% \quad 4.12$$

$$x_{m,Ag} + x_{m,Cu} = 100\% \quad 4.13$$

onde [Ag] e [Cu] são as concentrações em massa de prata e cobre, respectivamente, em solução de dissolução química do eletrodepósito. Neste caso, considerou-se que a porcentagem em massa de prata e cobre na solução de dissolução analisada por espectroscopia de absorção atômica é igual à porcentagem em massa dos metais no eletrodepósito de prata-cobre.

Já a eficiência de eletrodeposição foi determinada pela seguinte equação:

$$\phi(\%) = V \times \left[\frac{\left(\frac{[Ag] \times 96484,56}{M_{Ag}} \right) + \left(\frac{2 \times [Cu] \times 96484,56}{M_{Cu}} \right)}{Q_d} \right] \times 100\% \quad 4.14$$

onde V, M (g mol^{-1}) e Q_d (C) são o volume total da solução, a massa molar do elemento e a carga de deposição cronoamperométrica, respectivamente.

A Fig. 4.39 mostra o efeito da concentração de íons prata(I) em solução sobre a composição química do eletrodepósito e o ϕ . Verificou-se uma relação linear entre a porcentagem em massa de prata em solução de eletrodeposição e $x_{m,Ag}$. O valor do coeficiente angular da reta foi de 1,2, indicando que ocorreu eletrodeposição preferencial de prata [11], ou seja, o $x_{m,Ag}$ no depósito foi maior que a porcentagem em massa na solução. Com respeito ao ϕ , verificou-se

que para baixa porcentagem em massa de prata em solução (< 15%) não ocorreu significativa variação, tendo-se em média 88% de eficiência. Já com 46% em massa de prata em solução o ϕ cai para 78%. Este decréscimo em eficiência de eletrodeposição foi atribuído ao aumento em porcentagem de prata no eletrodepósito, o qual possivelmente favoreceu a RDH. Além disso, considerou-se o aumento da acidez da solução de eletrodeposição, o qual também favoreceu a RDH (ver seção 3.3, Tabela 3.1).

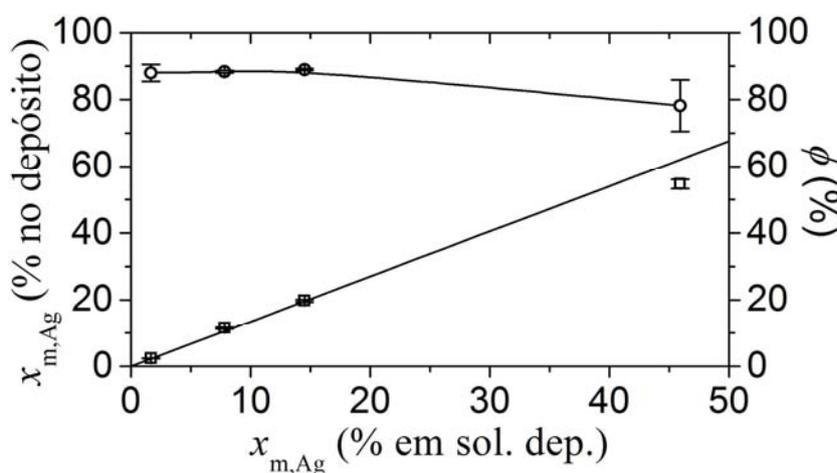


FIGURA 4.39: Gráficos de (\square) porcentagem em massa de prata no eletrodepósito e (\circ) eficiência de eletrodeposição em função da porcentagem em massa de prata na solução de eletrodeposição. Eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45$ V ($q_d = -10,0$ C cm⁻²) a partir soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de íons prata(I).

As Figs. 4.40(a)-(b) mostram o efeito da concentração de EDTA e HEDTA em solução de eletrodeposição sobre o $x_{m,Ag}$ e o ϕ . Verifica-se que o aumento da concentração de EDTA não altera significativamente $x_{m,Ag}$ e ϕ . Por outro lado, em solução contendo HEDTA, $x_{m,Ag}$ aumenta com o aumento da concentração de HEDTA e, conseqüentemente, ϕ diminui. O aumento da concentração de EDTA ou HEDTA diminui a acidez da solução (seção 3.3, Tabela 3.1). Deste modo, a mudança da acidez da solução de eletrodeposição não é responsável pelo decréscimo na eficiência de eletrodeposição. Este resultado reforça a idéia de que o alto conteúdo de prata no eletrodepósito favorece a RDH. Este resultado mostrou que apesar dos aditivos EDTA e HEDTA possuírem estruturas moleculares similares, eles afetam diferentemente o processo de eletrodeposição de prata-cobre.

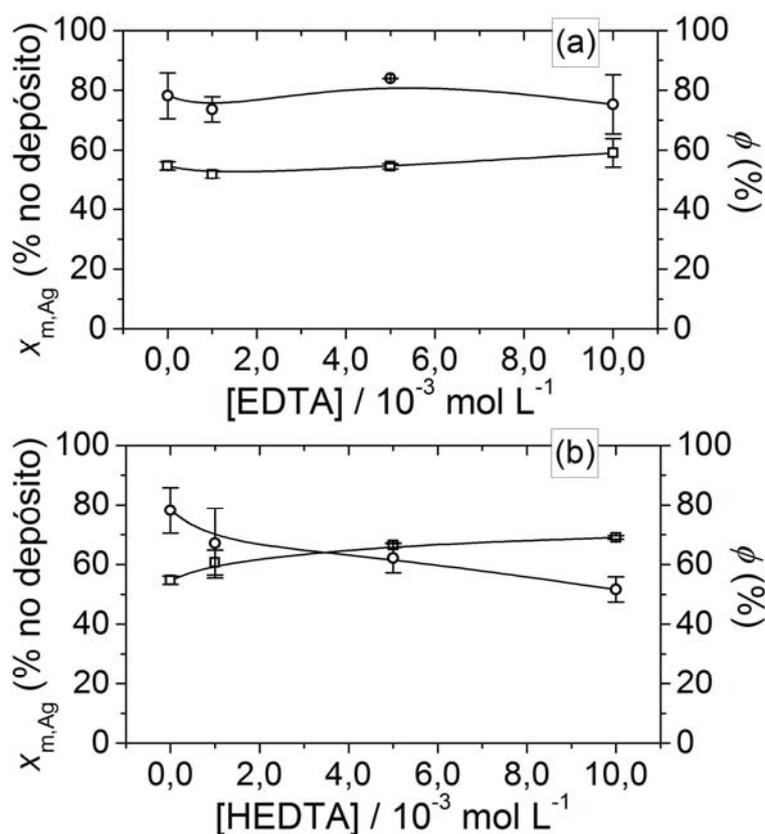


FIGURA 4.40: Gráficos de (□) porcentagem em massa de prata e (○) eficiência de eletrodeposição em função da concentração de EDTA e HEDTA. Eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,450 \text{ V}$ ($q_d = -10,0 \text{ C cm}^{-2}$) a partir solução de $\text{AgNO}_3 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{EB}_{\text{Cu}}$ contendo várias concentrações de (a) EDTA e (b) HEDTA.

As Figs. 4.41(a)-(b) mostram o efeito da densidade de carga de deposição (q_d) sobre a porcentagem em massa de prata no eletrodepósito ($x_{m,Ag}$) e a eficiência de eletrodeposição (ϕ), respectivamente. Os eletrodepósitos de prata-cobre foram obtidos a partir de soluções de $\text{AgNO}_3 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{EB}_{\text{Cu}}$, sem aditivo e com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Verifica-se que $x_{m,Ag}$ no eletrodepósito de prata-cobre obtido a partir de solução sem aditivo não varia significativamente com o aumento de q_d . Já ϕ diminui com o aumento de q_d , indicando que outro fator, além do aumento de conteúdo de prata no eletrodepósito, pode afetar ϕ . Neste caso, a diminuição em ϕ decorre da possível queda de eletrodepósito durante a eletrodeposição, a qual ocorreu devido ao crescimento de dendritas. O favorecimento de crescimento de dendritas com o aumento em q_d foi estabelecido por meio de estudo cronamperométrico (seção 4.1.3) e por análise de imagem de morfologia de eletrodepósito (seção 4.1.7). Em

solução de eletrodeposição de prata-cobre contendo EDTA ou HEDTA verifica-se variação tanto do $x_{m,Ag}$ quanto da ϕ . Em solução contendo EDTA ocorre aumento do $x_{m,Ag}$, enquanto que $x_{m,Ag}$ diminui em solução contendo HEDTA. Ademais, em todos os casos, $x_{m,Ag}$ é maior que em solução sem aditivo. A eficiência de eletrodeposição em solução contendo EDTA é menor que em solução sem aditivo, comparando-se valores iguais de q_d . Esta diminuição em eficiência de eletrodeposição decorre do maior conteúdo de prata no eletrodepósito, o qual possivelmente favoreceu a RDH. Ademais, em solução de HEDTA, ϕ diminui consideravelmente com o aumento de q_d . Porém, neste caso esta diminuição de ϕ não decorre exclusivamente da RDH, mas também da formação de dendritos em alta densidade de carga de deposição, os quais caem do depósito durante a eletrodeposição. Estes resultados mostraram que o processo de eletrodeposição de prata-cobre foi muito complexo.

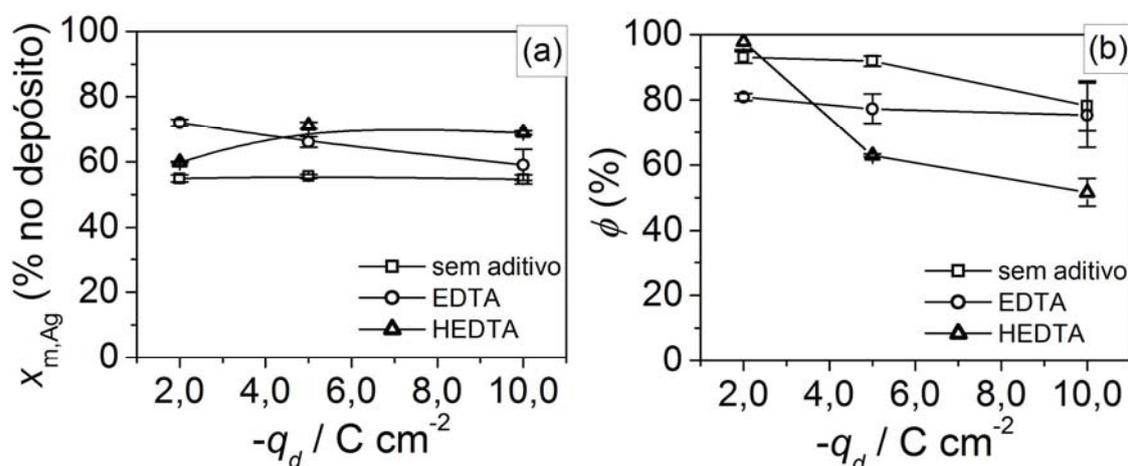


FIGURA 4.41: Efeito da densidade de carga de deposição (q_d) sobre (a) a porcentagem em massa de prata e (b) eficiência de eletrodeposição. Eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45 \text{ V}$ a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} : (\square) sem aditivo; (\circ) com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (Δ) com HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

As Figs. 4.42(a)-(c) mostram os gráficos comparativos das eficiências de eletrodeposição determinadas por espectroscopia de absorção atômica e por dissolução voltamétrica (seção 4.1.5). Como regra geral, verifica-se que a eficiência de eletrodeposição determinada por espectroscopia de absorção atômica é maior que a por dissolução voltamétrica. Esta diferença pode ser atribuída à queda de material eletrodepositado durante a varredura anódica de potencial e,

consequentemente, como não foi oxidado, a correspondente carga de dissolução não foi contabilizada. Este resultado mostra que a determinação de eficiência de eletrodeposição por espectroscopia de absorção atômica é melhor. Porém, deve-se destacar a importância do uso da técnica de dissolução voltamétrica para a determinação qualitativa de fases de ligas, como mostrado na seção 4.1.5.

A análise da composição química dos eletrodepósitos de prata-cobre levou a inferir que ocorreu deposição preferencial de prata, independentemente da composição de solução ou densidade de carga de deposição. Portanto, o processo de deposição de prata-cobre é normal, isto é, o metal mais nobre foi eletrodepositado preferencialmente [11].

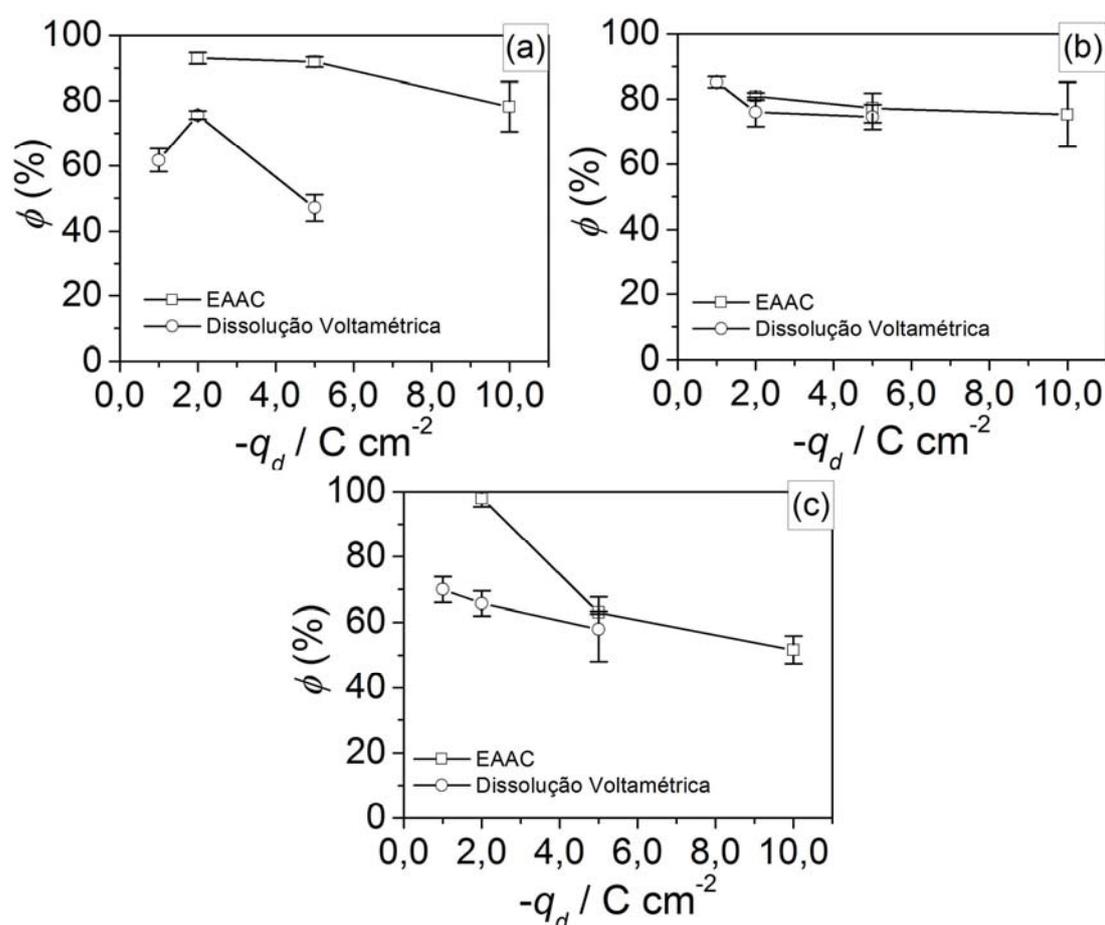


FIGURA 4.42: Gráfico comparativo de eficiência de eletrodeposição determinada por (■) espectroscopia de absorção atômica com chama (EAAC) e (●) dissolução voltamétrica em função da densidade de carga de deposição. Eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45\ V$ a partir de soluções de $AgNO_3\ 5,0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ + EB_{Cu} : (a) sem aditivo; (b) com EDTA $1,0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ e (c) com HEDTA $1,0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$.

A Tabela 4.4 mostra a composição química dos eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,20 V (potencial mais positivo que o de deposição massiva de cobre, que ocorre em potenciais mais negativos que -0,37 V). Novamente confirma-se a co-deposição de cobre e prata em -0,20 V, sendo atribuída à reação de desproporcionamento de cobre(I) a cobre(II) e cobre(0). Ademais, verifica-se que os valores de eficiência de eletrodeposição foram consideravelmente maiores que os determinados por dissolução voltamétrica (seção 4.1.5). Porém, deve-se ressaltar que o último foi determinado em eletrodepósitos de prata-cobre com $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$, enquanto que neste caso os depósitos foram de $-10,0 \text{ C cm}^{-2}$.

TABELA 4.4: Composição química dos eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,20 V ($q_d = -10,0 \text{ C cm}^{-2}$).

Solução de eletrodeposição (EB_{Cu})	$x_{m,\text{Ag}}$ (%)	$x_{m,\text{Cu}}$ (%)	ϕ (%)
$\text{AgNO}_3 \ 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	90,1	9,9	65,4
$\text{EDTA } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{AgNO}_3 \ 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	93,1	6,9	69,5
$\text{HEDTA } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{AgNO}_3 \ 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	90,1	9,9	68,6

A Tabela 4.5 mostra as composições químicas de eletrodepósitos de prata-cobre determinadas por EAAC e espectroscopia de dispersão de raios X (EDX). A análise de composição por EAAC foi realizada sobre o conteúdo total de eletrodepósito. Por outro lado, a análise por EDX foi realizada sobre uma parte do eletrodepósito, tendo-se a maior porção possível. O EDX foi realizado nos eletrodepósitos em que as imagens de microscopia eletrônicas de varredura são mostradas na seção 4.1.7. Os valores de percentagem de prata e cobre determinados por EDX são valores recalculados, dado que por EDX são determinados simultaneamente outros elementos presentes no eletrodepósito, tais como oxigênio, platina e carbono. A última coluna da Tabela 4.5 mostra os valores de diferença relativa (D_r) para a determinação de prata, considerando-se os valores determinados por EAAC como referência. Verifica-se que a diferença relativa variou bastante, tendo-se desvios positivos e negativos. O alto valor da diferença

relativa encontrado para alguns eletrodepósitos deve-se ao fato do eletrodepósito não ser homogêneo, tendo uma distribuição de fases de prata, cobre e solução sólida supersaturada (seção 4.1.5). Como resultado, as análises por EDX apresentaram porcentagens de prata diferentes das obtidas por EAAC. Este resultado corrobora o obtido por Kuhn et al. [12], que mostraram que pó de liga de prata-cobre apresentava grande variação na composição do eletrodepósito, mesmo num único cristalito nodular, o qual se esperava ser composto por uma única fase. No estudo realizado por Kuhn et al., a análise da composição do eletrodepósito de prata-cobre por EDX apresentou diferenças de $\pm 10\%$ em relação ao valor determinado por EAAC.

TABELA 4.5: Composições químicas dos eletrodepósitos de prata-cobre determinadas por EAAC e EDX.

Solução de eletrodeposição (EB_{Cu})			Condição de eletrodeposição		EAAC		EDX		$D_{r,Ag}$ (%)
[Ag(I)] (10^{-3} mol L $^{-1}$)	[EDTA] (10^{-3} mol L $^{-1}$)	[HEDTA] (10^{-3} mol L $^{-1}$)	E_d (V)	$-q_d$ (C cm $^{-2}$)	x_m (%)		x_m (%)		
					Ag	Cu	Ag	Cu	
1,0	-	-	-0,45	10,0	2,4	97,6	1,7	98,3	-28,3
5,0	-	-	-0,45	10,0	11,5	88,5	9,8	90,2	-14,9
10,0	-	-	-0,45	10,0	19,8	80,2	19,7	80,3	-0,5
50,0	-	-	-0,45	10,0	54,7	45,3	78,4	21,6	43,5
50,0	-	-	-0,45	5,0	55,5	44,5	57,1	42,9	2,9
50,0	-	-	-0,45	2,0	54,9	45,1	72,4	27,7	31,8
50,0	1,0	-	-0,45	10,0	51,9	48,1	60,0	40,0	15,7
50,0	5,0	-	-0,45	10,0	54,6	45,4	57,1	42,9	4,6
50,0	10,0	-	-0,45	10,0	59,1	40,9	55,3	44,7	-6,3
50,0	10,0	-	-0,45	5,0	66,1	33,9	78,8	21,2	19,3
50,0	10,0	-	-0,45	2,0	72,1	27,9	74,5	25,6	3,3
50,0	-	1,0	-0,45	10,0	60,6	39,4	79,2	20,8	30,7
50,0	-	5,0	-0,45	10,0	66,5	33,5	65,5	34,5	-1,4
50,0	-	10,0	-0,45	10,0	69,0	31,0	54,4	45,6	-21,1
50,0	-	10,0	-0,45	5,0	71,2	28,8	76,0	24,0	6,8
50,0	-	10,0	-0,45	2,0	59,9	40,1	77,6	22,4	29,6
50,0	-	-	-0,20	10,0	90,1	9,9	87,5	12,5	-2,8
50,0	10,0	-	-0,20	10,0	93,1	6,9	92,7	7,3	-0,5
50,0	-	10,0	-0,20	10,0	90,1	9,9	92,8	7,2	3,0

4.1.7 - Estudo da morfologia de eletrodepósito de prata-cobre

A influência de composição de solução (concentração de íons prata(I), EDTA e HEDTA) e parâmetros de eletrodeposição (potencial de deposição, carga de eletrodeposição e densidade de corrente) sobre a morfologia do eletrodepósito de prata-cobre foi verificada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As Figs. 4.43(a)-(b) mostram as imagens de MEV dos eletrodepósitos de cobre e de prata obtidos com salto de potencial de 0,30 V a -0,45 V e com densidade de carga $-10,0 \text{ C cm}^{-2}$. Verifica-se que o substrato de platina é recoberto por eletrodepósitos de cobre e de prata com morfologia lisa e dendrítica, respectivamente. Este resultado corrobora aquele obtido por cronoamperometria (Figs. 4.25 e 4.26), o qual indicou crescimento de dendritas de prata em alta densidade de carga de deposição.

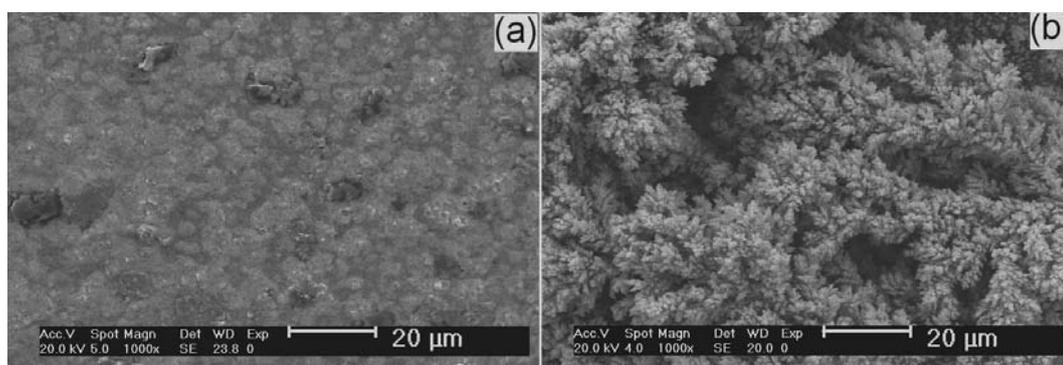


FIGURA 4.43: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de cobre e de prata obtidos em -0,45 V. Eletrodepósitos obtidos com $q_d = -10,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de soluções: (a) EB_{Cu} e (b) AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{EB}_{\text{NH}_3}$.

As Figs. 4.44(a)-(d) mostram as imagens de MEV dos eletrodepósitos de prata-cobre obtidos a partir de soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de AgNO_3 ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Verificou-se que os eletrodepósitos obtidos em soluções de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Figs. 4.44(a)-(c)) apresentaram morfologias similares. Estes eletrodepósitos eram constituídos de camada compacta de cristalito globular, sendo que sobre esta camada formaram-se alguns agrupamentos (clusters) de cristalito globular. Por outro lado, o

eletrodepósito obtido a partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} era dendrítico, com morfologia similar à do eletrodepósito de prata (Fig. 4.43(b)). Este resultado corroborou a análise do transiente potencioestático (Fig. 4.27), o qual indicou crescimento de dendritas em eletrodepósito obtido a partir de solução contendo alta concentração de íon prata(I) e aplicando-se alta densidade de carga de deposição. Ademais, a correlação deste resultado com a composição química do eletrodepósito (Fig. 4.39), permitiu inferir que o crescimento de dendritas foi devido à alta percentagem em massa de prata no eletrodepósito.

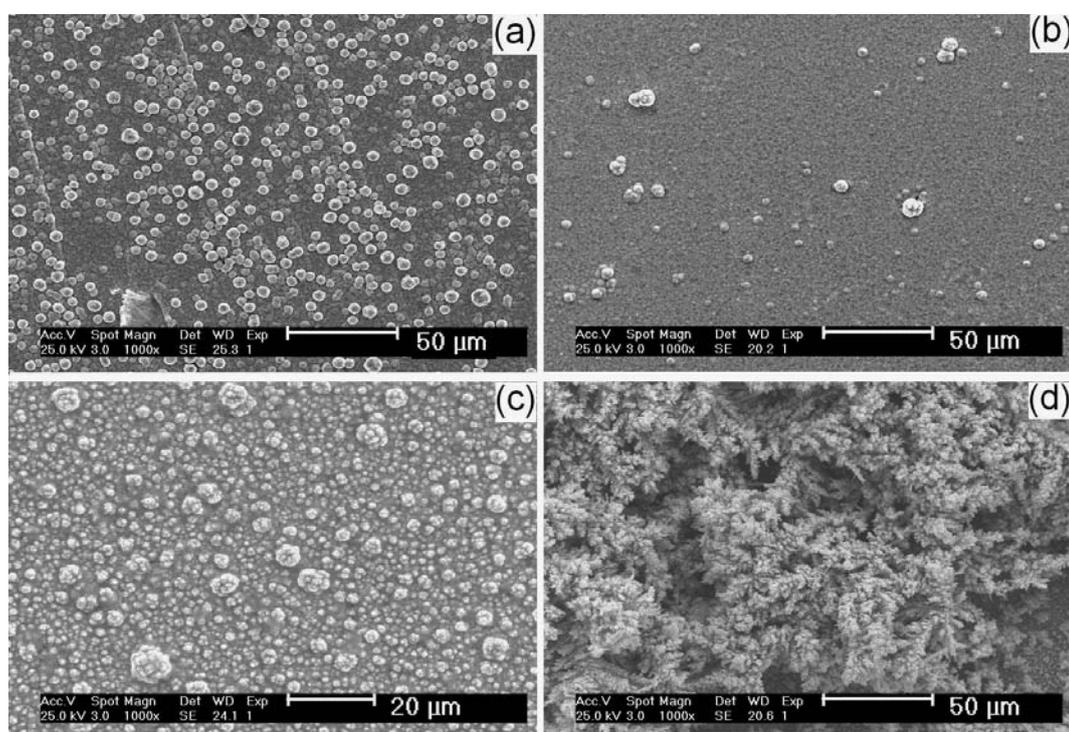


FIGURA 4.44: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45 \text{ V}$ a partir de soluções contendo várias concentrações de AgNO_3 . Eletrodepósitos obtidos com $q_d = -10,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de soluções de EB_{Cu} contendo AgNO_3 : (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

O efeito sobre a morfologia do eletrodepósito de prata-cobre causado pela adição de EDTA ou HEDTA em solução também foi investigado. Os aditivos foram utilizados para inibir o crescimento de dendritas. Os eletrodepósitos foram obtidos com salto de potencial de $0,30 \text{ V}$ a $-0,45 \text{ V}$ e com $-10,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} . As Figs. 4.45(a)-(f) mostram as imagens de MEV dos eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em soluções contendo várias concentrações de EDTA ou de HEDTA. Verifica-se que o aumento da

concentração de aditivo reduz o crescimento de dendritas, mas não o suprime completamente. O EDTA (Figs. 4.45(a)-(c)) apresentou efeito mais notável sobre a morfologia. As imagens de MEV dos eletrodepósitos obtidos a partir de soluções de EDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.45(b)) e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.45(c)) mostram que a quantidade de dendritas diminuiu. Por outro lado, em solução contendo HEDTA (Figs. 4.45(d)-(g)) observou-se a redução do crescimento de dendritas em solução de HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.45(f)).

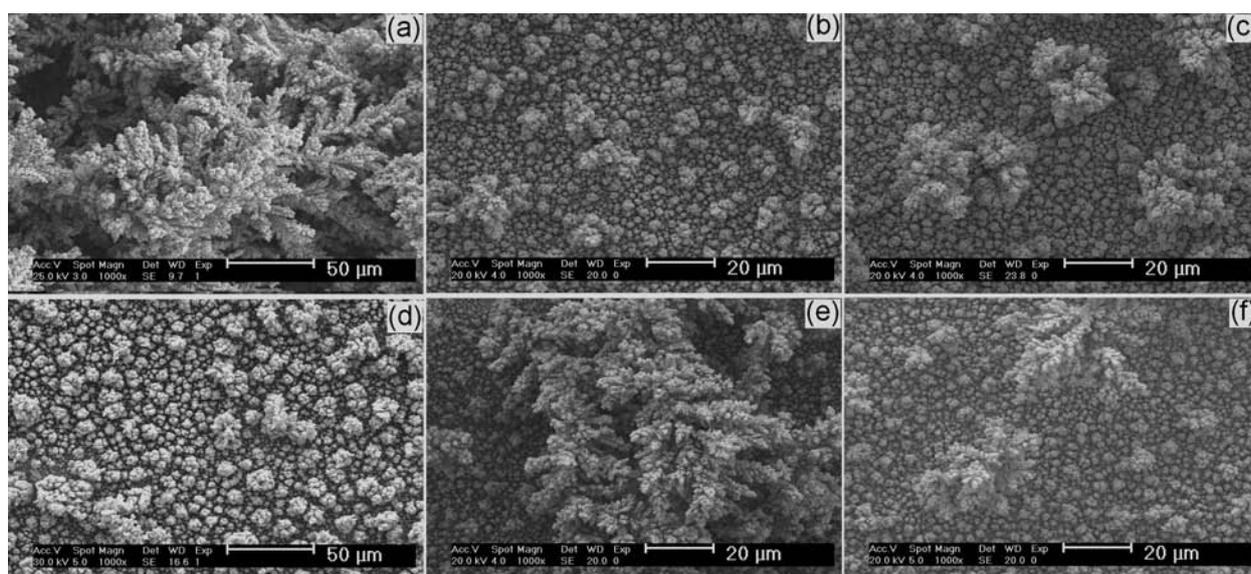


FIGURA 4.45: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45 \text{ V}$ a partir de soluções contendo EDTA ou HEDTA. Eletrodepósitos obtidos com $q_d = -10,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} contendo várias concentrações de EDTA: (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e HEDTA: (d) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (e) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (f) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

O efeito da densidade de carga de eletrodeposição sobre a morfologia do eletrodepósito de prata-cobre foi investigado em soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} , sem e com $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA ou de HEDTA (Figs. 4.46(a)-(i)). Observou-se que os eletrodepósitos de prata-cobre tornaram-se mais dendríticos à medida que aumentou a densidade de carga de deposição, independentemente da composição química da solução. Entretanto, em soluções contendo EDTA (Figs. 4.46(d)-(e)) ou HEDTA (Figs. 4.46(f)-(i)), o crescimento de dendritas ocorreu somente para a densidade de carga de $-10,0 \text{ C cm}^{-2}$ e com menor intensidade do que quando eletrodepositado em solução sem aditivo (Fig. 4.46 (c)).

