

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

**“ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE BANHOS CONTENDO  
BENZOTRIAZOL PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL E  
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MORFOLOGICA  
DOS FILMES”**

**Ana Carolina Mazarin de Moraes\***

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientadora: Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos**

**\* bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP  
2008**

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

M827ed

Moraes, Ana Carolina Mazarin de.

Estudo e desenvolvimento de banhos contendo benzotriazol para eletrodeposição de níquel e caracterização química, física e morfológica dos filmes / Ana Carolina Mazarin de Moraes. -- São Carlos : UFSCar, 2008. 157 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Eletrodeposição. 2. Química analítica. 3. Níquel. 4. Voltametria. 5. Microscopia eletrônica de varredura. I. Título.

CDD: 543.0874 (20<sup>a</sup>)

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

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Ana Carolina Mazarin de Moraes** realizado em 07 de março de 2008:*



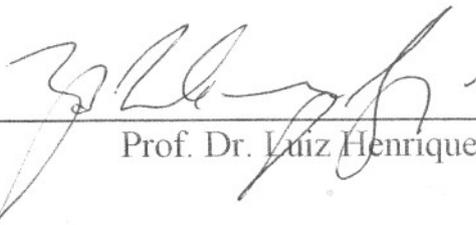
---

Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos



---

Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria



---

Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

Aos meus pais Efrem e Maria  
Luiza e ao meu irmão  
Rodrigo por acreditarem em  
mim sempre.

## AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos, pela orientação, ensinamentos científicos, comprometimento com seus alunos, e também pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional;
- Aos amigos do grupo Meire, Wesley, Edcarlos, Elton, Paulo e Betânia pela amizade e em especial Gildiberto e Joana por toda atenção dada a mim durante a execução deste trabalho;
- Aos professores da Química Analítica Ronaldo Censi Faria, Orlando Fatibello-Filho e Joaquim de Araújo Nóbrega, pelos conhecimentos químicos durante o mestrado e a graduação;
- Aos técnicos Jônatas e Helena do Departamento de Engenharia de Materiais-DEMa/UFSCar e Augusto do Instituto de Física-IFSC/USP;
- Aos meus pais pela educação dada a mim, a qual vem possibilitando muito o meu caminho e pelo incessante apoio e compreensão durante não só este trabalho, mas sim por toda minha vida;
- Ao meu irmão Rodrigo pela amizade, paciência e carinho inesgotáveis;
- Ao meu namorado Francisco pelo companheirismo e incentivo;
- À minha amiga Larissa e em especial à Maria Carolina, pela amizade e por tornarem meus dias mais divertidos;
- À FAPESP pelo apoio financeiro.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM: atomic force microscopy (microscopia de força atômica)

BTAH: benzotriazol

d: distância interplanar

DRX: espectroscopia de difração de raios-X

E: potencial

$E_d$ : potencial de deposição

EDTA: ácido etilenodiaminotetracético

EDX: espectroscopia de dispersão de raios-X

$E_\lambda$ : potencial de corte

$E_p$ : potencial de pico

EPA: *Environmental Protection Agency* (agência de proteção do meio-ambiente)

$f$ : frequência de rotação do eletrodo

$j$ : densidade de corrente

$j_{dep}$ : densidade de corrente de deposição

$j_p$ : densidade de corrente de pico

K: constante de equilíbrio

$K_f$ : constante de formação

$K_f'$ : constante de formação condicional

MEV: microscopia eletrônica de varredura

$Q_a$ : carga anódica

$Q_c$ : carga catódica

$q_d$ : densidade de carga de deposição

REH: reação de evolução de hidrogênio

STM: *scanning tunneling microscopy* (microscopia de tunelamento)

t: tempo

$V_{eq}$ : volume de equivalência

$\alpha$ : fração das espécies

$\beta$ : constante de formação global

$\Phi$ : eficiência do processo de deposição

$\theta$ : ângulo do feixe de raios-X incidente

$v$ : velocidade de varredura

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Molécula de benzotriazol.....	4
FIGURA 5.1 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir da solução: $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes concentrações de BTAH e na ausência do aditivo. pH $\sim 2,6$ . $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ , $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	31
FIGURA 5.2 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) sem BTAH, (b) BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (c) BTAH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) BTAH $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . $E_d = -1,4 \text{ V}$ e $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.....	32
FIGURA 5.3 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir da solução $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ pH 2,6. $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ , $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	34
FIGURA 5.4 - Curvas voltamétricas sobre Pt a partir da solução $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) ausência de BTAH. pH 2,6. Efeito dos potenciais limites ( $E_\lambda$ ). $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	36
FIGURA 5.5 - Curvas voltamétricas sobre Pt a partir da solução $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) ausência de BTAH. pH 2,6. $E_\lambda = -1,0 \text{ V}$ . $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	38

FIGURA 5.6 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt, a partir das soluções (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes pH.  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Gráficos inseridos em (a) e (b): ampliação do início do processo de deposição de níquel..... 39

FIGURA 5.7 - Variação de  $Q_a/Q_c$  do processo de deposição voltamétrico com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções contendo diferentes concentrações de BTAH e na ausência do aditivo. pH = 2,6. .... 41

FIGURA 5.8 - Variação da carga anódica ( $Q_a$ ) com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções contendo diferentes concentrações de BTAH e na ausência do aditivo. pH = 2,6..... 42

FIGURA 5.9 - Variação da razão entre  $Q_a/Q_c$  para o processo de deposição voltamétrico com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções de diferentes pH. (a) presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) ausência do aditivo ..... 43

FIGURA 5.10 - Curva voltamétrica sobre Pt a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Direção da varredura de potenciais: de 0,0 V para + 1,5 V e de + 1,5 V para 0,0 V. Gráfico inserido: curva voltamétrica anódica.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . pH 2,6.. ..... 45

FIGURA 5.11 - Curvas voltamétricas na ausência de íons  $\text{Ni}^{2+}$  a partir das soluções branco. (a) eletrodo de trabalho de Pt,  $A = 0,196 \text{ cm}^2$ , (b) eletrodo de trabalho de Ni,  $A = 0,332 \text{ cm}^2$ .  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . .... 48

FIGURA 5.12 - Curvas voltamétricas a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura.  $\text{pH} = 6,0$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ ..... 50

FIGURA 5.13 - Variação de  $j_p$  com  $v^{1/2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} 6,0$ ...  
..... 51

FIGURA 5.14 - Curvas voltamétricas a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes freqüências de rotação.  $\text{pH} = 6,0$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$  e  $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 52

FIGURA 5.15 - Transientes E versus t para diferentes correntes de deposição para soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ .  $\text{pH} = 6,0$  e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ ..... 53

FIGURA 5.16 - Curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel em solução de  $\text{HCl}$   $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) ausência do aditivo.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 54

FIGURA 5.17 - Eficiência do processo de deposição cronopotenciométrica com a densidade de corrente de deposição ( $j_{\text{dep}}$ ) para soluções contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e na ausência do aditivo.  $\text{pH} = 6,0$ . Solução de dissolução:  $\text{HCl}$   $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ..... 55

FIGURA 5.18 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a partir das soluções: (a), (c)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +

NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>; (b), (d) NiSO<sub>4</sub> 0,55 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. pH 6,0. (a) e (b)  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c) e (d)  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x. .... 57

FIGURA 5.19 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a), (c), (e) NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>; (b), (d), (f) NiSO<sub>4</sub> 0,55 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. (a) e (b) pH 2,6, (c) e (d) pH 5,0, (e) e (f) pH 6,0.  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $E_d = -1,0 \text{ V}$ . 5000 x. ... 60

FIGURA 5.20 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a), (c), (e) NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>; (b), (d), (f) NiSO<sub>4</sub> 0,55 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. (a) e (b) pH 2,6, (c) e (d) pH 5,0, (e) e (f) pH 6,0.  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $E_d = -1,4 \text{ V}$ . 5000 x. ... 62

FIGURA 5.21 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a), (c), (e) NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>; (b), (d), (f) NiSO<sub>4</sub> 0,55 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. (a) e (b) pH 2,6, (c) e (d) pH 5,0, (e) e (f) pH 6,0.  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $E_d = -1,6 \text{ V}$ . 5000 x. ... 64

FIGURA 5.22 - Difratoogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,6.  $E_d$ : (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V. .... 72

FIGURA 5.23 - Difratoogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> +

NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH 2,6. E<sub>d</sub>:  
(a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V..... 73

FIGURA 5.24 - Difratoformas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>, pH 5,0. E<sub>d</sub>: (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V..... 74

FIGURA 5.25 - Difratoformas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH 5,0. E<sub>d</sub>: (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V..... 75

FIGURA 5.26 - Difratoformas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>, pH 6,0. E<sub>d</sub>: (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V..... 76

FIGURA 5.27 - Difratoformas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH 6,0. E<sub>d</sub>: (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V..... 77

FIGURA 5.28 - Difratoformas dos depósitos de níquel sobre Pt obtidos em E<sub>d</sub> = -1,0 V e q<sub>d</sub> = 2 C cm<sup>-2</sup> a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>. (a) pH 2,6 e (b) pH 6,0 na ausência de aditivo, (c) pH 2,6 e (d) pH 6,0 na presença de BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>..... 80

FIGURA 5.29 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt, a partir da solução $\text{NiSO}_4$ 0,022 mol L <sup>-1</sup> + $\text{NiCl}_2$ 0,033 mol L <sup>-1</sup> + $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,013 mol L <sup>-1</sup> . pH 2,6. $E_\lambda = -1,5$ V, $v = 10$ mV s <sup>-1</sup> .....	81
FIGURA 5.30 - Fotografias do eletrodo de trabalho de Pt recoberto com eletrodepósito de níquel. ....	82
FIGURA 5.31 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução $\text{NiSO}_4$ 0,022 mol L <sup>-1</sup> + $\text{NiCl}_2$ 0,033 mol L <sup>-1</sup> + $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,013 mol L <sup>-1</sup> . (a) sem BTAH e (b) BTAH $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> . $E_d = -1,6$ V e $q_d = 2$ C cm <sup>-2</sup> . 5000 x.....	83
FIGURA 5.32 - Difratoogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução: $\text{NiSO}_4$ 0,022 mol L <sup>-1</sup> + $\text{NiCl}_2$ 0,033 mol L <sup>-1</sup> + $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,013 mol L <sup>-1</sup> . (a) sem BTAH, (b) BTAH $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> . $E_d = -1,6$ V, $q_d = 2$ C cm <sup>-2</sup> . ....	84
FIGURA 5.33 - Fórmula estrutural do EDTA. ....	86
FIGURA 5.34 - Diagrama de distribuição das espécies para o EDTA.....	86
FIGURA 5.35 - Curva de titulação da solução contendo: $\text{NiCl}_2$ 0,33 mol L <sup>-1</sup> + $\text{NiSO}_4$ 0,22 mol L <sup>-1</sup> + EDTA 0,7 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 3 mol L <sup>-1</sup> . ....	89
FIGURA 5.36 - Segunda derivada da curva de titulação da solução $\text{Ni}^{2+}$ 0,55 mol L <sup>-1</sup> + EDTA 0,7 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 3 mol L <sup>-1</sup> . Volumes de equivalência. ....	91

FIGURA 5.37 - Curva de titulação da solução contendo: $\text{Ni}^{2+}$ $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Titulação estequiométrica.....	92
FIGURA 5.38 - Segunda derivada da curva de titulação da solução $\text{Ni}^{2+}$ $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Volume de equivalência.....	92
FIGURA 5.39 - Diagrama de distribuição de espécies para Ni(II).....	94
FIGURA 5.40 - Curva voltamétrica sobre substrato de Pt a partir da solução $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ . pH 9,0. $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	96
FIGURA 5.41 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir da solução $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes pH: (a) pH 3,0, (b) pH 5,0 e (c) pH 9,0. $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	97
FIGURA 5.42 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt, a partir das soluções: (a) $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) $\text{NiSO}_4$ $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NiCl}_2$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Efeito dos potenciais limites ( $E_\lambda$ ). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	99
FIGURA 5.43 - Variação de $Q_a/Q_c$ do processo de deposição voltamétrico com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções contendo diferentes concentrações de EDTA. pH = 6,0.....	101

FIGURA 5.44 - Curvas voltamétricas na ausência de íons  $\text{Ni}^{2+}$  a partir das soluções branco. (a) eletrodo de trabalho de Pt,  $A = 0,196 \text{ cm}^2$ , (b) eletrodo de trabalho de Ni,  $A = 0,332 \text{ cm}^2$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 102

FIGURA 5.45 - Curvas voltamétricas a partir da solução  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes velocidades de varredura.  $\text{pH} = 6,0$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ . ..... 104

FIGURA 5.46 - Variação de  $j_p$  com  $v^{1/2}$ . Solução eletrolítica: (a)  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1} + \text{EDTA } 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1} + \text{EDTA } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $\text{pH } 6,0$ . ..... 105

FIGURA 5.47 - Curvas voltamétricas a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1} + \text{EDTA } 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1} + \text{EDTA } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes frequências de rotação.  $\text{pH} = 6,0$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$  e  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 106

FIGURA 5.48 - Transientes E versus t para diferentes correntes de deposição para soluções: (a)  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1} + \text{EDTA } 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1} + \text{EDTA } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $\text{pH} = 6,0$  e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$  ..... 107

FIGURA 5.49 - Curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel em solução de  $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 108

FIGURA 5.50 - Eficiência do processo de deposição cronopotenciométrica com a densidade de corrente de deposição ( $j_{\text{dep}}$ ) para soluções contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . pH = 6,0. Solução de dissolução: HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  ..... 109

FIGURA 5.51 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a partir das soluções: (a), (c)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b), (d)  $\text{NiSO}_4$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . pH 6,0. (a) e (b)  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c) e (d)  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x. .... 111

FIGURA 5.52 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a), (c), (e)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b), (d), (f)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) e (b)  $E_d = -1,0 \text{ V}$ , (c) e (d)  $E_d = -1,4 \text{ V}$ , (e) e (f)  $E_d = -1,6 \text{ V}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x. .... 114

FIGURA 5.53 - Difratoogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d = -1,0 \text{ V}$ : (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ..... 120

FIGURA 5.54 - Difratoogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d = -1,4 \text{ V}$ : (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ..... 121

FIGURA 5.55 - Difratoogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d = -1,6 \text{ V}$ : (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ..... 122

FIGURA 5.56 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt, a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Efeito dos potenciais limites ( $E_\lambda$ ).  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 124

FIGURA 5.57 - Variação de  $Q_a/Q_c$  do processo de deposição voltamétrico com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções contendo diferentes concentrações de EDTA + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH = 6,0 ..... 126

FIGURA 5.58 - Curvas voltamétricas na ausência de íons  $\text{Ni}^{2+}$  a partir das soluções branco. (a) eletrodo de trabalho de Pt,  $A = 0,196 \text{ cm}^2$ , (b) eletrodo de trabalho de Ni,  $A = 0,332 \text{ cm}^2$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 127

FIGURA 5.59 - Transientes E versus t para diferentes densidades de corrente de deposição para soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH = 6,0 e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . ..... 129

FIGURA 5.60 - Curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel em solução de HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  +

BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 130

FIGURA 5.61 - Eficiência do processo de deposição cronopotenciométrica com a densidade de corrente de deposição ( $j_{\text{dep}}$ ) para soluções contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH = 6,0. Solução de dissolução: HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 131

FIGURA 5.62 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH 6,0.  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x..... 132

FIGURA 5.63 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -1,0 \text{ V}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x..... 135

FIGURA 5.64 - Difratoogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d = -1,0 \text{ V}$ : (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 137

FIGURA 5.65 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : (a) ausência de aditivo, pH 2,6, (b) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0, (c) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0, (d) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0.  $E_d = -1,0 \text{ V}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x. ... 139

FIGURA 5.66 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : (a) ausência de aditivo, pH 2,6, (b) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0, (c) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0, (d) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0.  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x. .... 140

FIGURA 5.67 - Quantidades em massa dos elementos presentes nos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : ausência de aditivo e presença de diferentes aditivos adicionados ao banho. .... 141

FIGURA 5.68 - Quantidades em massa dos elementos presentes nos filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : ausência de aditivo e presença de diferentes aditivos adicionados ao banho. .... 142

FIGURA 5.69 - Espectro de massas do BTAH. (a) padrão de BTAH, (b) composto extraído da solução de níquel, o BTAH. .... 146

FIGURA 5.70 - Curva voltamétrica sobre substrato de Pt a partir da solução  
NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ...

..... 147

## LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1 - Porcentagens em massa de Ni, Cl e O nos filmes obtidos em diferentes densidade de corrente de deposição, a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : ausência e presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 58

TABELA 5.2 - Porcentagens em massa de Ni, Cl e O nos filmes obtidos em diferentes potenciais de deposição, a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes pH. .... 68

TABELA 5.3 - Porcentagens em massa de Ni, Cl e O nos filmes obtidos em diferentes potenciais de deposição, a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes pH. .... 68

TABELA 5.4 - Distâncias interplanares observadas,  $d$  (hkl), dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente a  $E_d = -1,0 \text{ V}$  e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ , a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) pH 2,6 e (b) pH 6,0 na ausência de aditivo, (c) pH 2,6 e (d) pH 6,0 na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores esperados ( $d_{\text{esp}}$ ) são dados em JCPDS [58].  $d_{\text{obs}}$ :  $d_1(\text{hkl})$ ,  $d_2(\text{hkl})$ ,  $d_3(\text{hkl})$  e  $d_4(\text{hkl})$ .. ..... 79

TABELA 5.5 - Porcentagens em massa de Ni, Cl, O e C nos filmes obtidos em  $E_d = -1,6 \text{ V}$ ,  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ , a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,022 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,033 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ , na presença e na ausência de BTAH..... 85

TABELA 5.6 - Porcentagens em massa de Ni, C e O nos filmes obtidos em diferentes densidade de corrente de deposição, a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ..... 112

TABELA 5.7 - Porcentagens em massa de Ni, C e O nos filmes obtidos em diferentes  $E_d$ , a partir da solução S1 =  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e S2 = EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 117

TABELA 5.8 - Porcentagens em massa de Ni, C e O nos filmes obtidos cronopotenciometricamente em  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , a partir das soluções contendo diferentes concentrações de EDTA associadas com BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 133

TABELA 5.9 - Porcentagens em massa de Ni, C e O nos filmes obtidos cronoamperometricamente em  $E_d = -1,0 \text{ V}$ , a partir das soluções contendo diferentes concentrações de EDTA associadas com BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 135

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a eletrodeposição de níquel na presença dos aditivos BTAH e/ou EDTA sobre substrato de Pt a partir de soluções do tipo Watts em diferentes valores de pH. O processo de deposição e dissolução dos depósitos de níquel na presença ou não de aditivos foi investigado por meio de técnicas voltamétricas. Os depósitos obtidos a partir destas soluções foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de raios-X e espectroscopia de difração de raios-X. Estudos voltamétricos mostraram que a presença dos aditivos nos banhos diminuiu a densidade de corrente do processo de deposição de níquel. A varredura anódica sugeriu a formação de diferentes fases cristalográficas de níquel, além de outros processos que podem ocorrer paralelamente à dissolução dos depósitos. Elevadas eficiências do processo de deposição foram obtidas em baixas  $j_{\text{dep}}$ , para todos os sistemas estudados. A reação de evolução de hidrogênio acompanhou o processo de deposição de níquel desde os momentos iniciais. Os estudos de eletrodeposição de níquel a partir de soluções alcalinas contendo elevada concentração de EDTA mostraram que o complexo  $\text{NiY}^{2-}$  não se descarrega a Ni metálico, os depósitos foram formados apenas quando o EDTA foi empregado em baixas concentrações (quantidade de aditivo). Análise dos depósitos por MEV mostraram que as melhores condições de obtenção dos mesmos foram em  $E_d = -1,0 \text{ V}$  ou  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , a partir de soluções tipo Watts em pH 6,0 na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Por EDX, verificou-se que para todos os sistemas estudados houve a incorporação de O e Cl. A morfologia dos depósitos de níquel depende do potencial de deposição e conseqüentemente da composição química dos mesmos.