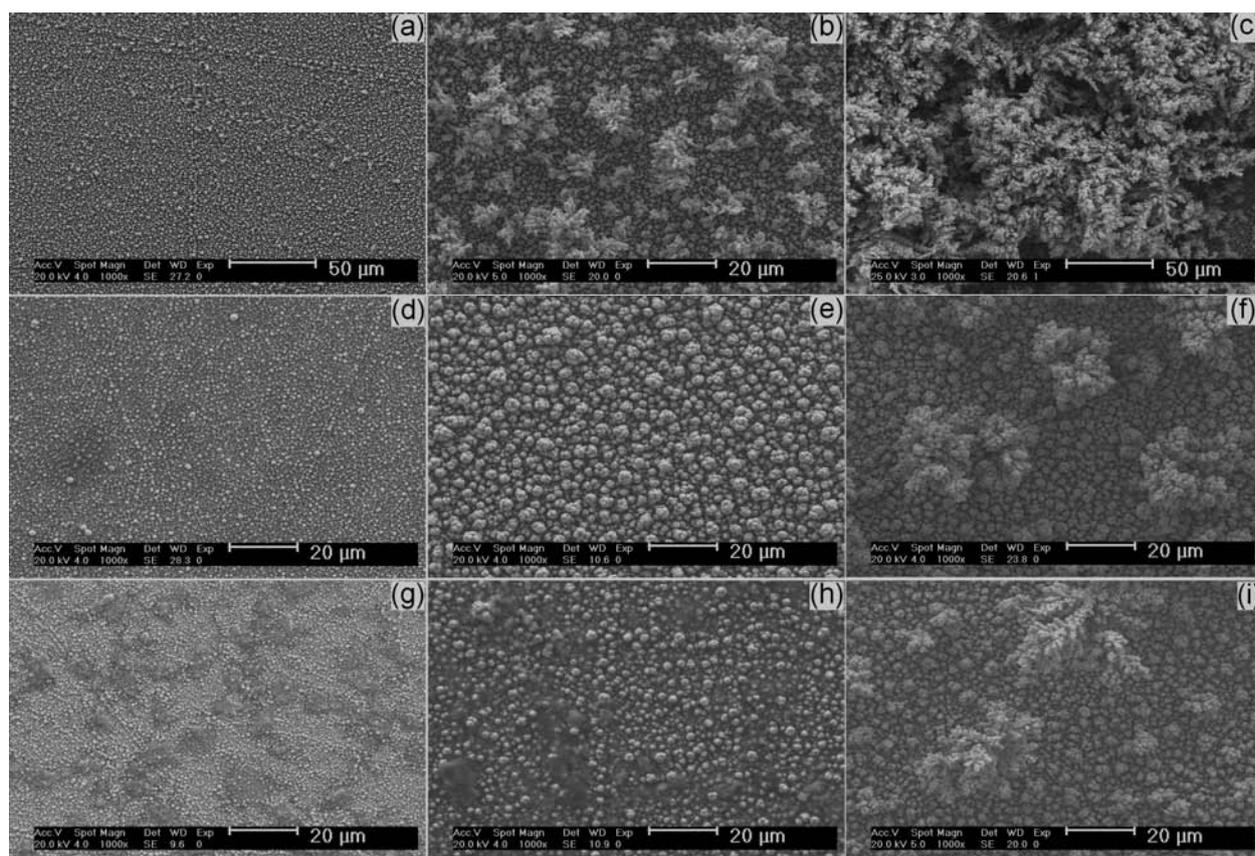


FIGURA 4.46: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45$ V com várias densidades de carga de deposição em soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodepósitos obtidos a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Cu} : Sem aditivo (a) $-2,0$ C cm^{-2} ; (b) $-5,0$ C cm^{-2} e (c) $-10,0$ C cm^{-2} ; com EDTA $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} : (d) $-2,0$ C cm^{-2} ; (e) $-5,0$ C cm^{-2} e (f) $-10,0$ C cm^{-2} e com HEDTA $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} : (g) $-2,0$ C cm^{-2} ; (h) $-5,0$ C cm^{-2} e (i) $-10,0$ C cm^{-2} .

Os eletrodepósitos de prata-cobre obtidos com $-2,0$ C cm^{-2} a partir de soluções sem (Fig. 4.46(a)) e com EDTA (Fig. 4.46(d)) ou HEDTA (Fig. 4.46(g)) não foram dendríticos, embora possuísem altas porcentagens de prata, acima de 54,7 % (Fig. 4.41). No entanto, o eletrodepósito de prata-cobre obtido com $-5,0$ C cm^{-2} foi dendrítico somente em solução sem aditivo (Fig. 4.46(b)), embora tenha apresentado porcentagem em massa de prata de 55,7 %, similar ao obtido com $-2,0$ C cm^{-2} . Estes resultados confirmaram as hipóteses feitas na discussão do resultado de cronoamperometria (seção 4.1.3), isto é, o crescimento de dendritas ocorre somente para altos valores de densidade de carga de eletrodeposição, mesmo na eletrodeposição de prata (Fig. 4.25). Além disso, o EDTA e HEDTA atuaram inibindo o crescimento de dendritas, apresentado propriedades de agente

abrilhantador para eletrodeposição de prata-cobre, comportamento similar ao resultado obtido no processo de eletrodeposição de prata [57-59].

O efeito do EDTA e HEDTA como agentes abrilhantadores também foi estudado no potencial de -0,20 V. As Figs. 4.47(a)-(d) mostram as imagens de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos a partir de soluções de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} (Fig. 4.47(a)) e AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} (Fig. 4.47(b)) e em soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} contendo EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.47(c)) ou HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.47(d)). Os eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em solução de EB_{Cu} sem aditivo contendo AgNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram liso e dendrítico, respectivamente. Este resultado indica que o tipo de morfologia depende da velocidade de eletrodeposição de prata, a qual depende da concentração de íons prata em solução. Também, verificou-se que o EDTA e HEDTA atuaram como agentes abrilhantadores (Figs. 4.47(c)-(d)), produzindo eletrodepósitos constituídos por cristaltos globulares que recobriam totalmente o substrato. A análise por EDX de eletrodepósitos obtidos em soluções de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} e AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} mostrou codeposição de cobre e prata, tendo aproximadamente 13% de cobre. A codeposição de prata e cobre, em -0,20 V, também foi discutida na seção 4.1.5 (4.37). Esta codeposição indicou que o mecanismo de redução era independente da velocidade de eletrodeposição de prata. Este resultado estaria de acordo com o mecanismo de desproporcionamento de íon cobre(I), sendo que o cobre(0) formado próximo à superfície do eletrodo seria incorporado ao eletrodepósito. Caso fosse o contrário e a cinética de crescimento de cobre ocorresse pela redução direta de íon cobre(I) ou íon cobre(II), a porcentagem em massa de prata deveria variar com o aumento da concentração de íon prata(I) em solução, como se verificou para o processo de eletrodeposição em -0,45 V (Fig. 4.39).

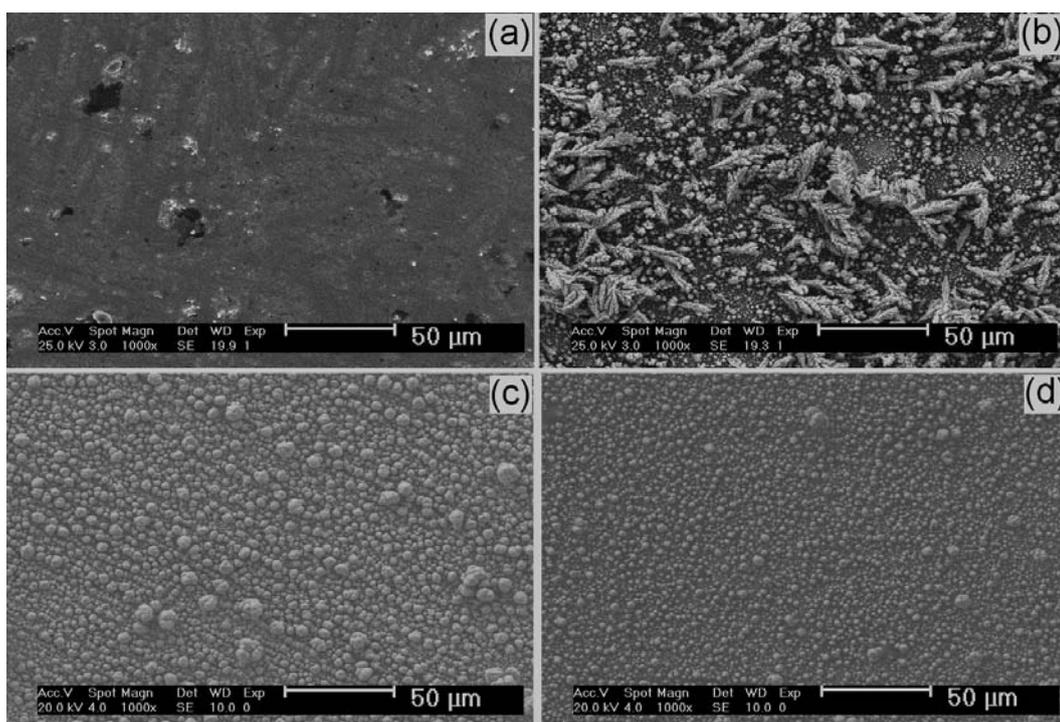


FIGURA 4.47: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,20$ V a partir de soluções com diferentes composições. Eletrodepósitos obtidos com $-10,0$ C cm⁻² a partir de soluções de EB_{Cu} contendo: (a) AgNO₃ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, sem aditivo, (b) AgNO₃ $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, sem aditivo, (c) EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + AgNO₃ $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ e (d) HEDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + AgNO₃ $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

As Figs. 4.48(a)-(f) mostram as imagens de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos com várias densidades de corrente de deposição (i_d), cujos transientes de potencial em função do tempo foram mostrados e discutidos na seção 4.1.4 (Fig. 4.31). Neste estudo foram utilizadas as densidades de corrente de $-7,5$ mA cm⁻² e $-15,0$ mA cm⁻². A densidade de carga de deposição (q_d) de $-5,0$ C cm⁻² foi escolhida baseando-se no resultado da análise de morfologia de eletrodepósito de prata-cobre obtido potenciostaticamente (Fig. 4.46). Para esta q_d foi verificado crescimento de dendritas somente em solução sem aditivo (Fig. 4.46). As Figs. 4.48(a)-(b) mostram que os eletrodepósitos de prata-cobre obtidos a partir de solução sem aditivo eram dendríticos, independentemente de i_d . Por outro lado, verificou-se que as morfologias dos eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em soluções contendo EDTA (4.48(c)-(d)) ou HEDTA (4.48(e)-(f)) eram dependentes de i_d , sendo que os aditivos suprimiram o crescimento de dendritas para a eletrodeposição com $-7,5$ mA cm⁻². Ademais, o EDTA apresentou um efeito

de agente abrillantador melhor que o HEDTA. A análise por EDX mostrou que os eletrodepósitos de prata-cobre obtidos com $-7,5 \text{ C cm}^{-2}$ eram compostos entre 80% e 90% em prata, enquanto que os obtidos com $-15,0 \text{ C cm}^{-2}$ apresentaram aproximadamente 65% de prata.

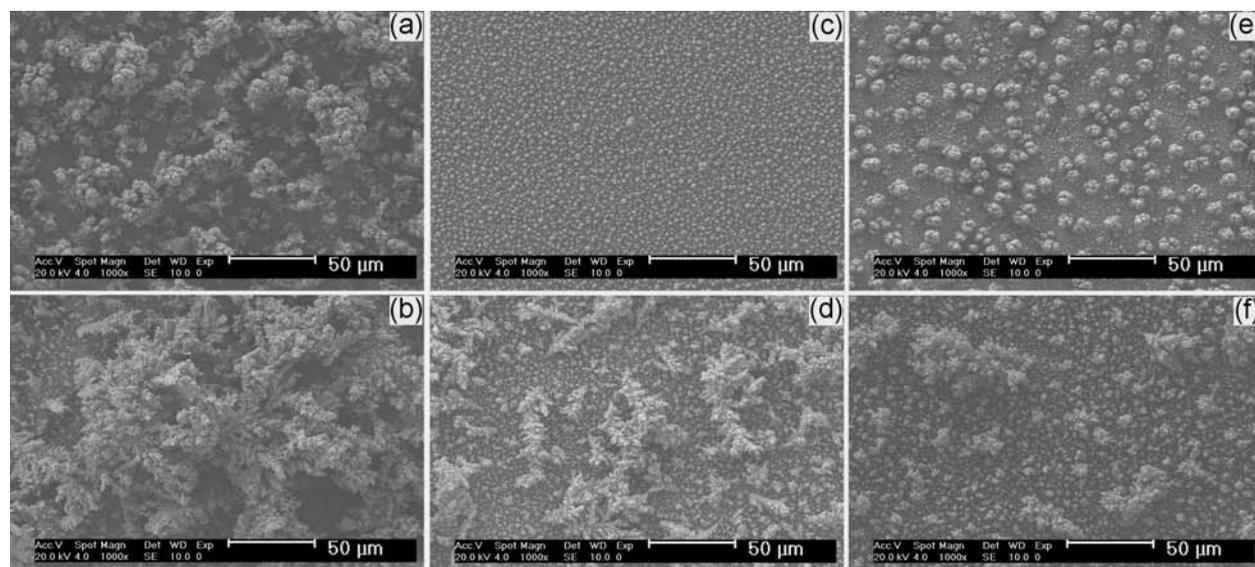


FIGURA 4.48: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos com duas densidades de corrente a partir de soluções sem e com EDTA ou com HEDTA. Eletrodepósito obtido a partir de soluções contendo AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} : Sem aditivo (a) $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$; com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (c) $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e (d) $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e com HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (e) $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e (f) $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

A partir dos resultados de MEV e EAAC (seção 4.1.6) conclui-se que a morfologia e composição química de eletrodepósitos de prata-cobre dependem das condições de eletrodeposição, tais como: concentração de íons prata(I) em solução, densidade de corrente de deposição, concentração de aditivo, potencial e densidade de corrente de deposição. Ademais, o resultado de EAAC mostrou que ocorre eletrodeposição preferencial de prata, o que leva a que se classifique o processo de eletrodeposição como regular.

4.1.8 - Estudo da estrutura cristalográfica do eletrodepósito de prata-cobre

As análises por difração de raios X foram realizadas em eletrodepósitos de prata-cobre obtidos por cronoamperometria em $-0,45 \text{ V}$, com $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$. Os eletrodepósitos foram obtidos a partir de soluções de EB_{Cu}

contendo diferentes concentrações de AgNO_3 ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e em solução AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Os difratogramas são mostrados nas Figs. 4.49(a)-(f), nas quais foram utilizadas escalas logarítmicas nos eixos de intensidades (I) para que se pudesse visualizar melhor os picos menores. Os difratogramas das Figs. 4.49(a)-(c) indicam que os eletrodepósitos de prata-cobre eram compostos principalmente por cobre, sendo que as linhas de difração de prata não são visualizadas. Por meio deste resultado não é possível afirmar nada sobre a presença de prata no filme. Entretanto, a análise de composição química (seção 4.1.5) mostrou que ocorre codeposição de prata e cobre. Por outro lado, os difratogramas de difrações de raios X de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos a partir de solução AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} sem aditivo (Fig. 4.49(d)), com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.49(e)) ou com HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.49(f)) mostram que os eletrodepósitos possuíam baixa cristalinidade, exibindo halos de difração. Além disso, verificou-se que os picos destes halos não coincidiram com as linhas de difração de prata e cobre, estando localizados em posição entre as linhas de difração dos metais puros com mesmo índice de reflexão.

Sheng et al. [9] mostraram que solução sólida supersaturada de prata-cobre apresentava linhas de reflexão em posição intermediária às de prata e cobre, sendo que o aumento na porcentagem de cobre deslocava as linhas para valores de 2θ maiores. Este resultado foi atribuído à formação de solução sólida supersaturada com arranjo cúbico distorcido centrado na face, fase γ . Ademais, verificou-se que pelo método de laminação a frio ao invés de linhas eram obtidos halos, o que foi atribuído à formação de liga amorfa.

A Fig. 4.50 mostra ampliação da região do difratograma com as linhas de difração de maiores intensidades de prata e cobre, referente ao eletrodepósito obtido a partir de solução AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} . Neste caso, é possível visualizar melhor a presença de halos e que o máximo do pico não coincide com a

linha de difração de prata e cobre. Deste modo, conclui-se que o eletrodepósito era constituído por solução sólida amorfa supersaturada de prata-cobre. Este resultado corrobora o obtido por dissolução voltamétrica dos eletrodepósitos de prata-cobre (seção 4.1.5), o qual mostrou que ocorreu formação de solução sólida supersaturada de prata-cobre.

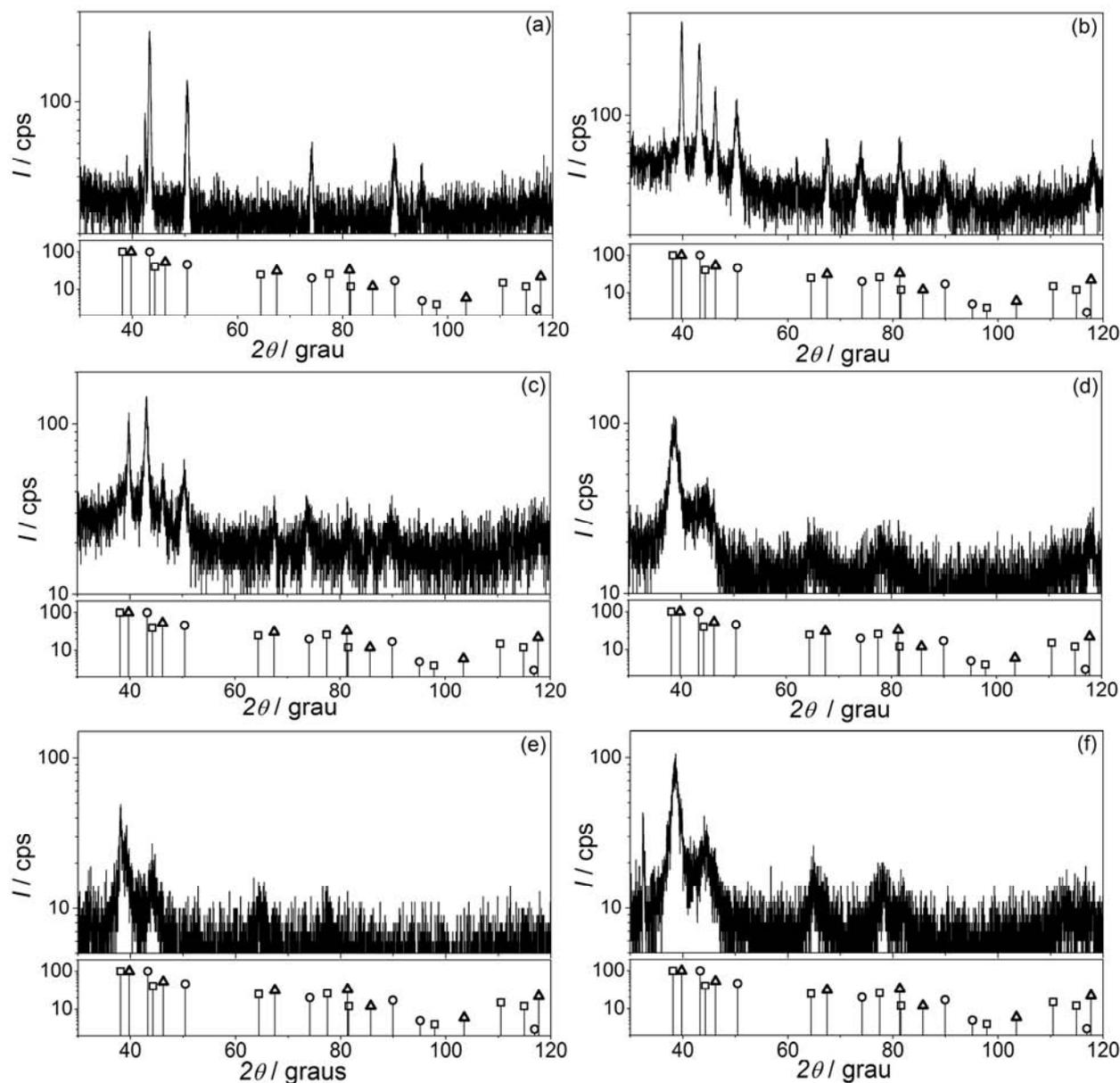


FIGURA 4.49: Espectros de difração de raios X para eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em -0,45 V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodepósitos sobre platina obtidos com $q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir de soluções de EB_{Cu} contendo várias concentrações de AgNO_3 : (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e em soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu} com (e) EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (f) HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Padrões de (□) Ag-040783, (○) Cu-040836 e (Δ) Pt-040802.

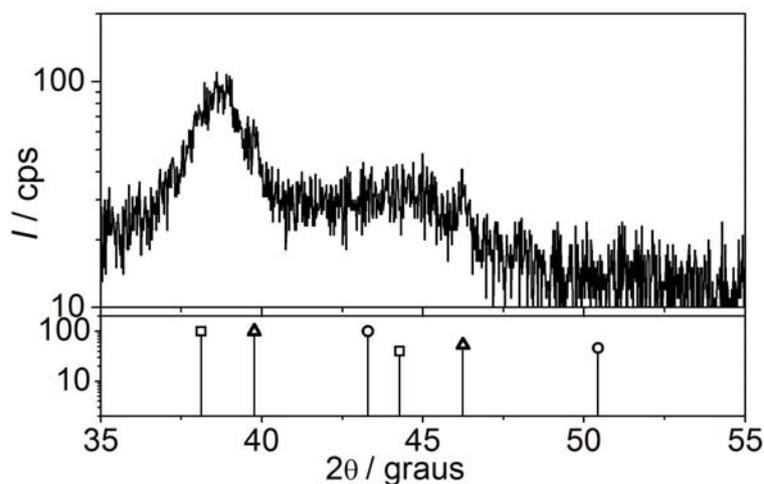


FIGURA 4.50: Ampliação do espectro de difração de raios X para o eletrodepósito de prata-cobre. Eletrodepósito obtido sobre platina em $-0,45$ V, com $q_d = -2,0$ C cm^{-2} , a partir de solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Cu} . Linhas padrões de (\square) Ag-040783, (\bullet) Cu-040836 e (Δ) Pt-040802.

4.1.9 - Estudo espectroeletróquímico de eletrodeposição de prata-cobre

O estudo espectroeletróquímico de eletrodeposição de prata-cobre sobre vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi dividido em três partes: (a) estudo por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-vísivel de solução de eletrodeposição de prata-cobre, (b) estudo voltamétrico de eletrodeposição de prata-cobre sobre substrato de FTO e (c) estudo espectroeletróquímico *in situ*.

O estudo por espectroscopia de absorção molecular na região de ultravioleta-visível foi realizado diretamente na célula eletróquímica (Fig. 3.3), a qual foi utilizada nos estudos por voltametria cíclica e espectroeletróquímico.

4.1.9.1 - Estudo por espectroscopia de absorção molecular na região de ultravioleta-visível de solução de eletrodeposição de prata-cobre

Deve-se enfatizar que os íons complexos de prata(I) são incolores [97], conseqüentemente não absorvem na região do visível. Sendo assim, qualquer banda de absorção nesta região de comprimento de onda é exclusivamente devida aos íons complexos de cobre(II) [97]. Além disso, a eletrodeposição de prata-cobre sobre substrato transparente de FTO afeta diretamente a transmitância do vidro. Conseqüentemente, a solução de eletrodeposição tem que ter uma transmitância

razoável para que seja observada a transição de cor da solução (antes da eletrodeposição) para fosco ou escuro (após a eletrodeposição).

Considerando-se os estudos realizados sobre substrato de platina, foi estabelecido inicialmente que a razão entre $[Ag^+]/[Cu^{2+}]$ fosse 1:2. Deste modo, o estudo por espectroscopia de absorção molecular UV-visível seria necessário para estabelecer a concentração máxima de íons cobre(II) em que a solução apresentar transmitância razoável.

A Fig. 4.51 mostra os espectros de absorção molecular UV-visível de solução de EB_{NH_3} (usada como branco) contendo diferentes concentrações de $AgNO_3$ e $Cu(NO_3)_2$, com razão entre $[Ag^+]/[Cu^{2+}]$ de 1:2. Pode-se verificar uma banda de absorção com pico em 603 nm característica dos íons $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ [74]. Ademais, verificou-se que em soluções contendo concentração de íons cobre(II) maior que $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.51(b), tracejada) a transmitância da solução foi consideravelmente baixa na maior parte do espectro visível, apresentando uma transmitância mínima de 2,6% em 603 nm. Já em solução de $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi verificada transmitância mínima de 48,6% em 603 nm. Este resultado indicou que no estudo espectroeletróquímico se deve utilizar solução de $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ou com menor concentração.

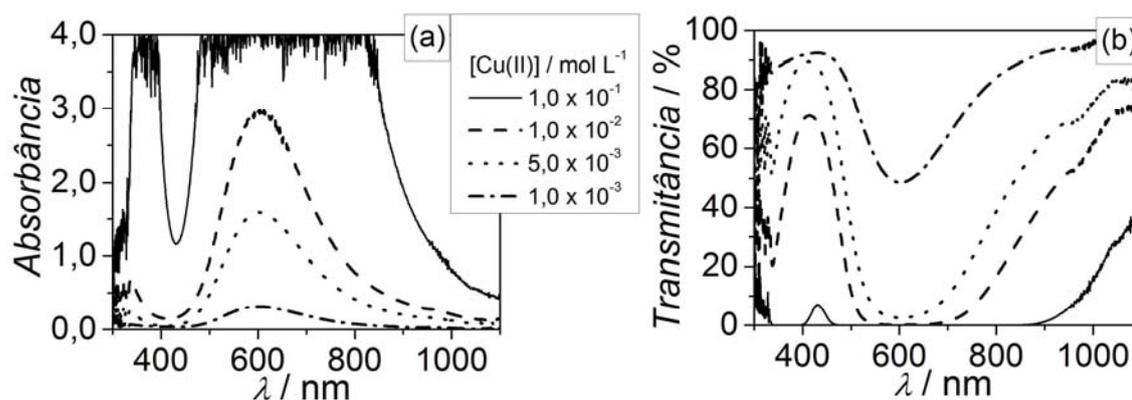


FIGURA 4.51: Espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível de soluções de EB_{NH_3} contendo $AgNO_3$ e $Cu(NO_3)_2$ na razão de 1:2.

As Figs. 4.52(a)-(b) mostram o efeito do EDTA e do HEDTA sobre a transmitância da solução. Verificou-se que o aumento da concentração de EDTA e HEDTA deslocou o mínimo de transmitância para 724 nm e 712 nm,

respectivamente. Além disso, a transmitância da solução aumentou, passando para aproximadamente 55%. Isto ocorreu devido à complexação de íon cobre(II) com EDTA e HEDTA (ver seção 4.1.1).

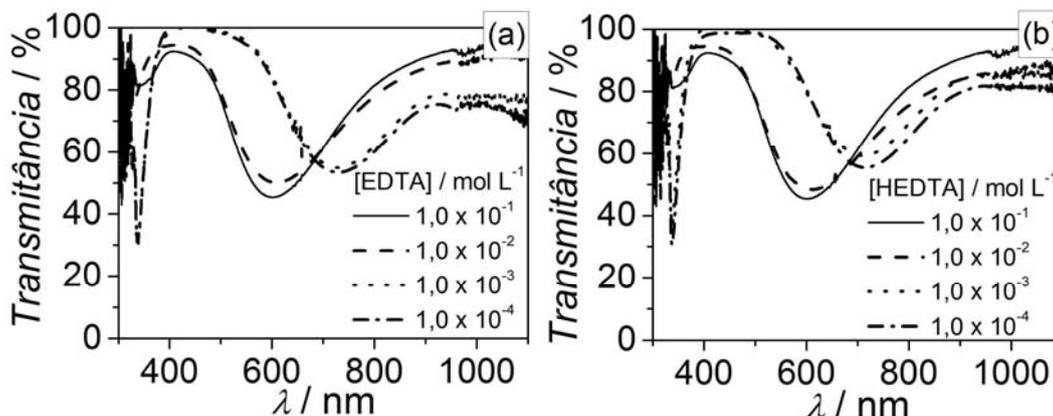


FIGURA 4.52: Efeito da concentração de EDTA e HEDTA sobre a transmitância de solução de eletrodeposição. Soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} contendo várias concentrações de (a) EDTA e (b) HEDTA.

4.1.9.2 - Estudo voltamétrico de eletrodeposição de prata-cobre sobre substrato transparente de FTO

Os estudos voltamétricos de eletrodeposição de prata-cobre sobre substrato transparente de FTO foram realizados nas mesmas condições que os estudos espectrofotométricos (seção 4.1.8.1).

As Figs. 4.53(a)-(b) mostram as curvas voltamétricas do eletrodo de FTO em soluções de EB_{NH_3} contendo várias concentrações de AgNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, com razão $[\text{Ag}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ de 1/2. Verificou-se que independentemente da concentração dos íons prata(I) e cobre(II) a região catódica era caracterizada por três regiões de redução, denominadas de $c_{\text{AgCu}1}$, $c_{\text{AgCu}2}$ e $c_{\text{AgCu}3}$. Na análise destas curvas foram levados em consideração resultados voltamétricos sobre substrato de platina (seção 4.1.2). Portanto, as curvas indicam que em $c_{\text{AgCu}1}$ provavelmente ocorre redução de íon tetraamincobre(II) a diamincobre(I), enquanto que em $c_{\text{AgCu}2}$ ocorre redução de íon tetraamincobre(II) e diamincobre(I) a cobre metálico. Na região $c_{\text{AgCu}3}$ ocorreu a RDH paralelamente à eletrodeposição de prata-cobre. Nessas curvas voltamétrica não fica evidente que ocorre redução de íon diaminprata(I) a prata(0). Provavelmente, a redução de íon diaminprata(I) ocorre

em paralelo à redução de cobre(II), sendo a densidade de corrente muito baixa. Durante a varredura anódica de potencial foram verificadas três regiões, denominadas de a_{AgCu1} , a_{AgCu2} e a_{AgCu3} . Nas regiões a_{AgCu1} e a_{AgCu2} ocorrem oxidação de cobre metálico a íon cobre(I) e de íon cobre(I) a íon cobre(II), respectivamente. Já na região a_{AgCu3} ocorre oxidação direta de cobre metálico a íon cobre(II).

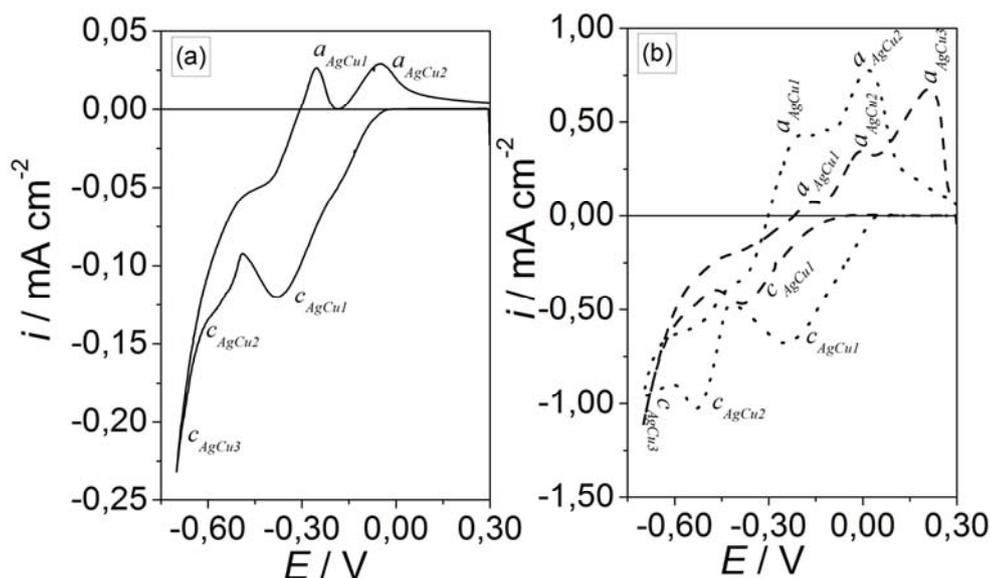


FIGURA 4.53: Curvas voltamétricas do eletrodo de FTO em soluções contendo várias concentrações de $AgNO_3$ e $Cu(NO_3)_2$. Voltametria em solução de EB_{NH_3} contendo: (—) $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (---) $AgNO_3$ $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + $Cu(NO_3)_2$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (•••) $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

As Figs. 4.54(a)-(c) mostram o efeito da concentração de EDTA e HEDTA, respectivamente, sobre o processo de eletrodeposição de prata-cobre a partir de solução de $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} (solução com maior transmitância, Fig. 4.51(b)). Verifica-se que o EDTA e HEDTA modificam a curva voltamétrica de eletrodeposição de prata-cobre, mesmo em solução contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (melhor visualizado na Fig. 4.54(c)), na qual predomina a concentração de íon $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (seção 4.3.1; Fig. 4.5). Por outro lado, verifica-se que as curvas voltamétricas obtidas em solução contendo aditivo não apresentam as regiões c_{AgCu2} e a_{AgCu1} . Este resultado mostra que existe uma correlação entre os processos que ocorrem nas regiões

c_{AgCu2} e a_{AgCu1} . Neste caso, em c_{AgCu2} e a_{AgCu1} ocorrem eletrodeposição e dissolução de cobre metálico, respectivamente. Considerando-se os resultados de espectroscopia de absorção molecular na região de ultravioleta-visível (seção 4.1.1; Fig. 4.5) pode-se inferir que na região em c_{AgCu1} para solução contendo EDTA e HEDTA ocorre a redução de íons $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ ou $[\text{Cu}(\text{HEDTA})]^-$ a íons cobre(I), respectivamente. Já o processo de redução de $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ ou $[\text{Cu}(\text{HEDTA})]^-$ a cobre metálico ocorre em potenciais mais negativos que o potencial da RDH (região c_{AgCu3}). Na região a_{AgCu2} ocorre a oxidação de íons cobre(I) ao respectivo complexo com EDTA (íons $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$) e HEDTA ($[\text{Cu}(\text{HEDTA})]^-$).

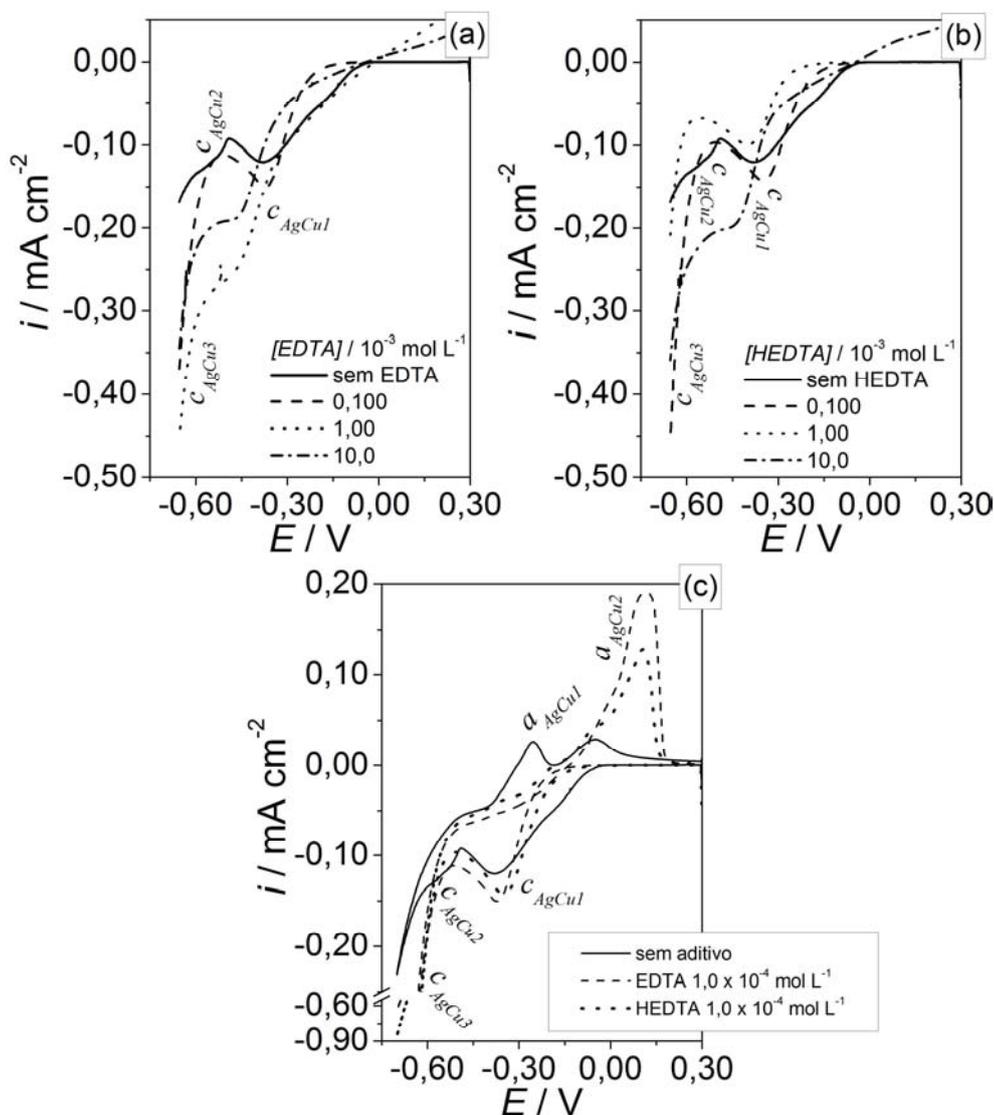


FIGURA 4.54: Efeito da concentração de EDTA e HEDTA sobre o processo de eletrodeposição voltamétrica de prata-cobre sobre FTO. Curvas voltamétricas em soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} contendo várias concentrações de (a) EDTA e (b) HEDTA e (c) comparativo para igual concentração de aditivo. $\nu = 10,0$ mV s^{-1} .

4.1.9.3 - Estudo espectroeletróquímico *in-situ*

Os espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível apresentados nesta seção foram obtidos tendo-se como branco o sistema: solução de eletrodeposição de prata-cobre + substrato de FTO. Este procedimento foi adotado para se verificar somente o efeito da eletrodeposição de prata-cobre sobre a transmitância do sistema, pois aquela altera somente a transmitância do substrato. Deve-se ressaltar que a solução de eletrodeposição por si só absorve nesta região de comprimento de onda (300 nm a 1100 nm), segundo o que foi apresentado na seção 4.1.9.1. Como regra geral, verificou-se que a eletrodeposição de prata-cobre sobre substrato de FTO modifica a transmitância de forma igual em todo o comprimento de onda entre 300 nm a 1100 nm. Os espectros de transmitância foram obtidos fazendo-se a medida do branco antes do início da eletrodeposição voltamétrica ou potenciostática.

A Fig. 4.55(a) mostra as curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre FTO a partir de solução de EB_{NH_3} contendo duas concentrações de $AgNO_3$ e $Cu(NO_3)_2$, com razão $[Ag^+]/[Cu^{2+}]$ de 1/2. Já a Fig. 4.55(b) mostra a transmitância do sistema: solução + substrato de FTO, após a voltametria de eletrodeposição até 0,70 V (Fig. 4.55(a)). Verifica-se que a transmitância do sistema não varia com relação ao branco em solução de $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} , indicando que a quantidade de eletrodepósito formado não é o suficiente para alterar a transmitância. Como mostrado no estudo voltamétrico (seção 4.1.9.2), a eletrodeposição de cobre somente ocorre a partir da região a_{AgCu_2} , enquanto que, a eletrodeposição de prata possivelmente apresenta densidade de corrente muito menor que a de redução de cobre(II). Conseqüentemente, a densidade de carga total durante a redução voltamétrica é consumida no processo de redução de cobre(II) a cobre(I). Deste modo, a quantidade de eletrodepósito de prata-cobre formado não é suficiente para alterar a transmitância do substrato. Este resultado indica que a solução de $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} não é satisfatória para

eletrodeposição voltamétrica. Por outro lado, verifica-se que a transmitância do sistema diminui em média para 80% após a eletrodeposição a partir de solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} . Este resultado é atribuído à maior densidade de carga consumida para a formação do eletrodepósito de prata-cobre. No entanto, esta solução apresentou por si só baixo valor de transmitância (seção 4.1.9.1), o qual levou ao descarte de seu uso.

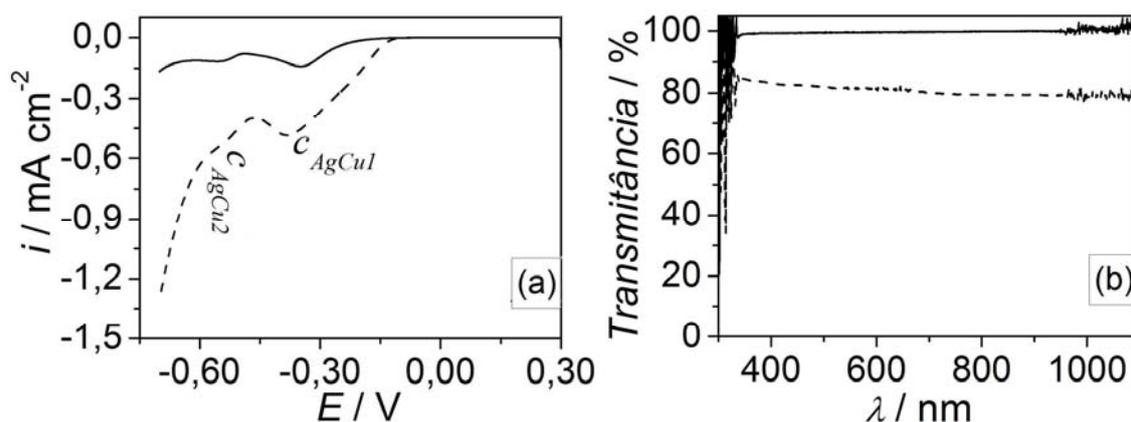


FIGURA 4.55: Efeito da concentração de AgNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ com razão 1/2 sobre a transmitância do substrato de FTO após eletrodeposição voltamétrica. (a) Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre eletrodo de FTO em solução de EB_{NH_3} contendo: (—) AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (---) AgNO_3 $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Transmitância do sistema (solução + substrato de FTO) após eletrodeposição voltamétrica de prata-cobre sobre FTO.

Sendo assim, resolveu-se realizar o estudo espectroeletróquímico mantendo-se constante a concentração de íons cobre(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e variou-se a concentração de íons prata(I) em solução (Figs. 4.56(a)-(b)). A composição de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} foi denominada de EB_{Cu_2} . Verifica-se que as curvas voltamétricas (Fig. 4.56(a)) para eletrodeposição de prata-cobre a partir de solução de EB_{Cu_2} sem AgNO_3 (curva sólida) e com AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (curva tracejada) são similares em densidade de corrente e potencial inicial de deposição, exibindo duas regiões catódicas. Por outro lado, em solução de EB_{Cu_2} contendo $[\text{AgNO}_3] \geq 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ é verificada somente uma região de deposição, que apresenta valor de densidade de corrente catódica maior que em solução de EB_{Cu_2} , sendo que o potencial inicial de deposição é deslocado para valor mais positivo com o aumento da concentração de AgNO_3 ,

indicando que nesta região ocorre eletrodeposição de prata. Ademais, verifica-se que em solução de EB_{Cu_2} sem AgNO_3 (curva sólida) e com AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} (curva tracejada) a transmitância do substrato de FTO foi igual à do branco, indicando que não ocorre eletrodeposição suficiente de prata-cobre. Já para $[\text{AgNO}_3] \geq 1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} é verificada uma diminuição da transmitância do substrato com o aumento da concentração de AgNO_3 em solução.

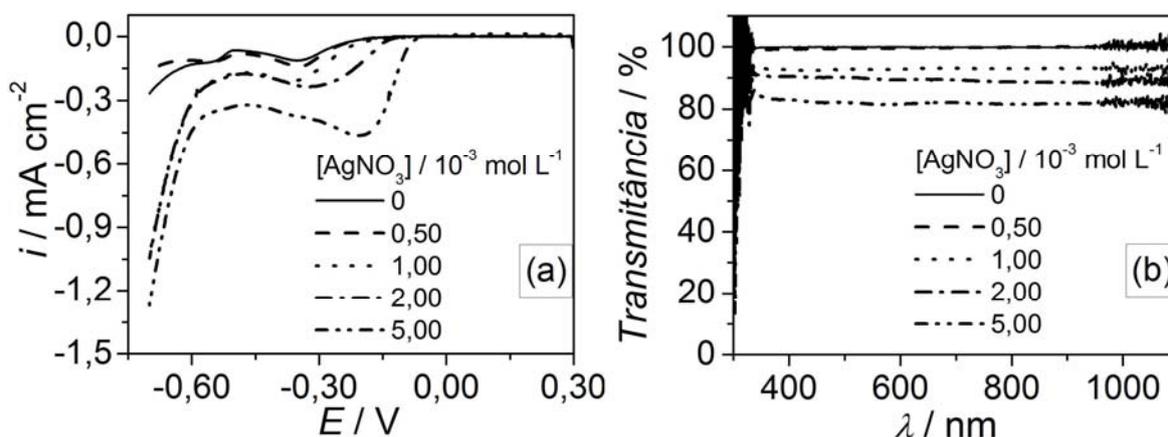


FIGURA 4.56: Efeito da concentração de AgNO_3 sobre a transmitância do substrato de FTO após eletrodeposição voltamétrica. (a) Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-cobre sobre eletrodo de FTO em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} contendo várias concentrações de AgNO_3 . $\nu = 10,0$ mV s^{-1} . (b) Transmitância do sistema (solução + substrato de FTO) após eletrodeposição voltamétrica de prata-cobre sobre FTO.

A Fig. 4.57 mostra o gráfico da transmitância medida em 600 nm, após a eletrodeposição voltamétrica das curvas de deposição da Fig. 4.56(a), em função da densidade de carga de eletrodeposição voltamétrica. A densidade de carga de deposição voltamétrica foi obtida multiplicando-se a velocidade de varredura pela área formada entre a curva voltamétrica e a abscissa x . Pode-se verificar que para a eletrodeposição a partir das soluções contendo íons prata(I), existe uma relação linear entre a transmitância do eletrodepósito e a densidade de carga de deposição. Sendo assim, a diminuição da transmitância, observada na Fig. 4.56(b), não ocorre diretamente pelo aumento da concentração de íons prata(I), mas sim devido à maior densidade de carga de deposição voltamétrica. Mas, deve-se enfatizar que o aumento da concentração de íons prata(I) diminui o tempo necessário para obter densidade de carga de deposição maior, ou seja, aumenta a velocidade de eletrodeposição.

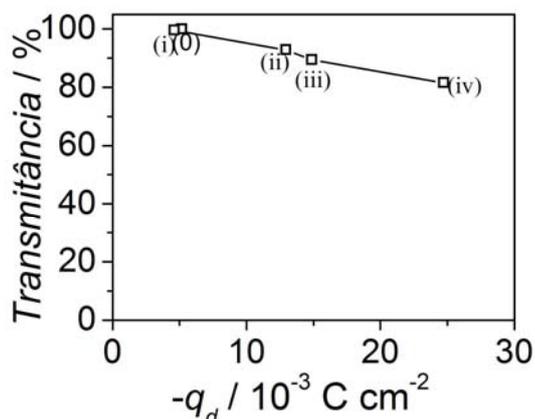


FIGURA 4.57: Transmitância do sistema em 600 nm em função da densidade de carga de eletrodeposição voltamétrica. Solução de deposição de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{NH_3} contendo: (0) sem íons prata(I), (i) AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (ii) AgNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (iii) AgNO_3 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (iv) AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.9.4 - Estudo da morfologia dos eletrodepósitos de prata-cobre sobre substrato transparente de FTO

Considerando-se o resultado anterior resolveu-se investigar o efeito da densidade de carga de deposição (q_d) sobre a transmitância do sistema em 600 nm, após eletrodeposição potencioestática em -0,45 V (Fig. 4.58). A morfologia e composição química do eletrodepósito também foram analisadas, *ex-situ*, por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de raios X. Os eletrodepósitos foram obtidos a partir de soluções de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu_2} , sem e com EDTA ou HEDTA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

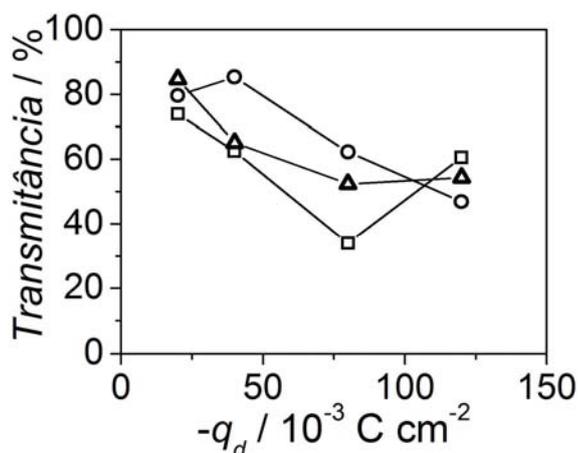


FIGURA 4.58: Transmitância do sistema em 600 nm em função da densidade de carga de eletrodeposição potencioestática em -0,45 V. Solução de eletrodeposição de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Cu_2} , (\square) sem aditivo, (\circ) EDTA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (Δ) HEDTA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

De modo geral, a transmitância do sistema diminui com o aumento de q_d , independentemente da composição da solução de eletrodeposição. Entretanto, para alta q_d ocorre desvio deste comportamento. Este resultado pode ser atribuído à mudança na morfologia do eletrodepósito.

No caso do eletrodepósito obtido a partir de solução sem aditivo, verifica-se que a transmitância diminui com o aumento da q_d , exceto para o eletrodepósito obtido com -120 mC cm^{-2} (T de 60,6%), que apresenta transmitância maior que o obtido com -80 mC cm^{-2} (T de 34,0%). As Figs. 4.59(a)-(d) mostram as imagens de MEV dos eletrodepósitos de prata-cobre obtidos com várias q_d . O eletrodepósito obtido com -20 mC cm^{-2} (Fig. 4.59(a)-(b)) recobre o substrato de FTO com agrupamentos de cristalito globular, dispersos não uniformemente. Os eletrodepósitos obtidos com -40 mC cm^{-2} e -80 mC cm^{-2} (Fig. 4.59(c)-(f)) são formados por agrupamentos de cristalito globular com tamanho inferior a $1 \mu\text{m}$, com distribuição uniforme sobre o substrato de FTO. Neste caso, verifica-se que o aumento de q_d conduziu ao melhor recobrimento do substrato. Por outro lado, a eletrodeposição com -120 mC cm^{-2} (Fig. 4.59(g)-(h)) levou a aglomerados de cristalito globular com certo caráter dendrítico, com diâmetro da ordem de até $2 \mu\text{m}$, diminuindo o grau de recobrimento do substrato. O resultado de EDX indicou que os eletrodepósitos eram constituídos por prata pura. A mudança da morfologia do eletrodepósito, para alta q_d , pode ser atribuída ao fato do processo de eletrodeposição ser controlado por difusão. Após certo valor de q_d a concentração de íon prata(I) se esgota próximo aos centros de crescimento e zonas difusionais se formam. Isto faz com que os núcleos menores se dissolvam e os maiores cresçam, resultando num menor recobrimento do substrato. Por isso que a transmitância do sistema aumentou quando o eletrodepósito foi obtido com -120 mC cm^{-2} .

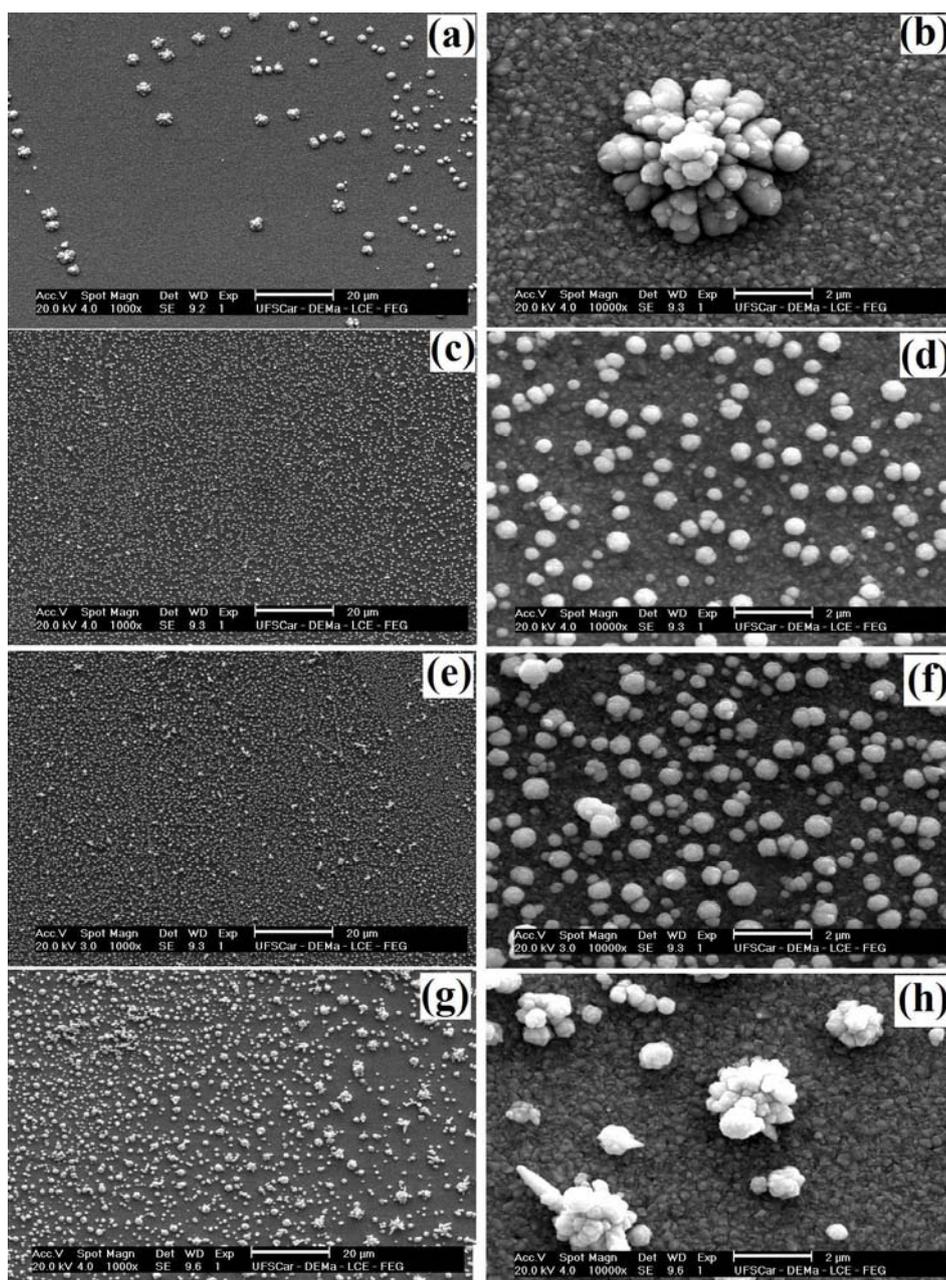


FIGURA 4.59: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45$ V sobre substrato transparente de FTO a partir de solução sem aditivo e com várias densidades de carga de deposição. Eletrodepósito obtido a partir de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} : (a)-(b) -20×10^{-3} C cm^{-2} ; (c)-(d) -40×10^{-3} C cm^{-2} , (e)-(f) -80×10^{-3} C cm^{-2} e (g)-(h) -120×10^{-3} C cm^{-2} .

Nos casos dos eletrodepósitos obtidos em solução contendo EDTA (Figs. 4.60(a)-(d)), verifica-se que o grau de recobrimento do substrato é menor que os obtidos sem aditivo (Figs. 4.59(a)-(h)). Consequentemente, a transmitância destes eletrodepósitos foram maiores, comparando-se mesmas densidades de corrente de deposição (Fig. 4.58). Os eletrodepósitos obtidos em solução sem e com EDTA apresentam características morfológicas similares, exceto que não

ocorre mudança no tipo de morfologia para alta densidade de corrente de deposição. Estes eletrodépósitos foram constituídos de prata pura.

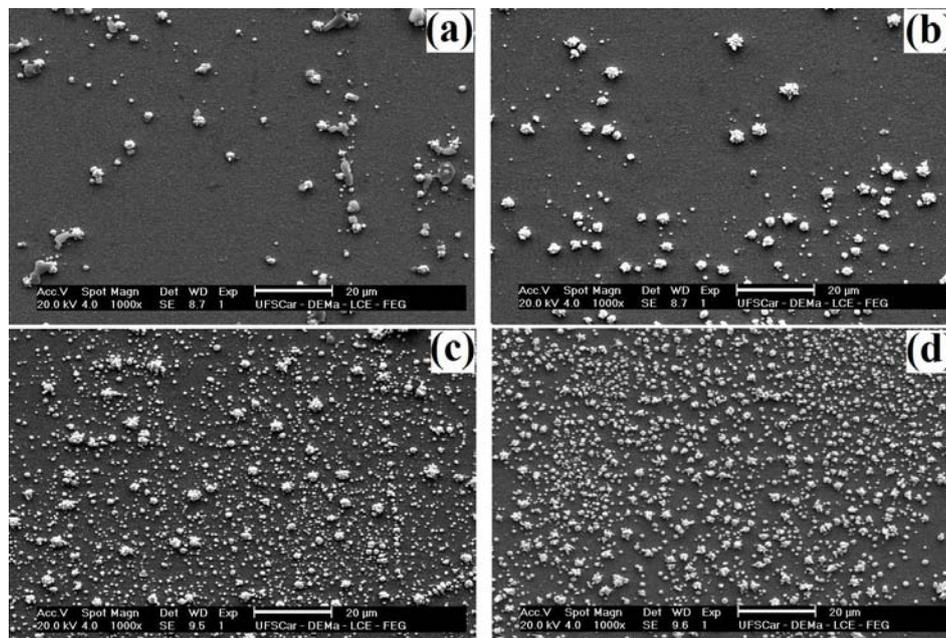


FIGURA 4.60: Micrografias de MEV de eletrodépósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45$ V sobre substrato transparente de FTO a partir de solução contendo EDTA e com várias densidades de carga de deposição. Eletrodépósito obtido a partir de solução de EDTA $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} + $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} : (a) -20×10^{-3} C cm^{-2} ; (b) -40×10^{-3} C cm^{-2} , (c) -80×10^{-3} C cm^{-2} e (d) -120×10^{-3} C cm^{-2} .

As Figs. 4.61(a)-(d) mostram as imagens de MEV de eletrodépósitos obtidos em solução contendo HEDTA. Verifica-se que as morfologias destes eletrodépósitos são completamente diferentes daquelas obtidas em solução sem aditivo (Figs. 4.59(a)-(h)). Os eletrodépósitos são formados de aglomerados de cristalito globular e por ilhas de crescimento com superfície lisa (lembrando crescimento bidimensional), sendo que o grau de recobrimento do substrato dependeu da densidade de carga de deposição. Verifica-se que, para alta densidade de carga de deposição, o tipo de crescimento do eletrodépósito é alterado e o grau de recobrimento é menor. Conseqüentemente, a transmitância do eletrodépósito apresentou comportamento similar ao obtido em solução sem aditivo (Fig. 4.58). Estes eletrodépósitos também foram constituídos de prata pura.

Este resultado corrobora o obtido no processo de eletrodeposição de prata-cobre sobre platina (seções de 4.1.1 - 4.1.7), o qual mostrou que os aditivos

afetaram o processo de crescimento do eletrodepósito, modificando a morfologia do mesmo.

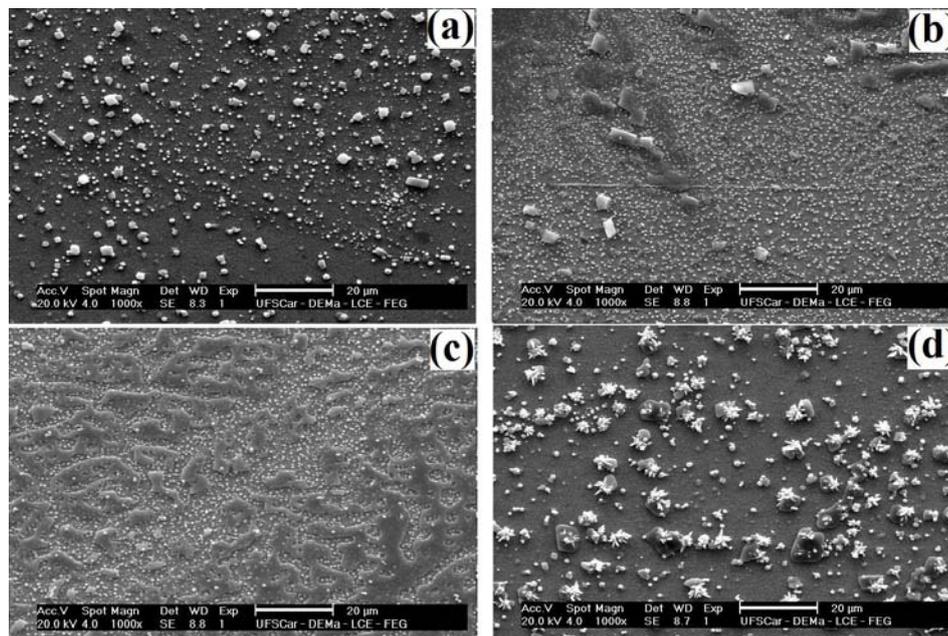


FIGURA 4.61: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-cobre obtidos em $-0,45$ V sobre substrato transparente de FTO a partir de solução contendo HEDTA e com várias densidades de carga de deposição. Eletrodepósito obtido a partir de solução de HEDTA $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} + $AgNO_3$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + $Cu(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} + EB_{NH_3} : (a) -20×10^{-3} C cm^{-2} ; (b) -40×10^{-3} C cm^{-2} , (c) -80×10^{-3} C cm^{-2} e (d) -120×10^{-3} C cm^{-2} .