## ABSTRACT

In this work, nickel electrodeposition has been studied in the presence of the additives BTAH and/or EDTA onto platinum substrate from Watts plating bath, at different pH. The deposition and dissolution processes with or without additives were investigated through voltammetric techniques. The deposits obtained from these electrolytic solutions were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM), X-ray dispersion (EDX) and X-ray diffraction (DRX). Voltammetric studies showed the presence of additives in the plating bath the deposition current densities decreased. The anodic scan suggested the formation of different nickel crystallographic faces, besides that it also suggested other processes that can occur in parallel with dissolution of deposits. The highest efficiencies of the deposition process were obtained at low  $j_{\text{dep}}$  for all systems studied. The hydrogen evolution reaction occurs simultaneously to the nickel deposition process since the initial moments. The nickel deposition studies from alkaline solutions that contain high concentration of EDTA showed that the complex  $\text{NiY}^{2-}$  did not discharge to metallic nickel. The deposits were formed only when EDTA was used in low concentrations (additive proportions). Analysis of the deposits by SEM showed that the best conditions to obtain these deposits were carried out at  $E_d = -1,0 \text{ V}$  or  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  from nickel solutions at pH 6,0 in the presence of  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  BTAH. By EDX analysis we could verify that there was O and Cl incorporation in the deposits. The deposits of nickel morphology depends on the deposition potential and consequently on chemical composition of the deposits.

# SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Apresentação e Objetivo .....	1
CAPÍTULO 2 – Introdução.....	3
2.1-Benzotriazol (BTAH) como aditivo. ....	4
2.2-Estado da arte da eletrodeposição de níquel.....	10
CAPÍTULO 3 – Técnicas eletroanalíticas e físicas para caracterização dos banhos de deposição e dos eletrodepósitos de níquel. ....	23
3.1-Técnicas eletroanalíticas para caracterização da solução eletrolítica e do processo de deposição e dissolução de níquel .....	23
3.1.1-Voltametria de varredura linear .....	23
3.1.2-Cronoamperometria .....	24
3.1.3-Cronopotenciometria .....	24
3.2-Técnicas de caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos de níquel.....	25
3.2.1-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	25
3.2.2-Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX).....	25
3.2.3-Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX).....	26
CAPÍTULO 4 – Equipamentos, materiais e métodos .....	27
4.1-Reagentes e materiais.....	27
4.2-Eletrodos e célula.....	27
4.3-Equipamentos.....	27
4.3.1- Potenciostato/galvanostato .....	27
4.3.2-Sistema de eletrodo rotatório .....	27
4.3.3-MEV, EDX e DRX .....	28
4.4-Ajuste de pH das soluções .....	28
4.5-Preparo das soluções.....	28
4.6-Otimização do eletrodo de trabalho .....	28
4.7-Preparo das amostras para análise por MEV, EDX e DRX.....	29
CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão .....	31
5.1- Estudo do efeito do benzotriazol no processo de eletrodeposição de níquel.....	31
5.1.1- A escolha da concentração do aditivo .....	31
5.1.2- Estudo do processo de eletrodeposição de níquel na ausência e na presença de BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	34

5.1.2.1- Estudo do processo de deposição pela técnica da varredura reversa .....	35
5.1.2.2- Estudo do efeito do pH no processo de deposição e dissolução de níquel.....	38
5.1.2.3- Relação entre as cargas anódicas e catódicas ( $Q_a/Q_c$ ) do processo de deposição de níquel na presença e na ausência de BTAH .....	40
5.1.2.4- Reação de evolução de hidrogênio (REH) .....	46
5.1.2.5- Estudo do processo de deposição em diferentes velocidades de varredura ( $v$ ).....	49
5.1.2.6- Estudo do processo de deposição utilizando eletrodo disco rotatório de platina .....	51
5.1.3- Estudo cronopotenciométrico do processo de deposição de níquel na presença e na ausência de BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	52
5.1.3.1- Análise morfológica e química dos depósitos de níquel obtidos cronopotenciometricamente por MEV e EDX.....	57
5.1.4- Análise morfológica dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por MEV.....	59
5.1.5- Análise da composição química dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por EDX .....	67
5.1.3.1- Difrátogramas de dispersão de raios-X .....	71
5.1.6- Análise da composição das fases dos depósitos de níquel por DRX	78
5.2- Estudo do processo de deposição de níquel a partir de soluções contendo baixa concentração de $\text{Ni}^{2+}$ .....	81
5.3- Estudo do efeito do EDTA no processo de deposição de níquel.....	85
5.3.1- Caracterização do banho de deposição de níquel na presença de EDTA .....	85
5.3.2- Estudo do processo de deposição de níquel a partir de soluções contendo EDTA como complexante .....	95
5.3.3- Estudo do processo de deposição de níquel a partir de soluções contendo EDTA como aditivo .....	98
5.3.3.1- Estudo do processo de deposição de níquel pela técnica da varredura reversa.....	98
5.3.3.2- Relação entre as cargas anódicas e catódicas ( $Q_a/Q_c$ ) do processo de deposição de níquel na presença de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	100
5.3.3.3- Reação de evolução de hidrogênio (REH) .....	102

5.3.3.4- Estudo do processo de deposição em diferentes velocidades de varredura (v).....	104
5.3.3.5- Estudo do processo de deposição utilizando eletrodo disco rotatório de platina .....	105
5.3.3.6- Estudo cronopotenciométrico do processo de deposição de níquel na presença de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .....	107
5.3.3.6.1- Análise morfológica e química dos depósitos de níquel obtidos cronopotenciometricamente por MEV e EDX.....	110
5.3.3.7- Análise morfológica dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por MEV .....	113
5.3.3.8- Análise da composição química dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por EDX .....	117
5.3.3.8.1- Difrátogramas de dispersão de raios-X .....	120
5.4-O sinergismo dos aditivos.....	123
5.4.1- Estudo do processo de deposição de níquel a partir de soluções contendo EDTA + BTAH .....	123
5.4.2- Relação entre as cargas anódicas e catódicas ( $Q_a/Q_c$ ) do processo de deposição de níquel na presença de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	125
5.4.3- Reação de evolução de hidrogênio (REH) .....	126
5.4.4- Estudo cronopotenciométrico do processo de deposição de níquel na presença de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	128
5.4.4.1- Análise morfológica e química dos depósitos de níquel obtidos cronopotenciometricamente por MEV e EDX.....	132
5.4.5- Análise morfológica e química dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por MEV e EDX .....	134
5.5- Melhores condições para obtenção dos eletrodepósitos de níquel .....	138
5.6- Tratamento e descarte das soluções.....	144
CAPÍTULO 6 – Conclusões.....	149
Referências Bibliográficas .....	153

## **CAPÍTULO 1 – Apresentação e Objetivo**

O objetivo do presente trabalho de mestrado é aprofundar o conhecimento sobre o processo de eletrodeposição e eletrodissolução de depósitos metálicos puros, sendo neste caso os depósitos de níquel, a partir do desenvolvimento de banhos: ácido tipo Watts e alcalino tendo EDTA como complexante, utilizando o aditivo orgânico benzotriazol (BTAH), buscando a compreensão do mecanismo geral do processo de deposição, as caracterizações morfológicas, estruturais e químicas dos depósitos obtidos utilizando estes eletrólitos.

Numa primeira etapa do projeto, no que diz respeito ao banho ácido tipo Watts, buscou-se as melhores concentrações para o uso do BTAH, ou seja, quais delas seriam de melhor aplicabilidade na obtenção de depósitos de níquel e de melhor estabilidade em solução.

Definidas as condições do aditivo de interesse no banho de deposição, passou-se para o estudo eletroanalítico destas soluções tipo Watts sobre substrato de Pt utilizando-se a voltametria de varredura linear, variando-se então o potencial de corte da varredura reversa, a velocidade de varredura e a frequência de rotação do eletrodo de trabalho. Estudos acerca do melhor pH do banho de deposição para obtenção dos filmes de níquel também foram realizados.

Para a obtenção da eficiência do processo de deposição de níquel na presença e na ausência de BTAH, aplicou-se a técnica cronopotenciométrica, sendo os depósitos de níquel dissolvidos em uma solução mais adequada para evitar a influência de reações paralelas ao processo.

Estudou-se também as soluções branco, ou seja, aquelas que não contém íons  $\text{Ni}^{2+}$ , a fim de se verificar reações paralelas ao processo de eletrodeposição de níquel.

Alguns estudos para banhos de deposição de níquel contendo menores concentrações deste metal também foram realizados.

Quanto ao banho alcalino contendo EDTA como agente complexante, estudos das soluções contendo elevada concentração do mesmo foram realizados a fim de se estabelecer a melhor condição de trabalho na presença deste complexante. Porém, por motivos que serão discutidos posteriormente, o EDTA foi utilizado em concentrações de aditivo (baixas concentrações) em banhos do tipo Watts. Novamente avaliou-se o comportamento eletroquímico deste sistema nas mesmas condições descritas anteriormente como para o banho tipo Watts na presença de BTAH.

Também, avaliou-se a relação sinérgica entre os aditivos de interesse, EDTA e BTAH.

Por fim, a caracterização morfológica dos filmes de níquel foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a caracterização química dos mesmos por meio de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) e a análise estrutural foi feita por espectroscopia de difração de raios-X (DRX).

## CAPÍTULO 2 – Introdução

O processo de eletrodeposição é um dos mais utilizados para o revestimento de diferentes substratos devido a sua capacidade de alterar as características dos mesmos, obtendo-se filmes com espessuras mais controladas, conferindo resistência à corrosão e à abrasão, melhorias no desempenho dos materiais em diferentes meios, entre outras propriedades. Os métodos eletroquímicos de recobrimento metálico são atrativos também devido ao elevado grau de controle obtido pela variação das condições experimentais. No passado a eletrodeposição tinha finalidade puramente decorativa, porém hoje, é um processo industrial de grande importância econômica, sendo um dos poucos processos de tratamento de superfícies que satisfaz requisitos decorativos e aplicações funcionais [1].

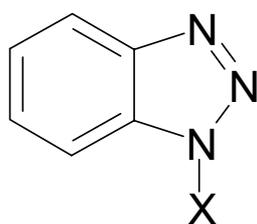
A eletrodeposição é conduzida no banho de deposição, ou seja, na solução eletrolítica. Os banhos para eletrodeposição, de modo geral contém além dos íons do (s) metal (is) a ser (em) depositado (s), outras espécies tais como: sais e ácidos para elevar a condutividade e evitar hidrólise; agentes molhadores, que evitam a aderência de bolhas de hidrogênio na superfície do catodo; agentes complexantes, que formam complexos com os íons metálicos permitindo alta concentração dos mesmos e baixa concentração dos íons metálicos livres; agentes tamponantes, como o ácido bórico, que mantém o pH da solução; e aditivos, que são substâncias, em geral orgânicas que influenciam na morfologia e/ou estrutura dos depósitos. Os substratos podem ser de metais menos nobres, com deposição de metais mais nobres na superfície e também podem ser peças plásticas ou outro material não condutor metalizado [2].

Os aditivos são adicionados aos banhos de eletrodeposição para realçar, intensificar, alterar as propriedades físicas dos depósitos, tais como brilho, morfologia (superfícies mais lisas) e estrutura, podendo aumentar ou

diminuir a polarização catódica. A quantidade requerida destes aditivos é pequena e sua ação é geralmente específica para cada banho. Os aditivos podem ser consumidos ou decompostos durante o curso da eletrodeposição.

## 2.1- Benzotriazol (BTAH) como aditivo

Por muitas décadas, o BTAH tem sido amplamente utilizado como efetivo inibidor de corrosão para cobre e suas ligas e como um importante aditivo para banhos de deposição de cobre devido às propriedades que infere ao filme obtido, como pode ser verificado a seguir. Como resultado, a natureza e a formação do filme de BTAH sobre cobre têm sido estudadas extensivamente. Esses estudos, como serão vistos adiante, revelam que existe uma camada de BTAH quimissorvida na superfície do substrato, que consiste de um complexo entre Cu(I) e BTAH, agindo de maneira protetora na corrosão do cobre e como nivelador e abrillantador na deposição deste metal. Dependendo do pH [3], o BTAH pode existir em solução aquosa como o cátion  $\text{BTAH}_2^+$  (pH 0 a  $\sim 1,0$ ), molécula neutra BTAH (pH  $\sim 1$  a  $\sim 8,0$  (Fig. 2.1)) ou como a espécie aniônica  $\text{BTA}^-$  (pH  $> \sim 8,0$ ).



Onde X = H;  $\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
 $\text{CH}_2\text{NHCOH}$ ;  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$  ou  $\text{CH}_3$

FIGURA 2.1 - Molécula de benzotriazol.

SHESHADRI [3] estudou o efeito do ácido tioglicólico (TGA) e BTAH no potencial de polarização catódica durante a electrocristalização do cobre sobre cristal de cobre. O banho eletrolítico utilizado foi:  $\text{CuSO}_4$  0,25 mol

$L^{-1}$ ,  $H_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , BTAH  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Na presença de BTAH, a inclinação da curva de Tafel ( $180 \pm 5 \text{ mV}$ ) desviou-se do valor esperado para a reação de transferência de carga, que pode ser atribuída ao complexo Cu(I)-BTA formado, em soluções ácidas ou neutras de  $CuSO_4$ , na superfície do catodo. Este complexo, com o Cu(I) é estável em soluções ácidas, mas o complexo com Cu(II) não. O filme de complexo adsorvido nos sítios ativos recebe um elétron do catodo e descarrega os átomos de Cu, os quais podem ser incorporados simultaneamente no mesmo sítio ativo. As moléculas de BTAH podem, ao mesmo tempo, novamente formar complexos com os íons Cu(I) na dupla camada sendo estes íons complexos imediatamente adsorvidos no catodo. Este processo é repetido durante todo o tempo de deposição, e, portanto necessita de energia elevada. Também foi observada alta eficiência do processo de eletrodeposição.

GEWIRTH *et al.* [4] realizaram um estudo detalhado do processo de nucleação dos eletrodepósitos de cobre sobre Au. A morfologia dos eletrodepósitos foi analisada para poder examinar o efeito do aditivo sobre a mesma. A composição dos banhos eletrolíticos utilizados foi: (i)  $CuSO_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; (ii)  $CuSO_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e BTAH  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Baixa concentração de íons Cu(II) foi utilizada para que a taxa de deposição fosse baixa, de modo a ter maior facilidade de análise do processo de eletrodeposição. A densidade de corrente escolhida para o processo é relativamente baixa ( $0,80 \text{ mA cm}^{-2}$ ), o que previne o esgotamento de íons Cu(II) na interface durante a eletrodeposição. A adição de BTAH ao banho eletrolítico fez aumentar a nucleação consideravelmente e decrescer o tamanho dos grânulos eletrodepositados, resultando em uma superfície muito lisa. Portanto, em soluções contendo BTAH, a difusão superficial e o crescimento das ilhas tridimensionais de nucleação foram fortemente inibidos pela adsorção de BTAH na interface, melhorando a superfície depositada. No entanto, sem

BTAH no banho, grandes grânulos de Cu foram depositados e a superfície foi rugosa.

GEWIRTH *et al.* [5], em seu segundo trabalho, investigaram o BTAH e a influência de substituintes no anel triazol, ou seja, metanol-benzotriazol (MeOH-BTA), N-benzotriazol formamida (amida-BTA), metóximetil-benzotriazol (MeOMe-BTA) e metil-benzotriazol (Me-BTA) como aditivos na deposição de cobre sobre ouro-vidro cromado. O efeito dos aditivos na morfologia dos depósitos foi estudado por STM e AFM. A solução eletrolítica usada foi:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e BTAH ou seus derivados  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . A deposição de cobre na ausência de aditivos e na presença de MeOMe-BTA ou Me-BTA produziu filmes rugosos devido à rápida difusão dos íons Cu(I) na superfície, enquanto que na presença de BTAH, MeOH-BTA ou amida-BTA, filmes finos e mais homogêneos foram produzidos. Entre os quatro substituintes do BTAH, em meio ácido, ocorreu apenas a decomposição do MeOH-BTA à BTAH, enquanto que os outros permaneceram estáveis. Observaram também que a mudança na morfologia foi significativa quando as estruturas dos aditivos variaram, sendo que a obtenção de filmes de cobre lisos na presença de aditivos está associada à capacidade dos mesmos de formarem um polímero com os íons Cu(I) através da coordenação com o átomo de N do anel triazol e/ou substituintes no N-triazol. Os autores observaram que quantidades significantes de matéria orgânica foram incorporadas nos depósitos, implicando no consumo desses aditivos. No caso do BTAH houve formação do complexo polimérico Cu(I)-nBTA imediatamente na superfície. Este complexo torna menos favorável a difusão dos íons Cu(I) livremente na superfície. Em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), o processo de eletrodeposição de cobre ocorre em dois passos:  $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$  (lento) o qual é seguido por:  $\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}$  (rápido). Com o BTAH, em circuito aberto, as moléculas deste aditivo adsorvem no substrato de Au, sendo que quando se aplica corrente, a primeira reação a ocorrer é a redução dos íons Cu(II) a Cu(I). Os íons Cu(I) formam um complexo

polimérico com o BTAH adsorvido. Este complexo Cu(I)-BTA, quando reduzido, libera átomos de Cu. A redução do complexo polimérico continua concomitantemente com a difusão dos íons Cu(II) do seio da solução para a interface levando a formação do Cu(I)-BTA. As ilhas de nucleação de Cu crescem quanto mais átomos do mesmo forem liberados. O BTAH, então “livre” torna a formar mais complexos com os íons Cu(I). Outra rota observada para o BTAH foi a incorporação às ilhas de Cu em nucleação, mostrando que os depósitos cresceram sobre impurezas orgânicas, sendo estas ocluídas aos eletrodepósitos. Após o processo de deposição, a concentração de íons Cu(II) ou Cu(I) decresce porque o transporte de massa é insuficiente para completar os íons metálicos. O BTAH adsorvido na superfície do depósito passiva o cobre depositado, portanto as ilhas de nucleação param de crescer.

SCENDO e MALYSZKO [6] estudaram a influência do BTAH e tolitriazol (TTAH) na eletrodeposição de cobre sobre Pt policristalina a partir de soluções ácidas contendo íons cloreto e diferentes quantidades de BTAH e TTAH. As propriedades de proteção à corrosão do TTAH foram estudadas em soluções contendo íons iodeto. O BTAH impediu a corrosão do cobre através da formação de um filme protetor insolúvel e polimérico Cu(I)-BTA, o qual precipita na superfície do substrato. O banho eletrolítico consistiu de:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e BTAH ou TTAH  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O processo geral do eletrodo envolve duas reações, ou seja, Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu as quais são caracterizadas por uma grande separação de potencial, sendo que, na presença de aditivos a redução Cu(II)/Cu(I) foi fortemente inibida enquanto que a reação Cu(I)/Cu permaneceu praticamente inalterada. Os dois inibidores, BTAH e TTAH comportaram-se de maneira similar. O mecanismo de inibição envolve a formação de uma fina camada polimérica de Cu(I)-BTA ou Cu(I)-TTA na superfície do eletrodo.

ARMSTRONG e MULLER [7] estudaram a deposição de cobre na presença de diversas concentrações de BTAH e densidades de corrente. O efeito

deste aditivo no processo de nucleação e na topografia da superfície de cobre foi determinado por STM dos eletrodepósitos de cobre. Os banhos em estudo foram compostos de  $\text{CuSO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e BTAH  $0$ ;  $5,0 \times 10^{-5}$ ;  $1,0 \times 10^{-4}$  ou  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Verificaram que: o tamanho das partículas depositadas decresce quando o potencial se torna mais negativo e com o aumento da concentração de BTAH; a topografia do cobre eletrodepositado em solução livre de aditivo é governada pelo crescimento preferencial em certos locais, sendo então de pouca orientação cristalográfica; os depósitos de cobre obtidos em soluções contendo BTAH são uniformes e crescem em todas as direções cristalográficas; a densidade de nucleação do Cu na Pt depende do potencial aplicado, e não da presença de BTAH; e a adição de BTAH provoca a redução de tamanho das partículas depositadas, pois requer elevado potencial de deposição, produzindo eletrodepósitos de cobre brilhantes.

CAMPBELL *et al.* [8] investigaram os efeitos dos aditivos tiouréia (TU), BTAH e 4,5-ditioctano-1,8 ácido dissulfônico (DTODSA) na cinética da deposição de cobre a partir de soluções contendo  $\text{CuSO}_4$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2, variando-se a concentração de BTAH de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos mostraram que na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  o potencial de deposição deslocou-se para valores mais negativos; não se observou corrente difusional limite e a deposição de cobre ocorreu na região de evolução de  $\text{H}_2$ . Também verificaram que ao diminuir as concentrações de BTAH em solução, o processo de deposição de cobre foi controlado por transporte de massa e que não houve alteração do coeficiente de difusão. Além do mais, a densidade de corrente de troca decresceu sistematicamente com o aumento da concentração de BTAH de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e foram consideravelmente baixas em relação àquelas obtidas em soluções sem aditivos. Concluíram então que a deposição de cobre é significativamente inibida na presença de BTAH.