4.2 - Estudo do processo de eletrodeposição de prata-zinco

4.2.1 - Química de solução de eletrodeposição de prata-zinco

Os diagramas de predominância química (DPQ) dos sistemas $Ag^+-NH_3-H_2O$ e $Cu^{2+}-NH_3-H_2O$ (seção 4.1.1) apresentaram excelente concordância com os resultados experimentais de titulação potenciométrica, mostrando a versatilidade dos mesmos para determinar a espécie química predominante em solução. Sendo assim, a química de solução de eletrodeposição de prata-zinco a partir de solução de tiouréia (Tu) foi descrita considerando-se principalmente a análise de DPQ dos sistemas dos sistemas Ag^+-Tu-H_2O (Figs. 4.62(a)-(b)) e $Zn^{2+}-Tu-H_2O$ (Figs. 4.63(a)-(b)). Para complementar este estudo foi realizada titulação condutométrica de solução de eletrodeposição de prata-zinco (Figs. 4.64(a)-(b)).

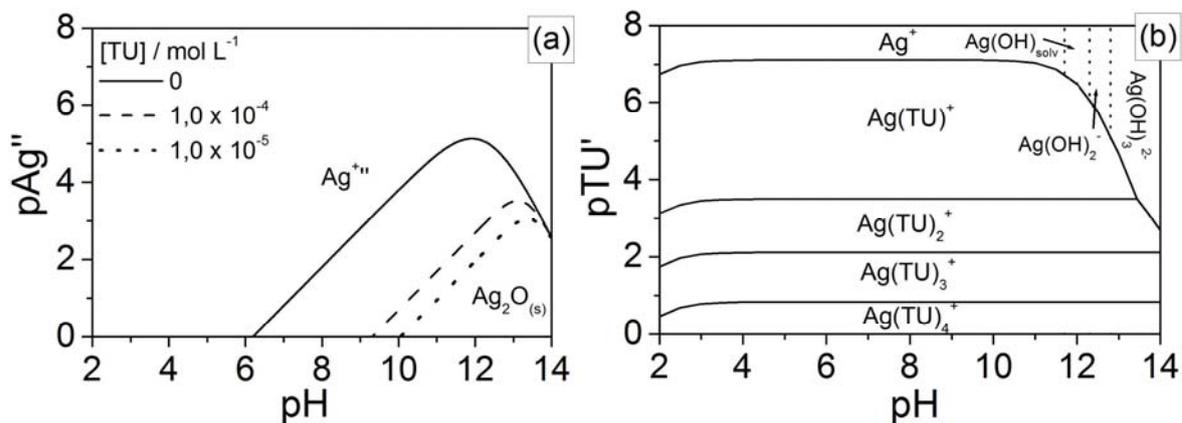


FIGURA 4.62: Diagrama de predominância química do sistema Ag^+ -Tu- H_2O : (a) Efeito da concentração de Tu livre sobre a solubilidade de íon prata(I) e (b) distribuição de espécie predominante em solução.

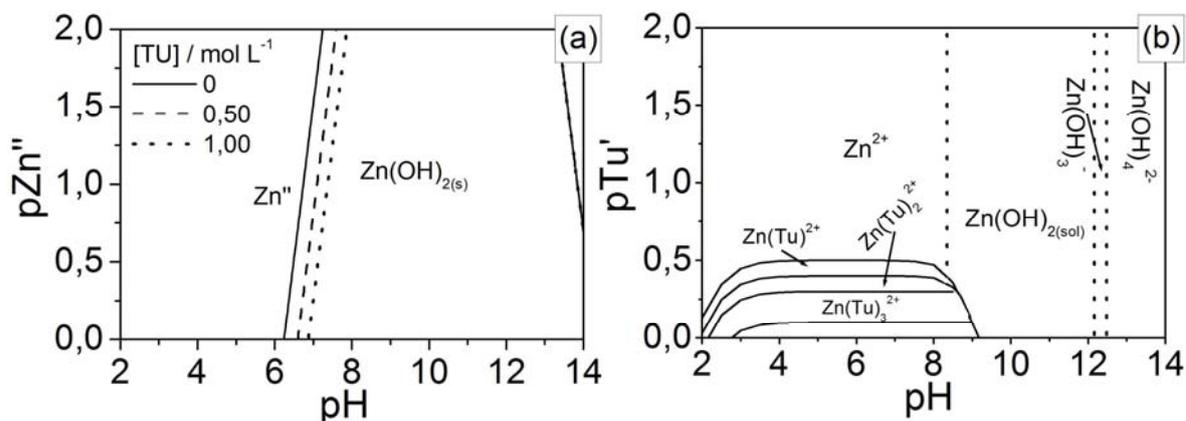


FIGURA 4.63: Diagrama de predominância química do sistema Zn^{2+} -Tu- H_2O : (a) Efeito da concentração de Tu livre sobre a solubilidade de íon zinco(II) e (b) distribuição de espécies predominantes em solução.

As Figs. 4.62(a)-(b) e 4.63(a)-(b) mostram os diagramas de predominância química dos sistemas Ag^+ -Tu- H_2O e Zn^{2+} -Tu- H_2O , respectivamente, construídos de acordo com Rojas-Hernández et al. [90-95]. Para a construção destes diagramas foram utilizadas as constantes de equilíbrio apresentadas na Tabela 3.3. Nos gráficos das Figs. 4.62(a)-(b) e 4.63(a)-(b), as funções $p\text{Ag}''$, $p\text{Zn}''$, $p\text{TU}'$ e pH foram calculadas de acordo com as expressões:

$$p\text{Ag}'' = -\log\left([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{Tu})^+] + [\text{Ag}(\text{Tu})_2^+] + [\text{Ag}(\text{Tu})_3^+] + [\text{Ag}(\text{Tu})_4^+]\right) \quad 4.16$$

$$p\text{Cu}'' = -\log\left([\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{Tu})^{2+}] + [\text{Zn}(\text{Tu})_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{Tu})_3^{2+}]\right) \quad 4.17$$

$$p\text{TU}' = -\log\left([\text{Tu}] + [\text{TuH}^+]\right) \quad 4.18$$

$$\text{pH} = -\log\left([\text{H}_3\text{O}^+]\right) \quad 4.19$$

O processo de eletrodeposição de prata-zinco foi investigado a partir de solução de Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e AgNO_3 com concentração máxima de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O valor de pH destas soluções (Tabela 3.2) variou de 4,43 a 4,30. Sendo assim, a análise dos diagramas de predominância química (Figs. 4.62(a)-(b) e 4.63(a)-(b)) foi realizada considerando-se estes valores de concentrações de Tu, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e AgNO_3 e faixa de acidez.

A Fig. 4.62(a) indicou que em solução de íon prata(I), sem Tu, ocorreria formação de óxido de prata ($\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$) à medida que a acidez da solução diminuísse, isto é, quando a concentração de íon hidroxônio (H_3O^+) diminuísse. Por outro lado, adicionando-se excesso de tiouréia, a solubilidade do óxido de prata aumentaria consideravelmente. Entretanto, deve-se salientar que em meio alcalino a tiouréia sofre hidrólise, com formação de íons sulfetos. Este fato não foi considerado na construção do diagrama de predominância química. Deste modo, em solução alcalina a formação de sulfeto de prata (Ag_2S) ocorreria segundo as seguintes equações químicas [77, 78]:



Sendo assim, o estudo do processo de eletrodeposição de prata-zinco foi realizado em meio ácido.

A Fig. 4.62(b) mostra a distribuição de espécies solúveis de íon prata(I) em solução de tiouréia. Este DPQ mostra que a espécie predominante de prata(I) depende da concentração de Tu livre. A concentração de íon prata(I) utilizada no processo de eletrodeposição de prata-zinco variou de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (pH entre 4,4 a 4,3). Já o valor de pTu' (Tabela 4.6) variou de 0,33 (solução sem íon zinco(II)) a 0,51 (solução com íon zinco(II) $1,0 \times 10^{-1}$

mol L⁻¹). Com isso, infere-se que a espécie predominante de íon prata(I) é o íon tetratioureiaprata(I) ([Ag(Tu)₄⁺]).

As Figs. 4.63(a)-(b) mostram os diagramas de predominância química do sistema Zn²⁺-Tu-H₂O. Pode-se verificar que a complexação de tiouréia com íon zinco(II) não foi tão efetiva para prevenir a formação de hidróxido de zinco (Zn(OH)_{2(s)}) (Fig. 4.63(a)). A concentração de íon zinco(II) utilizada no processo de eletrodeposição de prata-zinco foi de 1,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹, enquanto que o valor de pTu' (Tabela 4.6) variou de 0,42 (solução sem íon prata(I)) a 0,51 (solução com íon prata(I) 2,5 × 10⁻² mol L⁻¹). Sendo assim, pela análise do DPQ (Fig. 4.63(b)) infere-se que a espécie predominante de íon zinco(II) é na maioria das soluções o íon tioureiazinco(II) ([Zn(Tu)]²⁺), exceto para a solução contendo AgNO₃ 2,5 × 10⁻² mol L⁻¹, na qual a espécie predominante é o íon [Zn(H₂O)₆]²⁺.

Para complementar a discussão, as concentrações de cada espécie em solução foram calculadas, considerando-se somente a formação de complexos entre íon prata(I) e íon zinco(II) com tiouréia, em soluções contendo somente íons prata(I) ou íons zinco(II) e em soluções contendo os dois íons metálicos (Tabela 4.6). Estes cálculos foram realizados utilizando-se os valores de constantes de equilíbrio e equações químicas apresentadas na Tabela 3.4 e valores de pH apresentados na Tabela 3.2, por meio do método de aproximações sucessivas. As espécies com baixa porcentagem em solução não foram adicionadas na tabela. O cálculo da porcentagem de cada espécie em solução corroborou a análise por meio dos DPQ (Figs. 4.62 e 4.63), sendo que as espécies predominantes em solução foram os íons tetratioureiaprata(I) e tioureiazinco(II).

Verificou-se também que as percentagens dos íons [Zn(H₂O)₆]²⁺, [Zn(Tu)]²⁺ e [Zn(Tu)₂]²⁺ eram próximas. Levando-se em consideração que as constantes de estabilidade destes complexos (Tabela 3.3) são pequenas, espera-se também que o potencial de redução destes complexos sejam próximos. Sendo assim, a redução de íon zinco(II) durante o processo de eletrodeposição ocorreu a partir desta mistura de complexos (ver discussão da Fig. 4.67).

A concentração máxima de EDTA ou HEDTA utilizada no estudo do processo de eletrodeposição de prata-zinco foi de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, sendo menor que a concentração total de íons metálicos em solução. Deste modo, a formação de complexos entre EDTA ou HEDTA com íon prata(I) e com íon zinco(II) não levou à formação de espécie predominante em solução. Sendo assim, os diagramas de predominância química para os sistemas Ag^+ -Tu- H_2O e Zn^{2+} -Tu- H_2O contendo EDTA ou HEDTA não foram construídos. Entretanto, as concentrações das espécies em solução contendo EDTA ou HEDTA foram calculadas (Tabela 4.7), semelhantemente às concentrações apresentadas na Tabela 4.6. Devido às suas semelhanças, EDTA e HEDTA apresentaram os mesmos efeitos sobre a distribuição de espécies químicas em solução. Como regra geral, o EDTA e HEDTA formam complexos predominantemente com íon zinco(II), diminuindo a concentração de complexos de zinco(II) com tiouréia. Já a distribuição de espécies de prata(I) não muda significativamente.

TABELA 4.6: Espécies químicas em solução de eletrodeposição de prata-zinco.

Solução de EB_{Tu}		Espécies químicas em solução (%)						pTu'
$[\text{Zn(II)}]$ ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$)	$[\text{Ag(I)}]$ ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	$[\text{Ag(Tu)}_3]^+$	$[\text{Ag(Tu)}_4]^+$	$[\text{Zn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$	$[\text{Zn(Tu)}]^{2+}$	$[\text{Zn(Tu)}_2]^{2+}$	$[\text{Zn(Tu)}_3]^{2+}$	
1,0	0	--	--	28,4	33,9	25,6	12,2	0,42
1,0	0,10	31,8	71,8	28,6	33,9	25,4	12,0	0,43
1,0	0,50	29,1	71,0	29,7	34,1	24,8	11,3	0,44
1,0	1,0	28,2	70,2	31,1	34,3	23,9	10,5	0,46
1,0	2,5	27,6	67,6	35,8	34,7	21,2	8,2	0,51
0	2,5	26,2	73,6	--	--	--	--	0,33

TABELA 4.7: Efeito da [EDTA] e [HEDTA] sobre a distribuição de espécies químicas em solução de eletrodeposição de prata-zinco. Solução de $[\text{Y}] \times \text{mol L}^{-1} + \text{AgNO}_3 \text{ } 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{EB}_{\text{Zn}}$. $[\text{Y}] = [\text{EDTA}] = [\text{HEDTA}]$.

$[\text{Y}]$ ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	Espécies químicas em solução (%)							pTu'
	$[\text{Ag(Tu)}_3]^+$	$[\text{Ag(Tu)}_4]^+$	$[\text{Zn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$	$[\text{Zn(Tu)}]^{2+}$	$[\text{Zn(Tu)}_2]^{2+}$	$[\text{Zn(Tu)}_3]^{2+}$	$[\text{Zn(Y)}]^{2+}$	
0	27,6	67,6	35,8	34,7	21,2	8,2	--	0,51
1,0	31,7	67,6	35,3	34,4	21,1	8,2	1,0	0,51
5,0	31,5	67,7	33,6	33,0	20,4	8,0	5,0	0,51
10,0	31,2	68,0	31,3	31,2	19,7	7,8	10,0	0,50

Para obter mais informação sobre a química de solução de eletrodeposição de prata-zinco foram realizadas titulações condutométricas (Figs. 4.64(a)-(b)).

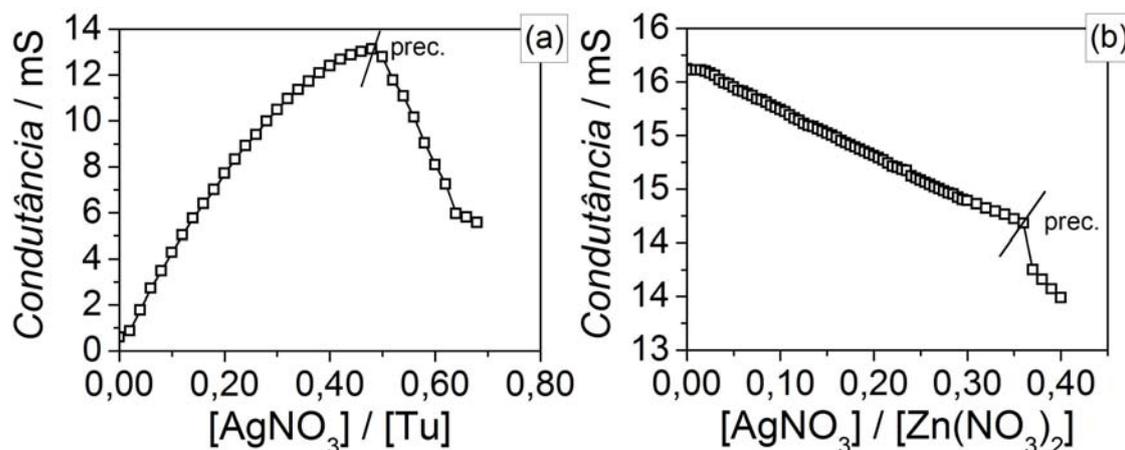


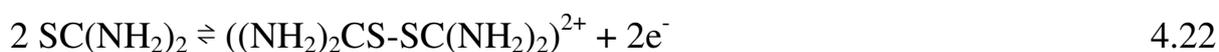
FIGURA 4. 64: Curva de titulação condutométrica de solução de eletrodeposição de prata-zinco. (a) titulação de solução de Tu $5,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ com AgNO $_3$ $2,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ e (b) Zn(NO $_3$) $_2$ $1,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ + Tu $5,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ com AgNO $_3$ $1,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$.

A Fig. 4.64(a) mostra a curva de titulação condutométrica da solução de Tu $5,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ com AgNO $_3$ $2,0$ mol L $^{-1}$ como titulante. Durante a titulação, à medida que cada gota de solução de AgNO $_3$ foi adicionada à solução de tiouréia observou-se a formação de precipitado branco. Nesta curva foi obtido um ponto final na relação $[AgNO_3]/[Tu]$ igual a $1/2$. Este resultado indica que o complexo insolúvel era $[Ag(Tu)_2]NO_{3(s)}$. A Fig. 4.64(b) mostra a curva de titulação condutométrica da solução Zn(NO $_3$) $_2$ $1,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ + Tu $5,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ com AgNO $_3$ $1,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ como titulante. Esta titulação teve por finalidade estabelecer a condição em que pode ocorrer formação de precipitado, quando os íons zinco(II) estão em solução, e deste modo, estabelecer as relações $[AgNO_3]/[Zn(NO_3)_2]$ para o estudo do processo de eletrodeposição de prata-zinco. Nesta titulação foi observado que a solução ficou turva a partir da relação entre $[AgNO_3]/[Zn(NO_3)_2]$ igual a $0,31$ e a partir de $0,36$ ocorreu formação de corpo de fundo ($[Ag(Tu)_2]NO_{3(s)}$). Deste modo, a solução de Zn(NO $_3$) $_2$ $1,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ + Tu $5,0 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ foi utilizada como “solução base” para eletrodeposição de prata-zinco, sendo que no estudo do processo de eletrodeposição não foi utilizada

solução com concentração de AgNO_3 maior que $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, eletrólito suporte não foi utilizado, pois na presença de NaNO_3 a formação de $[\text{Ag}(\text{Tu})_2]\text{NO}_{3(s)}$ ocorreu para concentração menor de íon prata(I).

4.2.2 - Estudo voltamétrico do processo de eletrodeposição de prata-zinco

Estudo por voltametria cíclica em solução contendo tiouréia (Tu), na ausência de íons prata(I) e zinco(II), foi realizado para se verificar possíveis reações paralelas à de redução de íons prata(I) e de zinco(II) e também a reação de oxidação de tiouréia. A Fig. 4.65 mostra a curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, com potencial inicial em 0,00 V e varredura inicial em direção a potenciais mais negativos. Esta voltametria mostra duas varreduras consecutivas de potencial na região catódica, sendo que na primeira varredura são observadas as regiões $c_{\text{Pt}2}$ e $c_{\text{Pt}3}$ e na segunda varredura a região denominada $c_{\text{Pt}1}$. Durante a primeira varredura catódica de potencial, verifica-se que a densidade de corrente aumenta a partir de potenciais mais negativos que aproximadamente -0,20 V, exibindo um pico em -0,75 V (região $c_{\text{Pt}2}$). Nesta região de potencial ocorre a reação de redução de íon hidroxônio (H^+) adsorvido no substrato de platina, o que corrobora o resultado obtido Gómez, et al. [39]. Pode-se verificar que a RDH ocorre mais significativamente a partir de potenciais mais negativos que -1,00 V (região $c_{\text{Pt}3}$). Durante a varredura anódica de potencial, verifica-se que a densidade de corrente aumenta a partir de 0,10 V (região $a_{\text{Pt}1}$), devida à reação de oxidação de Tu. A oxidação de Tu foi descrita por Garcia et al. [54], tendo sido encontrado que ocorre formação de várias espécies em solução, tais como: disulfeto formamidina ($((\text{NH}_2)_2\text{CS}-\text{SC}(\text{NH}_2)_2)^{2+}$), cianamida (H_2NCN), enxofre (S) e tiocianato (SCN). A reação de oxidação de Tu a disulfeto formamidina é reversível, sendo representada pela seguinte semi-reação de oxidação:



Após a direção de varredura de potencial ter sido revertida em 0,50 V (Fig. 4.65), um outro processo de redução foi observado a partir de potenciais mais negativos que 0,10 V (região c_{Pt1}). Este resultado indica que na região c_{Pt1} ocorre redução do produto da oxidação de Tu. Sendo assim, infere-se que a reação que ocorre em c_{Pt1} possivelmente é a de redução de dissulfeto formamidina, de acordo com a equação 4.22.

Com o propósito de confirmar que na região c_{Pt1} ocorreu a redução de espécies oxidadas em a_{Pt1} foram realizadas voltametrias cíclicas com potenciais iniciais em -1,70 V e varreduras iniciais em direções aos potenciais mais positivos, revertendo-se o sentido de varredura em 0,15 V (Fig. 4.66, sólida) e 0,50 V (Fig. 4.66, tracejado). A Fig. 4.66 mostra que a região c_{Pt1} ocorre somente quando se reverte a direção de varredura de potencial em 0,50 V, isto é, depois de atingido potenciais na região de oxidação de tiouréia (região a_{Pt1}). Este resultado confirma que na região c_{Pt1} ocorre redução de espécies formada na região a_{Pt1} , possivelmente a redução de dissulfeto formamidina.

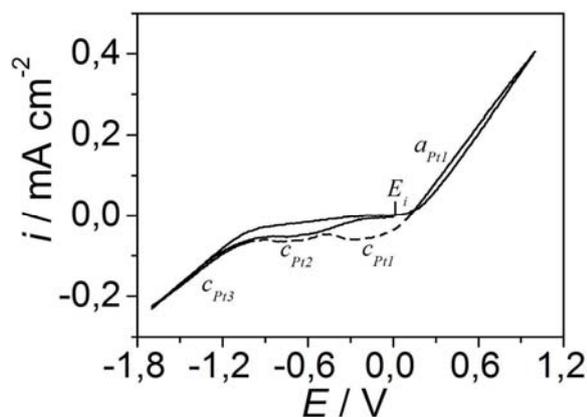


FIGURA 4.65: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$: (—) primeira varredura e (---) segunda varredura. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

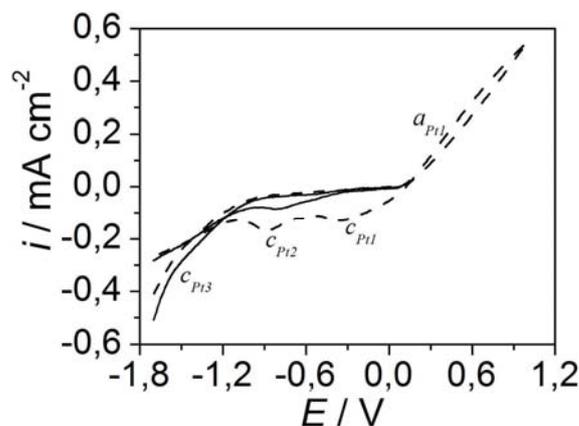


FIGURA 4.66: Curvas voltamétricas a diferentes potenciais de corte anódico do eletrodo de platina em solução de Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$: (—) 0,15 V e (---) 0,50 V. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Fig. 4.67 mostra a curva voltamétrica característica do processo de eletrodeposição de prata a partir de solução contendo tiouréia. Por meio deste voltamograma são identificados três processos catódicos (regiões c_{Ag1} , c_{Ag2} e c_{Ag3}) e dois anódicos (a_{Ag1} e a_{Ag2}). Verifica-se que a eletrodeposição de prata ocorre a

partir de potenciais mais negativos que $-0,42$ V (região c_{Ag1}), sendo atribuída à redução de íon tetratioureaprata(I) (seção 4.2.1). Após a região c_{Ag1} a densidade de corrente aumenta um pouco (cerca de $0,25$ mA cm⁻²) em potenciais mais negativos que $-0,75$ V (região c_{Ag2}) devido ao processo de redução de íon hidroxônio (H⁺) adsorvido no substrato de platina [39]. Nesta região de potencial a redução de íon tetratioureaprata(I) é controlada por transporte de massa (difusão e migração). Em potenciais mais negativos que $-1,15$ V a densidade de corrente aumenta por causa da RDH (região c_{Ag3}). Na varredura de potencial em direção a valores mais positivos, observa-se que a densidade de corrente é maior em módulo do que na varredura direta, o que indica aumento de área do substrato devido possivelmente ao crescimento de eletrodepósito dendrítico. A dissolução do eletrodepósito de prata ocorre a partir de aproximadamente $-0,38$ V (região a_{Ag1}) e a reação de oxidação de Tu ocorre em potenciais mais positivos que $0,24$ V (região a_{Ag2}).

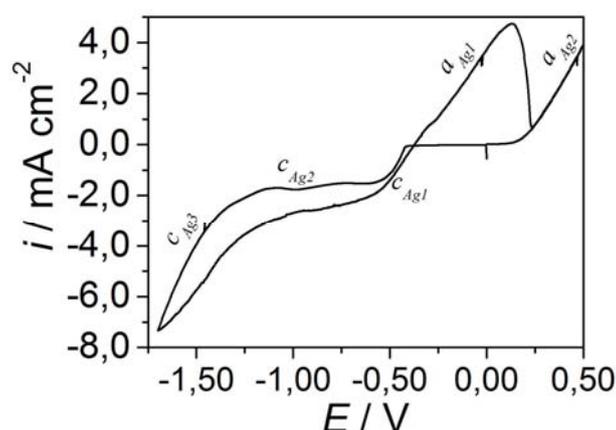


FIGURA 4.67: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de AgNO₃ 2,5 × 10⁻² mol L⁻¹ + Tu 5,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹. $\nu = 10,0$ mV s⁻¹.

A Fig. 4.68(a)-(b) mostra a curva voltamétrica característica para o processo de eletrodeposição de zinco a partir de solução contendo tiouréia. Neste voltamograma são observados dois processos catódicos e um anódico. Em potenciais mais negativos que aproximadamente $-1,25$ V a densidade de corrente aumenta devido à RDH, região c_{Zn1} [100]. Após a região c_{Zn1} , a densidade de corrente aumenta novamente em potenciais mais negativos que $-1,35$ V devido ao processo de eletrodeposição de zinco, apresentando um pico em $-1,59$ V. A eletrodeposição de zinco ocorre provavelmente a partir da redução concomitante

da mistura de íons complexos (seção 4.2.1): $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{Tu})]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{Tu})_2]^{2+}$, os quais provavelmente possuem potenciais de redução muito próximos. Os processos que ocorrem nas regiões c_{Zn1} e c_{Zn2} não foram atribuídos à redução de diferentes íons complexos de zinco(II), pois se isso fosse verdadeiro a relação entre densidade de corrente de pico em c_{Zn1} ($3,1 \text{ mA cm}^{-2}$) e c_{Zn2} ($21,8 \text{ mA cm}^{-2}$) deveria ser igual ou próxima à relação em distribuição de espécies em solução (seção 4.2.1). Além disso, se cada íon complexo de zinco(II) fosse reduzido em potencial diferente, deveria ser obtida mais de duas regiões de redução. Na varredura de potencial em direção a valores mais positivos observa-se que a dissolução do eletrodepósito de zinco ocorre a partir de aproximadamente $-0,98 \text{ V}$ (Fig. 4.68(b), região a_{Zn1}), apresentando baixa densidade de corrente até aproximadamente $-0,32 \text{ V}$. A partir de $-0,32 \text{ V}$ a densidade de corrente aumenta devido à dissolução do eletrodepósito de zinco (região a_{Zn2}).

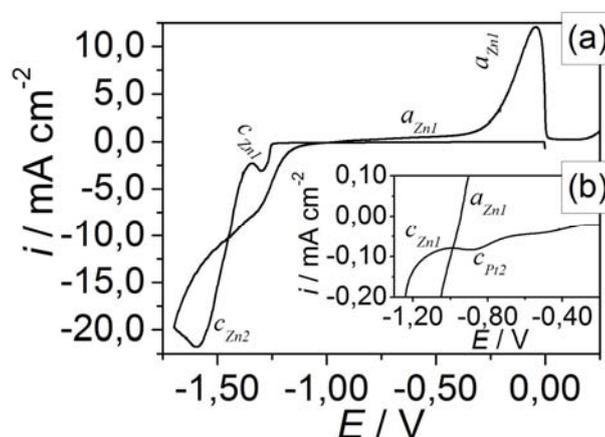


FIGURA 4.68: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em solução de EB_{Zn} . $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Fig. 4.69 mostra as voltametrias catódicas do eletrodo de platina em solução de EB_{Zn} obtidas a várias velocidades de varredura de potencial, na região anterior à c_{Zn1} . Este resultado voltamétrico mostra que anterior à região c_{Zn1} ocorre redução de espécies químicas presentes em solução, na região de potencial similar àquela verificada em solução contendo somente Tu (Fig. 4.65). Este resultado é atribuído novamente à redução de íon hidroxônio (H^+) adsorvido no substrato de platina.

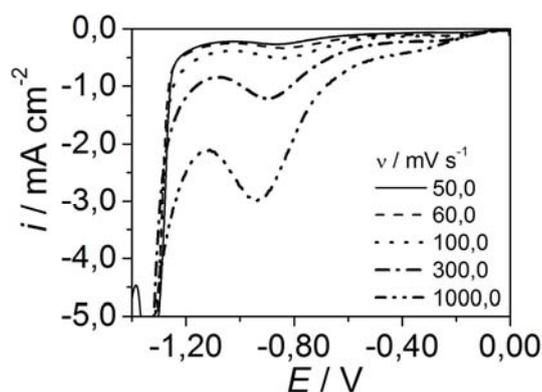


FIGURA 4.69: Curvas voltamétricas a várias velocidades de varredura de potencial do eletrodo de platina em solução de EB_{Zn} na região anterior à c_{Zn1} .

As dissoluções de prata pura e zinco puro ocorrem na mesma região de potencial, sendo assim, os ramos anódicos das curvas voltamétricas de eletrodeposição de prata-zinco não foram utilizados para se identificar as possíveis fases de liga eletrodepositadas e foram omitidos nesta tese.

A Fig. 4.70 mostra as curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco (curva sólida), zinco (curva tracejada) e prata (curva pontilhada). Verifica-se que o potencial de deposição de prata é cerca de 0,93 V mais positivo que o de zinco quando comparados a partir de voltametrias obtidas em soluções contendo os metais individuais (curvas tracejada e pontilhada). Já em solução contendo os dois íons metálicos (curva sólida), verifica-se que a diferença de potencial é aproximadamente de 0,50 V. Este resultado é atribuído à formação de liga de prata-zinco na região c_{AgZn3} . Deste modo, o voltamograma de eletrodeposição de prata-zinco foi dividido em quatro regiões de redução (c_{AgZn1} , c_{AgZn2} , c_{AgZn3} e c_{AgZn4}). A redução de íon tetratioureiaprata(I) ocorre a partir de potenciais mais negativos que -0,42 V (região c_{AgZn1}), sendo controlada por transporte de massa na região c_{AgZn2} . Na região c_{AgZn2} o nitrato de zinco atua como eletrólito suporte minimizando o efeito de migração. Após a região c_{AgZn2} , a densidade de corrente aumenta novamente em potenciais mais negativos que -0,95 V, apresentando um pico em -1,46 V (região c_{AgZn3}) devido à eletrodeposição de prata-zinco. Ainda na região c_{AgZn3} , visualiza-se um ombro em potencial de -1,25 V, o que indica que a RDH ocorre paralelamente à eletrodeposição de

prata-zinco. A RDH se torna mais intensa em potenciais mais negativos que -1,55 V. Ademais, as voltametrias com potenciais de corte em -0,42 V e -1,20 V (Fig. 4.71) mostram que as densidades de corrente nas varreduras reversas são maiores que nas varreduras diretas, indicando nucleações de prata e prata-zinco, respectivamente [68].