POLING [9] determinou a espessura e a estrutura dos filmes de cobre formados sobre Cu na presença de BTAH usando Espectroscopia no Infravermelho. Os resultados mostraram que a banda de absorção referente à ligação N-H observada com o BTAH, desapareceu no complexo Cu(I)-BTA, indicando que o Cu fez ligação com o N-triazol. Este complexo forma um filme polimérico, sendo a espessura equivalente a muitas camadas de monômeros Cu(I)-BTA. POLING propôs que o crescimento do filme ocorre quando íons Cu(I) são transportados através da camada de BTAH adsorvida, precipitando o Cu(I)-BTA, o qual age como uma barreira física para reações de eletrodo, sendo um eficiente inibidor catódico.

PIZZINI *et al.* [10] mostraram que o BTAH está presente somente nas camadas atômicas mais externas do depósito e que o efeito inibidor do BTAH é devido a adsorção do filme polimérico de Cu(I)-BTA na superfície do eletrodo. Verificaram que a espessura da camada desse complexo foi de 1-1,5 nm e que a densidade de corrente de troca decresceu sistematicamente com o aumento da concentração de BTAH.

VOGT *et al.* [11] estudaram a deposição de cobre sobre Cu (100) em solução ácida na presença de BTAH. Os resultados obtidos durante a dissolução e a deposição de cobre na presença de BTAH diferem daqueles observados em soluções sem aditivo. A análise *in situ* por STM do BTAH sobre Cu, em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mostrou que o BTAH quimissorvido pode formar uma camada de estrutura ordenada, distribuída igualmente por todo o substrato e de geometria plana e uma fase desordenada cuja estrutura consiste em uma cadeia de moléculas, que pode corresponder a um sistema polimérico do complexo Cu(I)-BTA. Além disso, os resultados demonstraram que o BTAH age como inibidor de corrosão para o cobre durante a dissolução e, como um bom agente nivelador na deposição de cobre, em escala atômica.

Como se pôde verificar, o BTAH e moléculas similares apresentam efeitos significativos no processo de deposição de cobre e na morfologia dos

filmes depositados (finos, bastante lisos e homogêneos). Além do mais, de acordo com a *Environmental Protection Agency* (EPA) o BTAH, a ser utilizado neste projeto, é considerado ser de baixa toxidez e de baixo perigo para a saúde humana [12].

Deste modo, tendo em vista o anteriormente exposto, propõe-se neste projeto estudar o efeito do BTAH no processo de deposição e dissolução de níquel a partir dos banhos tipo Watts e alcalino-EDTA, e na morfologia, composição e estrutura dos filmes de níquel.

## **2.2- Estado da arte da eletrodeposição de níquel**

Embora a eletrodeposição de níquel tenha sido estudada desde o início do século XX, houve um crescente interesse nos últimos anos, e agora é um dos meios mais freqüentes para o tratamento de superfícies.

A eletrodeposição de níquel é bastante utilizada em peças da indústria eletroeletrônica, ou seja, em terminais e conectores, e tem como principal função a proteção à corrosão do metal base (latão, Cu ou Fe e em menor extensão para as ligas de Al e Mg). Os filmes de níquel são usados ainda como acabamento final decorativo para lustres, torneiras, dobradiças, etc. Nestes casos, os eletrodepósitos devem apresentar elevado brilho e ausência de quaisquer manchas. Muitas vezes, após a niquelação, as peças são cromadas em banhos de cromo decorativo, conferindo resistência e dureza à superfície. Devido às propriedades mecânicas favoráveis dos revestimentos de níquel, estes são utilizados também na fabricação de folhas de metal, tubos, telas, etc.

Os banhos para deposição de níquel podem ser ácidos, sendo estes os mais utilizados, e também alcalinos. Os banhos ácidos permitem maior estabilidade do íon  $Ni^{2+}$  e os depósitos obtidos apresentam alta dureza. O banho tipo Watts é um dos mais utilizados industrialmente, pois o processo de

eletrodeposição apresenta elevada eficiência, acima de 95% em determinadas condições. Os depósitos obtidos são dúcteis e relativamente lisos. Este banho eletrolítico é constituído principalmente de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . O  $\text{NiSO}_4$  garante a presença de íons  $\text{Ni}^{2+}$  em solução, sendo este sal o mais usado por ser de menor custo. Também, o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  apresenta maior estabilidade, pois não é reduzido no catodo e nem é oxidado pelo anodo, não é volatilizado, é bastante solúvel e disponível comercialmente. A maior quantidade deste sal no banho tipo Watts não só eleva a densidade de corrente limite, mas também diminui a resistividade, melhorando a distribuição dos grãos nos depósitos. A principal função dos íons  $\text{Cl}^-$  no banho é melhorar a dissolução do anodo através da redução da polarização, aumenta a eficiência catódica do processo e a condutividade do banho. Altas concentrações deste ânion produzem coberturas mais duras e com substancial tensão. O  $\text{H}_3\text{BO}_3$  funciona como um tampão fraco, seu papel principal é o controle do pH. Na ausência do mesmo, os depósitos de níquel tendem a ser mais duros e quebradiços [2].

HOLM e O'KEEFE [13] usaram a espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterizar o depósito de níquel, obtido a partir de uma solução ácida à base de sulfato tamponada (pH 2,0 – 3,5). Os resultados dos espectros de impedância dos depósitos de níquel para  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  consistem de um ou dois picos característicos, cujas frequências e capacitâncias foram dependentes sobre as condições de deposição e indicam a morfologia do depósito resultante. Um único pico de alta frequência capacitiva da ordem de 1 KHz foi relacionado à boa qualidade do depósito, o qual era plano, liso e dúctil. A presença de um pico de baixa frequência, na ordem de poucos Hz, indicou a desagregação morfológica do depósito (pontos escuros, áreas quebradiças e trincadas). O segundo pico foi associado à difusão do componente de interesse controlando o mecanismo de reação.

HOLM e O'KEEFE [14] estudaram também a eletrodeposição de níquel a partir de um banho ácido à base de sulfato, na ausência de agentes

tamponantes. Estes estudos permitiram avaliar o efeito de vários parâmetros, tais como: concentração de níquel, pH e temperatura da solução eletrolítica sobre a morfologia do filme de níquel e a eficiência de corrente. A boa qualidade morfológica e a alta eficiência de corrente dos depósitos foram favorecidas pela alta concentração de níquel e altas temperaturas. A morfologia do depósito melhorou para baixos valores de pH, no entanto, houve decréscimo na eficiência da corrente de deposição, a orientação dos depósitos foi determinada, mas direções específicas não foram evidentes.

YU *et al.* [15] estudaram através da voltametria cíclica e do método cronoamperométrico o efeito da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na deposição de níquel sobre carbono vítreo, a partir de um banho à base de sulfato. Observaram que com o aumento na concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , o potencial de redução de níquel mudou para direção positiva, os picos de corrente de eletrocristalização diminuíram e a energia de ativação ( $\Delta G$ ) do níquel decresceu.

SKIBINA *et al.* [16] demonstraram que o aumento na concentração de  $\epsilon$ -caprolactama em banhos de níquel à base de sulfato aumenta a adsorção de níquel sobre o catodo durante a deposição do mesmo, sendo que o processo de adsorção é seguido pela formação de complexo com íons  $\text{Ni}^{2+}$ . O 1º processo desacelera a reação no eletrodo, e o 2º facilita. No intervalo de máxima desaceleração do processo, níquel co-deposita com  $\epsilon$ -caprolactama.

BRANDE *et al.* [17] estudaram o primeiro estágio da eletrodeposição de níquel sobre carbono amorfo e sobre policristais de prata, a partir de um banho à base de sulfato, sob condições galvanostáticas empregando-se densidades de correntes de 2 e 80  $\text{mA cm}^{-2}$ . O crescimento do tipo “ilhas” em ambos os substratos foi observado.

VALLÉS *et al.* [18] estudaram a deposição de níquel a partir de um banho à base de cloreto sobre carbono vítreo. A formação de espécies inibidoras (hidróxidos de níquel e  $\text{H}_{\text{ads}}$ ) durante a deposição de níquel foi observada.

Parâmetros como pH, concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  e de cloreto foram variados para o estudo das condições que levam à formação de um depósito compacto, liso e homogêneo. As condições ótimas do banho para obtenção de filmes com estas características foram: pH em torno de 3,  $\text{NiCl}_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e baixos sobrepotenciais ou baixas densidades de corrente. Verificaram também que, as espécies inibidoras são funções do pH do meio e do sobrepotencial aplicado.

JINXING e COOPER [19] determinaram uma série de diagramas de espécies de níquel em solução de  $\text{Cl}^-$ . Na região ácida, as espécies de níquel predominantes foram  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{NiCl}^+$  em solução pura concentrada de  $\text{NiCl}_2$ , e  $\text{NiCl}^+$  e  $\text{NiSO}_4$  em solução concentrada contendo  $\text{NiCl}_2$  e sulfato. A concentração das espécies  $\text{NiOH}^+$  é desprezível para concentrações de  $\text{NiCl}_2$  até a ordem de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Verificaram também que outras espécies como  $\text{Ni(OH)}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Ni(OH)}_3^-$ ,  $\text{Ni(OH)}_4^{2-}$  e  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$  também são negligenciáveis nas regiões ácida e básica em soluções concentradas de  $\text{NiCl}_2$ , e que quando o pH aumenta, a espécie insolúvel  $\text{Ni(OH)}_{2(\text{s})}$  é formada na região básica se a concentração de  $\text{NiCl}_2$  for maior que  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . O pH em que  $\text{Ni(OH)}_{2(\text{s})}$  começa a ser formado decresce com o aumento da concentração de  $\text{NiCl}_2$ .

JI *et al.* [20] investigaram as reações eletroquímicas na interface eletrodo-solução durante a deposição de níquel a partir de um banho à base de  $\text{Cl}^-$ . O pH na superfície do catodo foi medido durante o estudo, sendo este valor mais elevado na superfície do catodo do que no seio da solução eletrolítica. Verificaram também que, para altas densidades de corrente ( $76 \text{ mA cm}^{-2}$ ) houve precipitação de  $\text{Ni(OH)}_2$  sobre a superfície do catodo. Baixo valor de pH, altas concentrações de níquel, temperaturas elevadas e adição de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  efetivamente impediram o aumento do pH na superfície do catodo. Os resultados mostraram diferentes evidências para a ação tamponante do  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , e para o aumento na deposição de níquel na presença de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , para densidades de correntes menores do que  $24 \text{ mA cm}^{-2}$ . Observaram que a adição de  $\text{NaCl}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  impediram em pequeno grau o aumento do pH na superfície do catodo.

TSUPAK *et al.* [21] estudaram a eletrodeposição de níquel a partir de uma solução à base de formato/cloreto. As densidades de corrente mais elevadas na eletrodeposição de níquel compacto variou de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  (pH = 3,5) a  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  (pH = 2,0), sendo estas densidades de corrente possíveis de serem utilizadas devido à excelente capacidade tamponante da solução eletrolítica. Verificaram também que a magnitude das densidades de corrente são elevadas devido à participação do ácido fórmico na evolução de  $\text{H}_2$ .

YIN *et al.* [22] investigaram o comportamento de deformação elástica de nanocristais de níquel com grãos de 30 nm, produzidos por processo de eletrodeposição a partir de um banho à base de cloreto. Para o estudo, utilizaram condições de pressão no intervalo de 500-1050 MPa a 373 K. Os resultados experimentais mostraram que ocorreu deformação significativa para uma tensão inicial de 600 MPa ou mais alta.

GANESH *et al.* [23] estudaram a eletrodeposição de níquel sobre Ni a partir de um banho contendo sulfamato de níquel,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  na presença de um campo magnético aplicado em ângulo de  $45^\circ$  sobre a superfície do catodo e densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  durante a deposição. Verificaram que a presença do campo magnético durante o processo provocou aumento na taxa de transferência de massa dos íons  $\text{Ni}^{2+}$ , ou seja, aumento da taxa de deposição deste metal, induzindo então à formação de depósitos de grãos finos. Os menores grãos obtidos variaram entre 17 a 25 nm. Por MEV, verificaram que as nanopartículas tinham forma esférica, eram bem distribuídas e, principalmente concentradas no domínio das fronteiras de grãos. Através de estudos cronopotenciométricos, observaram que houve um decréscimo significativo no sobrepotencial durante a eletrodeposição na presença do campo magnético, fato que pode ser atribuído ao aumento da taxa de deposição do metal e da intensificação da transferência de massa de íons  $\text{Ni}^{2+}$ .

WONG *et al.* [24] estudaram um modelo matemático o qual relaciona o efeito de diferentes tipos de ondas sobre a superfície final de níquel

eletroformado a partir de um banho à base de sulfamato de níquel, aplicando pulso de corrente. O modelo descreve as mudanças nos perfis da concentração dos íons eletroativos, na distribuição de micro-corrente e na taxa de crescimento de protrusão na superfície do catodo. Os resultados teóricos foram comparados com os experimentais e uma discrepância de 10% foi observada sobre os valores das superfícies rugosas, a qual provavelmente se deve à evolução de H<sub>2</sub> na superfície do catodo durante a eletrodeposição. As previsões teóricas e os resultados experimentais mostraram que a qualidade do níquel eletroformado, em termos de melhoria da superfície, foi influenciada pelo tipo de onda.

LIN *et al.* [25] investigaram o efeito da temperatura sobre a eletrocristalização e crescimento de depósitos de níquel. Uma camada de níquel de 70 µm foi eletrodepositada sobre placa de Cu a partir de um banho à base de sulfamato e densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>. A temperatura do banho variou de 30 a 60°C. Os depósitos de níquel obtidos à 50°C exibiram textura (110). Ao contrário, níquel depositado em temperatura menor que 40°C exibiu uma forte textura (100), típica de crescimento lateral. Os depósitos (100) consistem de grãos fibrosos e exibem uma estrutura de grãos colunares bem definida com poucos defeitos de retículo. O tamanho médio das partículas com orientação (100) é maior do que (110), portanto, a dureza dos depósitos (100) é menor que a dos depósitos (110).

BROWN e SOTIROPOULOS [26] obtiveram camadas de níquel porosas por eletrodeposição a partir de um banho de emulsão de elevada fase interna (HIPE), com 80% v/v de fase aquosa e 20% de fase orgânica, sendo a solução aquosa à base de sulfamato de níquel. Os resultados obtidos mostraram alta densidade de corrente local e diminuição da concentração dos íons Ni<sup>2+</sup> nos domínios aquosos através do qual o metal cresce. Também observaram que para filmes de níquel porosos obtidos por eletrodeposição a 5-500 mA cm<sup>-2</sup>, a partir da emulsão HIPE, os sobrepotenciais para desprendimento de H<sub>2</sub> foram menores

que para os depósitos produzidos através dos correspondentes polímeros sólidos padrões.

EBRAHIMI *et al.* [27] obtiveram nanopartículas de níquel por eletrodeposição a partir de um banho à base de sulfamato, variando-se o pH entre 2,8 e 5,1. Para pH = 4,8, observaram que os cristais de níquel obtidos foram muito pequenos, assim, a tensão e o endurecimento aumentaram e a textura (100) tornou-se menos proeminente.

NIELSEN *et al.* [28] investigaram a eletrodeposição de níquel, a partir de um banho Watts. Observaram que o filme era composto de uma textura fibrosa com o plano hkl orientado em (110) e de partículas finas, as quais deslocaram a microestrutura colunar. Também verificaram que um co-depósito fino de precipitado de hidróxido-óxido de níquel, que foi formado sobre o plano (111), não teve influência na formação da textura.

KARAYIANNI *et al.* [29] estudaram o efeito da carga de deposição sobre as propriedades elétricas do filme de níquel obtido a partir de um banho Watts, preparado sob diferentes condições de pH, densidade de corrente, etc. Verificaram que as propriedades elétricas capacitância, indutância e resistência do filme de níquel são afetadas pelas condições de eletrodeposição e fracamente pela espessura dos depósitos.

KOLLIA e SPYRELLIS [30] estudaram as mudanças na microdureza e textura de depósitos de níquel, preparados a partir de um banho Watts na ausência de aditivos orgânicos. Para o estudo do processo de eletrocristalização utilizaram a técnica da corrente de pulso reversa. Mudanças na frequência do pulso (V) e do ciclo de atividade  $[t/(t+t')]100$ , onde  $t$  é o tempo de deposição e  $t'$  o tempo de dissolução, foram observadas. Os autores verificaram que a técnica da corrente de pulso reversa afeta a composição do católito. Também observaram que o mecanismo do processo de deposição utilizando esta técnica é por adsorção seletiva durante o crescimento do cristal.

MIMANI *et al.* [31] identificaram as reações eletroquímicas durante a deposição de níquel a partir de um banho Watts usando a técnica voltamétrica. A influência de aditivos (cumarin, 6-nitrocumarin, 7,4-dimetil cumarin, ácido dissulfônico naftaleno, sulfonamida p-tolueno e ácido canforsulfônico), sobre as reações catódicas e anódicas também foram estudadas. Observaram que os aditivos, exceto o ácido canforsulfônico, decresceram a densidade de corrente de pico catódico. Os autores concluíram que o decréscimo na densidade de corrente de pico na presença destes aditivos é devido à adsorção dos mesmos.

MIMANI e MAYANNA [32] estudaram a adsorção dos aditivos cumarin, nitrocumarin e sulfonamida p-tolueno durante o processo de eletrodeposição de níquel a partir de banho Watts usando a técnica de polarização. A concentração dos íons eletroativos no banho de deposição variou dentro da faixa de  $1,0 \times 10^{-6}$  a  $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Alterações na densidade de corrente, na presença e ausência dos aditivos no banho de deposição, foram avaliadas por meio da relação Tafel. Observaram que a presença dos aditivos inibiu o processo de deposição. Parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) para adsorção dos aditivos foram calculados usando a isotérmica de adsorção Bockris-Swinkles. Os valores de  $\Delta G$  encontrados foram negativos, indicando forte interação e reatividade do inibidor durante o processo de deposição para os aditivos citados anteriormente.

EL-SHERIK e ERB [33] utilizaram a técnica de modulação de corrente catódica de onda quadrada para produzir eletrodepósitos nanocristalinos de níquel com tamanho de grão em torno de 10-40 nm, a partir de um banho Watts contendo sacarina como aditivo. Foi observado que o tamanho dos grãos eletrodepositados decresceu com o aumento da concentração de sacarina na solução e conseqüentemente os filmes foram lisos e brilhantes. A orientação preferencial dos depósitos mudou progressivamente de textura de fibra forte

(200) para textura de fibra dupla (111) e (200) em banhos contendo  $10 \text{ g L}^{-1}$  de sacarina. Estudos com STM mostraram que os eletrodepósitos consistem de uma estrutura uniforme entre os grãos. Também, verificaram que os depósitos estavam contaminados com S e C e que a quantidade destas impurezas pode ser diminuída pelo aumento do pH.

PROUD *et al.* [34] estudaram o efeito do pH sobre o processo de nucleação durante a eletrodeposição de níquel sobre carbono vítreo, a partir de um banho Watts com baixa concentração de níquel e na ausência de aditivos. Verificaram que o processo de eletrodeposição é altamente controlado pelo pH da solução e que nucleação tridimensional foi observada sob as mais variadas condições experimentais. Também observaram a presença de diferentes inibidores do processo de deposição, ou seja, em  $\text{pH} = 5$ , os possíveis inibidores foram  $\text{H}_{\text{ads}}$  adsorvido e hidróxido de níquel, enquanto que para  $\text{pH} = 3$ , a deposição de níquel foi acompanhada por alto desprendimento de  $\text{H}_2$  e formação de  $\alpha$  e/ou  $\beta$ -Ni.

TANG *et al.* [35] estudaram a deposição de níquel a partir de um banho Watts utilizando-se a técnica da corrente de pulso. Observaram a formação de cristais significativamente menores, com porosidade reduzida e dureza melhorada. Com a aplicação da corrente de pulso reversa, cristais ativos foram dissolvidos durante o pulso anódico, fornecendo depósitos com melhor resistência à corrosão.

MOCKUTE e BERNOTIENE [36] estudaram a interação de aditivos com o catodo, a partir de um banho Watts. A ação dos aditivos sacarina, 2-butino-1,4-diol e ftalimida foi investigada por determinação da taxa de consumo ( $V_c$ ) dos mesmos, taxa de acumulação ( $V_a$ ) dos produtos de reação no catodo e pela incorporação de enxofre e carbono nos eletrodepósitos. Os principais produtos da reação da sacarina foram benzamida, o-tolueno sulfonamida e benzilsultame, enquanto que a ftalimida produziu ftalimidina e o-tolueno amida. Sacarina e ftalimida no banho de deposição aumentaram  $V_c$  e  $V_a$

de o-tolueno sulfamida e ftalimidina. Por outro lado, 2-butino-1,4-diol diminuiu  $V_a$  do o-tolueno sulfamida e ftalimidina, e ainda aumentou o  $V_a$  da benzamida e a incorporação de enxofre. Também observaram que os compostos aromáticos no banho aumentaram a adsorção de aditivos pelo grupo carbonil, já o 2-butino-1,4-diol aumentou a adsorção de sacarina pelo grupo sulfonil.