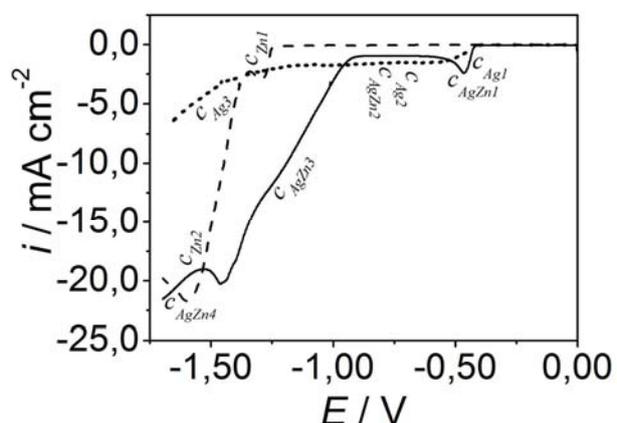


FIGURA 4.70: Curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco, prata e zinco. Eletrodeposição a partir de soluções de: (—) AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} ; (---) EB_{Zn} e (•••) AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

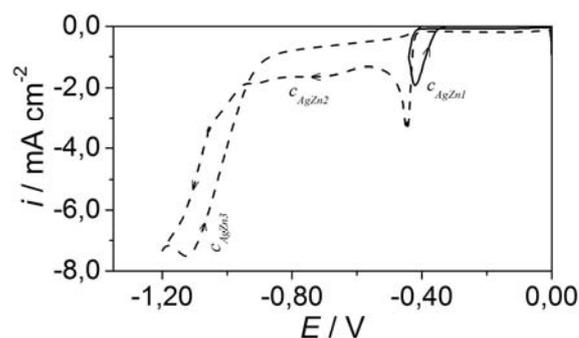


FIGURA 4.71: Curvas voltamétricas a diferentes potenciais de corte catódico do eletrodo de platina em solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} : (—) -0,41 V e (---) -1,20 V. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Fig. 4.72 mostra as curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco a partir de soluções de EB_{Zn} contendo várias concentrações de AgNO_3 . Verifica-se que o aumento da concentração de íons prata(I) em solução provoca o surgimento de processo de eletrodeposição na região de potencial de -0,42 a -0,90 V (regiões c_{AgZn1} e c_{AgZn2}) indicando eletrodeposição de prata. Além disso, verifica-se que a reação de eletrodeposição de prata-zinco e RDH (região c_{AgZn3}) são deslocadas para potenciais mais positivos com o aumento da concentração de AgNO_3 . A codeposição de prata e zinco em potenciais mais positivos (região c_{AgZn3}) foi confirmada por análise de composição química do eletrodepósito de prata-zinco obtido potenciostaticamente com salto de potencial de 0,00 V à -1,20 V e -0,90 V (seção 4.2.5).

O coeficiente de difusão de íon tetratioureia-prata(I) foi estimado por meio do gráfico de i_p versus $[\text{AgNO}_3]$ (figura não mostrada nesta tese),

considerando-se que na região c_{AgZn1} ocorre somente a redução do íon $[\text{Ag}(\text{Tu})_4^+]$ e que o nitrato de zinco(II) atua como eletrólito suporte. O coeficiente de difusão do íon $[\text{Ag}(\text{Tu})_4^+]$ foi estimado por meio da equação de Berzins e Delahay [101], aplicada à eletrodeposição de metal. Como resultado, verifica-se ótima linearidade entre i_p em função da $[\text{AgNO}_3]$ (coeficiente de correlação de 0,99987), sendo o coeficiente de difusão do íon $[\text{Ag}(\text{Tu})_4^+]$ igual a $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor de coeficiente de difusão é próximo ao do íon $[\text{Ag}(\text{Tu})_3^+]$, o qual é igual a $4,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [102].

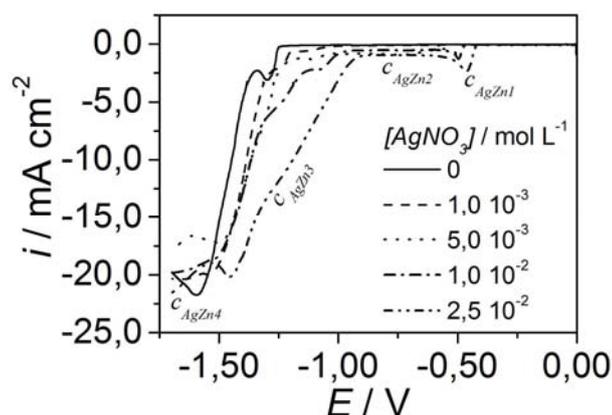


FIGURA 4.72: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de EB_{Zn} contendo várias concentrações de AgNO_3 . $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Embora, em geral, tiouréia atue como agente abrillantador e nivelador em processo de eletrodeposição, quando em alta concentração pode ocorrer um distúrbio desta função [22]. Consequentemente, a tiouréia perde sua função como aditivo, como também foi observado na eletrodeposição de prata-zinco (seção 4.2.6). Sendo assim, EDTA e HEDTA foram utilizados para atuarem como agentes abrillantadores de eletrodépósito de prata-zinco. No entanto, no processo de eletrodeposição de prata-zinco, a tiouréia atua como agente complexante para íons prata(I) deslocando o potencial para valor mais negativo, enquanto que, o potencial de deposição de zinco não é alterado, facilitando a codeposição de prata e zinco.

As Figs. 4.73(a)-(b) mostram as curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} contendo várias concentrações de EDTA e HEDTA, respectivamente. Estudo de eletrodeposição de

prata-zinco em solução contendo HEDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ não foi realizado, pois a solução é alcalina e ocorre formação de precipitado, possivelmente Ag_2S e/ou ZnS . Como regra geral, EDTA e HEDTA formam complexos com íon zinco(II), diminuindo as concentrações dos íons complexos: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{Tu})]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{Tu})_2]^{2+}$ (Tabela 4.7). A Fig. 4.73(a) mostra que o EDTA afeta o processo de eletrodeposição de prata-zinco nas regiões $c_{\text{AgZn}2}$ e $c_{\text{AgZn}3}$. Como visto na Tabela 3.2, a acidez da solução aumenta com a adição de EDTANa_2 à solução de eletrodeposição (pH varia entre 4,30 a 1,79). Deste modo, o aumento da densidade de corrente na região $c_{\text{AgZn}2}$ é atribuído à mudança na velocidade de reação de redução de íon hidroxônio (H^+) adsorvido no substrato de platina. Por outro lado, verifica-se que a densidade de corrente de pico na região $c_{\text{AgZn}3}$ diminui em soluções contendo concentrações de EDTA maior que $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, provavelmente devido ao decréscimo em concentração de íons $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{Tu})]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{Tu})_2]^{2+}$ (Tabela 4.7). No caso de eletrodeposição de prata-zinco em solução contendo HEDTA, verifica-se que a densidade de corrente varia somente na região $c_{\text{AgZn}3}$. Este resultado também é atribuído à mudança em distribuição de espécies complexas de íon zinco(II). Na região $c_{\text{AgZn}2}$ não é observada variação da densidade de corrente, pois a acidez da solução diminui com o aumento da concentração de HEDTA (Tabela 3.2). Este resultado é importante, pois mostra que os aditivos não afetam significativamente o potencial de eletrodeposição de prata-zinco.

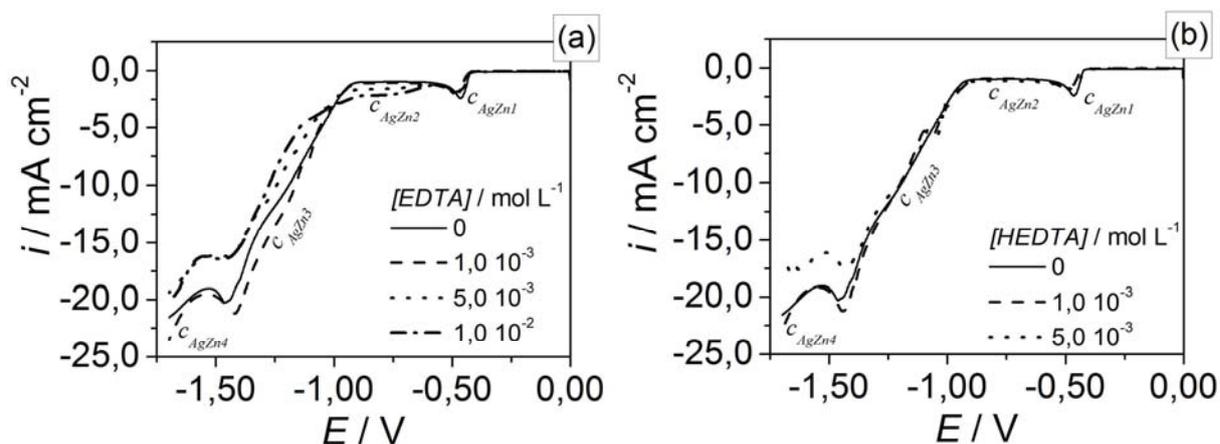


FIGURA 4.73: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} contendo várias concentrações de EDTA ou HEDTA. $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Com a finalidade de obter mais informação sobre o efeito do EDTA ou do HEDTA sobre a cinética de eletrodeposição de prata-zinco, experimentos a diferentes velocidades de varredura de potencial (ν) (Figs. 4.74(a)-(c) e 4.75) e velocidades de rotação (ω) do EDR (Figs. 4.76(a)-(c)) foram realizados. Nestes estudos foram utilizadas as soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} , sem e com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pois com estas concentrações de aditivos foram observadas as mais significativas mudanças nos perfis voltamétricos durante a eletrodeposição de prata-zinco. Considerando-se que na região c_{AgZn3} ocorre a RDH paralelamente ao processo de eletrodeposição de prata-zinco, as análises de i_p em função de $\nu^{1/2}$ e E_p em função de ν foram realizadas somente na região c_{AgZn1} (Figs. 4.74(a)-(c) e 4.75).

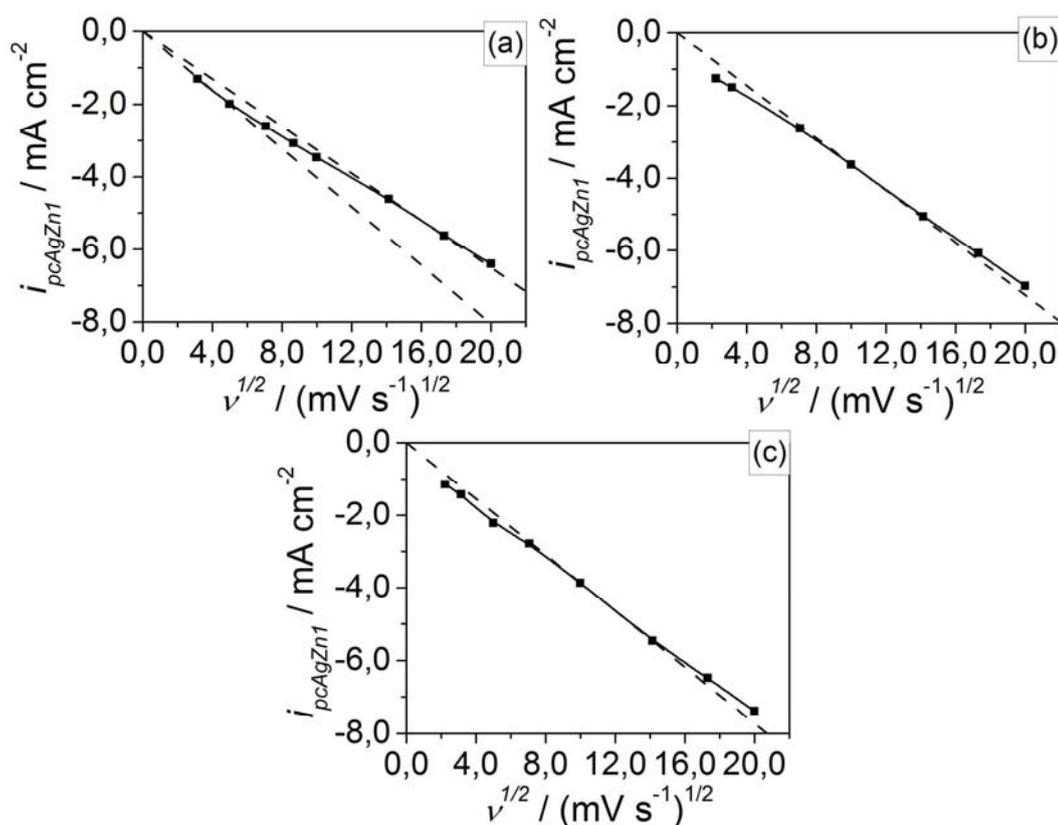


FIGURA 4.74: Gráficos de i_p versus $\nu^{1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} : (a) sem aditivo, (b) com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) com HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

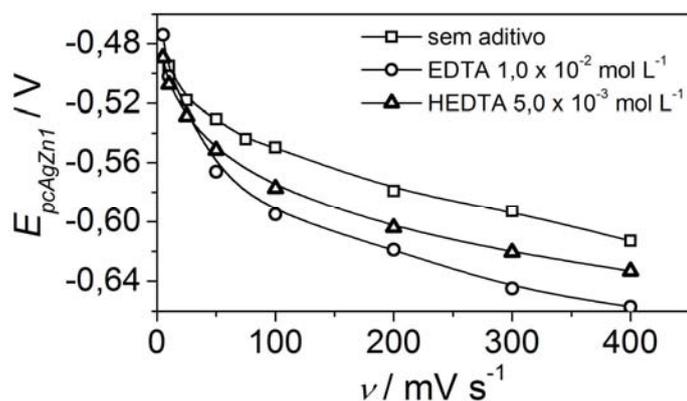


FIGURA 4.75: Gráficos de E_p versus ν correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} , sem e com aditivo.

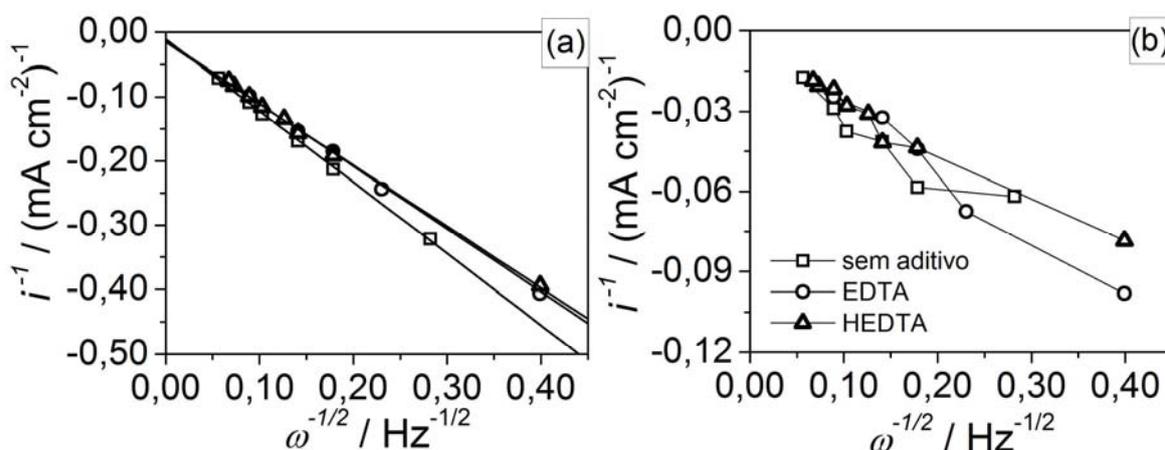


FIGURA 4.76: Gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ correspondentes às curvas voltamétricas para eletrodeposição de prata-zinco. Eletrodeposição a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} , sem e com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para os potenciais de (a) $-0,60 \text{ V}$ e (b) $-1,20 \text{ V}$.

As Figs. 4.74(a)-(c) mostram que as densidades de corrente de pico do processo de eletrodeposição de prata a partir de soluções contendo tiouréia, sem aditivo e com EDTA ou HEDTA são dependentes de ν , mas estas dependências não são lineares. O gráfico de i_p versus $\nu^{1/2}$ obtido a partir das voltametrias em solução sem aditivo (Fig. 4.74(a)) apresenta duas regiões de linearidade e uma transitória entre as regiões lineares. Este resultado indica que o processo de eletrodeposição de prata na região c_{AgZn1} é quase-reversível [82-84]. No caso de eletrodeposição de prata em solução de EDTA (Fig. 4.74(b)) e HEDTA (Fig. 4.74(c)) obteve-se somente uma reta, sendo que, para baixos e altos valores de ν ocorre desvio com relação à reta. Estes desvios indicam que não é possível

obter a reta referente ao processo reversível e esta região corresponde à região de transição [82-84]. Assim, conclui-se que o processo de eletrodeposição de prata a partir de soluções contendo EDTA ou HEDTA, na região c_{AgZn1} , é também quase-reversível, porém mais irreversível que em solução sem aditivo. Ademais, em todos os casos o potencial de pico se desloca para valores mais negativos com o aumento em ν (Fig. 4.75). Verifica-se que o potencial de pico é mais negativo na ordem: solução contendo EDTA, solução contendo HEDTA e sem aditivo, indicando aumento na irreversibilidade do processo. Deste modo, conclui-se que o processo de eletrodeposição de prata a partir de solução sem aditivo, contendo EDTA e HEDTA são quase-reversíveis, com aumento da irreversibilidade do processo em solução contendo aditivo. O aumento em irreversibilidade significa que o processo de transferência de carga torna-se mais lento, ou seja, a densidade de corrente de transferência de carga torna-se da mesma ordem ou menor que a densidade de corrente de transporte de massa (Equação 4.9).

As Figs. 4.76(a)-(b) mostram os gráficos de i^{-1} em função de $\omega^{-1/2}$ para o processo de eletrodeposição de prata-zinco a várias ω do EDR em soluções de $AgNO_3$ $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} , sem aditivo e com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As Figs. 4.76(a)-(b) mostram que os processos de eletrodeposição de prata-zinco são dependentes de ω . Também, verifica-se que no potencial de -1,20 V, os gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ são menos lineares, indicando que outras reações ocorrem paralelamente à reação de eletrodeposição de prata, tal como a RDH. Deste modo, neste potencial não foi possível realizar uma análise mais detalhada. Para o potencial de -0,60 V verifica-se que a densidade de corrente de transferência de carga é menor em solução contendo aditivo (Tabela 4.8), indicando que o processo torna-se mais irreversível. Este resultado corrobora o obtido a várias ν (Figs. 4.74(a)-(c) e 4.75).

Concluiu-se a partir destes resultados (Figs. 4.74(a)-(c), 4.75 e 4.76(a)-(b)) que os aditivos afetam a cinética de eletrodeposição de prata, região c_{AgZn1} , levando a inferir que efeito similar possivelmente ocorre no processo de

eletrodeposição de prata-zinco, região c_{AgZn3} . Este efeito de diminuição na densidade de corrente de transferência de carga é verificado na morfologia do eletrodepósito de prata-zinco (Figs. 4.89(a)-(f) e 4.90(a)-(d)), o qual se torna menos dendrítico quando obtido a partir de solução contendo aditivo.

TABELA 4.8: Valores de densidades de corrente de transferência de carga e de transporte de massa para o processo de eletrodeposição de prata-zinco. Eletrodeposição a partir de solução de [aditivo] x mol L⁻¹ + AgNO₃ 2,50 × 10⁻³ mol L⁻¹ + EB_{Zn}.

[aditivo] (10 ⁻² mol L ⁻¹)	-0,60 V		
	i_k (mA cm ⁻²)	$i_L \omega^{-1/2}$ (mA s ^{1/2} cm ⁻²)	R
0	92,7	0,90	0,99968
EDTA 1,0	85,2	1,01	0,99968
HEDTA 0,50	65,3	1,04	0,9998

4.2.3 - Estudo cronoamperométrico do processo de eletrodeposição de prata-zinco

O estudo cronoamperométrico foi realizado nas mesmas condições em que as análises de composição química (por EDX, seção 4.2.5) e de morfologia (por MEV, seção 4.2.6) dos eletrodepósitos de prata-zinco. Os valores de densidades de corrente mostrados nos transientes cronoamperométricos foram obtidos considerando-se o valor de área geométrica do eletrodo de platina (0,20 cm²).

As Fig. 4.77(a)-(b) mostram as curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para a eletrodeposição de prata-zinco, obtidas com saltos de potenciais de 0,00 V a vários potenciais de deposição (-0,90 V, -1,20 V e -1,50 V). A solução de eletrodeposição utilizada foi AgNO₃ 2,5 × 10⁻² mol L⁻¹ + EB_{Zn}, sem aditivo. A Fig. 4.77(a) mostra que para o potencial de -0,90 V a densidade de corrente é menor que para os potenciais de -1,20 V e -1,50 V. No potencial de -0,90 V ocorre significativamente a reação de eletrodeposição de prata (confirmada por análise de composição, seção 4.2.5), com formação de eletrodepósito de prata-zinco rico em prata. Por outro lado, nos potenciais de -1,20 V e -1,50 V ocorrem a reação de eletrodeposição de prata-zinco e a RDH. Além disso, a

densidade de corrente para o potencial de $-1,50$ V varia muito e é menor que para o de $-1,20$ V, indicando que a RDH é intensa em $-1,50$ V. Ademais, verifica-se que a densidade de corrente para o potencial de $-0,90$ V aumentou novamente depois da meia hora inicial de eletrodeposição, devida provavelmente à variação na área real do substrato, decorrente do crescimento de dendritas. A Fig. 4.77(b) mostra que a velocidade de eletrodeposição de prata-zinco em potencial de $-0,90$ V foi muito lenta quando comparada às velocidades de eletrodeposição em $-1,20$ V e $-1,50$ V. Além disso, dado que para $-1,50$ V a RDH foi intensa, o potencial de $-1,20$ V foi escolhido para estudos com diferentes concentrações de AgNO_3 e aditivos.

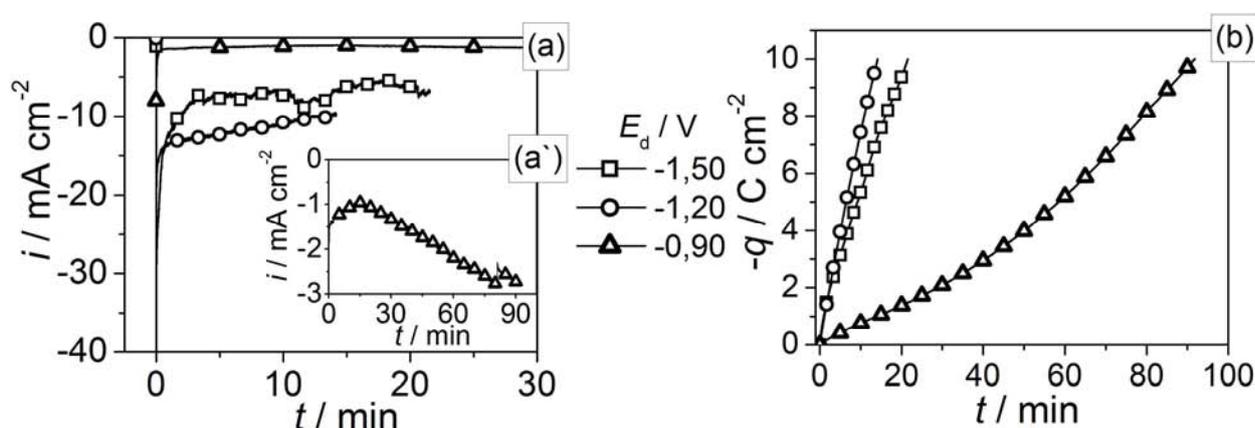


FIGURA 4.77: Curvas (a) cronoamperométricas e (b) cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-zinco sobre platina a partir de solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Zn} em vários potenciais de deposição.

As Figs. 4.78(a)-(b) mostram as curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas obtidas em $-1,20$ V a partir de soluções de EB_{Zn} contendo várias concentrações de AgNO_3 . Estas curvas foram obtidas com mesmos valores de densidades de carga de deposição ($-2,0$ C cm^{-2}). As Figs. 4.78(a)-(b) mostram que com o aumento da concentração de íons prata(I) em solução, a densidade de corrente aumentou, ou seja, a velocidade de eletrodeposição tornou-se significativamente mais rápida. Ademais, não é verificado aumento significativo na densidade de corrente após os instantes iniciais de eletrodeposição (região inicial do transiente relacionado à nucleação e crescimento do eletrodepósito), indicando que o eletrodepósito não sofre variação significativa em morfologia durante o processo de eletrodeposição. Neste caso, isto não significa que o eletrodepósito

seja liso, mas simplesmente que o mesmo tipo de morfologia ocorre para as densidades de carga menores que $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$.

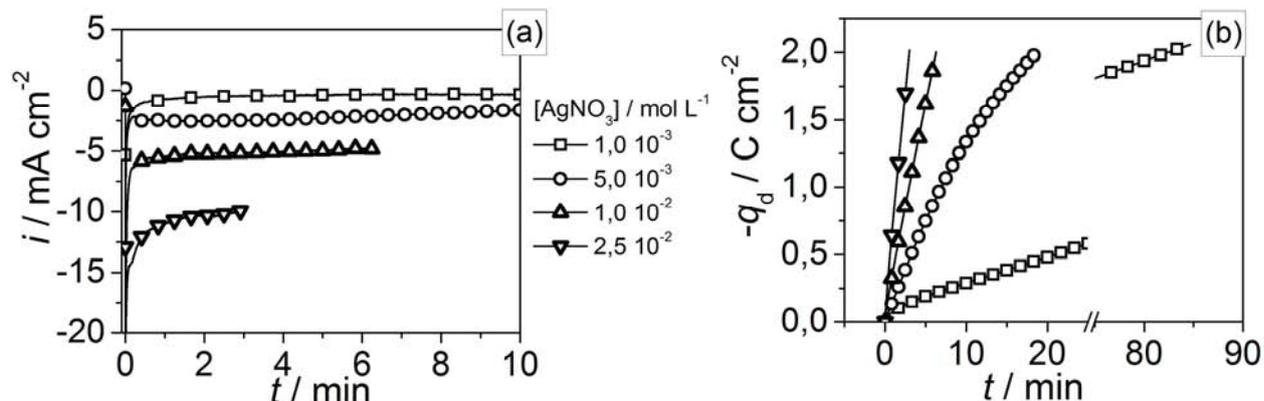


FIGURA 4.78: Curvas (a) cronoamperométricas e (b) cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-zinco sobre platina em $-1,20 \text{ V}$ a partir de solução de EB_{Zn} contendo diferentes concentrações de AgNO_3 .

Considerando-se que a velocidade de eletrodeposição foi mais rápida em solução contendo AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, esta concentração de AgNO_3 foi escolhida para os estudos com diferentes concentrações de EDTA ou HEDTA (Figs. 4.79(a)-(b)).

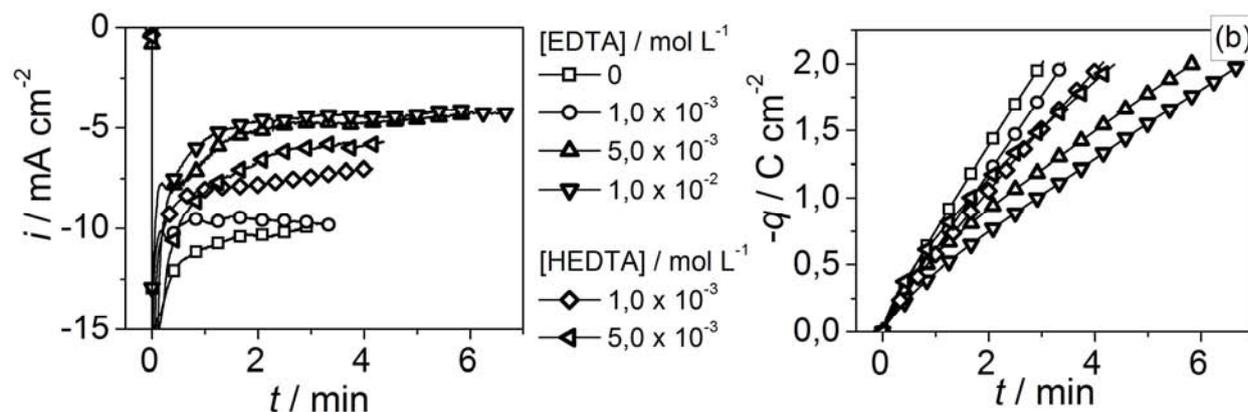


FIGURA 4.79: Curvas (a) cronoamperométricas e (b) cronocoulométricas para eletrodeposição de prata-zinco em $-1,20 \text{ V}$ sobre platina em solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} contendo diferentes concentrações de EDTA ou HEDTA.

As Figs. 4.79(a)-(b) mostram as curvas cronoamperométricas e cronocoulométricas para a eletrodeposição de prata-zinco a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} contendo várias concentrações de EDTA ou HEDTA. Estas curvas indicam que as velocidades de eletrodeposição de prata-zinco a partir de soluções contendo EDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-2}$

mol L^{-1} são aproximadamente metade daquelas a partir de soluções sem aditivo e com EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A diminuição na densidade de corrente é atribuída principalmente à mudança na morfologia do eletrodepósito de prata-zinco (ver MEV na Fig. 4.89(a)-(c)), sendo que, o MEV mostra uma diminuição da rugosidade do eletrodepósito para aquele obtido em solução com alta concentração de EDTA. Esta diminuição da rugosidade do eletrodepósito é atribuída ao efeito do EDTA sobre o processo de transferência de carga (discutido na seção 4.2.2). Ademais, verifica-se que o aumento da concentração de EDTA não afeta significativamente a composição química do eletrodepósito e eficiência de eletrodeposição (ver seção 4.2.5). Este último resultado indica que a diminuição na velocidade de redução de zinco(II) (devido à diminuição da concentração efetiva de íons zinco(II)-Tu, Tabela 4.7) ou a mudança na velocidade da RDH não afetaria tanto a densidade de corrente (Fig. 4.79) quanto é afetada. Resultado similar ao EDTA foi verificado no processo de eletrodeposição de prata-zinco a partir de solução contendo HEDTA.

4.2.4 - Estudo cronopotenciométrico do processo de eletrodeposição de prata-zinco

A Fig. 4.80 mostra as curvas cronopotenciométricas para a eletrodeposição de prata-zinco sobre platina em solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} obtidas aplicando-se várias densidades de corrente catódicas (i_c). Verifica-se que o aumento em módulo de i_c provoca um deslocamento do potencial de redução para valores mais negativos. Para i_c de $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ o sistema inicialmente busca o potencial de $-0,45 \text{ V}$ e, após alguns instantes, o potencial de $-0,90 \text{ V}$. Este resultado indica que ocorre inicialmente eletrodeposição de prata e que depois o sistema busca uma nova reação em potenciais mais negativos para manter o fluxo de corrente. Considerando-se o resultado de EDX (seção 4.2.5), infere-se que no potencial de $-0,90 \text{ V}$ ocorre a reação de redução de íon hidroxônio e não eletrodeposição de zinco. Por outro lado, o potencial de redução atinge diretamente um valor mais negativo quando são aplicados $-10,2 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-15,3$

mA cm^{-2} , mantendo-se relativamente constante por pelo menos 10,0 min. Nestes dois casos, ocorre a eletrodeposição de prata-zinco. Para densidades de corrente maiores que $-15,8 \text{ mA cm}^{-2}$ é alcançado potenciais mais negativos que $-1,25 \text{ V}$, sendo que após alguns instantes o potencial varia devido à RDH.

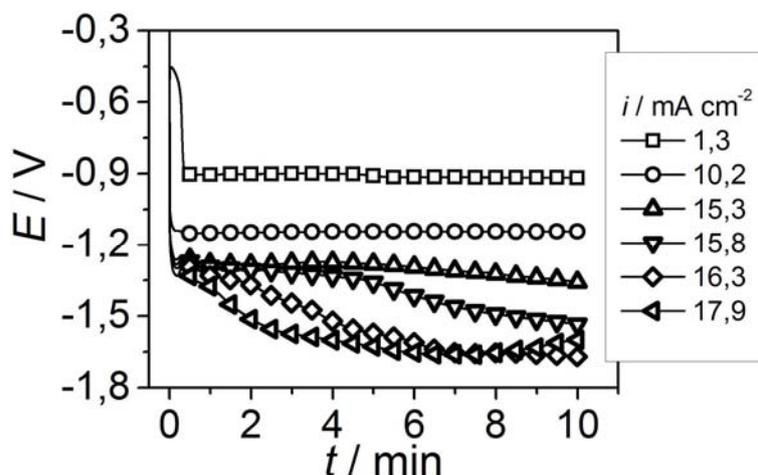


FIGURA 4.80: Eletrodeposição de prata-zinco sobre platina a diferentes densidades de corrente catódicas a partir de solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} .

As Figs. 4.81(a)-(b) mostram as curvas cronopotenciométricas para o substrato de platina em soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} , sem aditivo e com EDTA ou HEDTA, aplicando-se $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-7,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Os eletrodepósitos de prata-zinco obtidos foram analisados por MEV e EDX (seção 7.4.5). Verifica-se que as curvas cronopotenciométricas obtidas a partir de soluções sem aditivo, com EDTA ou com HEDTA são similares quando aplicado tanto $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ quanto $-7,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Aplicado-se $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$, o sistema busca inicialmente o potencial de $-0,45 \text{ V}$ e após alguns instantes o potencial em torno de $-0,90 \text{ V}$, tendo-se pequenas variações de potencial. Estas variações foram atribuídas à RDH. Quando aplicado $-7,7 \text{ mA cm}^{-2}$, o potencial final de deposição é em torno de $-1,20 \text{ V}$, estando relacionado à eletrodeposição de prata-zinco. Os aditivos não afetam significativamente os transientes cronopotenciométricos.

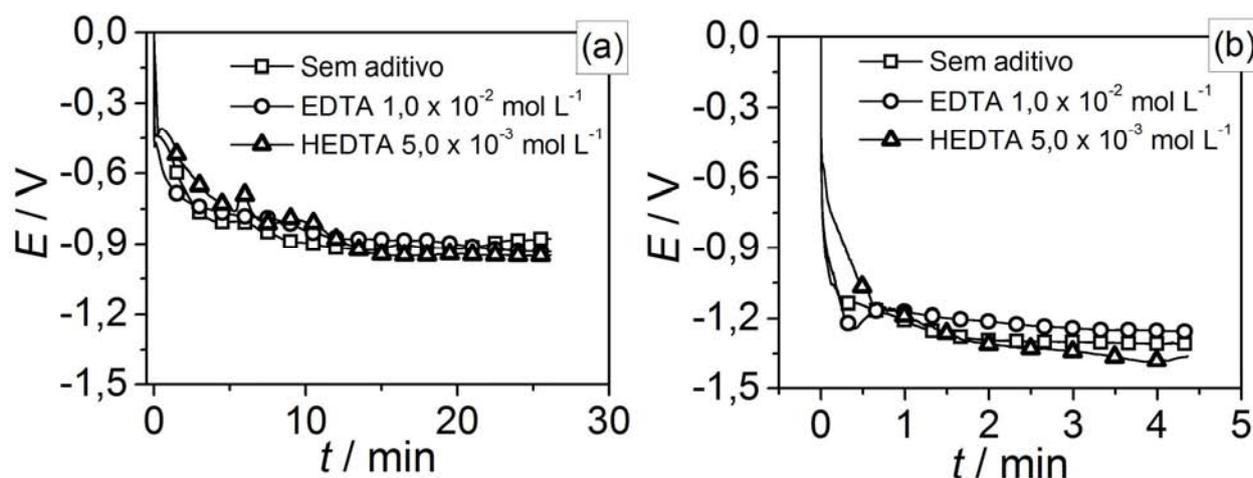


FIGURA 4.81: Curvas cronopotenciométricas para eletrodeposição de prata-zinco sobre platina a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} , sem aditivo e com EDTA ou HEDTA, obtidas com duas densidades de corrente: (a) $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) $-7,7 \text{ mA cm}^{-2}$.

4.2.5 - Estudo da composição química do eletrodepósito de prata-zinco

A composição química dos eletrodépósitos de prata-zinco foi determinada por espectroscopia de absorção atômica com chama (EAAC) e espectroscopia de dispersão de raios X (EDX).

Análise da solução de dissolução química do eletrodepósito de prata-zinco por EAAC foi realizada com o objetivo de se determinar a composição química total do eletrodepósito, com respeito ao conteúdo de prata e zinco co-depositados. A dissolução química de eletrodepósito foi realizada em mistura de soluções concentradas de ácido nítrico e sulfúrico. Por meio desta análise de composição química do eletrodepósito também foi possível determinar a eficiência de eletrodeposição (ϕ). A dissolução química dos eletrodépósitos de prata-zinco em mistura de soluções concentradas de ácido nítrico e sulfúrico foi realizada devido à necessidade de se assegurar que todo o eletrodepósito fosse dissolvido. Os eletrodépósitos de prata-zinco foram obtidos potenciostaticamente com salto de potencial de 0,00 V a -0,90 V, -1,20 V e -1,50 V, com várias densidades de carga de deposição e a partir de soluções de íons prata(I) e zinco(II) com várias composições. Estas condições de eletrodeposição foram iguais ao estudo realizado por cronoamperometria (seção 4.2.3) e análise de morfologia por microscopia eletrônica de varredura (seção 4.2.6).

As porcentagens em massa de prata ($x_{m,Ag}$) e zinco ($x_{m,Zn}$) no eletrodepósito foram calculadas por meio das seguintes equações:

$$x_{m,Ag}(\%) = \left(\frac{[Ag]}{[Ag] + [Zn]} \right) \times 100\% \quad 4.23$$

$$x_{m,Cu}(\%) = \left(\frac{[Cu]}{[Ag] + [Zn]} \right) \times 100\% \quad 4.24$$

$$x_{m,Ag} + x_{m,Zn} = 100\% \quad 4.25$$

onde [Ag] e [Zn] são as concentrações em massa de prata e zinco, respectivamente, em solução de dissolução química do eletrodepósito. Neste caso, considerou-se que a porcentagem em massa de prata e zinco na solução de dissolução analisada por espectroscopia de absorção atômica é igual à porcentagem em massa dos metais no eletrodepósito de prata-zinco.

Já o valor de ϕ foi determinado pela seguinte equação:

$$\phi(\%) = V \times \left[\frac{\left(\frac{[Ag] \times 96484,56}{M_{Ag}} \right) + \left(\frac{2 \times [Zn] \times 96484,56}{M_{Zn}} \right)}{Q_d} \right] \times 100\% \quad 4.26$$

onde V, M (g mol^{-1}) e Q_d (C) são o volume total da solução, a massa atômica do elemento e a carga de deposição potencioestática, respectivamente.

A Fig. 4.82 mostra o efeito do potencial de eletrodeposição sobre $x_{m,Ag}$ e ϕ . Verifica-se que $x_{m,Ag}$ diminui à medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo, estando de acordo com o esperado, segundo análise da curva voltamétrica (Fig. 4.70). Ademais, verifica-se que ocorreu codeposição de prata e zinco em -0,90 V, sendo este potencial aproximadamente 50 mV mais positivo que o potencial determinado por voltametria (Fig. 4.70) para que ocorresse a codeposição de prata e zinco. Este deslocamento de potencial é justificado considerando-se que as mudanças que ocorrem na interface metal/solução durante a deposição potencioestática são diferentes daquelas que ocorrem durante a deposição voltamétrica. Além disso, a densidade de carga de deposição voltamétrica (Fig. 4.70) é de aproximadamente $-5,5 \times 10^{-2} \text{ C cm}^{-2}$, a qual é

significativamente menor que a densidade de carga de deposição potenciostática de $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$. Ademais, o valor de ϕ em $-0,90 \text{ V}$ é de 50%, indicando que a RDH ocorreu neste potencial. Eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em $-1,20 \text{ V}$ e $-1,50 \text{ V}$ são constituídos em média por 29% e 24% em massa de prata, apresentando ϕ acima de 96%. Provavelmente, quando a eletrodeposição de prata-zinco ocorre, a cinética da RDH torna-se mais lenta e conseqüentemente a eficiência de eletrodeposição é maior.

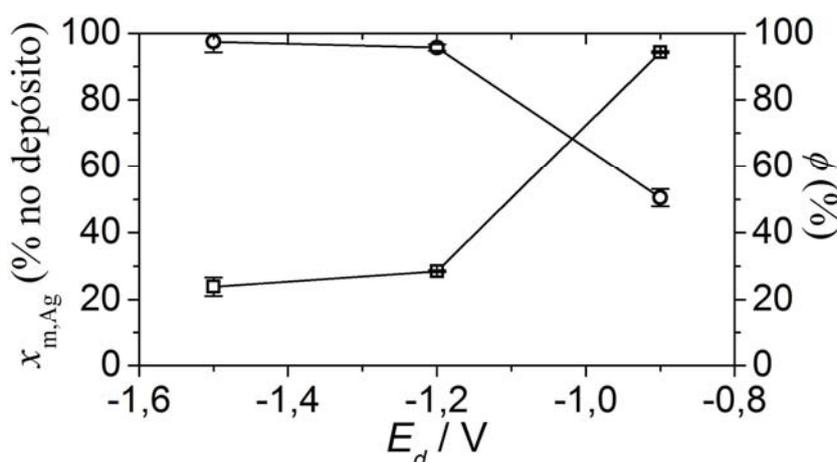


FIGURA 4.82: Gráficos de (\square) porcentagem em massa de prata no eletrodepósito de prata-zinco e (\circ) eficiência de eletrodeposição em função do potencial de deposição. Eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com $q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de solução de $\text{AgNO}_3 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{EB}_{\text{Zn}}$.

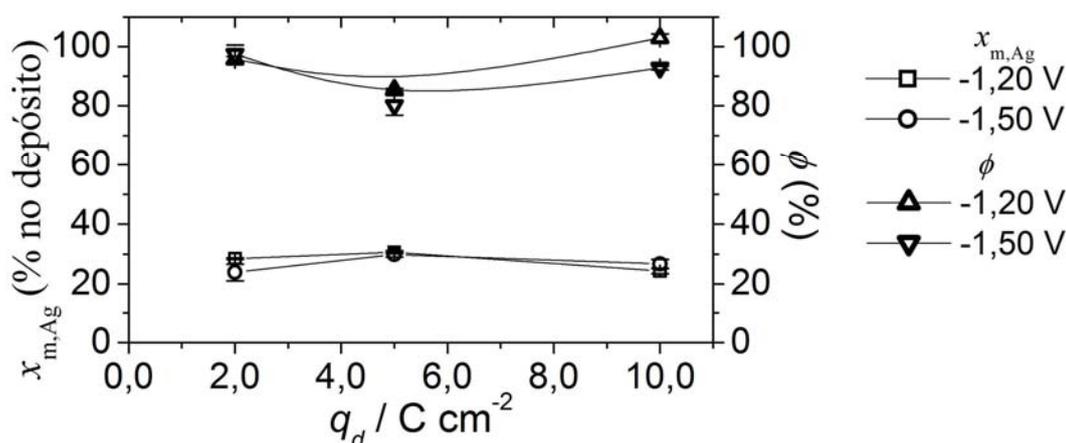


FIGURA 4.83: Gráficos de porcentagem em massa de prata no eletrodepósito de prata-zinco e eficiência de eletrodeposição em função da densidade de carga de deposição. Eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em $-1,20 \text{ V}$ e $-1,50 \text{ V}$ a partir soluções de $\text{AgNO}_3 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{EB}_{\text{Zn}}$.

A Fig. 4.83 mostra o efeito de densidade de carga de deposição (q_d) sobre $x_{m,Ag}$ e ϕ . Verifica-se que com o aumento de q_d , $x_{m,Ag}$ varia entre 23,9% e

30,6%, enquanto que ϕ tem uma pequena variação. Esta variação de ϕ é atribuída à variação do conteúdo de prata no eletrodepósito, sendo que quanto maior a percentagem de prata no eletrodepósito menor o valor de ϕ .

A Fig. 4.84 mostra o efeito da concentração de prata em solução sobre $x_{m,Ag}$ e ϕ . A Fig. 4.84 mostra que a eletrodeposição de prata-zinco ocorreu em todas as composições de soluções, apresentando $x_{m,Ag}$ entre 17% e 30% e a composição química do eletrodepósito não é linearmente dependente da $[AgNO_3]$. Ademais, ϕ aumenta com o aumento da $[AgNO_3]$. Este resultado leva a inferir que ocorreu codeposição anômala de prata e zinco a partir de solução de $AgNO_3$ $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Zn} . O estudo cronoamperométrico, seção 4.2.3 (Fig. 4.78(a, b)), mostrou que a densidade de corrente total aumentou com o aumento de $[AgNO_3]$. Deste modo, conclui-se que o aumento da densidade de corrente (Fig. 4.78(a, b)) é devido principalmente ao aumento da velocidade de eletrodeposição de prata-zinco, enquanto que a velocidade da RDH possivelmente não muda significativamente.

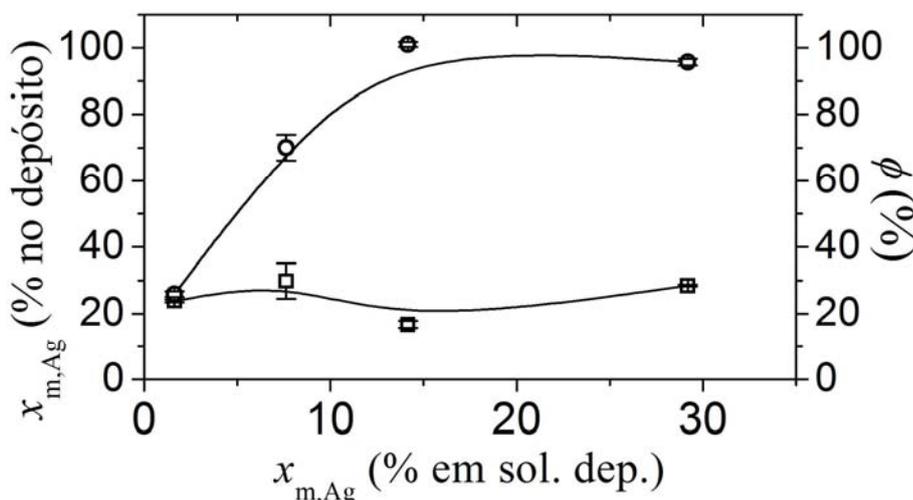


FIGURA 4.84: Gráficos de (□) porcentagem em massa de prata no eletrodepósito de prata-zinco e (○) eficiência de eletrodeposição em função da porcentagem em massa de prata(I) em solução. Eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em -1,20 V com $q_d = -2,0$ C cm^{-2} a partir soluções de EB_{Zn} contendo várias concentrações de $AgNO_3$.

A Fig. 4.85 mostra o efeito de concentração de EDTA e HEDTA em solução de eletrodeposição sobre a $x_{m,Ag}$ e ϕ . Verifica-se que o aumento da concentração de EDTA ou HEDTA não altera significativamente $x_{m,Ag}$ e ϕ . O

estudo da cinética de eletrodeposição de prata-zinco, Figs. 4.74(a)-(c), 4.75 e 4.76(a)-(c), mostrou que os aditivos diminuem a densidade de corrente de transferência de carga da eletrodeposição de prata. Como resultado, seria esperado que o conteúdo de prata em eletrodepósito de prata-zinco fosse menor. Mas, a Fig. 4.84 mostra que a composição do eletrodepósito não muda com o aumento na velocidade de redução de íons prata(I). Como resultado geral, os aditivos não afetaram a composição química do eletrodepósito de prata-zinco. Entretanto, a morfologia do eletrodepósito é afetada (ver Figs. 4.89(a)-(f) e 4.90(a)-(d)).

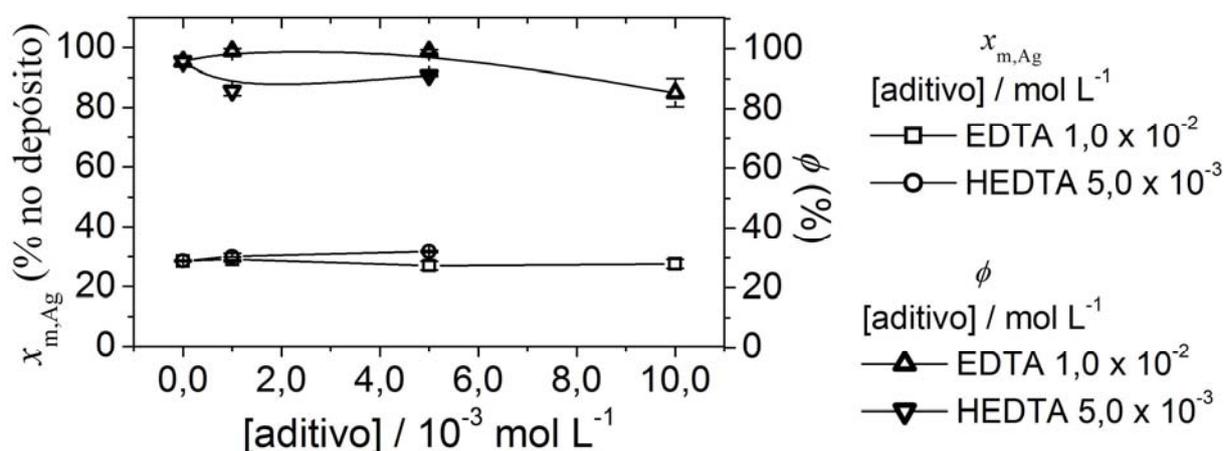


FIGURA 4.85: Gráficos de porcentagem em massa de prata no eletrodepósito de prata-zinco e eficiência de eletrodeposição em função da concentração de aditivo em solução. Eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em $-1,20$ V com $q_d = -2,0$ C cm⁻² a partir soluções de AgNO₃ $2,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + EB_{Zn} contendo várias concentrações de EDTA ou HEDTA.

TABELA 4.9: Composição química de eletrodepósito de prata-zinco obtido em $-0,90$ V ($q_d = -2,0$ C cm⁻²).

Solução de eletrodeposição (EB _{Zn})	x _{m,Ag} (%)	x _{m,Zn} (%)	φ (%)
AgNO ₃ $2,5 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹	84,0	16,0	60,4
EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ + AgNO ₃ $2,5 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹	97,0	3,0	28,5
HEDTA $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ + AgNO ₃ $2,5 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹	81,6	18,4	79,1

A Tabela 4.9 mostra a composição química e ϕ para eletrodepósitos obtidos e potenciostaticamente em $-0,90$ V a partir de soluções de AgNO₃ $2,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + EB_{Zn}, sem aditivo e com EDTA ou HEDTA. Verifica-se que os eletrodepósitos de prata-zinco obtidos a partir de soluções sem e com HEDTA apresentam composição química similar, enquanto que, em solução de EDTA, a

percentagem de zinco e o ϕ são menores. A diminuição em ϕ é atribuída ao aumento da acidez da solução (Tabela 3.2), o que favorece a RDH.

O EDX foi utilizado com o objetivo de se determinar a incorporação de “impurezas” no eletrodepósito (Tabelas 4.10 e 4.11). A análise da composição química do eletrodepósito de prata-zinco por meio de EDX foi realizada nas mesmas amostras que se realizou o MEV (seção 4.2.6). As Tabelas 4.10 e 4.11 mostram as composições químicas dos eletrodepósitos de prata-zinco obtidos potenciostaticamente e galvanostaticamente, respectivamente. O resultado de EDX mostra que na maioria dos eletrodepósitos de prata-zinco ocorreu incorporação de enxofre.

TABELA 4.10: Composição química do eletrodepósito de prata-zinco obtido potenciostaticamente determinada por EDX.

Composição da Solução (EB _{Zn})	Parâmetro de deposição		Porcentagem em massa do elemento (%)					
	E_d (V)	$-q_d$ (C cm ⁻²)	Com enxofre (S)			Sem Enxofre (S)		
			S	Ag	Zn	Ag	Zn	
AgNO ₃ 1,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹	-1,20	2,0	0	78	22	78	22	
AgNO ₃ 5,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹	-1,20	2,0	11	16	73	18	82	
AgNO ₃ 1,0 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,20	2,0	20	45	35	56	44	
		2,0	7	36	57	39	61	
		-1,50	5,0	3	28	69	29	71
		10,0	5	31	64	33	67	
		2,0	5	52	43	55	45	
AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,20	5,0	3	36	61	37	63	
		10,0	2	32	66	33	67	
		2,0	11	81	8	91	9	
		-0,90	5,0	1	99	0	100	0
		10,0	2	94	4	96	4	
EDTA 1,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,20	2,0	4	54	42	56	44	
EDTA 5,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,20	2,0	9	45	46	49	51	
EDTA 1,0 × 10 ⁻² mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,20	2,0	12	54	34	62	38	
	-0,90		0	100	0	100	0	
HEDTA 1,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,20	2,0	5	55	40	58	42	
HEDTA 5,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,20	2,0	18	65	17	79	21	
	-0,90		0	100	0	100	0	

TABELA 4.11: Composição química determinada por espectroscopia de dispersão de raios X do eletrodepósito de prata-zinco obtido galvanostaticamente.

Solução de eletrodeposição (EB _{Zn})	i_c (mA cm ⁻²)	Porcentagem em massa do elemento (%)				
		Com Enxofre (S)			Sem Enxofre (S)	
		S	Ag	Zn	Ag	Zn
AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,3	9,9	62,4	27,7	69,3	30,7
AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-7,7	0,	100,0	0,0	100,0	0,0
EDTA 1,0 × 10 ⁻² mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,3	2,4	34,6	63,0	35,5	64,5
EDTA 1,0 × 10 ⁻² mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-7,7	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0
HEDTA 5,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-1,3	8,0	92,0	0,0	100,0	0,0
HEDTA 5,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ + AgNO ₃ 2,5 × 10 ⁻² mol L ⁻¹	-7,7	7,7	84,7	7,6	91,8	8,2

A incorporação de enxofre tem sido verificada em diversos processos de eletrodeposição a partir de solução de tiouréia [21, 26, 28-33, 40, 45, 46], os quais também mostram que a incorporação de enxofre aumenta à medida que a concentração de tiouréia em solução aumenta [21, 30, 31, 33]. Deste modo, considerando-se que a concentração de Tu é 5,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ (concentração alta), seria esperado ocorrer incorporação de enxofre.

A incorporação de enxofre pode ser explicada por meio de cinco mecanismos descritos na literatura [33] (discutidos na seção 1.2.2): (i) Oxidação de Tu no ânodo; (ii) Incorporação de Tu; (iii) Redução de tiouréia; (iv) Decomposição de Tu e (v) Hidrolise alcalina de Tu [39].

A incorporação de enxofre por meio de oxidação de Tu no ânodo foi descartada, desde que, neste mecanismo ocorreria a formação de S ou S²⁻, os quais teriam que se difundir até a interface do cátodo. A difusão de S²⁻ é muito improvável, pois rapidamente ocorre a formação de Ag₂S ou ZnS no seio da solução. Já a incorporação de Tu adsorvida na superfície de platina ou do eletrodepósito também foi desconsiderada como responsável pela incorporação de enxofre. O resultado de EDX não indica a incorporação de carbono ou nitrogênio, mesmo em percentagens como traço (menor que 1%). Dado que alguns eletrodepósitos apresentam percentagens de enxofre maiores que 10%, seria

esperada que ocorresse a incorporação de aproximadamente 3% de carbono ou nitrogênio.

A redução de Tu não foi verificada nesta faixa de potencial (Fig. 4.65), sendo assim, este mecanismo não é o responsável pela incorporação de enxofre. Quanto à decomposição de Tu, ela ocorre diretamente em solução independente da reação que ocorre no cátodo ou ânodo e leva a formação de precipitado. Este processo não foi verificado, sendo que as soluções de eletrodeposição são estáveis por meses.

Como resultado, a incorporação de enxofre é atribuída ao mecanismo de hidrólise alcalina de Tu [39]. No processo de eletrodeposição de prata-zinco, a RDH ocorre paralelamente à eletrodeposição, sendo responsável pelo aumento da concentração de íons hidroxila na interface cátodo/solução. O aumento da alcalinidade da solução provoca a hidrólise de Tu, levando à formação de S^{2-} , incorporado ao eletrodepósito. Entretanto, é possível estabelecer se ocorre formação de sulfeto de zinco ou sulfeto de prata.

4.2.6 - Estudo da morfologia do eletrodepósito de prata-zinco

As Figs. 4.86(a)-(b) mostram as imagens de MEV de eletrodepósito de prata com duas magnitudes de aumento. Verifica-se que o eletrodepósito de prata recobre totalmente o substrato de platina por dendritas com cristalitos de forma globular. A análise por EDX indica que não ocorreu incorporação de enxofre neste eletrodepósito.

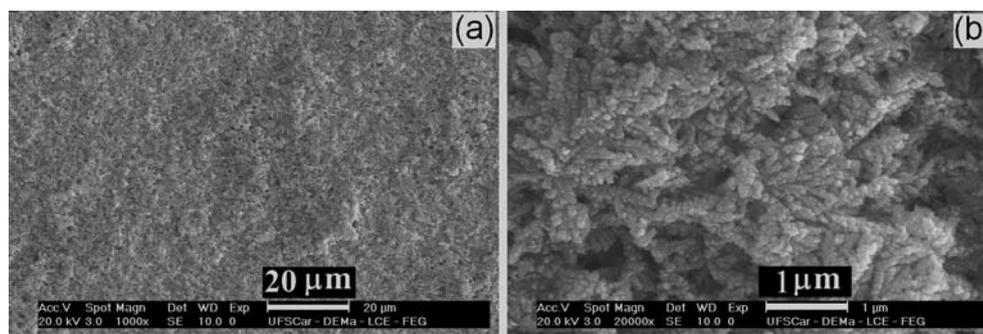


FIGURA 4.86: Micrografia de MEV de eletrodepósito de prata obtido em -1,20 V. Eletrodepósito sobre platina obtido com $q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + Tu $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Em solução de eletrodeposição de zinco puro não é possível obter eletrodepósito no potencial de $-1,20$ V, sendo assim o MEV de eletrodepósito de zinco não é apresentado nesta tese.

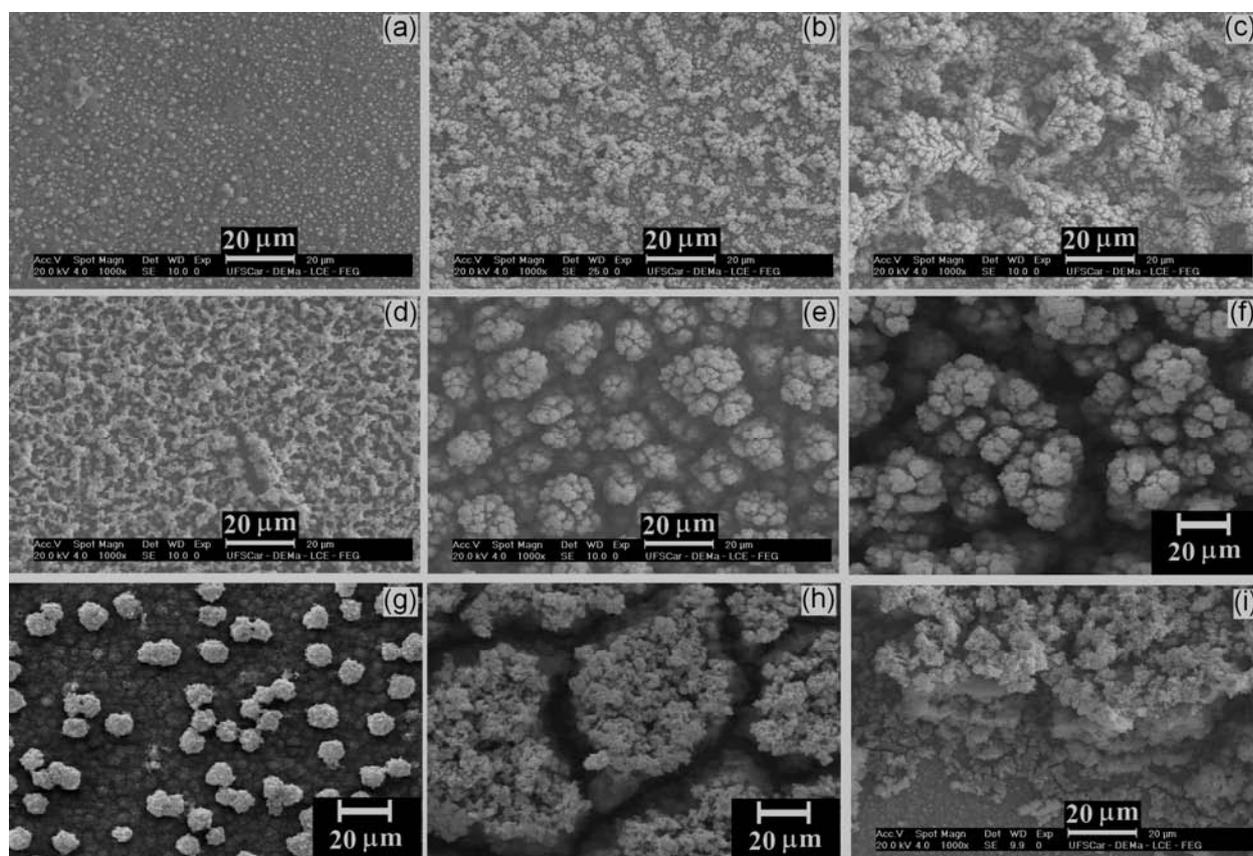


FIGURA 4.87: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em vários potenciais de deposição e com várias densidades de carga de deposição. Eletrodepósitos sobre platina obtidos em solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} : $E_d = -0,90$ V (a) $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$; (b) $-5,0 \text{ C cm}^{-2}$ e (c) $-10,0 \text{ C cm}^{-2}$; $E_d = -1,20$ V (d) $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$; (e) $-5,0 \text{ C cm}^{-2}$ e (f) $-10,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $E_d = -1,50$ V (g) $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$; (h) $-5,0 \text{ C cm}^{-2}$ e (i) $-10,0 \text{ C cm}^{-2}$

As Figs. 4.87(a)-(i) mostram as imagens de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos a partir de solução sem aditivo, em vários potenciais de deposição e com vários q_d . Verifica-se que para um mesmo potencial de deposição, o aumento de q_d conduz a eletrodepósitos mais dendríticos. De maneira similar, considerando-se um mesmo valor de q_d , à medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo, o eletrodepósito torna-se mais dendrítico. O eletrodepósito de prata-zinco obtido em $-0,90$ V e com $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$ é compacto e sobreposto por cristalitos de forma globular, distribuídos uniformemente sobre a camada de prata-zinco. Com o aumento da densidade de carga, verifica-se que os cristalitos de

formas globulares se tornam aglomerados ($-5,0 \text{ C cm}^{-2}$), e posteriormente, eletrodepósito dendrítico ($-10,0 \text{ C cm}^{-2}$). Esta mudança em morfologia do eletrodepósito de prata-zinco corrobora o resultado de cronoamperometria (Fig. 4.77(a)), o qual indicou variação da área do substrato com o decorrer do processo de eletrodeposição em $-0,90 \text{ V}$. Os eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em $-1,20 \text{ V}$ e $-1,50 \text{ V}$ são dendríticos, independentemente de q_d .