DEVOS *et al.* [37] estudaram o efeito da sobreposição de campo magnético durante o processo de deposição de níquel a partir de banho Watts, sobre a estrutura dos filmes de níquel. O estudo foi realizado utilizando MEV e STM. Observaram que o campo magnético pode induzir alterações na morfologia do filme de níquel e na direção preferencial de crescimento de partículas de níquel. Na ausência de inibidor orgânico foi observado que este efeito resulta em uma inibição da eletrocristalização de níquel em relação ao aumento do transporte de massa do íon  $H^+$ , promovido pelo campo magnético. O fenômeno é mais importante na presença de um inibidor forte tal como 2-butino-1,4-diol, cuja atividade, está também limitada por transporte de massa. A presença de um fluxo de indução magnética é diretamente ilustrada pela perturbação do relevo do depósito. Estes resultados demonstram que as modificações estruturais de eletrodepósitos de níquel observadas na presença de campo magnético são conseqüências do fenômeno de convecção induzido pelo efeito magneto hidrodinâmico.

GAO *et al.* [38] estudaram a deposição de níquel a partir de banho Watts com vários aditivos utilizando a técnica voltamétrica. A influência dos aditivos sobre as reações anódicas e catódicas mostraram que um mesmo aditivo possui diferente capacidade de adsorção sobre o eletrodo para diferentes potenciais.

EL-SHERIK *et al.* [39] usaram a modulação de corrente catódica de onda quadrada para eletrodeposição de partículas ultra finas de níquel a partir de banho Watts livre de aditivos. A influência dos parâmetros de pulso, ou seja, *on-time*, *off-time* e pico de densidade de corrente sobre o tamanho das partículas,

morfologia da superfície e orientação cristalina foram investigadas. O estudo mostrou que um aumento na densidade de corrente de pico resultou em considerável refinamento do depósito. A orientação cristalina mudou progressivamente de uma distribuição quase randômica para picos de densidade de corrente de  $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ , a uma textura forte (200), para picos de densidade de corrente de  $1,6 \text{ A cm}^{-2}$ .

JANSSON *et al.* [40] estudaram a eletrodeposição localizada de níquel, a partir de um banho alcalino à base de amônia e formato de amônio, para a obtenção de microestrutura de alta resolução em 3D. Utilizaram para isto uma agulha com a ponta extremamente fina e conduziram o substrato para o banho de deposição e aplicaram um potencial de 4-5 V. Observaram que esta metodologia levou a um melhor controle no processo de deposição e que a adição do formato de amônio à solução de deposição de níquel resultou em um aumento na resolução e uniformidade da superfície.

IBRAHIM [41] estudou eletrodepósitos de níquel negro sobre substrato de aço a partir de um banho tipo Watts contendo nitrato de potássio. As melhores condições de operação para produzir depósitos de níquel negro lisos e bastante aderentes foram:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,63 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KNO}_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 4,6,  $j = 0,5 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $t = 10 \text{ min}$ . O banho tipo Watts modificado possui poder de penetração de 61%, que é mais elevado que o valor já reportado, não só para o níquel, mas também para outros metais eletrodepositados a partir de outros banhos diferentes. Os transientes potencioestáticos  $i$  versus  $t$  indicaram nucleação instantânea. A análise por DRX mostrou que o depósito de níquel negro é níquel metálico puro, com orientação (111).

OLIVEIRA *et al.* [42] estudaram a eletrodeposição de níquel sobre Pt a partir de banho tipo Watts na presença de glicerol, manitol e sorbitol. A presença dos poliálcoois na solução eletrolítica provou ser significativa, pois não observaram deterioração do conteúdo do banho durante o processo. A influência

da concentração destes aditivos no processo de deposição de níquel foi estudada por voltametria e MEV. Estudos voltamétricos destes banhos mostraram que os aditivos influenciam a cinética do processo de deposição. A eficiência do processo na presença dos poliálcoois foi elevada. Estudos da morfologia dos eletrodepósitos por MEV mostraram que os aditivos apresentaram características abrillantadoras e niveladoras mesmo na região de alto desprendimento de H<sub>2</sub>.



## **CAPÍTULO 3 – Técnicas eletroanalíticas e físicas para caracterização dos banhos de deposição e dos eletrodepósitos de níquel**

### **3.1- Técnicas eletroanalíticas para caracterização da solução eletrolítica e do processo de deposição e dissolução de níquel**

#### **3.1.1- Voltametria de varredura linear**

A voltametria é uma das técnicas eletroanalíticas mais versáteis para o estudo do comportamento de espécies eletroativas, pois esta possibilita obter rapidamente informações sobre a termodinâmica e a velocidade do processo redox.

A voltametria de varredura linear consiste em varrer linearmente o potencial de um eletrodo estacionário, imerso numa solução em repouso e na medida da corrente resultante. O potencial do eletrodo de trabalho é controlado versus o potencial de um eletrodo de referência (geralmente calomelano saturado ou Ag/AgCl). O ciclo voltamétrico consiste de uma varredura linear de forma triangular, entre dois valores de potenciais: inicial e final na varredura direta; e final e inicial na varredura reversa. Não necessariamente na varredura reversa o potencial final a ser atingido será o potencial inicial.

Durante a varredura de potenciais, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado linearmente, obtendo-se então o voltamograma ( $E \times i$ ), com as ondas catódica (redução) e anódica (oxidação) [43].

A aplicação desta técnica para a análise do processo de eletrodeposição e eletrodissolução permite uma análise qualitativa destes processos, ou seja, número de picos de deposição e dissolução e a relação entre os mesmos; se há sobrepotencial para deposição, reversibilidade ou não do

processo. Os estudos do processo de deposição nos momentos iniciais utilizando esta técnica podem indicar se o mesmo ocorre por nucleação.

### **3.1.2- Cronoamperometria**

Cronoamperometria é o estudo da variação da resposta de corrente com o tempo sob condições de potencial controlado. Esta técnica consiste na aplicação de um pulso de potencial no eletrodo de trabalho a partir de um valor de potencial no qual não ocorre reação faradaica para um potencial cuja a concentração superficial da espécie eletroativa é efetivamente zero. O eletrodo de trabalho é estacionário e a solução eletrolítica não é agitada. Nestas condições o transporte de massa é somente por difusão. Sendo assim, o resultado destas condições é o monitoramento da corrente versus o tempo [44]. Esta técnica é importante para a obtenção dos eletrodepósitos que posteriormente têm sua morfologia, composição química e estrutura analisadas.

### **3.1.3- Cronopotenciometria**

O estudo da variação de potencial com o tempo é chamado cronopotenciometria. Um pulso de corrente é aplicado no eletrodo provocando variação de potencial. O fluxo de elétrons é utilizado primeiramente para carregar a dupla camada e depois para as reações faradaicas. Esta técnica permite verificar se o número de etapas presentes no mesmo é igual ao da curva voltamétrica. Também permite verificar a influência das reações paralelas ao processo de deposição, e se existirem, sobre o rendimento do mesmo e no aspecto dos eletrodepósitos. A utilização desta técnica é bastante importante, pois esta é a mais próxima às condições industriais [45].

## **3.2- Técnicas de caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos de níquel**

### **3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para o exame e análise das características microestruturais de objetos sólidos. É um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300000 x) e resolução.

O princípio desta técnica consiste na emissão de feixes de elétrons de alta energia na superfície da amostra, ocorrendo então uma interação, sendo que parte do feixe é refletido (elétrons secundários de baixa energia (50 eV)) e coletado por um detector que converte este sinal em imagens topográficas de alta resolução [46].

Esta técnica é importante no estudo da morfologia dos eletrodepósitos, pois se pode verificar a presença ou não de defeitos na superfície, tais como trincas e orifícios e também o grau de recobrimento do substrato.

### **3.2.2 - Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDX)**

A espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX), conhecida também por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), é muito importante na análise dos filmes depositados, pois esta permite verificar informações acerca da composição química do eletrodepósito, ou seja, se houve incorporação do aditivo presente no banho de deposição ou de outros metais ou impurezas. Pode-se ainda verificar quantitativamente a presença dos elementos na amostra de interesse. O limite de detecção do EDX está na faixa de 0,1% a 0,5%.

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias

características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura. Desta forma o conjunto *hardware* e *software* do sistema gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra [47].

### **3.2.3 - Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX)**

A difração de raios-X consiste na incidência de um feixe de raios-X sobre um conjunto de planos cristalinos (amostra), cuja distância interplanar é  $d$ . O ângulo de incidência do feixe é  $\theta$ . Os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentam o fenômeno da difração. A lei de Bragg ( $2d \sin\theta = n\lambda$ ) desempenha papel fundamental no uso da difração de raios-X para estudos cristalográficos.

Para amostras de filmes de pouca espessura utiliza-se ângulo rasante de incidência, no qual o feixe de raios-X incide com ângulo  $\theta$  (por exemplo,  $\theta = 2^\circ$ ) com a amostra em posição fixa e o detector gira  $2\theta$  [48].

## **CAPÍTULO 4 – Equipamentos, materiais e métodos**

### **4.1- Reagentes e materiais**

Os reagentes utilizados no preparo dos banhos de deposição de níquel foram:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , EDTA (sal dissódico,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e BTAH ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ), sendo todos estes da marca Merck, exceto  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que é da marca Riedel-de-Haen e o EDTA que é Mallinckrodt.

Foram utilizados ainda os seguintes reagentes: HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , KCl e NaOH. A água usada no preparo das soluções foi destilada e deionizada. Os eletrodos de Pt foram polidos com alumina 0,3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

### **4.2- Eletrodos e célula**

Os estudos do processo de deposição e dissolução foram realizados em uma célula eletroquímica de vidro do tipo Methron, com tampa para três eletrodos. Os eletrodos utilizados nesta célula foram:

- Eletrodo de trabalho: disco de Pt, com área superficial de 0,196  $\text{cm}^2$  e disco de Ni com área superficial de 0,332  $\text{cm}^2$ ;
- Eletrodo de referência: eletrodo calomelano-Hg/ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (KCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ );
- Contra-eletrodo: placa de Pt.

### **4.3- Equipamentos**

#### **4.3.1- Potenciostato/galvanostato**

Utilizou-se um potenciostato/galvanostato PARC modelo 173, acoplado ao conversor de sinais analógico-digital. Também foram realizadas medidas eletroquímicas no potenciostato/galvanostato GAMRY PCI-4 750 mA.

#### **4.3.2- Sistema de eletrodo rotatório**

Os estudos hidrodinâmicos foram realizados por meio do sistema de disco rotatório EG & G modelo 636.

### **4.3.3- MEV, EDX e DRX**

As análises dos depósitos por MEV e EDX foram realizadas com o microscópio Philips XL 30-FEG e ELX Oxford, respectivamente. Também foram realizadas análises no Zeiss DSM 940 A. As análises por DRX foram realizadas no difratômetro de raios-X Rigaku Rotaflex RU200B, a partir de radiação Cu  $K\alpha$  filtrada (1,5405 Å) em 50 kV, 100 mA e varredura de  $2\theta$  (fixando-se  $\theta = 2^\circ$ ).

### **4.4- Ajuste de pH das soluções**

O pH das soluções de níquel preparadas a partir de:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e BTAH e/ou EDTA é de 2,6. Os pH foram ajustados com solução de NaOH  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  até 5,0 e 6,0 utilizando-se um pHmetro B474 Micronal.

### **4.5- Preparo das soluções**

As soluções utilizadas no presente estudo foram preparadas em temperatura ambiente (em torno de  $23^\circ\text{C}$ ), sob pH controlado, consistindo fundamentalmente de  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  (tipo Watts). O aditivo BTAH foi adicionado em diferentes concentrações:  $1,0 \times 10^{-3}$ ,  $1,0 \times 10^{-2}$  e  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que o EDTA foi adicionado nas concentrações:  $1,0 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . O pH das soluções foi variado entre os valores: 2,6, 5,0 e 6,0 na presença de BTAH e ausência de aditivo. O pH das soluções na presença de EDTA foi fixado em 6,0, sendo este também o pH das soluções contendo os dois aditivos.

### **4.6- Otimização do eletrodo de trabalho**

O eletrodo de Pt foi polido com alumina 0,3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , mergulhado por alguns segundos em solução sulfonítrica ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e posteriormente lavado com água deionizada previamente às medidas eletroquímicas.

O eletrodo de Ni foi polido com lixa 1200 e lavado com água anteriormente à realização das medidas eletroquímicas.

#### **4.7- Preparo das amostras para análise por MEV, EDX e DRX**

Os depósitos de níquel para as análises por MEV, EDX e/ou DRX foram obtidos cronoamperometricamente (fixando-se o  $E_d$ ) ou cronopotenciometricamente (fixando a  $j_{\text{dep}}$ ) sobre substrato de Pt, sendo este um eletrodo removível. Os discos de Pt removíveis foram então levados para a pulverização de ouro, e em seguida as análises foram realizadas no microscópio eletrônico. Os depósitos de níquel analisados por DRX não precisaram ser recobertos com ouro.



## CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão

### 5.1- Estudo do efeito do benzotriazol no processo de eletrodeposição de níquel

#### 5.1.1- A escolha da concentração do aditivo

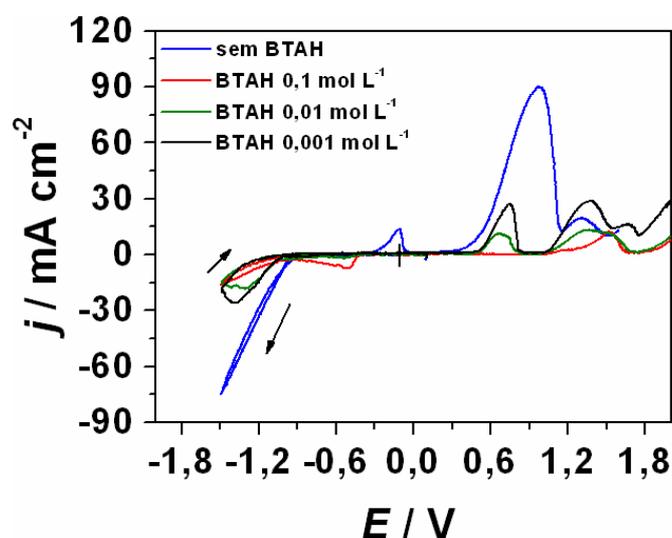


FIGURA 5.1 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes concentrações de BTAH e na ausência do aditivo.  $\text{pH} \sim 2,6$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 5.1 mostra as curvas voltamétricas do processo de deposição e dissolução de níquel sobre Pt a partir das soluções de íons  $\text{Ni}^{2+}$  contendo diferentes concentrações de BTAH. Estes resultados levam a inferir que este aditivo reduziu a velocidade do processo, em quaisquer das concentrações empregadas, uma vez que as densidades de corrente de pico foram reduzidas para aproximadamente metade do valor na ausência de BTAH.

O processo catódico foi semelhante em todas as concentrações de BTAH, assim como o processo anódico, no qual se observou três picos de dissolução, os quais serão descritos em seções posteriores. Apenas na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  o processo anódico diferiu dos demais, ou seja, apenas um pico de dissolução pode ser observado.

A caracterização morfológica dos depósitos de níquel obtidos a partir de soluções de  $\text{Ni}^{2+}$  contendo diferentes concentrações de BTAH foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

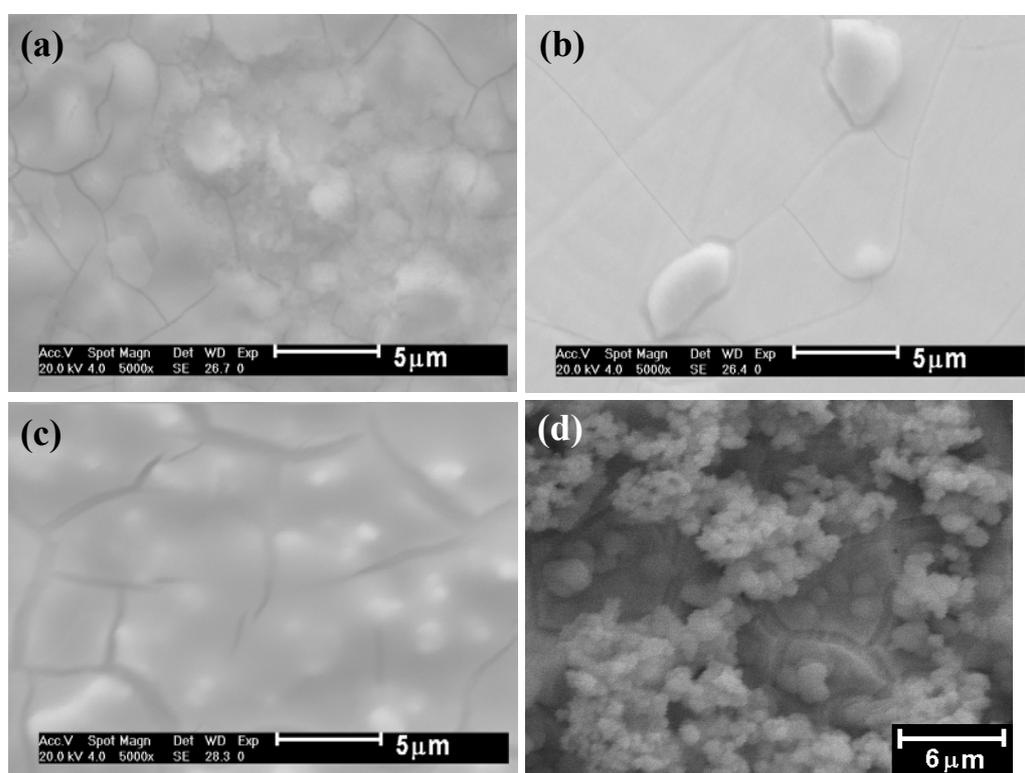


FIGURA 5.2 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) sem BTAH, (b) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (c) BTAH  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e (d) BTAH  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -1,4 \text{ V}$  e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.

Por meio das micrografias dos filmes de níquel (Fig. 5.2) pode-se inferir que tanto na presença quanto na ausência do aditivo os depósitos apresentaram-se trincados. Pode-se verificar que a presença de BTAH não favoreceu o desaparecimento das trincas, sendo que para BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  as trincas obtidas foram mais suaves. Na verdade, com o aumento da concentração do mesmo, as trincas foram acentuadas.

Avaliou-se também a estabilidade das soluções contendo o aditivo de interesse. As soluções contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e BTAH  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  eram bastante turvas e apresentaram corpo de fundo quando deixadas em repouso, já a solução contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  apresentou-se límpida e de coloração verde pela presença de íons  $\text{Ni}^{2+}$ . Portanto, a concentração de BTAH afetou a estabilidade das soluções, uma vez que as mesmas foram preparadas sob iguais condições experimentais (temperatura ambiente em torno de  $23^\circ\text{C}$ ).

Pode-se verificar por meio dos resultados obtidos, que a solução contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foi estável e o filme obtido a partir da mesma apresentou trincas suavizadas com respeito às outras concentrações de BTAH.

Outras condições de pH, ou seja, valores de pH mais elevados que 2,6 (até  $\sim 6,0$ ), para as maiores concentrações de BTAH ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ), também não favoreceram a estabilidade das soluções.

Portanto, levando-se em conta os resultados acima, a solução contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foi selecionada para a realização dos estudos a seguir.

### 5.1.2- Estudo do processo de eletrodeposição de níquel na ausência e na presença de BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 5.3 mostra o estudo voltamétrico na ausência e na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Como analisado anteriormente (Fig. 5.1), no processo catódico a densidade de corrente ( $j$ ) na presença do aditivo é praticamente metade do valor na ausência do mesmo, ou seja, o BTAH reduziu a densidade de corrente do processo de deposição de níquel. Também, o sobrepotencial de deposição na presença do aditivo está deslocado para valor mais catódico ( $E = -1,05 \text{ V}$ ) quando comparado na ausência do mesmo ( $E = -0,95 \text{ V}$ ). Provavelmente este aditivo, durante o processo de deposição, age pelo mecanismo *dirt*, ou seja, segundo este mecanismo as moléculas de BTAH agem como impurezas adsorvendo na superfície do eletrodo deslocando o potencial de deposição para valores mais negativos e reduzindo a velocidade da reação no eletrodo [49].