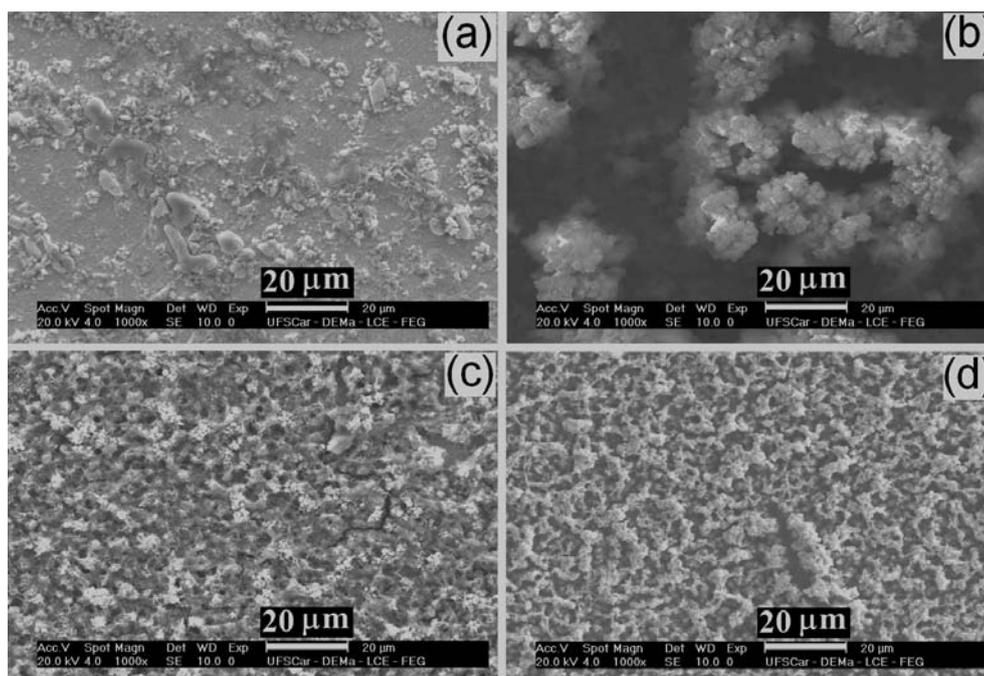


FIGURA 4.88: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em $-1,20 \text{ V}$ a partir de soluções contendo várias concentrações de AgNO_3 . Eletrodepósitos sobre platina obtidos com $q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de soluções de EB_{Zn} : (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

As Figs. 4.88(a)-(d) mostram as imagens de MEV dos eletrodepósitos de prata-zinco obtidos a partir de soluções de EB_{Zn} contendo diferentes concentrações de AgNO_3 ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Verifica-se que o substrato está recoberto por eletrodepósitos de morfologia diferentes. Em solução contendo AgNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ o eletrodepósito é constituído por filme compacto sobreposto por cristalitos de forma irregular dispersos sobre a camada compacta. Em solução contendo AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ o eletrodepósito é constituído por eletrodepósito compacto sobreposto por aglomerados de cristalitos de forma irregular. Os eletrodepósito

obtidos em soluções contendo AgNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ não são dendríticos e recobrem totalmente o substrato. Entretanto, visualmente verifica-se que o eletrodepósito é muito rugoso.

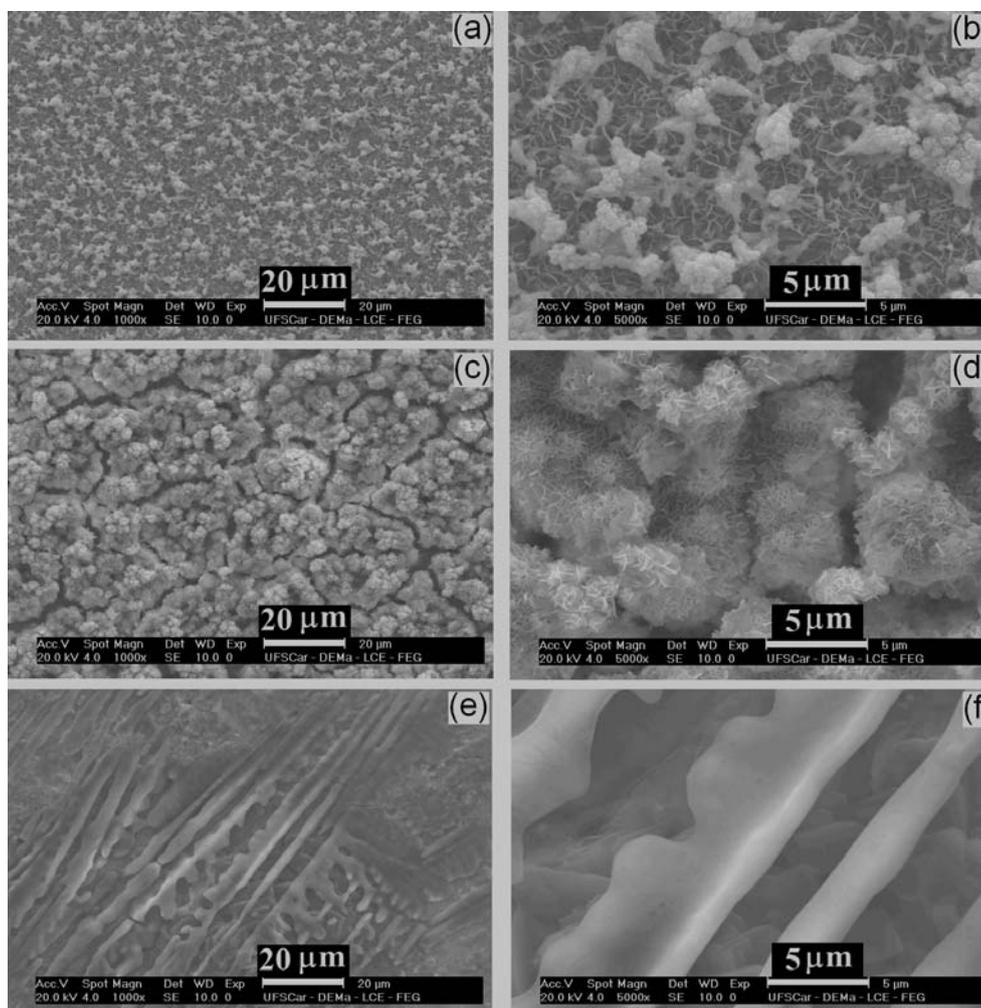


FIGURA 4.89: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em $-1,20 \text{ V}$ a partir de soluções contendo várias concentrações de EDTA. Eletrodepósitos sobre platina obtidos com $q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} : (a)-(b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c)-(d) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (e)-(f) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

As Figs. 4.89(a)-(f) mostram as imagens de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco, com duas magnitudes de aumento, obtidos a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} contendo diferentes concentrações de EDTA ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Verifica-se que as morfologias dos eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em soluções de EDTA são consideravelmente diferentes entre si e daquele obtido em solução sem aditivo (Fig. 4.88(d)), sendo que são compactos e recobrem totalmente o substrato.

Quando eletrodepositados a partir de soluções de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Figs. 4.89(a)-(b)) e $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Figs. 4.89(c)-(d)), os eletrodepósitos eram visualmente mais rugosos que aquele obtido em solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Figs. 4.89(e)-(f)). O eletrodepósito de prata-zinco obtido em solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ é não dendrítico e apresenta uma superfície relativamente lisa. Este resultado mostra que o EDTA afeta o processo de nucleação e crescimento do eletrodepósito de prata-zinco, o qual possivelmente é devida à diminuição na densidade de corrente de transferência de carga (seção 4.2.2).

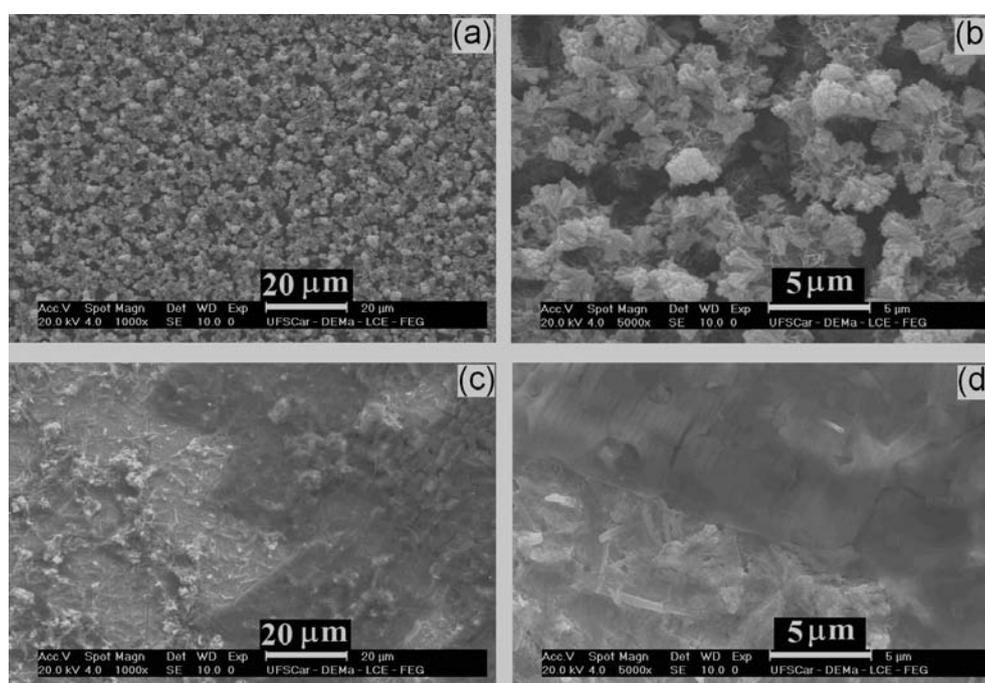


FIGURA 4.90: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em $-1,20 \text{ V}$ a partir de soluções contendo várias concentrações de HEDTA. Eletrodepósitos sobre platina obtidos com $q_d = -2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de soluções de $\text{AgNO}_3 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{EB}_{\text{Zn}}$: (a)-(b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c)-(d) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

As Figs. 4.90(a)-(d) mostram as imagens de MEV de eletrodepósito de prata-zinco, com duas magnitudes de aumento, obtidos a partir de soluções de $\text{AgNO}_3 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{EB}_{\text{Zn}}$ contendo diferentes concentrações de HEDTA ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Verifica-se que a morfologia do eletrodepósito de prata-zinco obtido a partir de solução de HEDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Figs. 4.90(a)-(b)) não é muito diferente daquela obtida a partir de solução sem aditivo (Fig. 4.90(d)). Por outro lado, o eletrodepósito de prata-zinco obtido a

partir de solução de HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ é compacto, recobre totalmente o substrato e é relativamente pouco rugoso. Novamente, este efeito sobre a morfologia é atribuído à diminuição da densidade de carga de transferência de carga (seção 4.2.2), similar ao efeito do EDTA.

As Figs. 4.91(a)-(f) mostram as imagens de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco, com duas magnitudes de aumento, obtidos a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} , sem aditivo (Figs. 4.91(a)-(b)), com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Figs. 4.91(c)-(d)) e HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Figs. 4.91(e)-(f)). Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente, com salto de potencial de 0,00 V à -0,90 V e com a densidade de carga de $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$. Verifica-se que os eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em soluções de EDTA e HEDTA apresentam morfologias similares entre si e diferente daquela de eletrodepósito obtido a partir de solução sem aditivo. Os eletrodepósitos de prata-zinco obtidos a partir de soluções de EDTA e HEDTA (Figs. 4.91(c)-(f)) são compactos e recobrem totalmente o substrato por cristalitos de forma globular, sendo que são observados aglomerados de cristalitos dispersos sobre a camada inferior de eletrodepósito de prata-zinco. Por outro lado, o eletrodepósito obtido em solução sem aditivo (Fig. 4.91(a)-(b)) recobre totalmente o substrato por eletrodepósito compacto e relativamente liso, composto por cristalitos de forma globular cercado por depósito sem forma definida. Também, verifica-se que os cristalitos de forma globular são menores que os cristalitos obtidos em solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} contendo aditivo. A análise por EDX dos eletrodepósitos mostrados nas Figs. 4.91(a)-(f) mostrou que os eletrodepósitos obtidos em soluções de EDTA e HEDTA eram compostos somente por prata e que não ocorreu incorporação de enxofre. Já em solução sem aditivo, a composição do eletrodepósito foi de 81,3% em prata, 8,2% em zinco e 10,5% em enxofre. Este resultado indica que a morfologia do eletrodepósito é influenciada pela incorporação de enxofre.

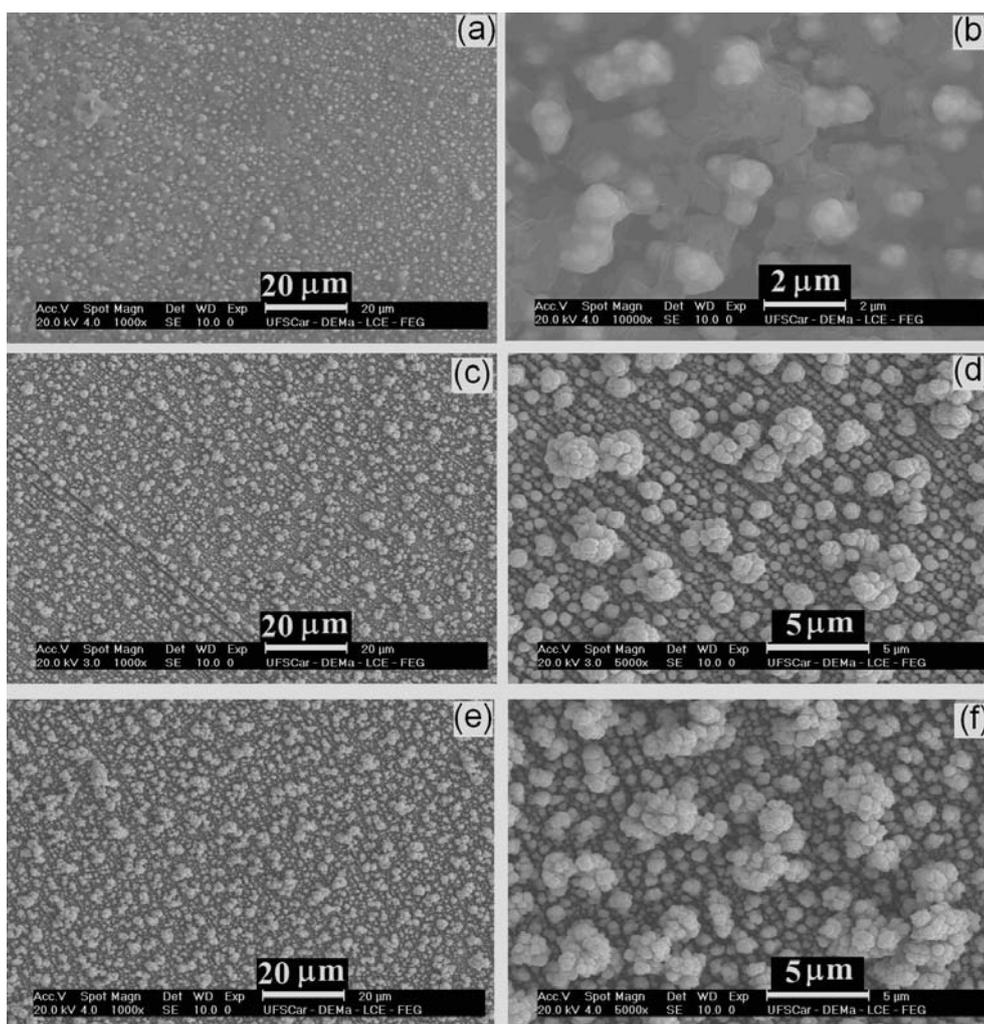


FIGURA 4.91: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco sobre platina obtidos em $-0,90$ V a partir de soluções sem e com EDTA ou HEDTA. Eletrodepósitos sobre platina obtidos com $q_d = -2,0$ C cm^{-2} a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Zn} : (a)-(b) sem aditivo, (c)-(d) com EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e (e)-(f) com HEDTA $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .

As Figs. 4.92(a)-(d), 4.93(a)-(d) e 4.94(a)-(f) mostram as micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos por cronopotenciometria com i_c de $-1,3$ mA cm^{-2} e $-7,7$ mA cm^{-2} e q_d de $-2,0$ C cm^{-2} . Os eletrodepósitos foram obtidos a partir de soluções de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Zn} , sem aditivo (Figs. 4.92(a)-(b)), com EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} (Figs. 4.93(a)-(d)) e com HEDTA $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (Figs. 4.94(a)-(f)). Verifica-se que as morfologias dos eletrodepósitos de prata-zinco variam em função da composição de solução e q_d . Ademais, verifica-se que os eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com i_c de $-7,7$ mA cm^{-2} e a partir de soluções de EDTA (Figs. 4.93(a)-(b)) e de HEDTA (Figs. 4.94(a)-(c)) são formados por aglomerados de cristalitos de forma globular

não coalescidos, enquanto que, em solução sem aditivo o substrato é recoberto totalmente por um eletrodepósito compacto (Figs. 4.92(a)-(b)).

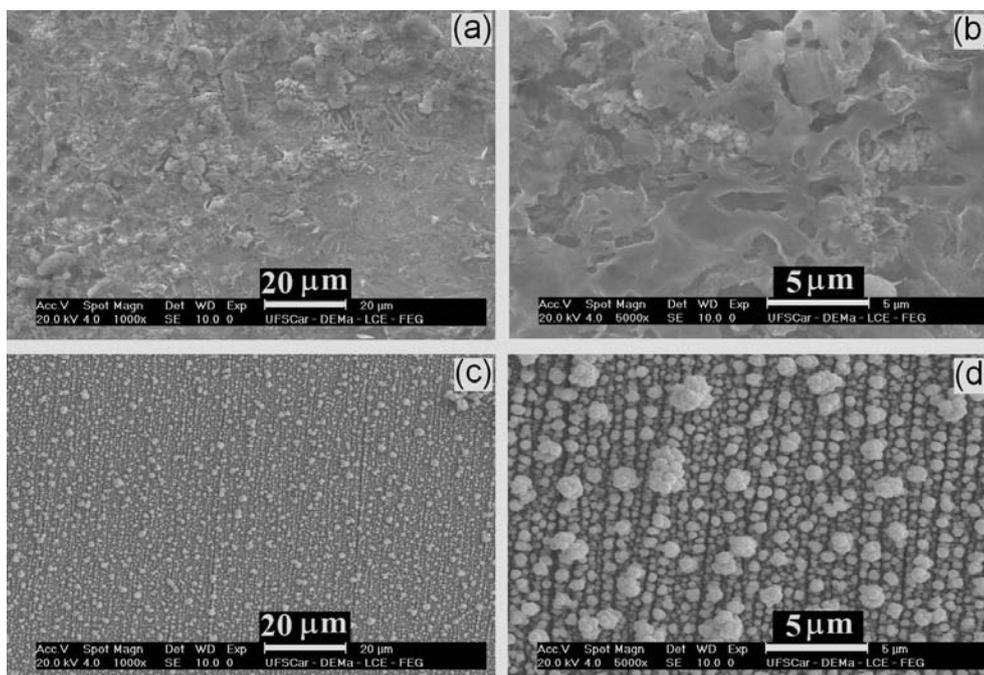


FIGURA 4.92: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com duas densidades de corrente de deposição. Eletrodepósitos sobre platina obtidos com $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} : (a)-(b) $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c)-(d) $-7,7 \text{ mA cm}^{-2}$.

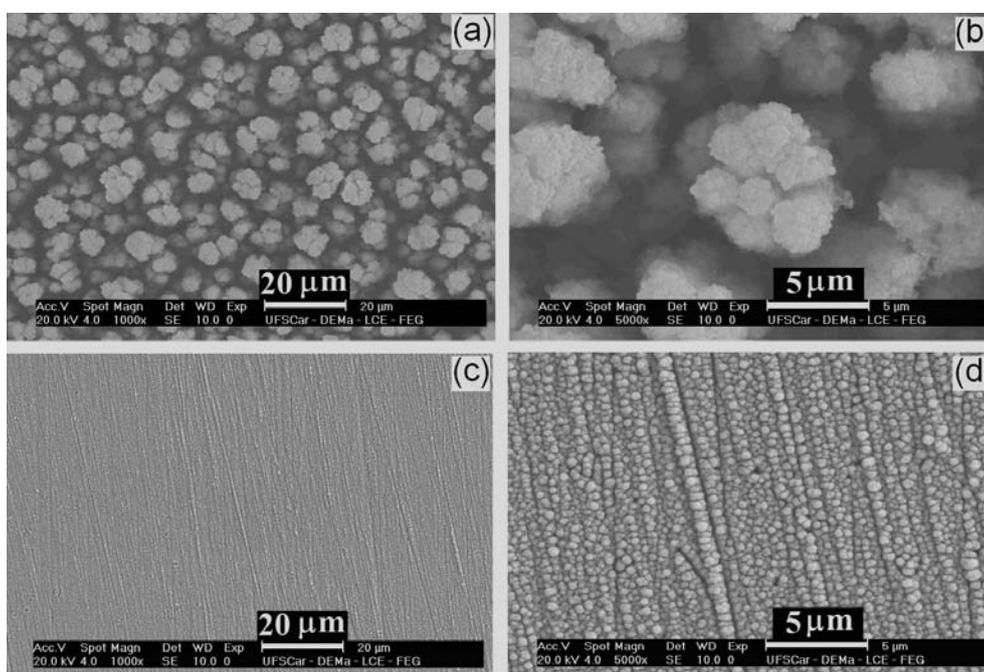


FIGURA 4.93: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com duas densidades de corrente de deposição a partir de solução contendo EDTA. Eletrodepósitos sobre platina obtidos com $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} : (a)-(b) $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c)-(d) $-7,7 \text{ mA cm}^{-2}$.

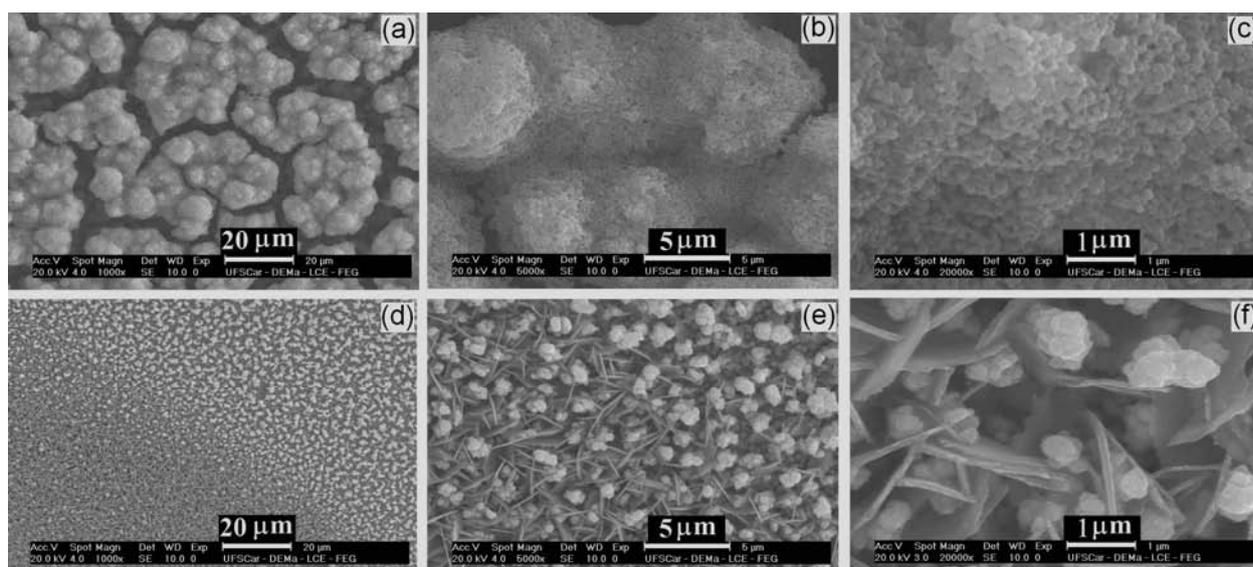


FIGURA 4.94: Micrografias de MEV de eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com duas densidades de corrente de deposição a partir de solução contendo HEDTA. Eletrodepósitos sobre platina obtidos com $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir de solução de HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EB_{Zn} : (a)-(c) $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e (d)-(e) $-7,7 \text{ mA cm}^{-2}$.

O EDX do eletrodepósito de prata-zinco (ver Tabela 4.11) obtido com i_c $-7,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e a partir de solução de EDTA mostrou que ocorreu eletrodeposição de prata, zinco e enxofre, enquanto que, em solução de HEDTA depositou prata e enxofre. Este resultado mostra que a melhor morfologia obtida foi em solução sem aditivo, provavelmente devido ao fato de ter ocorrido a co-deposição de prata, zinco e enxofre com maior conteúdo de enxofre. Porém, a co-deposição de somente prata e enxofre não produz uma morfologia de boa qualidade, isto é, lisa. Os eletrodepósitos de prata-zinco obtidos com i_c $-1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e a partir de soluções sem aditivo e com EDTA apresentaram morfologias similares, com cristalitos globulares. Por outro lado, o eletrodepósito obtido a partir de solução com HEDTA foi composto por mistura de cristalitos globular e lâminas semi-circulares.

4.2.7 - Estudo da estrutura cristalográfica do eletrodepósito de prata-zinco

A análise por meio de espectroscopia de difração de raios X (DRX) foi realizada em amostras eletrodepositadas a partir de solução de EB_{Zn} contendo AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.95(a)), AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.95(b)),

AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.95 (c)) e AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.95(d)). Os eletrodepósitos foram obtidos por cronoamperometria, com salto de potencial de 0,00 V à -1,20 V e com q_d $-2,0 \text{ C cm}^{-2}$. Estas condições de eletrodeposição (composição de solução, potencial de deposição e densidade de carga de deposição) foram escolhidas baseadas em resultados anteriores por MEV (seção 4.2.6). As soluções de EB_{Zn} contendo AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, sem e com EDTA ou HEDTA foram escolhidas para se verificar o efeito dos aditivos sobre a estrutura cristalográfica dos eletrodepósitos. Ademais, em solução contendo EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou HEDTA $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidos os eletrodepósitos com as morfologias distintas daquela obtida em solução sem aditivo.

Os difratogramas apresentados nas Fig. 4.95(a)-(d) foram obtidos pelo método de ângulo rasante com $w = 2^\circ$. Por meio destes espectros de difração de raios X não é possível inferir se ocorreu ou não formação de liga de prata-zinco. Verifica-se que todos os difratogramas apresentam baixa intensidade de linhas de difração, indicando que os eletrodepósitos de prata-zinco possivelmente possuíam baixa cristalinidade ou eram amorfos. Ademais, as linhas de difração para a platina também são baixa ou estão ausentes, indicando que os eletrodepósitos eram espessos o suficiente para que a platina não fosse identificada por DRX, quando obtido com w de 2° . O difratograma do eletrodepósito de prata-zinco obtido em solução de EB_{Zn} contendo AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.95(a)) mostra algumas linhas de difração de platina e prata, apesar da porcentagem em massa (por EDX) de prata, de zinco e de enxofre serem de 16%, 73% e 11%, respectivamente. Além disso, algumas linhas de difração são observadas para valor de 2θ menor que 22° , as quais são devidas ao enxofre. Resultado similar foi encontrado no difratograma do eletrodepósito de prata-zinco obtido em solução de EB_{Zn} contendo AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 4.95(c)).

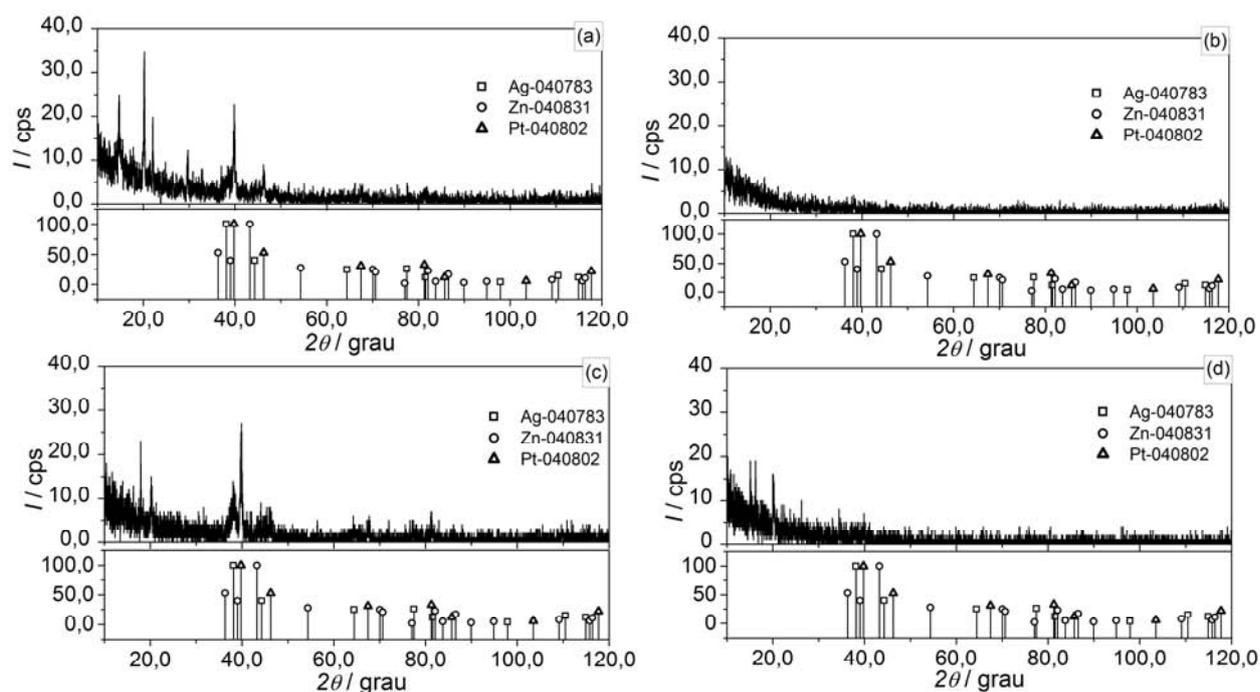


FIGURA 4.95: Espectros de difração de raios X obtido com ângulo rasante de 2° para eletrodepósitos de prata-zinco. Eletrodepósitos obtidos sobre platina em $-1,20$ V, com $q_d = -2,0$ C cm^{-2} , a partir de soluções de EB_{Zn} contendo: (a) AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , (b) AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} , (c) AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EDTA $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e (d) AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + HEDTA $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . Padrão de (\square) Ag-040783, (\circ) Zn-040831 e (Δ) Pt-040802 [89].