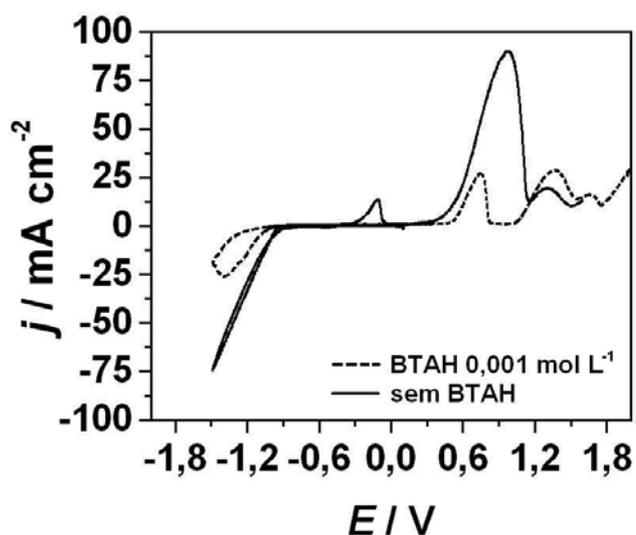


FIGURA 5.3 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir da solução  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . ( - - ) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ( — ) ausência de BTAH. pH 2,6.  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na varredura anódica pode-se verificar três picos, tanto na presença quanto na ausência de BTAH, porém na presença do aditivo estes picos estão deslocados para valores mais positivos. Este resultado nos leva a sugerir que o BTAH estaria provavelmente dificultando a dissolução do depósito de níquel.

### **5.1.2.1- Estudo do processo de deposição pela técnica da varredura reversa**

Para melhor caracterizar o processo de deposição e dissolução de níquel, aplicou-se a técnica da varredura reversa, cuja varredura foi invertida em diferentes potenciais de corte ( $E_{\lambda} = -1,1 \text{ V}$ ,  $-1,3 \text{ V}$  e  $-1,5 \text{ V}$ ) na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e na ausência do mesmo (Fig. 5.4). Os três picos anódicos deste intervalo de potenciais podem ser atribuídos às diferentes fases cristalográficas de níquel presentes [50-51]. O pico  $a_1$  pode ser atribuído à dissolução de Ni puro;  $a_2$  refere-se à dissolução de  $\alpha$ -Ni, fase pobre em hidrogênio, a qual é uma solução sólida de H em Ni com proporção atômica H/Ni máxima de 0,03, e  $a_3$  pode ser atribuído à dissolução de  $\beta$ -Ni, fase rica em hidrogênio, sendo esta uma liga formada por átomos de H intersticiais e Ni com relação atômica H/Ni máxima de 0,6. Pode-se verificar que o pico  $a_3$  surge após o pico  $a_2$  na varredura anódica, e sua intensidade aumenta quanto mais negativo o sobrepotencial de deposição, pois a estabilidade da fase rica em hidrogênio  $\beta$ -Ni é maior em elevados sobrepotenciais, sendo que em regiões de significativa REH o depósito apresenta mais  $H_{\text{ads}}$ , intensificando então o pico  $a_3$ . Como visto anteriormente na Fig. 5.3, na presença de BTAH estes picos foram deslocados para valores mais positivos de potenciais, pois o BTAH deve estar adsorvendo na superfície do filme, dificultando o processo de dissolução.

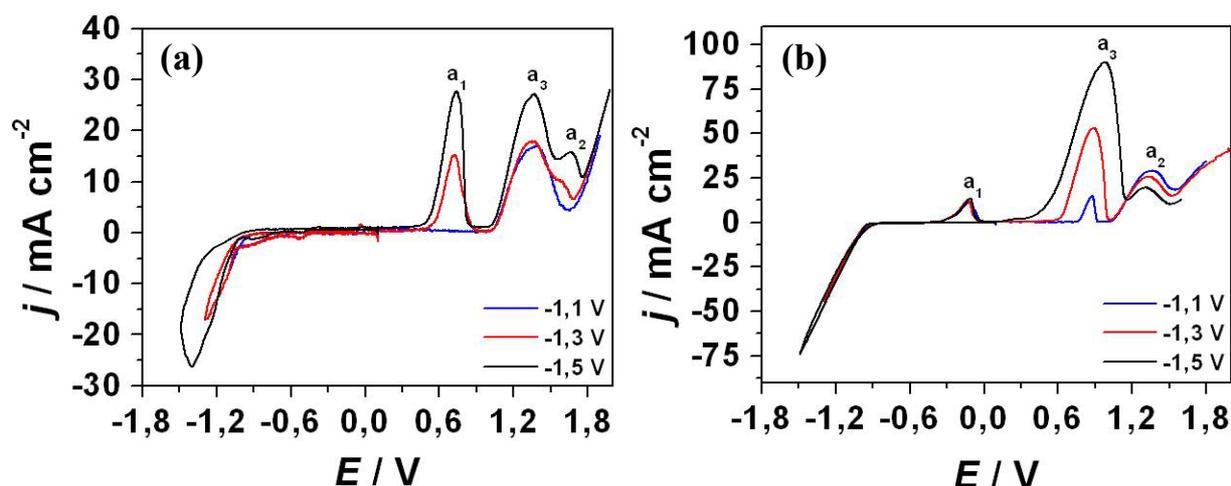


FIGURA 5.4 - Curvas voltamétricas sobre Pt a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) ausência de BTAH. pH 2,6. Efeito dos potenciais limites ( $E_\lambda$ ).  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para  $E_\lambda = -1,1 \text{ V}$  na presença de BTAH, não houve formação dos três picos anódicos, fato este devido ao não aparecimento da fase rica em hidrogênio,  $\beta\text{-Ni}$ , nos momentos iniciais do processo de deposição de níquel, uma vez que nos estágios iniciais, a formação de  $\alpha\text{-Ni}$  é predominante. Na ausência de BTAH a relação entre os picos permaneceu praticamente inalterada nos diferentes  $E_\lambda$ , porém houve modificações nas intensidades dos mesmos, uma vez que na ausência de BTAH o processo anódico não foi dificultado. No entanto, além da formação das três fases cristalográficas de níquel outros processos anódicos paralelos a estes poderão estar ocorrendo, o que será mais bem analisado na seção 5.1.2.3.

A estabilidade da fase  $\beta\text{-Ni}$  é mais elevada quanto mais negativo o potencial limite, no qual mais íons  $\text{H}^+$  são reduzidos na superfície de níquel, tanto na ausência quanto na presença de BTAH, aumentando assim a intensidade de  $a_3$  [50-51]. Pode-se verificar na Fig. 5.4 que para  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$  o pico

correspondente à fase  $\beta$ -Ni aumenta significativamente, pois a reação de evolução de hidrogênio é bastante efetiva e contribui para a formação desta fase.

Verifica-se também que para o potencial de -1,1 V, ou seja, início do processo de deposição, na ausência e presença de BTAH, não houve um aumento da corrente (em módulo) quando se inverteu a varredura e nem a presença de *loop* de nucleação, porém uma fina camada de níquel foi observada, não somente a olho nu, mas também um pico anódico foi obtido (Fig. 5.4). Provavelmente os núcleos de níquel formados possuem rugosidade semelhante à do substrato de Pt.

Para verificar se as três fases cristalográficas de níquel sempre ocorrem, tanto na ausência com na presença de BTAH, inverteu-se a varredura em -1,0 V.

Na Figura 5.5, para este potencial pode ser verificado dois processos anódicos, sendo estes correspondentes à dissolução de uma pequena fração de Ni e de  $\alpha$ -Ni; corroborando o reportado na literatura por SARABY-REINTJES e FLEISCHMANN e PROUD *et al.* [50, 34], ou seja, em regiões de baixa evolução de hidrogênio a presença de  $\alpha$ -Ni pode ser observada. Portanto, pode-se inferir destes resultados que para potenciais menos negativos que -1,1 V, não há a presença de  $\beta$ -Ni (fase rica em hidrogênio). Também deve ser ressaltado que o segundo processo anódico pode corresponder à formação de óxido de níquel ( $\sim +1,36$  V) paralela à dissolução de  $\alpha$ -Ni, o que será mais bem discutido na seção 5.1.2.3.

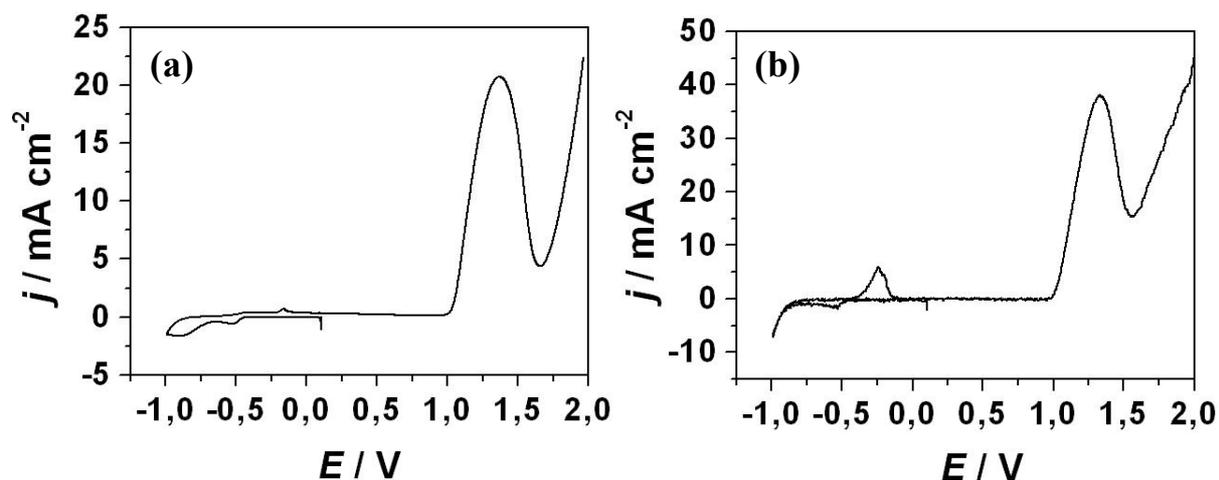


FIGURA 5.5 - Curvas voltamétricas sobre Pt a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) ausência de BTAH. pH 2,6.  $E_\lambda = -1,0 \text{ V}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 5.1.2.2- Estudo do efeito do pH no processo de deposição e dissolução de níquel

Para avaliar o efeito do pH no processo de deposição e dissolução de níquel, variou-se o pH das soluções tanto na presença quanto na ausência de BTAH (Fig. 5.6). Como já mencionado na seção 4.4, o pH das soluções eletrolíticas contendo  $\text{Ni}^{2+}$  é de 2,6. Então para realizar o estudo da influência do pH no processo de deposição e dissolução de níquel na presença e na ausência de BTAH, o pH destas soluções foram ajustados para 5,0 e 6,0.

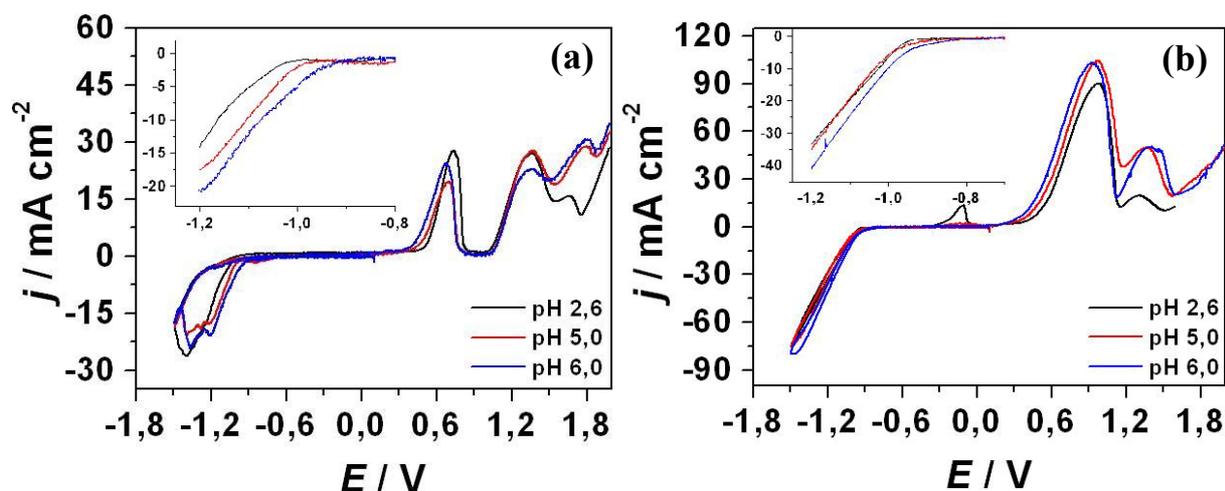


FIGURA 5.6 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt, a partir das soluções (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes pH.  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Gráficos inseridos em (a) e (b): ampliação do início do processo de deposição de níquel.

A Figura 5.6 mostra os voltamogramas obtidos na presença e na ausência de BTAH em diferentes pH da solução eletrolítica. Pode-se inferir dos resultados que o processo catódico tanto na presença quanto na ausência do aditivo não sofreu grandes alterações, pois os valores de  $j$  permaneceram praticamente inalterados com o aumento do pH.

VALLÉS *et al.* [18] reportaram que em baixos valores de pH, a fase  $\beta$ -Ni é dominante, pois nestas condições a concentração de  $\text{H}^+$  é suficiente para produzir  $\text{H}_2$  e para obter um depósito rico em H ao mesmo tempo. Averiguaram também que em valores de pH mais elevados, devido à baixa concentração de  $\text{H}^+$ , pouquíssimo H é incluso no depósito e então a fase pobre em hidrogênio é dominante. Esta análise pode ser válida para os depósitos na presença de BTAH, porém deve ser ressaltado que em elevados sobrepotenciais, como  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ , a formação de  $\beta$ -Ni é favorecida.

No processo anódico na ausência de BTAH, para valores de pH mais elevados não houve a formação de Ni puro, uma vez que o pico  $a_1$  de dissolução referente a esta espécie não aparece nos voltamogramas para este  $E_\lambda$  e também para  $E_\lambda$  mais negativos que -1,5 V não mostrados na Fig. 5.6.

Pode ser observado também, por meio do gráfico inserido na Fig. 5.6 (a) que com o aumento do pH, a deposição inicia em sobrepotenciais menos negativos, o que sugere a formação de hidróxidos de Ni(II) favorecendo o processo de deposição. O mesmo é válido na ausência do aditivo [18].

### **5.1.2.3- Relação entre as cargas anódicas e catódicas ( $Q_a/Q_c$ ) do processo de deposição de níquel na presença e na ausência de BTAH**

A variação da relação entre as cargas anódica e catódica obtidas durante o processo de deposição e dissolução voltamétrico de níquel, na ausência e na presença de BTAH, em função do  $E_\lambda$  é mostrado na Fig. 5.7.

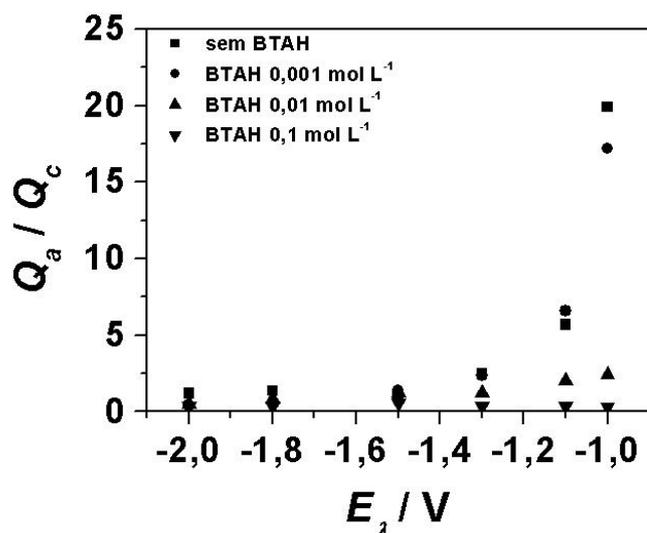


FIGURA 5.7 - Variação de  $Q_a/Q_c$  do processo de deposição voltamétrica com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções contendo diferentes concentrações de BTAH e na ausência do aditivo. pH = 2,6.

Deve ser mencionado que as cargas catódicas foram da ordem de  $10^{-2}$  C e que as cargas anódicas, sempre determinadas até o potencial de + 2,0 V (para garantir a dissolução total dos depósitos), foram da ordem de  $10^{-1}$  C. Pode ser verificado que a razão  $Q_a/Q_c$  diminui quanto mais negativo o  $E_\lambda$ , porém para as soluções contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> e BTAH  $1,0 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, as razões  $Q_a/Q_c$  permanecem praticamente constantes e em baixos valores. Para a solução contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e na ausência do mesmo, o comportamento foi bastante similar, e como já mencionado anteriormente, as razões  $Q_a/Q_c$  decaíram quanto mais catódico o processo, ou seja, quanto mais negativo o  $E_\lambda$ . A partir de  $E_\lambda \sim -1,4$  V, todas as razões  $Q_a/Q_c$  tornaram-se constantes e de mesmo valor para todas as soluções eletrolíticas. Nesta região de potenciais há elevada evolução de H<sub>2</sub> e as três fases cristalográficas de níquel estão presentes. Como será descrito a seguir, grande parte da carga anódica é devida à fase β-Ni, rica em hidrogênio que tem suas condições favorecidas em elevados sobrepotenciais de deposição e alta evolução de H<sub>2</sub>.

As razões  $Q_a/Q_c$ , obtidas voltametricamente, possuem influência da reação de evolução de  $H_2$ , pois parte da corrente do processo é devida também a esta reação paralela à redução de níquel.

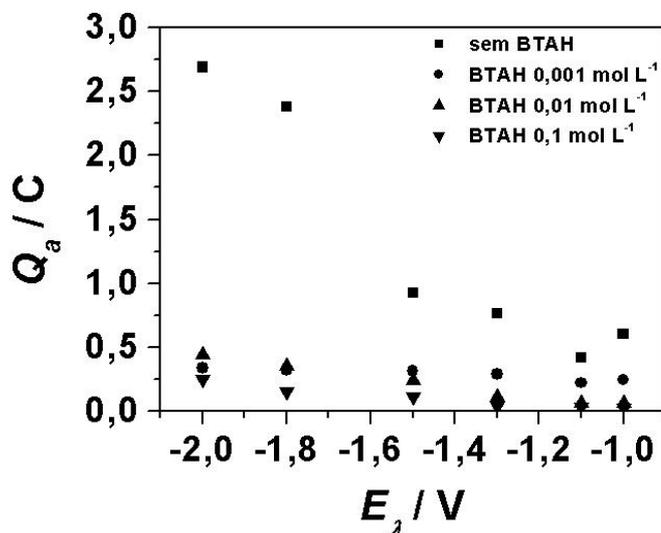


FIGURA 5.8 - Variação da carga anódica ( $Q_a$ ) com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções contendo diferentes concentrações de BTAH e na ausência do aditivo. pH = 2,6.

Para melhor entender o efeito do BTAH no processo de dissolução, analisou-se a carga anódica ( $Q_a$ ) em função do  $E_\lambda$ . Pode ser observado que na presença de BTAH, os valores de  $Q_a$  são bastante baixos e praticamente não variaram, em todas as concentrações do aditivo. Na ausência de BTAH, a  $Q_a$  elevou-se quando o potencial tornou-se mais negativo. Estes resultados nos levam a inferir que o BTAH modificou os momentos finais do processo de deposição de níquel, ou seja, modificou o processo na região de sobrepotenciais mais negativos, levando à diminuição dos valores de  $Q_a$  em potenciais mais negativos, ou melhor, manteve os valores de  $Q_a$  praticamente constantes. Estes resultados podem ser explicados considerando-se a formação da fase  $\beta$ -Ni, e como pode ser verificado na Fig. 5.4 (b), na ausência de BTAH, a fase  $\beta$ -Ni é

predominante nesta região de potenciais mais negativos, pois grande parte da  $Q_a$  é devida à dissolução de  $\beta$ -Ni. Portanto, pode ser concluído que na presença de BTAH, esta fase rica em hidrogênio não contribuiu da mesma forma que na ausência do mesmo durante o processo de dissolução.