Com o propósito de verificar se a baixa intensidade das linhas de difração seria devido ao ângulo rasante ser muito baixo, um outro eletrodepósito obtido em solução AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Zn} (eletrodepósito com 5%S-52%Ag-43%Zn) foi analisado por difração de raios X com w de 3° (Fig. 4.96). Comparando-se as Figs. 4.95(b) e 4.56, verifica-se que o aumento do ângulo rasante levou às intensidades maiores das linhas de difração, sendo possível identificar platina e prata (com picos não bem definidos). Porém, não é possível identificar zinco ou ligas de prata-zinco. Verifica-se que as linhas de difração de platina são maiores que as de prata. Este resultado indica que a falta de linhas de difração é algo característico da amostra.

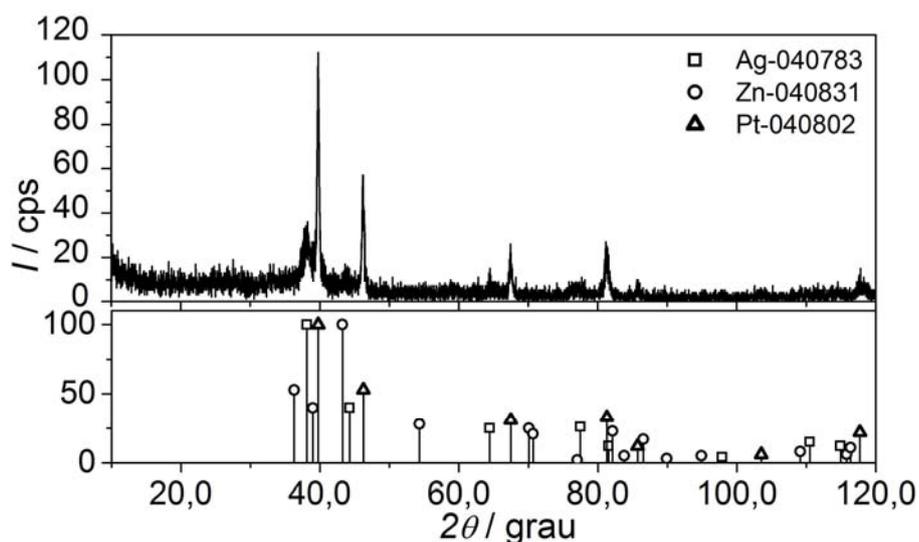


FIGURA 4.96: Espectro de difração de raios X obtido com ângulo rasante de 3° para o eletrodepósito de prata-zinco. Eletrodepósito obtido sobre platina em $-1,20$ V, com $q_d = -2,0$ C cm^{-2} , a partir de solução de AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Zn} . Padrão de (\square) Ag-040783, (\circ) Zn-040831 e (Δ) Pt-040802 [89].

Para confirmar que os eletrodepósitos de prata-zinco eram pouco cristalinos ou amorfos, foi realizada análise por DRX de eletrodepósito de prata-zinco puro (retirando-se o eletrodepósito da platina com o auxílio de espátula) obtido com salto de potencial de $0,00$ V a $-1,20$ V, depositando-se 5 vezes $-10,0$ C cm^{-2} . A solução de eletrodeposição era AgNO_3 $2,5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} + EB_{Zn} (eletrodepósito com 2%S-32%Ag-66%Zn) (Fig. 4.97). O difratograma de raios X foi obtido por varredura de θ . Este difratograma está dividido em seis regiões denominadas r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , r_5 e r_6 . Pode-se verificar que as intensidades das linhas de difração são altas, sendo que nenhuma das regiões apresenta linhas de difração bem definidas, mas apresenta halos. As regiões r_1 e r_2 são relacionadas à incorporação de enxofre no eletrodepósito, enquanto as outras são devida à prata.

Estes resultados indicam que os eletrodepósitos de prata-zinco obtidos em solução de tiouréia são amorfos, independentemente da condição de eletrodeposição. A obtenção de eletrodepósito amorfo tem sido correlacionada com a incorporação de enxofre [21, 30-32, 45, 46]. Do mesmo modo, no processo de eletrodeposição de prata-zinco provavelmente a incorporação de enxofre levou a eletrodepósito amorfo.

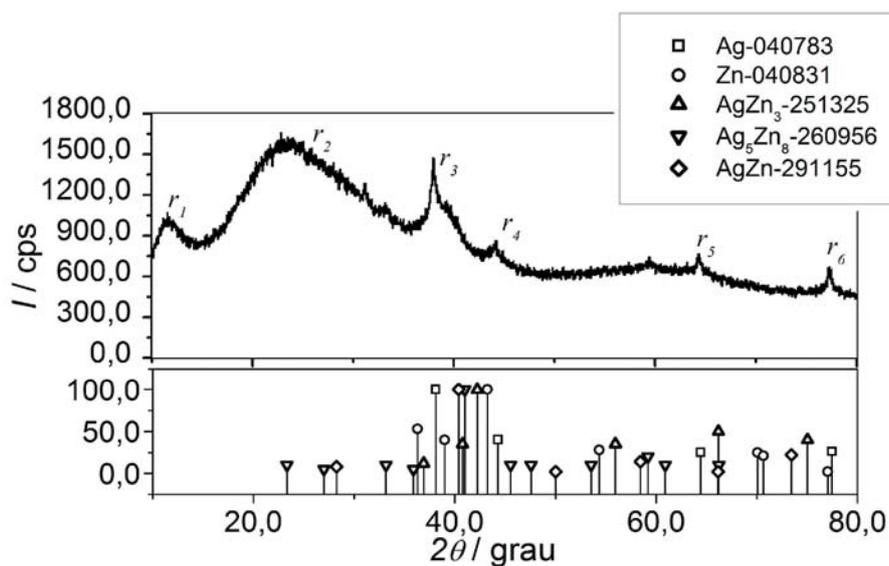


FIGURA 4.97: Espectro de difração de raios X de pó de eletrodeposição de prata-zinco. Eletrodeposições obtidos sobre platina em $-1,20$ V, com $q_d = -10,0$ C cm⁻², a partir de solução de AgNO₃ $2,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ + EB_{Zn}. Padrão de (□) Ag-040783, (o) Zn-040831 e (Δ) Pt-040802 [89].

5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado o processo de eletrodeposição de prata-cobre e prata-zinco a partir de soluções contendo amônia (NH_3) e tiouréia ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), respectivamente, e o efeito da adição de EDTA ou HEDTA sobre o processo de eletrodeposição.

O estudo da química da solução de eletrodeposição de prata-cobre a partir de solução de amônia, sem e com EDTA ou HEDTA mostrou que as espécies químicas predominantes em solução eram os íons diaminprata(I) e tetraamincobre(II). Deste modo, associando-se este estudo com o potenciostático, conclui-se que o mecanismo de eletrodeposição envolveu a redução de íons diaminprata(I) e tetraamincobre(II), sendo que também ocorreu redução de tetraamincobre(II) a diaminprata(I). Por outro lado, EDTA e HEDTA eram essenciais para inibir o crescimento de dendritas. O crescimento de dendritas de prata-cobre foi correlacionado à alta quantidade de prata no eletrodepósito e alta densidade de carga de deposição. Conclui-se que o processo de inibição do crescimento de dendritas ocorre devido à diminuição da densidade de corrente de transferência de carga pelo processo de adsorção de EDTA ou HEDTA sobre o substrato de platina e sítios de crescimento.

Estudo por espectroscopia de absorção atômica por chama (EAAC) de solução de dissolução química de eletrodepósito de prata-cobre levou a inferir que ocorrera codeposição regular de prata e cobre. Além disso, verificou-se que a composição química do eletrodepósito era uma função da composição da solução e parâmetros de eletrodeposição (potencial, densidade de corrente e densidade de carga de deposição). Além disso, pode-se concluir a partir do estudo por espectroscopia de difração de raios X (EDR) e por dissolução voltamétrica que o eletrodepósito de prata-cobre era amorfo e constituído por mistura de prata, cobre e solução sólida supersaturada, respectivamente.

No estudo espectroeletróquímico do processo de eletrodeposição de prata-cobre sobre vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor foi

verificado que o aumento da densidade de carga de deposição diminuía a transmitância do substrato. Porém, para alta densidade de carga de deposição ocorreu desvio deste comportamento, ocasionando o aumento em transmitância do substrato. Conclui-se que a sobreposição de zonas de difusão levou à dissolução de núcleos menores e o crescimento dos maiores, conduzindo a um menor recobrimento do substrato.

Com relação à eletrodeposição de prata-zinco a partir de solução de tiouréia, sem e com EDTA ou com HEDTA, o estudo da química da solução mostrou que a espécie química predominante de íon prata(I) era o íon tetratioureiaprata(I). Por outro lado, em solução de tiouréia contendo íon zinco(II) ocorria uma mistura quase equimolar de íons hexaaquazinco(II), tioureazinco(II) e ditioureiazinco(II). Deste modo, conclui-se que o mecanismo de eletrodeposição de prata-zinco envolve a redução de íon tetratioureiaprata(I) e da mistura de íons complexos de zinco(II). Além disso, como resultado da formação de íon tetratioureiaprata(I), o potencial de deposição de prata era deslocado para valor mais negativo, favorecendo a codeposição de prata e zinco. Somando-se a isso, o potencial de deposição de prata-zinco foi deslocado para valor mais positivo com o aumento da concentração de íon prata(I) em solução. Os aditivos, EDTA e HEDTA, atuaram como inibidores de crescimento de dendritas de prata-zinco. Novamente, concluiu-se que o efeito inibidor de crescimento de dendritas foi devido à diminuição na densidade de corrente de transferência de carga. Quanto à composição química, verificou-se que as porcentagens de prata e zinco na liga não variaram significativamente com a composição de solução e parâmetros de deposição, exceto quando eletrodepositada a baixo sobrepotencial. Concluiu-se que a eletrodeposição de prata-zinco a partir de solução de tiouréia contendo alta concentração de íon prata(I) era anômala, ou seja, ocorrera deposição preferencial de zinco. Ademais, enxofre foi incorporado ao eletrodepósito devido à hidrólise alcalina de tiouréia na interface cátodo/solução. Esta incorporação de enxofre conduziu a eletrodepósito de prata-zinco amorfo.

Como resultado geral, conclui-se que a eletrodeposição de prata-cobre e prata-zinco foram possíveis devido à formação de espécies complexas em solução, sendo que a adição de EDTA ou HEDTA favorece a obtenção de eletrodepósitos menos dendríticos ou não dendríticos.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Simon D., Bardolle J. & Bujor M., “Study of the reactivity of silver, copper, silver-copper, and silver-palladium alloys used in telephone relay contacts”, *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, **3**: 13-16, 1980.
- 2- ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Vol. 2, ASM International, 1991.
- 3- Dettmer Z. C., M. Simmons & Persad C., “Obtainable microstructures in electrical conductors made of a copper-silver alloy”, *IEEE Trans. Magn.*, **39**: 323-326, 2003.
- 4- Dettmer Z. C. & Persad C., “Performance of a copper-silver alloy as an electromagnetic launcher conductor material”, *IEEE Trans. Magn.*, **41**: 176-181, 2005.
- 5- Cagran C., Wilthan B. & Pottlacher G., “Enthalpy, heat of fusion and specific electrical resistivity of pure silver, pure copper and the binary Ag-28Cu alloy”, *Thermochim. Acta*, **445**: 104-110, 2006.
- 6- Skogvold S. M., Mikkelsen Ø., Billon G., Garnier C., Lesven L. & Barthe J. F., “Electrochemical properties of silver-copper alloy microelectrodes for use in voltametric field apparatus”, *Anal. Bional. Chem.*, **384**: 1567-1577, 2006.
- 7- Hansen M., “Constitution of Binary Alloys”, 2º ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1958.
- 8- Li Z. Q., Shen H., Chen L., Li Y., Güther B., Korznikov A. V. & Valiev R. Z., “Effect of synthesis method on the microstructure of a nanophase Ag-Cu alloy”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**: 1373-1379, 1996.
- 9- Sheng H. W., Wilde G. & Ma E., “The competing crystalline and amorphous solid solutions in the Ag-Cu system”, *Acta Mater.*, **50**: 475-488, 2002.
- 10- Li A. Q. & Chen T. B., “Characterization of ultrafine Ag-Cu powdwers”, *Mater. Charac.*, **49**: 67-72, 2002.
- 11- Brenner A., “Electrodeposition of alloys: Principles and Practice”, Vol. 1, New York, Academic Press, 1963.
- 12- Kuhn A. T., Neufeld P. & Yong K., “The electrodeposition of copper-silver and copper-nickel alloy powders from aqueous ammoniacal solutions”, *J. Applied Electrochem.*, **14**: 605-613, 1984.

- 13- Rekes W, Mrugalski T, “Electrodeposition of silver-copper alloys from iodide solutions”, *Plating Surf. Finish.*, **77** (6): 60-63, 1990.
- 14- Raub E. & Wullhorst B., “The structure of galvanic alloy deposits. V. The silver-zinc alloy”, *Metallforschung*, **2**: 41-45, 1947.
- 15- Roy S. & Banerjee T., “Phase transformation in electrolytic silver-zinc alloys”, *Electrodep. Surf. Treatment*, **3**: 289-305, 1975.
- 16- Roy S. & Banerjee T., “Current efficiencies of Ag-Zn alloys under potentiostatic conditions”, *Surf. Technol.*, **5**: 43-48, 1977.
- 17- Roy S., “Controlled potential deposition of silver-zinc alloys”, *Surf. Technol.*, **6**: 191-201, 1978.
- 18- Kotrlý A. & Šůcha L., Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry, New York, John Wiley & Sons, 1985.
- 19- Lurie, J., Handbook of Analytical Chemistry / trad. Nicholas Bobrov, Mir, Moscow, Publishers, 1975.
- 20- Dolati A., Afshar A. & Ghasemi H., “A kinetic study on the electrodeposition of cadmium with the presence of organic agents in sulfate solutions”, *Mater. Chem. Phys.*, **94**: 23-28, 2005.
- 21- Sulitanu N., “Microstructure and magnetic properties of electrolessly deposited Co-S thin films”, *Mater. Sci. Eng. B*, **77**: 27-32, 2000.
- 22- Fabricius G., Kontturi K. & Sundholm G., “Influence of thiourea on the nucleation of copper from acid sulphate solutions”, *Electrochim. Acta*, **39** (16): 2353-2357, 1994.
- 23- Alodan M. & Smyrl W., “Effect of thiourea on copper dissolution and deposition”, *Electrochim. Acta*, **44**: 299-309, 1998.
- 24- Schilardi P., Méndez S., Salvarezza R.C. & Arvia A. J., “Evolution of the growth for copper electrodeposition followed by real time imaging”, *Langmuir*, **14**: 4308-4314, 1998.
- 25- San Martín V., Sanllorente S. & Palmero S., “Optimization of influent factors on nucleation process of copper in solutions containing thiourea using an experimental design”, *Electrochim. Acta*, **44**: 579-585, 1998.
- 26- Donepudi V. S., Venkatachalapathy R., Ozemoyah P. O., Jonson C.S. & Prakash J., “Electrodeposition of copper from sulfate electrolyte: effects of thiourea on resistivity and electrodeposition mechanism of copper”, *Electrochem. Solid-State Letters*, **4**: C13-C16, 2001.

- 27- Tantavichet N. & Pritzker M. D., “Effect of plating mode, thiourea and chloride on the morphology of copper deposits produced in acid sulphate solutions”, *Electrochim. Acta*, **50**: 1849-1861, 2005.
- 28- Tantavichet N. & Pritzker M. D., “Aspects of copper electrodeposition from acidic sulphate solutions in presence of thiourea”, *Trans. Instit. Metal Finish.*, **84**: 36-46, 2006.
- 29- Kang M. S., Kim S. K., Kim K. & Kim J. J., “The influence of thiourea on copper electrodeposition: Adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation”, *Thin Solid Films*, **516**: 3761-3766, 2008.
- 30- Valand T., Burchardt T. & van der Meer S. F., “The hydrogen evolution and corrosion of amorphous FeS_x films”, *Corros. Sci.*, **43**: 147-156, 2001.
- 31- Han Q., Liu K., Chen J. & Wei X., “A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**: 1207-1212, 2003.
- 32- He H., Liu H., Li F. & Zhou K., “Distribution of sulphur and electrochemical properties of nickel sulphur coatings electrodeposited on the nickel foam as hydrogen evolution reaction cathodes”, *Mater. Lett.*, **59**: 3968-3972, 2005.
- 33- Mohanty U. S., Tripathy B. C., Das S. C. & Misra V. N., “Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions”, *Metall. Mater. Trans. B*, **36**: 737-741, 2005.
- 34- Juarez C. M. & Dutra A. J. B., “Gold electrowinning from thiourea solutions”, *Miner. Eng.*, **13** (10-11): 1083-1096, 2000.
- 35- Fleischmann M., Sundholm G. & Tian Z. Q., “An SERS Study of silver electrodeposition from thiourea and cyanide containing solutions”, *Electrochim. Acta*, **31**(8): 907-916, 1986.
- 36- Lacconi G. I. & Macagno V. A., “Electrochemical study of thiourea in relation to the silver electrodeposition process”, *Electrochim. Acta*, **39** (17): 2605-2610, 1994.
- 37- Reents B., Plieth W., Macgano V. A. & Lacconi G. L., “Influence of thiourea on silver deposition: Spectroscopic investigation”, *J. Electroanal. Chem.*, **453**: 121-127, 1998.
- 38- Azzaroni O., Schilardi P. L., Salvarezza R. C. & Arvia A. J., “Smoothing mechanism of thiourea on silver electrodeposition. Real time imaging of the growth front evolution”, *Langmuir*, **15**: 1508-1514, 1999.

- 39- Gómez E., García-Torres J. & Vallés E., “Study and preparation of silver electrodeposits at negative potentials”, *J. Electroanal. Chem.*, **594**: 89-95, 2006.
- 40- Gómez E., García-Torres J. & Vallés E., “Electrodeposition of silver as a precursor matrix of magnetoresistive materials”, *Mater. Lett.*, **61**: 167-1674, 2007.
- 41- Saber Kh., Koch C. C. & Fedkiw P. S., “Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc”, *Mater. Sci. Eng. A*, **341**: 174-181, 2003.
- 42- Youssef Kh. M. S., Koch C. C. & Fedkiw P. S., “Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition”, *Corros. Sci.*, **46**: 51-64, 2004.
- 43- Mouanga M., Ricq L., Douglade J. & Berçot P., “Effects of some additives on the corrosion behavior and preferred orientation of zinc obtained by continuous current deposition”, *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 283-289, 2007.
- 44- Li M. C., Jiang L. L., Zhang W. Q., Qian Y. H., Luo S. Z. & Shen J. N., “Electrodeposition of nanocrystalline zinc from acidic sulfate solutions containing thiourea and benzalacetone as additives”, *J. Solid State Electrochem.*, **11**: 549-553, 2007.
- 45- Han Q., Liu K., Chen J., Li X. & Wei X., “Study of amorphous Ni-S-Co alloy used as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**: 243-248, 2004.
- 46- Han Q., Liu K., Chen J., Liu K., Li X. & Wei X., “The heat-treatment effects of amorphous Ni-S(La) electrode on the hydrogen evolution reaction in an alkaline media”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**: 597-603, 2004.
- 47- Ozga P., “Electrodeposition of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu alloys from thiourea aqueous solutions”, *Archives Metall. Mater.*, **51**: 413-421, 2006.
- 48- Gomez E., García-Torres J. & Valles E., “Electrodeposition of Co-Ag films and compositional determination by electrochemical methods”, *Anal. Chim. Acta*, **602**: 187-194, 2007.
- 49- Mouanga M., Ricq L. & Berçot P., “Effects of thiourea and urea on zinc-cobalt electrodeposition under continuous current”, *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 231-238, 2008.
- 50- Brown G. M., Hope G. A., Schweinsberg D.P. & Fredericks P.M., “SERS study of the interaction of thiourea with a copper electrode in sulphuric acid solution”, *J. Electroanal. Chem.*, **380**: 161-166, 1995.

- 51- Azzaroni O., Andreasen G., Blum B., Salvarezza R. C. & Arvia A. J., “Scanning tunneling microscopy studies of the electrochemical reactivity of thiourea on Au(111) electrodes”, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 1395-1398, 2000.
- 52- Garcia G., Macgano V. A. & Lacconi G. I., “Study of thiourea adsorption onto polycrystalline gold electrodes”, *Electrochim. Acta*, **48**: 1273-1277, 2003.
- 53- Zheng J. Z., Ren B., Wu D.Y. & Tian Z. Q., “Thiourea adsorption on a Pt surface as detected by electrochemical methods and surface-enhanced Raman spectroscopy”, *J. Electroanal. Chem.*, **574**: 285-289, 2005.
- 54- Garcia G., Rodríguez J. L., Lacconi G. I. & Pastor E., “Adsorption and oxidation pathways of thiourea at polycrystalline platinum electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, **588**: 169-178, 2006.
- 55- Tian Z. Q., Lian Y. Z. & Fleischmann M., “In-situ Raman spectroscopic studies on coadsorption of thiourea with anions at silver electrodes”, *Electrochim. Acta*, **35**: 879-883, 1990.
- 56- Joy V. T. & Srinivasan T. K. K., “Fourier-transform surface-enhanced Raman scattering study on thiourea and some substituted thioureas adsorbed on chemically deposited silver films”, *Spectrochim. Acta Part A*, **55**: 2899-2909, 1999.
- 57- Oliveira G. M. de, *Desenvolvimento e caracterização eletroanalítica e espectrofotométrica de banhos não-cianetados para eletrodeposição de prata e caracterização química, física e morfológica de filmes de prata*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Dissertação de Mestrado, 119p.
- 58- de Oliveira G. M., Barbosa L. L., Broggi R. L. & I.A. Carlos, “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.
- 59- de Oliveira G. M., Silva, M. R. & Carlos I. A., “Voltammetric and chronoamperometric studies of silver electrodeposition from a bath containing HEDTA”, *J. Mater. Sci.*, **42**: 10164-10172, 2007.
- 60- ASM Handbook, Alloy phase diagrams, Vol. 3, ASM International, 1992.
- 61- Gulháev A. P., *Metais e suas Ligas: Estrutura, Propriedades e Aplicação Industrial* / trad. Analóli Kutchúmov, Editora Mir, Moscovo-Rússia, 1981.
- 62- He J. H & Ma E., “Nanoscale phase separation and local icosahedral order in amorphous alloys of immiscible elements”, *Physical Review B*, **64**: 144206(12), 2001.

- 63- Sheng, H. W., He J. H & Ma E., “Molecular dynamics simulation studies of atomic-level structures in rapidly quenched Ag-Cu nonequilibrium alloys”, *Physical Review B*, **65**: 184203(10), 2002.
- 64- Dini J. W., *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*, Westwood-New Jersey, Noyes Publications, 1993.
- 65- Lowenheim F. A., *Modern Electroplating*, 3° ed., New York, John Wiley & Sons, 1974.
- 66- Palomar-Pardavé M., Ramírez Ma. T., González I., Serruya A. & Scharifker B. R., “Silver electrocrystallization on vitreous carbon from ammonium hydroxide solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (5): 1551-1558, 1996.
- 67- Vogel, A. I., *Química Analítica Qualitativa*, 5ª ed., São Paulo, Editora Mestre Jou, 1981.
- 68- Fletcher S., Halliday, C. S., Gates, D., Westcott, M., Lwin T. & Nelson G., “The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential”, *J. Electroanal. Chem.*, **159**: 267-285, 1983.
- 69- Gunawardena G. Hills G. & Montenegro I., “Electrochemical nucleation Part II: The electrodeposition of silver on vitreous carbon”, *J. Electroanal. Chem.*, **138**: 241-254, 1982.
- 70- Sharifker B. R. & Hills G., “Theoretical and experimental studies of multiple nucleation”, *Electrochim. Acta*, **28** (7): 879-889, 1983.
- 71- Sharifker B. R. & Mostany J., “Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site”, *J. Electroanal. Chem.*, **177**: 13-23, 1984.
- 72- Hernández M. M., Palomar-Pardavé M., Batina N. & González I., “Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath”, *J. Electroanal. Chem.*, **443** (1): 81-93, 1998.
- 73- Palomar-Pardevé M., Hernández M. M., González I. & Batina N., “Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions”, *Surf. Sci.*, **399** (1): 80-95, 1998.
- 74- Nila C. & González I., “Thermodynamics of Cu-H₂SO₄-Cl⁻-H₂O and Cu -NH₄Cl-H₂O bases on predominance-existence diagrams and Pourbaix-type diagrams”, *Hydrometall.*, **42**: 63-82, 1996.
- 75- Nila C. & González I., “The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions”, *J. Electroanal. Chem.*, **401**: 171-182, 1996.

- 76- Grujicic D. & Pesic B., “Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon”, *Electrochim. Acta*, **50**: 4426-4443, 2005.
- 77- Meherzi-Maghraoui H., Dachraoui M., Belgacem S., Buhre K. D., Kunst R., Cowache P. & Lincot D., “Structural, optical and transport properties of Ag₂S films deposited chemically from aqueous solution”, *Thin Solid Films*, **288**: 217-223, 1996.
- 78- Antony A., Murali K. V., Manoj R. & Jayaraj M. K., “The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films”, *Mater. Chem. Phys.*, **90**: 106-110, 2005.
- 79- Carlos I. A. & Oizume M. M., “Estudo voltamétrico de um banho não cianetado para eletrodeposição de cobre sobre alumínio”, CD-ROM de Resumos do Interf. Latino-Americano-EBRATS, São Paulo. DO 56, 1997.
- 80- de Almeida M. R. H., *Estudo da eletrodeposição de Cu/Zn a partir de um banho não cianetado: caracterização eletroanalítica, espectrofotométrica, física e morfológica*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2003. Tese de doutorado, 2005p.
- 81- Túlio P. C., *Estudo dos mecanismos de eletrodeposição de prata sobre platina a partir de soluções de nitrato de prata*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1996. Dissertação de Mestrado, 138p.
- 82- Bard A. J. & Faulhner L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York, John Wiley & Sons, 1980.
- 83- Greef R., Peat R., Peter L. M., Pletcher D. & Robinson J., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, New York, John Wiley & Sons, 1985.
- 84 - Brett M. A. & Brett A. M. O., “Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications”, 2a ed., New York, Oxford University Press Inc., 1994.
- 85- Skoog D. A, Holler F. J. & Nieman T. A., *Princípios de Análise Instrumental / trad. Ignez Caracelli et al.*, 5a ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.
- 86- Kestenbach H. J. & Botta Filho W. J., *Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura*, 1º ed., São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1989.
- 87- Goldstein, J. L. Mewbury D. E., Echlin P. Joy D. C., Roming Jr. A. D., Lyman C. E. Fiori C. & Lifshin E., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2a ed., New York, Plenum Press, 1992.
- 88- Cullity B.D. & Stock S.R., *Elements of X-ray Diffraction*, 2a ed., London, Prentice-Hall, Inc., 2001.

- 89- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), in: International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File PDF-2. Database Set 1-49. Pennsylvania, ICDD, CD-ROM (2000).
- 90- Rojas, A. & González, I., “Relationship of two-dimensional predominance-zone diagrams with conditional constants for complexation equilibria”, *Anal. Chim. Acta*, **187**: 279-285, 1986.
- 91- Rojas-Hernández, A., Ibáñez, J. G. & González, I., “Construction of multicomponent Pourbaix diagrams using generalized species”, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(2): 365-371, 1991.
- 92- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T., Ibáñez, J. G. & González, I., “Relationship of multidimensional predominance-zone diagrams with multiconditional constants for complexation equilibria”, *Anal. Chim. Acta*, **246**: 435-442, 1991.
- 93- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T., Ibáñez, J. G. & González, I., “Multi-dimensional predominance-zone diagrams for polynuclear chemical species”, *Anal. Chim. Acta*, **259**: 95 - 104, 1992.
- 94- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T. & González, I., “Equilibria among condensed phases and a multi-component solution using the concept of generalized species. Part I: Systems with mixed complexes”, *Anal. Chim. Acta*, **278**: 321-333, 1993.
- 95- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T. & González, I., “Equilibria among condensed phases and a multi-component solution using the concept of generalized species. Part II: Systems with polynuclear species”, *Anal. Chim. Acta*, **278**: 335-347, 1993.
- 96- R. Näsänen, V. Tamminen, “The equilibria of cupric hydroxysalts in mixed aqueous solutions of cupric and alkali salts at 25°”, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**(6): 1994-1998, 1949.
- 97- Lee J. D., *Química Inorgânica Não Tão Concisa*/ trad. H. E. Toma, K. Araki, R. C. Rocha, 5º ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1999.
- 98- Hinatsu J. Y. & Foulkes F. R., “Diffusion coefficient for copper(II) in aqueous cupric sulfate-sulfuric acid solutions”, *J. Electrochem Soc.*, **136**(1): 125-131, 1989.
- 99- Vargas T. & Varma R., “Techniques for nucleation analysis in metal electrodeposition”. IN: *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, Varma R. & Selman J. R., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1991. p. 718-759.

- 100- de Oliveira E. M. & Carlos I. A., “Voltammetric and morphological characterization of zinc electrodeposition from acid electrolytes containing boric-polyalcohol complexes”, *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 1203-1210, 2008.
- 101- Berzins T. & Delahay P., “Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes”, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (3): 555-559, 1953.
- 102- Shivrín G. N. & Shivrína E. M., “Kinetics of the electrochemical reduction of thiourea complexes of metals”, *Tsvetnaya Metall.*, **5**: 43-47, 1976.