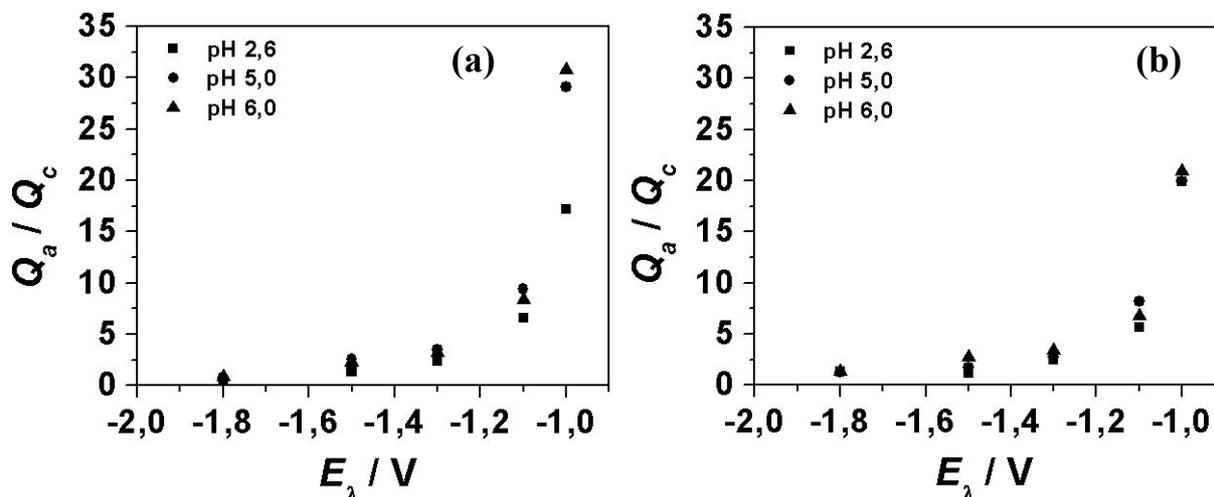


FIGURA 5.9 - Variação da razão entre  $Q_a/Q_c$  para o processo de deposição voltamétrico com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções com diferentes pH. (a) presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) ausência do aditivo.

Para averiguar se existe influência do pH no processo de deposição determinou-se  $Q_a/Q_c$  em soluções com diferentes valores de pH, tanto na presença quanto na ausência do aditivo. De um modo geral, obteve-se comportamento similar para todas as soluções. As razões  $Q_a/Q_c$  decresceram quanto mais negativo foi o valor de  $E_\lambda$ , entretanto nos estágios iniciais do processo, na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , em pH maior que 2,6, obteve-se maior razão  $Q_a/Q_c$ . Na ausência de BTAH, não houve alterações consideráveis para os diferentes pH estudados.

Portanto, na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , melhores razões  $Q_a/Q_c$  foram obtidas nos momentos iniciais do processo, e por meio do estudo das cargas anódicas, verificou-se que o BTAH modificou os momentos finais do

processo de deposição, região na qual a fase  $\beta$ -Ni é predominante. Em valores de pH mais elevados, maiores valores de  $Q_a/Q_c$  foram obtidos na presença do aditivo. Na ausência de BTAH, as razões  $Q_a/Q_c$  foram praticamente iguais nos diferentes pH da solução de deposição e grande parte de sua carga anódica é devida à presença de  $\beta$ -Ni. As razões  $Q_a/Q_c$  podem ser mais bem avaliadas se não houver influência de reações paralelas à redução de níquel.

Finalmente, como pode ser averiguado nas Figs. 5.7 e 5.9, as relações  $Q_a/Q_c$  foram maiores que 1. Então, tomando-se como exemplo um potencial bastante negativo, ou seja, -1,8 V, as reações que ocorrem na varredura catódica são: evolução de  $H_2$ , deposição das diferentes formas cristalográficas de níquel e formação de hidróxidos de níquel. Na varredura anódica, as espécies de níquel se dissolvem. Como consequência das reações paralelas à deposição de níquel, a relação  $Q_a/Q_c$  deveria ser menor que 1, porém, na varredura anódica tem-se também a formação de óxido de níquel a partir de íons  $Ni^{2+}$  (como pode ser visto na Fig. 5.10), oxidação de  $H_2O$  a  $O_2$  e possivelmente oxidação de  $Cl^-$  a  $Cl_2$ . Então, como consequência destas reações, a relação  $Q_a/Q_c$  é realmente maior que 1.

Já para um potencial de deposição não tão negativo como -1,8 V, por exemplo, -1,0 V, a relação  $Q_a/Q_c$  é muito maior que 1 (Figs. 5.7 e 5.9). Neste caso, na varredura catódica tem-se: deposição de níquel e  $\alpha$ -Ni; formação de hidróxidos de níquel e evolução de  $H_2$  não significativa. Então a quantidade de espécies de níquel depositadas (Ni e  $\alpha$ -Ni) é maior do que para potenciais mais negativos, cuja a evolução de  $H_2$  e a formação de hidróxidos de níquel são significativas com respeito à deposição de Ni,  $\alpha$ -Ni e  $\beta$ -Ni (em -1,8 V). Na varredura anódica as reações se devem à dissolução de Ni,  $\alpha$ -Ni, à formação de óxido de níquel a partir de íons  $Ni^{2+}$ ; oxidação de  $H_2O$  a  $O_2$  e possivelmente oxidação de  $Cl^-$  a  $Cl_2$ .

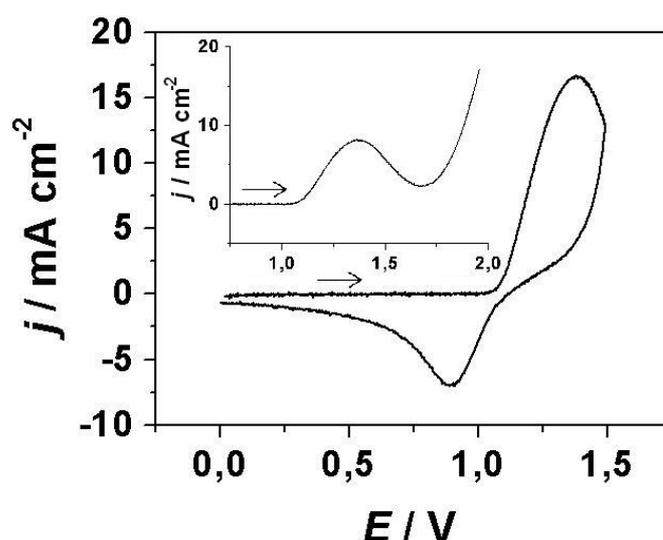


FIGURA 5.10 - Curva voltamétrica sobre Pt a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Direção da varredura de potenciais: de  $0,0 \text{ V}$  para  $+1,5 \text{ V}$  e de  $+1,5 \text{ V}$  para  $0,0 \text{ V}$ . Gráfico inserido: curva voltamétrica anódica.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . pH 2,6.

A Figura 5.10 mostra a curva voltamétrica anódica e catódica do eletrodo de platina na solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para se averiguar a presença de reações paralelas ao processo de dissolução de níquel tal como a formação de óxidos deste metal. Pode-se verificar na varredura em direção a potenciais positivos um pico anódico ( $E_p = \sim +1,37 \text{ V}$ ), o qual corresponde provavelmente à formação de óxido de níquel [52]. A curva voltamétrica inserida nesta Fig. mostra melhor a formação deste óxido e após a formação do mesmo a densidade de corrente aumenta devido à oxidação de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  e também possivelmente à oxidação de  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$ . Na varredura em direção a potenciais negativos pode-se observar a redução deste óxido. Registrou-se também curvas voltamétricas em direção a potenciais mais positivos sobre o eletrodo de níquel a partir da solução  $\text{NiSO}_4$

0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, porém não se obteve a formação de picos anódicos.

Portanto, pode-se concluir que na ausência destas reações paralelas aos processos anódico e catódico, as razões  $Q_a/Q_c$  seriam iguais a 1. Como mencionado na seção 5.1.2.1, quando a deposição voltamétrica de níquel é realizada até  $E_d = -1,0$  V dois processos anódicos ocorrem, sendo o segundo devido à dissolução de  $\alpha$ -Ni ( $\sim +1,37$  V), sendo assim pode-se concluir que a dissolução de  $\alpha$ -Ni ocorre paralelamente à formação do óxido de níquel. Este processo de formação do óxido está presente também na dissolução dos filmes de níquel obtidos voltametricamente até diferentes potenciais finais contribuindo significativamente para o aumento da carga anódica e assim elevando a relação  $Q_a/Q_c$ .

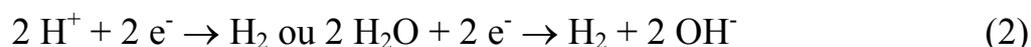
#### 5.1.2.4- Reação de evolução de hidrogênio (REH)

Como reportado por GABE [53], durante a eletrodeposição de metais a partir de soluções aquosas, podem ocorrer três tipos de reações:

1. Deposição do metal:



2. Evolução de H<sub>2</sub>:



3. Redução do íon metálico:



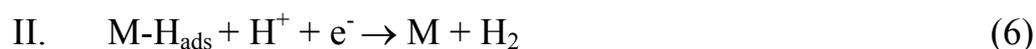
Outras reações catódicas podem ocorrer, porém podem ser desfavoráveis por fatores termodinâmicos e/ou cinéticos ou são dependentes de combinações químicas e físicas especiais. Soluções em que a reação (1) é dominante têm eficiência de corrente catódica que tende a 100% e a eficiência de corrente catódica cai quando a densidade de corrente torna-se maior.

Soluções em que a reação (2) domina, possuem baixa eficiência de corrente catódica ou quase zero para alguns metais como Al e Ti.

Geralmente, alguns parâmetros que elevam a evolução de hidrogênio também podem aumentar a absorção de hidrogênio na superfície do substrato metálico. Os fatores eletroquímicos de importância são: metal considerado; o pH da solução; a densidade de corrente empregada; a temperatura da solução e a eficiência de corrente catódica.

Pode-se concluir então que a absorção de hidrogênio é maior para densidades de corrente mais elevadas, menores temperaturas e pH, corroborando com os resultados obtidos anteriormente, os quais pode-se verificar que a presença de  $\beta$ -Ni (presença de H intersticial no depósito) é favorecida em valores de pH mais baixos e  $\alpha$ -Ni (pouco H intersticial) é favorecida em menores sobrepotenciais e regiões de baixa evolução de  $H_2$ .

ORINAKOVA *et al.* [1] discutiram que a REH sempre ocorre durante a eletrodeposição de níquel em solução aquosa, e dois mecanismos são geralmente aceitos para esta reação:



A reação (4) representa uma etapa de adsorção, em que uma ligação química é formada  $M-H_{\text{ads}}$ . A maior parte do H adsorvido reage para liberar moléculas e é seguido por um estágio de desorção, como representado pela reação (5). A reação (6) implica no envolvimento de um segundo próton. Uma pequena proporção de hidrogênio adsorvido é adsorvida nos retículos metálicos, resultando em formas hidrogenadas de níquel eletrodepositado ( $\alpha$ -Ni e  $\beta$ -Ni).

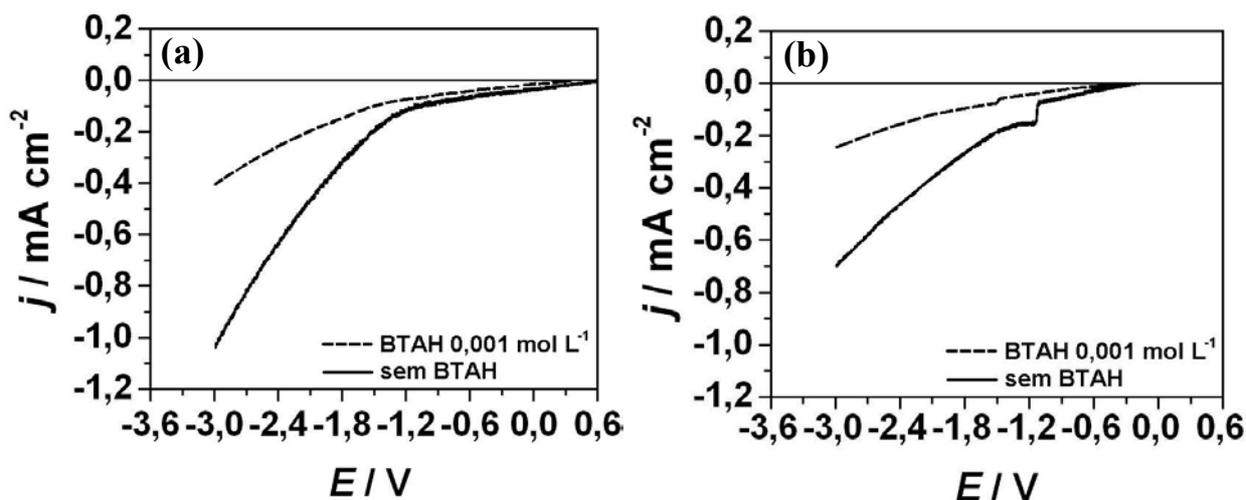


FIGURA 5.11 - Curvas voltamétricas na ausência de íons  $\text{Ni}^{2+}$  a partir das soluções branco: (---)  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (—)  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) eletrodo de trabalho de Pt,  $A = 0,196 \text{ cm}^2$ , (b) eletrodo de trabalho de Ni,  $A = 0,332 \text{ cm}^2$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 5.11 apresenta os voltamogramas catódicos típicos para eletrodos de Pt e Ni, (a) e (b), respectivamente. Este estudo foi realizado a partir de soluções sem íons  $\text{Ni}^{2+}$  (soluções branco) para verificar a contribuição da reação paralela à redução destes íons, a reação de evolução de hidrogênio (REH). Observa-se que o desprendimento de  $\text{H}_2$  se inicia sobre o substrato de Pt em  $\sim -0,4 \text{ V}$ , enquanto que sobre Ni em  $\sim -0,8 \text{ V}$ , tanto para a solução branco contendo BTAH quanto para aquela sem o aditivo. Sendo assim, os diferentes substratos foram ordenados de acordo com o seu potencial de evolução de hidrogênio da seguinte maneira:  $\text{Ni} > \text{Pt}$ . Por meio destes resultados, pode-se inferir que a REH afeta o processo de redução de níquel desde os momentos iniciais, uma vez que a REH se inicia em  $-0,4 \text{ V}$  e a deposição de níquel começa a ocorrer em  $-1,0 \text{ V}$  sobre o substrato de Pt (eletrodo de trabalho), concluindo-se então que a REH contribui para densidade de corrente de deposição de níquel durante todo o processo. Entretanto, apesar desta contribuição à densidade de

corrente pela REH, esta representa apenas uma pequena porcentagem no valor total de densidade de corrente. Pode-se ainda observar que na presença de BTAH, para um mesmo potencial, a  $j$  é praticamente metade do valor alcançado na ausência do aditivo.

As curvas voltamétricas anódicas a partir das soluções branco nos diferentes substratos também foram registradas, porém não se obteve picos anódicos.

Por meio destes resultados pode-se concluir que o BTAH contribuiu para a inibição da REH sobre os substratos utilizados, pois provavelmente suas moléculas estão adsorvidas na superfície do eletrodo. Também, as Figs. 5.7 e 5.9 nos levam a inferir que a evolução de  $H_2$  é uma reação paralela à redução dos íons  $Ni^{2+}$  sobre Pt.

#### **5.1.2.5-Estudo do processo de deposição em diferentes velocidades de varredura ( $v$ )**

Para melhor entendimento do processo de deposição na presença de BTAH, realizou-se varreduras catódicas em diferentes  $v$ . Pode-se verificar por meio da Fig. 5.12 que  $j_p$  aumenta com a  $v$ .

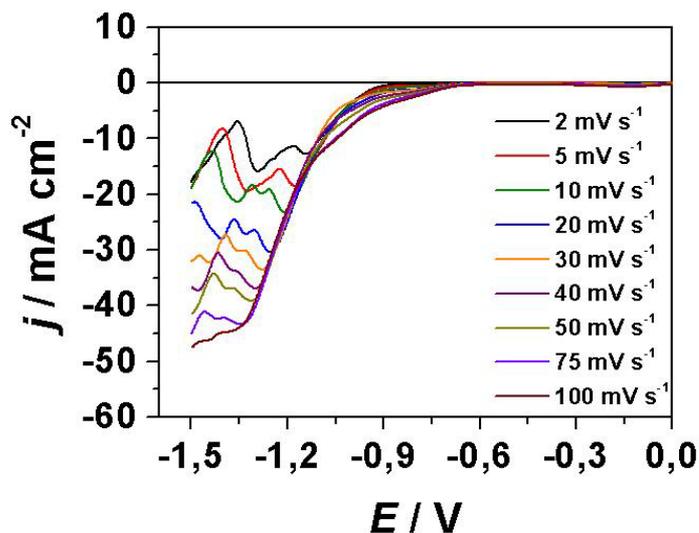


FIGURA 5.12 - Curvas voltamétricas a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{BTAH}$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura.  $\text{pH} = 6,0$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ .

A densidade de corrente de pico para redução de espécies solúveis de Ni(II) pode ser descrita pela equação (1), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [54-55].

$$j_p = 367 n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

A Figura 5.13 mostra que  $j_p$  aumenta com  $v^{1/2}$ , porém este aumento não é linear, indicando então que o processo é quase-reversível nesta região.

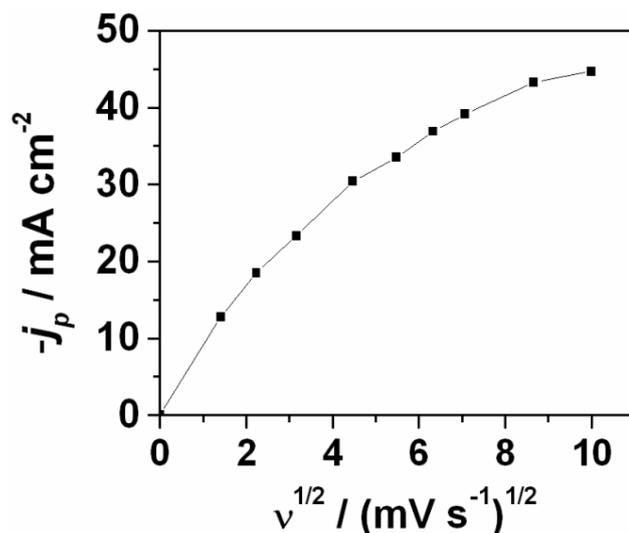


FIGURA 5.13 - Variação de  $j_p$  com  $v^{1/2}$ . Solução eletrolítica:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{BTAH}$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0.

#### 5.1.2.6-Estudo do processo de deposição utilizando eletrodo de disco rotatório de platina

Também se investigou o controle cinético do processo de deposição de níquel na presença de BTAH, por meio de experimentos utilizando um eletrodo de disco rotatório de Pt a diferentes frequências de rotação ( $\omega = 2\pi f$ ). A Figura 5.14 mostra que as densidades de corrente de deposição são dependentes da frequência de rotação, ou seja, as  $j$  aumentam com o aumento da  $f$ , indicando que o processo é controlado por transporte de massa [56].

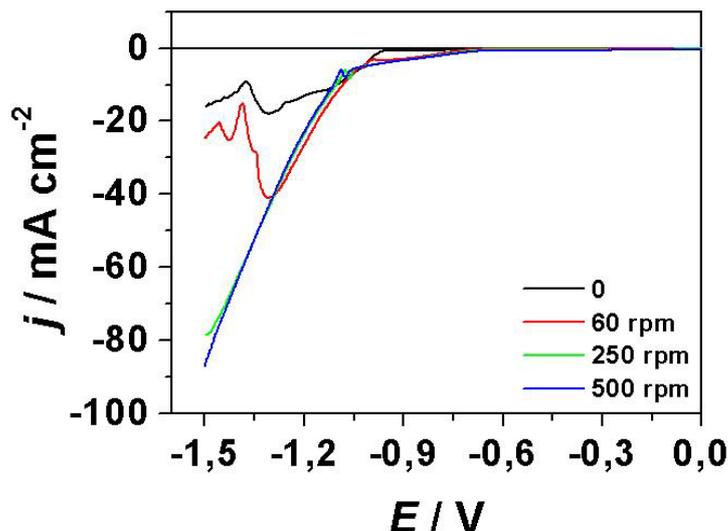


FIGURA 5.14. Curvas voltamétricas a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes freqüências de rotação.  $\text{pH} = 6,0$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$  e  $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 5.1.3- Estudo cronopotenciométrico do processo de deposição de níquel na presença e na ausência de BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 5.15 apresenta os transientes  $E \times t$ , na presença e na ausência de BTAH em  $\text{pH} = 6,0$ . Pode ser observado que quanto maior a densidade de corrente aplicada, mais negativo o potencial de redução. Comparando-se estes transientes ( $E \times t$ ) com as curvas voltamétricas de deposição (Fig. 5.4) pode-se verificar que os potenciais (intervalo de  $-1,0 \text{ V}$  até  $\sim -1,5 \text{ V}$ ) correspondentes às densidades de corrente aplicadas durante o processo de deposição cronopotenciométrico estão na mesma região de potenciais das curvas voltamétricas (Fig. 5.4). Além do mais, o sobrepotencial para o crescimento do filme de níquel é mais elevado na presença de BTAH corroborando com os resultados da Fig. 5.4.

Para a análise cronopotenciométrica, ou seja, corrente controlada, depositou-se filmes de níquel com densidade de carga de  $2 \text{ C cm}^{-2}$ , na ausência e na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,0$  e, posteriormente dissolveu-se os mesmos voltametricamente em uma solução adequada para o processo,  $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , em  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Assim, obteve-se a dissolução do filme de níquel, livre de reações paralelas a este processo (formação óxido de níquel e oxidação de cloreto), como as que ocorrem no estudo voltamétrico na própria solução de deposição. Isto permitiu a determinação das eficiências sem interferências das reações paralelas ao processo de dissolução.

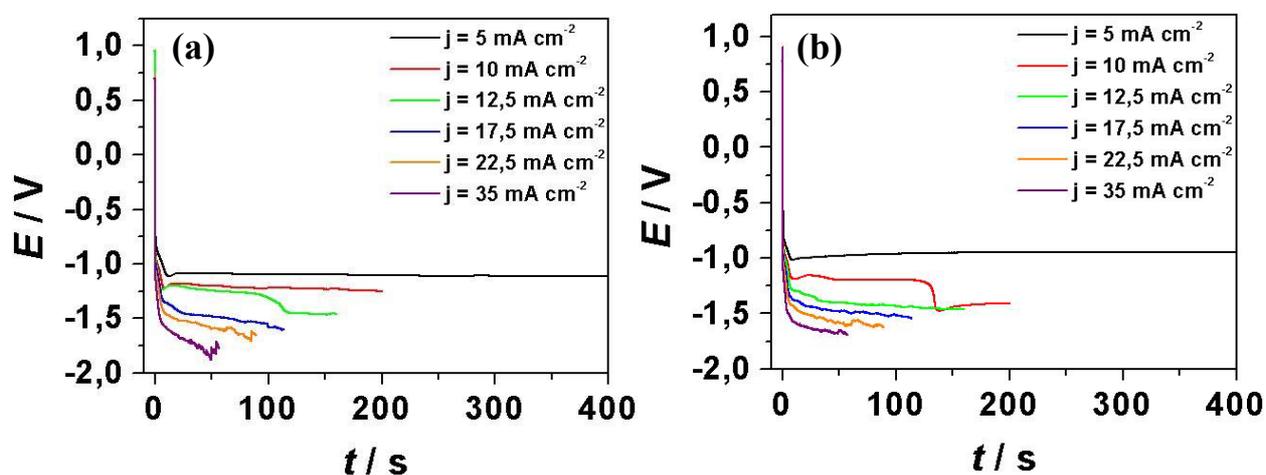


FIGURA 5.15 - Transientes  $E$  versus  $t$  para diferentes correntes de deposição para soluções: (a)  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1} + \text{BTAH } 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4 0,22 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,33 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,13 \text{ mol L}^{-1}$ .  $\text{pH} = 6,0$  e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ .

A Figura 5.16 mostra as curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel, depositados cronopotenciometricamente.

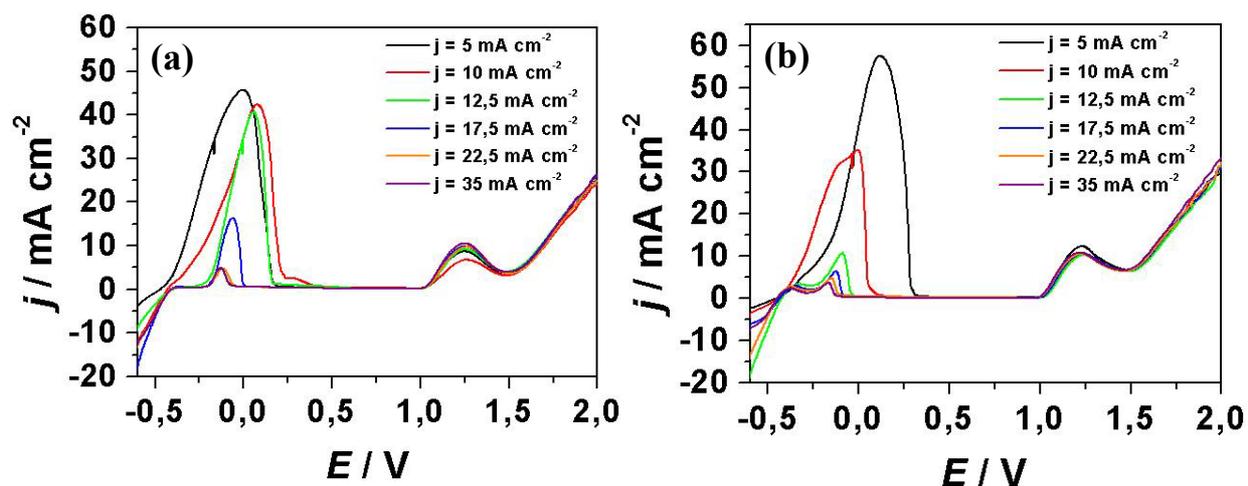


FIGURA 5.16 - Curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel em solução de HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) ausência do aditivo.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pode ser verificado na Fig. 5.16 dois picos de dissolução, tanto na presença quanto na ausência de BTAH, os quais podem ser atribuídos à dissolução de duas formas cristalográficas de níquel presentes no eletrodepósito.

As densidades de corrente do primeiro pico diminuíram com o aumento da corrente aplicada ( $j_{\text{dep}}$ ) e conseqüentemente potencial de deposição mais negativo. No entanto, para o segundo pico as densidades de corrente foram constantes.

Pode-se verificar por meio das curvas voltamétricas de dissolução dos eletrodepósitos (Eletroanalítica de Superfícies Sólidas) obtidos cronopotenciometricamente que após o pico voltamétrico a corrente não caiu abruptamente como seria esperado para a dissolução de depósitos com grãos de mesma espessura. Vale lembrar que a solução utilizada para dissolução dos depósitos ( $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) permitiu a dissolução total dos mesmos. Estes resultados nos levam a inferir que os depósitos obtidos nestas condições de

densidade de corrente não são compostos de grãos de mesma espessura (como poderá ser visto na seção 5.1.4).

A Figura 5.17 mostra a variação da eficiência do processo ( $\Phi$ ), obtida sob as condições cronopotenciométricas, em função da densidade de corrente empregada.

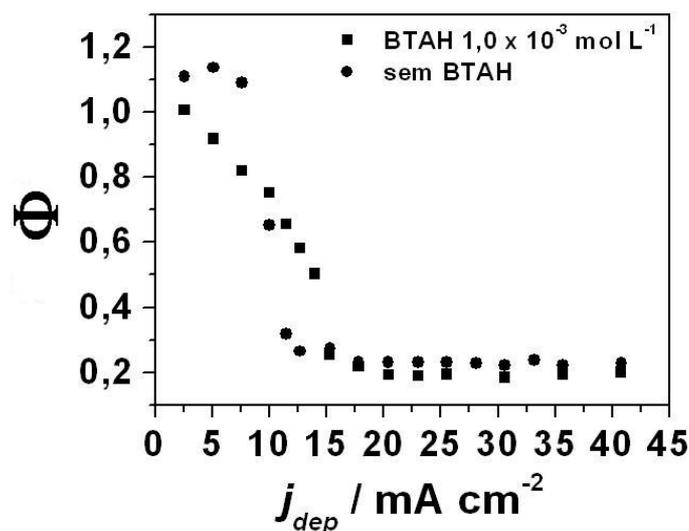


FIGURA 5.17 - Eficiência do processo de deposição cronopotenciométrica com a densidade de corrente de deposição ( $j_{dep}$ ) para soluções contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e na ausência do aditivo. pH = 6,0. Solução de dissolução: HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

O perfil obtido na presença e na ausência de BTAH foi bastante similar, sendo que a partir de  $j_{dep} = \sim 12 \text{ mA cm}^{-2}$ , a eficiência tornou-se constante e de valores próximos em comparação aos valores na presença e na ausência de BTAH. Pode ser observado que o processo inicia com elevada eficiência e sofre uma acentuada queda à medida que a  $j_{dep}$  torna-se mais negativa devido à significativa REH paralela ao processo de deposição.

Pode-se verificar na Fig. 5.17 que para baixas  $j_{\text{dep}}$  e na ausência de BTAH, a eficiência foi maior que 1. Deve-se lembrar que quanto menor a  $j_{\text{dep}}$ , maior é o tempo para atingir  $q_d = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ , ou seja, para  $j_{\text{dep}} = 2,5; 5,0$  e  $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$  os tempos de deposição foram de 13; 7 e 4,5 min. Sendo assim, maior a possibilidade de hidrogênio molecular ter sido ocluído no eletrodepósito de níquel durante o processo de deposição deste metal e portanto na varredura anódica (dissolução do depósito na solução de HCl) este se oxida e como consequência a carga anódica é maior que a catódica.

### 5.1.3.1- Análise morfológica e química dos depósitos de níquel obtidos cronopotencialmente por MEV e EDX

Condições extremas foram escolhidas para o estudo morfológico dos depósitos de níquel obtidos cronopotencialmente, ou seja, aplicou-se uma  $j_{\text{dep}}$  de baixo valor, cuja eficiência do processo é próxima de 100% e uma  $j_{\text{dep}}$  elevada, cuja eficiência obtida a partir desta condição é bastante inferior, cerca de 20%. As  $j_{\text{dep}}$  aplicadas na obtenção dos eletrodepósitos foram:  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

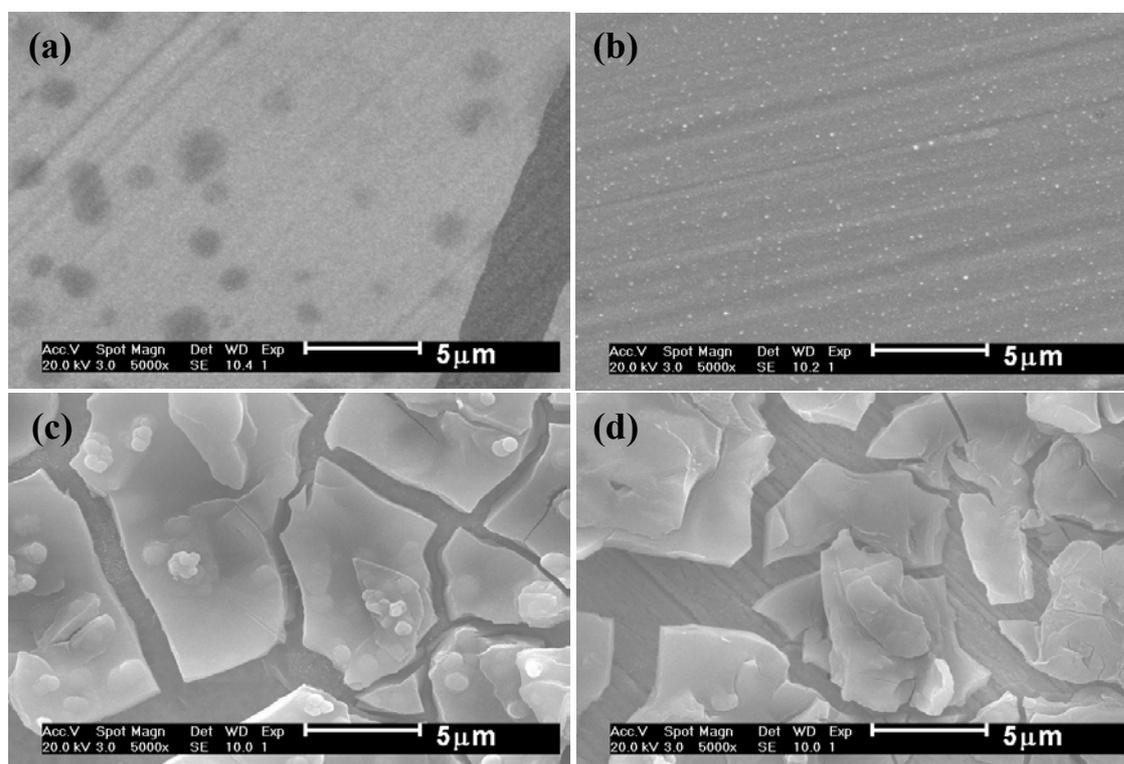


FIGURA 5.18 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotencialmente a partir das soluções: (a), (c)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b), (d)  $\text{NiSO}_4$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH 6,0. (a) e (b)  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c) e (d)  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.

A Figura 5.18 mostra as micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a partir das soluções na ausência e na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Pode ser observado que para  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Fig. 5.18 (a) e (b)), os filmes de níquel foram relativamente lisos, porém o filme na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  apresentou pequenos cristalitos e aquele obtido na ausência do aditivo apresentou manchas escuras em sua superfície.

Para  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ , ambos os filmes foram trincados, indicando que para regiões cujas eficiências do processo de deposição são baixas e há elevada REH, os depósitos obtidos apresentam trincas em toda sua extensão, independente da presença ou não do aditivo.

TABELA 5.1. Porcentagens em massa de Ni, Cl e O nos filmes obtidos em diferentes densidade de corrente de deposição, a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : ausência e presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

solução	$j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$			$j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$		
	% em massa dos elementos					
	Ni	Cl	O	Ni	Cl	O
BTAH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$	99,83	0,06	0,11	96,56	0,39	3,05
sem BTAH	99,38	0,22	0,40	96,77	0,35	2,88

Os filmes de níquel apresentaram em sua composição química apenas Ni, C e O. Pode-se verificar que as porcentagens em massa dos elementos presentes nos filmes obtidos em  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$  são bastante similares, tanto na presença quanto na ausência de BTAH. Também, grandes quantidades em massa de Ni foram obtidas.

Os filmes à  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ , apresentaram pequena elevação das porcentagens dos outros elementos, ou seja, Cl e O, com relação aos filmes

obtidos à  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Portanto, as porcentagens em massa de níquel foram menores e a incorporação de O aos filmes aumentou, na presença e na ausência de BTAH em  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esta incorporação de O pode estar relacionada à presença de hidróxidos de níquel nos filmes, elevando então as porcentagens em massa de O.

#### **5.1.4- Análise morfológica dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por MEV**

Os filmes de níquel foram obtidos cronoamperometricamente a diferentes potenciais de deposição e com condições pré-definidas de carga, de modo a se avaliar os efeitos do potencial de deposição, presença e ausência do aditivo na morfologia destes filmes por MEV. A carga aplicada foi de  $2 \text{ C cm}^{-2}$  e os potenciais de deposição foram:  $-1,0 \text{ V}$  (momentos iniciais do processo),  $-1,4 \text{ V}$  (potencial intermediário) e  $-1,6 \text{ V}$  (potencial cuja REH é mais intensa). O aumento de 5000 x foi utilizado em todas as amostras.

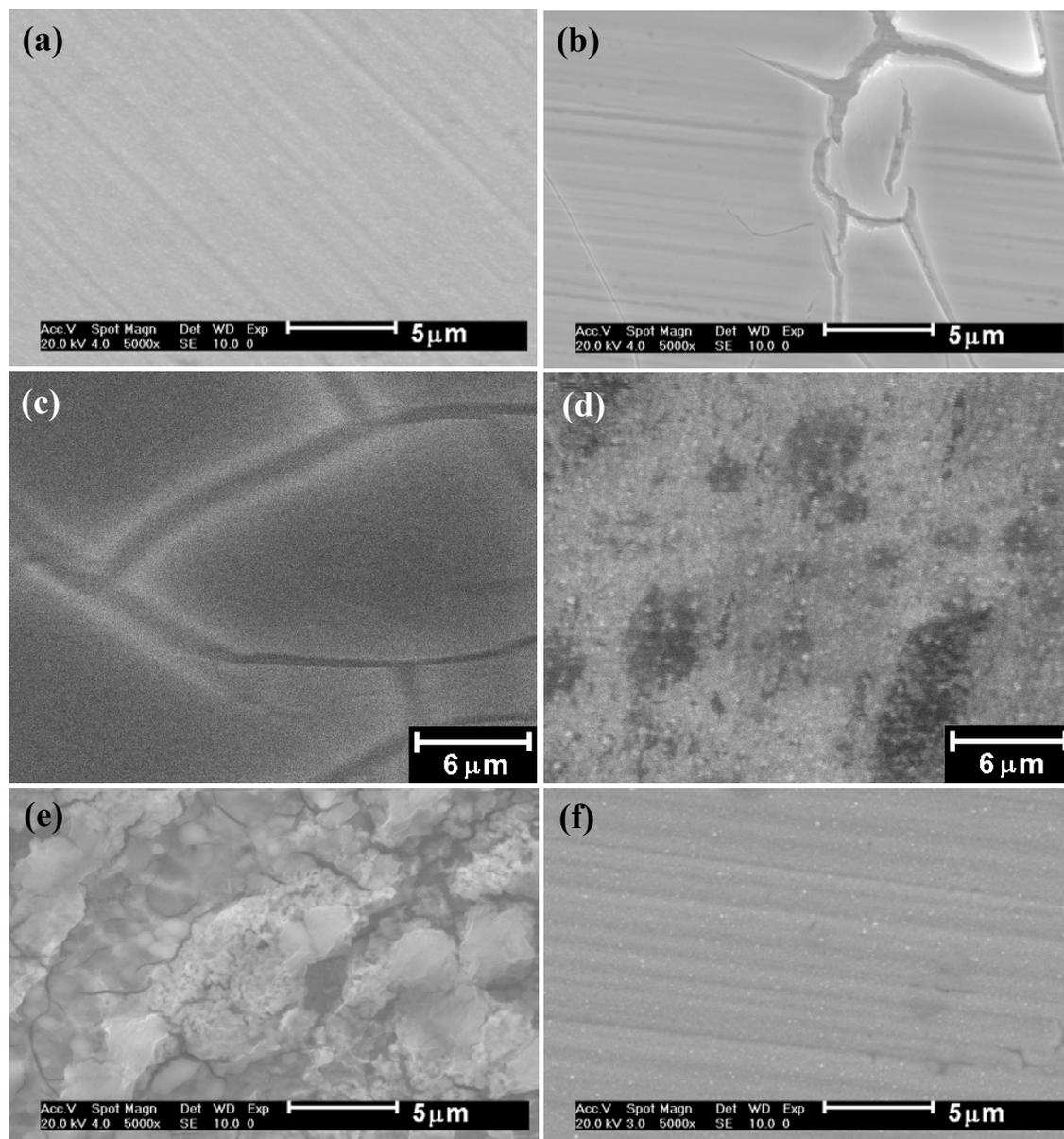


FIGURA 5.19 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a), (c), (e)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b), (d), (f)  $\text{NiSO}_4$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) e (b) pH 2,6, (c) e (d) pH 5,0, (e) e (f) pH 6,0.  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $E_d = -1,0 \text{ V}$ . 5000 x.

Por meio das micrografias dos depósitos de níquel obtidos em  $E_d = -1,0 \text{ V}$  pode ser inferido que para pH = 2,6 obteve-se um depósito bastante liso e

homogêneo, sem trincas ou orifícios e, quando se elevou o pH desta solução eletrolítica para 5,0, houve o surgimento de trincas, porém em menor escala que as que surgiram em  $\text{pH} = 6,0$ . Na presença de BTAH, observou-se comportamento inverso. Em pH bastante ácido, há trincas na superfície do depósito, e com o aumento para  $\text{pH} = 5,0$  as trincas desapareceram, dando lugar a um filme não compacto, pois algumas regiões não foram recobertas por depósitos de níquel. Em  $\text{pH} = 6,0$  obteve-se um filme liso e homogêneo, assim como o obtido na ausência do aditivo em  $\text{pH} = 2,6$ , para este mesmo  $E_d$ .

Para  $E_d = -1,4 \text{ V}$  pode ser verificado que na ausência de BTAH, em  $\text{pH} = 2,6$  (Fig. 5.20 (a)) o filme apresentou pequenas trincas, e com o aumento do pH (Fig. 5.20 (c) e (e)) da solução eletrolítica, estas trincas praticamente desapareceram, dando lugar a um depósito de níquel formado por cristalitos irregulares não coalescidos sobre uma primeira camada de depósito.

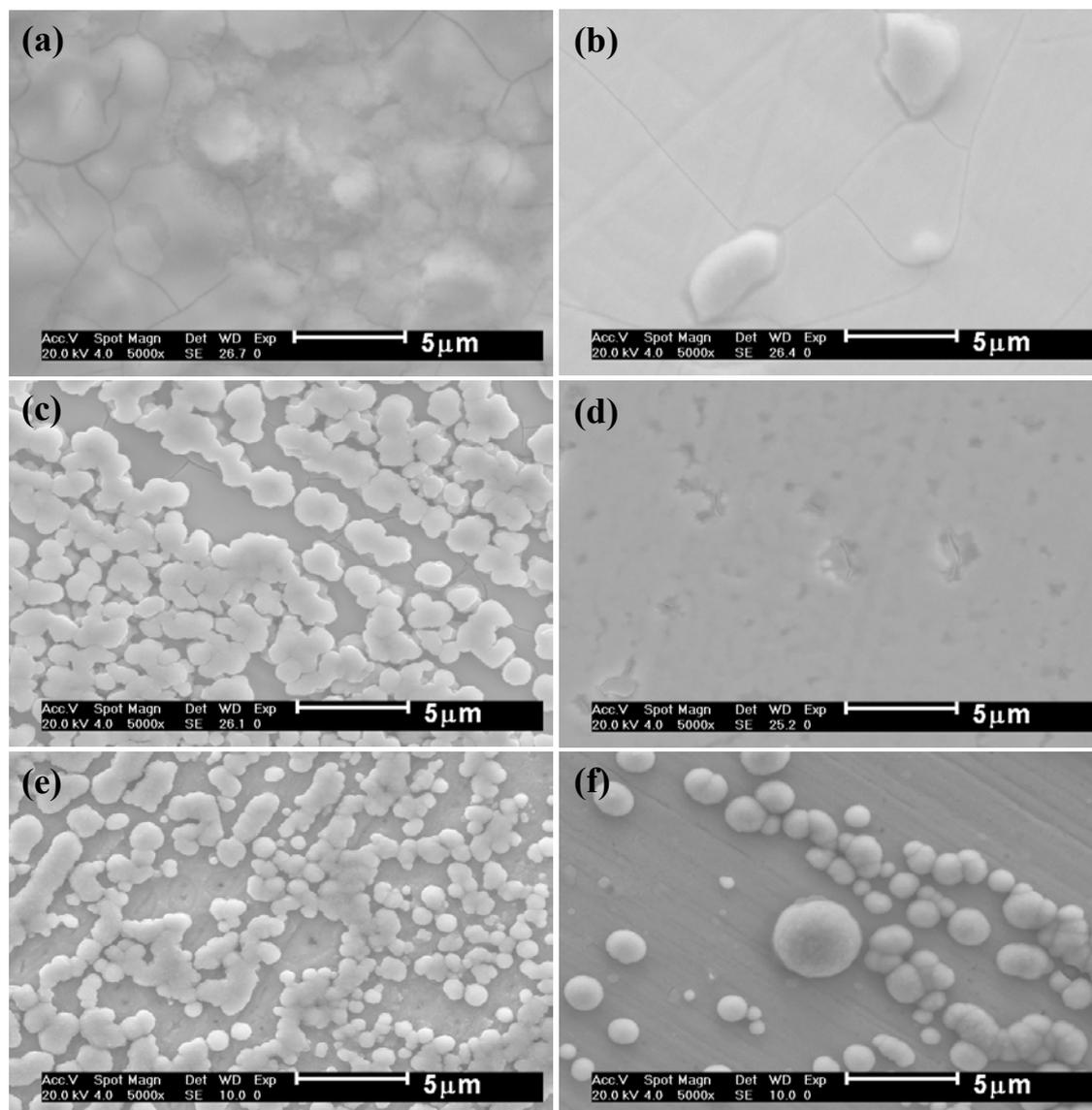


FIGURA 5.20 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a), (c), (e)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b), (d), (f)  $\text{NiSO}_4$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) e (b) pH 2,6, (c) e (d) pH 5,0, (e) e (f) pH 6,0.  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $E_d = -1,4 \text{ V}$ . 5000 x.

Na presença de BTAH, em pH = 2,6 (Fig. 5.20 (b)), pode ser averiguada a presença de pequenas trincas, sendo estas menores que na ausência do aditivo, para este mesmo pH (Fig. 5.20 (a)). Para pH = 5,0 (Fig. 5.20 (d)), o

filme apresentou-se sem trincas, no entanto com defeitos na forma de pequenos orifícios irregulares. E, para  $\text{pH} = 6,0$  (Fig. 5.20 (f)), o filme foi formado de uma primeira camada lisa e sem trincas e sobre esta se pode verificar alguns cristalitos dispersos, de forma globular e com diferentes tamanhos.

Em  $E_d = -1,6 \text{ V}$ , sendo este um potencial no qual ocorre significativa evolução de  $\text{H}_2$  paralela ao processo de deposição de níquel, pode ser inferido das micrografias (Fig. 5.21) dos filmes de níquel, tanto na presença de BTAH quanto na ausência do aditivo, que houve a formação de grandes trincas na superfície dos depósitos, independente também do  $\text{pH}$  da solução eletrolítica. Apenas para o filme obtido na ausência de BTAH em  $\text{pH} 2,6$  (Fig. 5.21 (a)) pode-se verificar a presença de grandes orifícios.

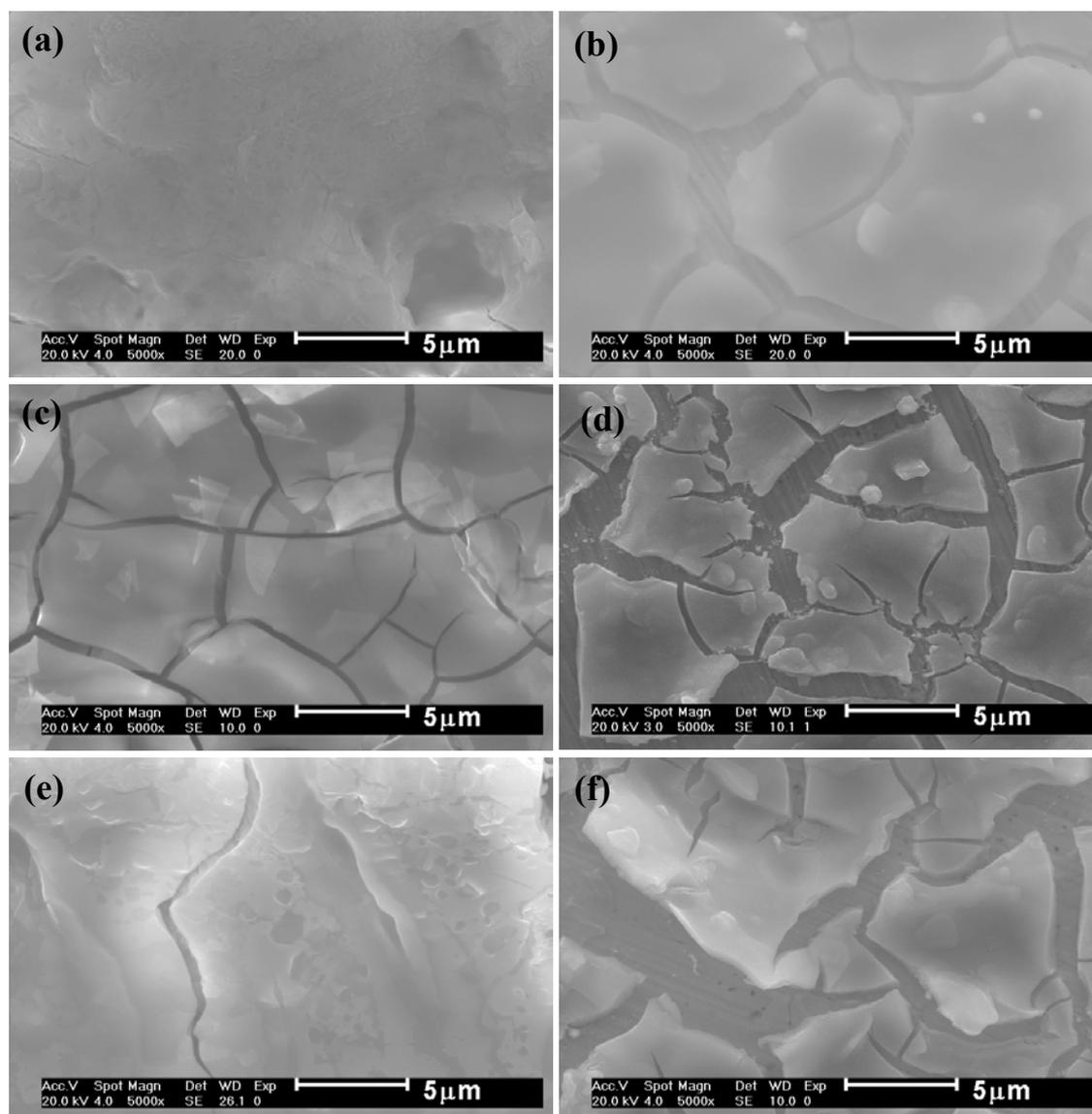
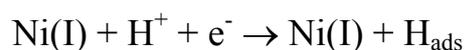


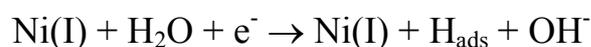
FIGURA 5.21 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a), (c), (e)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b), (d), (f)  $\text{NiSO}_4$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) e (b) pH 2,6, (c) e (d) pH 5,0, (e) e (f) pH 6,0.  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $E_d = -1,6 \text{ V}$ . 5000 x.

As trincas observadas nos filmes obtidos na ausência de BTAH podem ser resultantes de espécies inibidoras que são formadas na interface

metal-solução devido a um aumento do pH do meio e também do potencial de deposição. Deste modo, as modificações nas características dos depósitos estão provavelmente relacionadas à adsorção de espécies na superfície do filme obstruindo o crescimento do mesmo, levando assim ao aparecimento de trincas. Estas espécies que adsorvem na superfície (inibidores) podem ser hidróxidos de níquel ou  $H_{ads}$ . A presença de  $H_{ads}$  é proposta por VALLÉS *et al.* [18] a partir de uma reação secundária de um intermediário Ni(I):



ou



A formação da espécie  $H_{ads}$  é favorecida em valores de pH mais baixos, cuja deposição de níquel é acompanhada pela reação de evolução de  $H_2$ , porém com o aumento do pH do meio as espécies  $H_{ads}$  permanecem adsorvidas e a evolução de  $H_2$  diminui e, como consequência da formação da espécie  $H_{ads}$ , um aumento repentino de pH na interface metal-solução pode causar a precipitação local de hidróxidos de níquel sobre o depósito de níquel. A formação destes hidróxidos pôde ser observada por inspeção visual (a olho nu) quando se retirou o eletrodo de Pt da cela após deposição cronoamperométrica de níquel ( $E_d = -1,6$  V), pois a superfície do mesmo era esverdeada, confirmando a presença desta espécie inibidora.

Estes resultados levam a concluir que o depósito com melhor morfologia na ausência de BTAH foi obtido em baixo potencial de deposição ( $E_d = -1,0$  V) e baixo pH (2,6). HOLM e O'KEEFE [13] reportaram a obtenção de um depósito liso e uniforme com o decréscimo do pH da solução para 2,0, enquanto que para pHs mais elevados a morfologia resultante não foi satisfatória, pois obtiveram depósitos escuros e trincados. Então os resultados obtidos à  $E_d = -1,0$  V e baixo pH (2,6), na ausência de BTAH corroboram com os de HOLM e O'KEEFE [13]. Por outro lado, para este mesmo  $E_d$  a presença

de espécies inibidoras aumentou em pH 5,0 e 6,0, pois verificou-se que os filmes contêm trincas e defeitos como orifícios.

Para outros  $E_d$  mais negativos (-1,4 V e -1,6 V) e com o aumento do pH (5,0 e 6,0), os filmes apresentaram maiores modificações em sua morfologia, ou seja, maior número de trincas e orifícios, corroborando com a análise proposta por VALLÉS *et al.* [18].

Deste modo, por meio dos resultados obtidos por MEV na ausência de BTAH, pode ser concluído que a influência dos inibidores ( $H_{ads}$  e hidróxidos de níquel) é função do pH do meio e também do potencial de deposição aplicado.

O depósito de níquel com melhor morfologia na presença de BTAH foi obtido em  $E_d = -1,0$  V (corresponde aos momentos iniciais do processo de deposição) e pH = 6,0. Devido à baixa concentração de  $H^+$ , pouco hidrogênio é incluso no filme neste pH. Além do mais, o BTAH provavelmente agiu inibindo a formação das espécies inibidoras, que são presentes na ausência do aditivo, as quais, dependendo do pH do meio e também do potencial de deposição aplicado podem levar a formação de trincas (Fig. 5.21). Entretanto, trincas não foram observadas para  $E_d = -1,0$  V e pH = 6 (Fig. 5.19 (f)). Sendo assim, estes resultados levam a inferir que as moléculas de BTAH, por meio do mecanismo *dirt* durante o processo, dificultam não apenas a difusão dos íons  $Ni^{2+}$  em solução, mas também a presença das mesmas na dupla camada dificulta além da descarga dos íons  $Ni^{2+}$ , a formação de  $H_{ads}$  e hidróxidos de níquel.

Assim, por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que o BTAH inibe a formação de  $H_{ads}$  e de hidróxidos de níquel para os filmes formados em  $E_d = -1,0$  V e pH = 6,0, o mesmo não acontecendo para filmes obtidos no mesmo potencial e pH 2,6 e 5,0, para os quais trincas foram observadas, levando a inferir então, que as espécies inibidoras podem

provavelmente se formar em pH 2,6 e 5,0, ou seja, o BTAH não conseguiu inibi-las.

Como se pode verificar na Fig. 5.21 (b), (d) e (f), todos os filmes obtidos em  $E_d = -1,6$  V, na presença de BTAH, apresentaram trincas independente do pH do meio. Estas trincas provavelmente se devem à formação das espécies inibidoras, pois para este potencial, mesmo em pH= 6,0, a evolução de  $H_2$  é significativa e o BTAH não consegue impedir a formação das espécies inibidoras. A literatura reporta que a presença de  $Cl^-$  pode levar à formação de trincas nos depósitos [57]. Então, além das espécies inibidoras mencionadas anteriormente, este ânion incorporado aos depósitos (ver seção 5.1.5) poderia estar também levando à formação de trincas.

Pode-se concluir que o BTAH agiu como agente nivelador para a condição de  $E_d = -1,0$  V e pH 6,0. O potencial de deposição aplicado está diretamente relacionado com a morfologia dos filmes, como ocorre também no caso da ausência de BTAH.

### **5.1.5- Análise da composição química dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por EDX**

O estudo da composição dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente foi realizado por EDX, no qual os elementos presentes em cada filme tiveram suas porcentagens em massa quantificadas.

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam as quantidades em massa de Ni, Cl e O obtidas para cada filme, na presença e na ausência de BTAH, nos diferentes potenciais de deposição.

TABELA 5.2 - Porcentagens em massa de Ni, Cl e O nos filmes obtidos em diferentes potenciais de deposição, a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes pH.

pH	-1,0 V			-1,4 V			-1,6 V		
	% dos elementos em massa								
	Ni	Cl	O	Ni	Cl	O	Ni	Cl	O
2,6	91,71	0,87	7,39	48,25	0,54	51,21	27,89	4,16	65,19
5,0	98,8	0,18	1,03	93,17	0,96	4,92	39,89	0,50	59,61
6,0	93,11	1,08	5,81	79,57	-	20,43	38,37	1,19	60,42

TABELA 5.3 - Porcentagens em massa de Ni, Cl e O nos filmes obtidos em diferentes potenciais de deposição, a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes pH.

pH	-1,0 V			-1,4 V			-1,6 V		
	% dos elementos em massa								
	Ni	Cl	O	Ni	Cl	O	Ni	Cl	O
2,6	97,36	-	2,64	52,04	1,34	46,62	47,29	13,28	31,06
5,0	81,69	15,69	-	80,84	1,91	15,86	38,15	11,68	45,44
6,0	50,99	1,71	30,99	85,42	0,54	14,03	39,61	14,72	41,09

Além destes elementos apresentados nas Tabs. 5.2 e 5.3 pode-se verificar a presença dos elementos C e S em alguns depósitos. As porcentagens de C em massa foram 2,75 %, 8,36 % e 5,24 % para as condições: presença de BTAH, pH 2,6,  $E_d = -1,6$  V; ausência de BTAH, pH 2,6,  $E_d = -1,6$  V e ausência de BTAH, pH 6,0,  $E_d = -1,0$  V, respectivamente. As porcentagens de S em massa foram 2,41 %, 4,72 %, 5,02 % e 4,56 %, para as condições: ausência de BTAH, pH 5,0,  $E_d = -1,0$  V; ausência de BTAH, pH 5,0,  $E_d = -1,6$  V; ausência de BTAH, pH 6,0,  $E_d = -1,0$  V e S2, pH 6,0,  $E_d = -1,6$  V, respectivamente. Pode-se verificar ainda que S foi preferencialmente incorporado aos filmes obtidos na ausência de BTAH.

Pode-se verificar nas Tabs. 5.2 e 5.3 que os filmes contendo as maiores quantidades em massa de Ni foram aqueles obtidos em  $E_d = -1,0$  V, tanto na presença quanto na ausência de BTAH. Houve incorporação de Cl e O ainda nestes filmes, porém em pequenas proporções.

O filme de níquel obtido em  $E_d = -1,0$  V a partir da solução sem BTAH em pH 6,0 (Tab. 5.3) foi uma exceção dentre os casos apresentados, pois sua porcentagem em massa de Ni foi aquém do esperado, tendo em vista a composição dos outros filmes. Isto pode ser explicado pela presença de outros elementos na amostra, tais como Cl e O além de C, S e Sn, em menores quantidades. Com respeito ao Sn (5,31 % em massa), este deve ser proveniente de alguma contaminação, que não sabemos a procedência. Por meio da Tab. 5.3 pode-se verificar que o elemento que mais contribui para a menor quantidade em massa de Ni no filme obtido nesta condição é o O.

Pode ser visto também que quanto mais negativo o  $E_d$ , menor a porcentagem em massa de Ni nos depósitos, sendo que em  $E_d = -1,6$  V as menores quantidades de Ni foram obtidas para todas as condições (Tabs. 5.2 e 5.3).

A incorporação de Cl nos filmes foi favorecida para  $E_d = -1,6$  V. Apenas para a solução sem BTAH em pH 5,0, a quantidade de Cl no depósito obtido neste  $E_d$  (-1,6 V) não foi a maior, pois houve incorporação de S (4,72 % em massa) neste depósito, como pode ser visto no difratograma deste filme (Fig. 5.24 (c)), contribuindo assim para menor quantidade em massa dos outros elementos presentes na amostra.

A incorporação de O aos filmes está diretamente relacionada ao potencial de deposição, pois quanto mais negativo o  $E_d$ , maior a incorporação de O, tanto na presença quanto na ausência de BTAH. Para as soluções sem o aditivo, em valores de pH mais elevados houve maior presença de O, pois como já visto anteriormente, um aumento do pH do meio e do potencial de deposição leva à inibição do processo, provocada por hidróxidos de níquel ou  $H_{ads}$ , sendo que um aumento repentino de pH na interface metal-solução pode causar a precipitação local de hidróxidos de níquel na superfície do substrato [18]. Portanto, ocorre incorporação de hidróxidos de níquel nestes depósitos.

KARAYIANNI e PATERMARAKIS [57] reportaram inclusões de  $Ni(OH)_2$ ,  $Cl^-$  e  $Ni(OH)Cl$  nos eletrodepósitos de níquel. Então os resultados anteriormente obtidos corroboram com os destes pesquisadores.

Tendo em vista o anteriormente exposto, as maiores porcentagens em massa de níquel foram obtidas em  $E_d = -1,0$  V. A incorporação de O deve-se principalmente à presença de hidróxidos de níquel no depósito. Cl advém do sal de níquel utilizado para preparação da solução, no qual se utiliza  $NiCl_2$  0,33 mol  $L^{-1}$ . Também, a presença de S (pode ser verificada nos difratogramas) em alguns filmes provavelmente provém do sal  $NiSO_4$ , utilizado na concentração 0,22 mol  $L^{-1}$ .

### **5.1.5.1- Difratomogramas de dispersão de raios-X**

As Figuras a seguir apresentam os difratogramas dos mesmos filmes de níquel que foram analisados por MEV e tiveram quantificadas as porcentagens em massa dos elementos presentes por EDX, como discutido na seção 5.1.5.

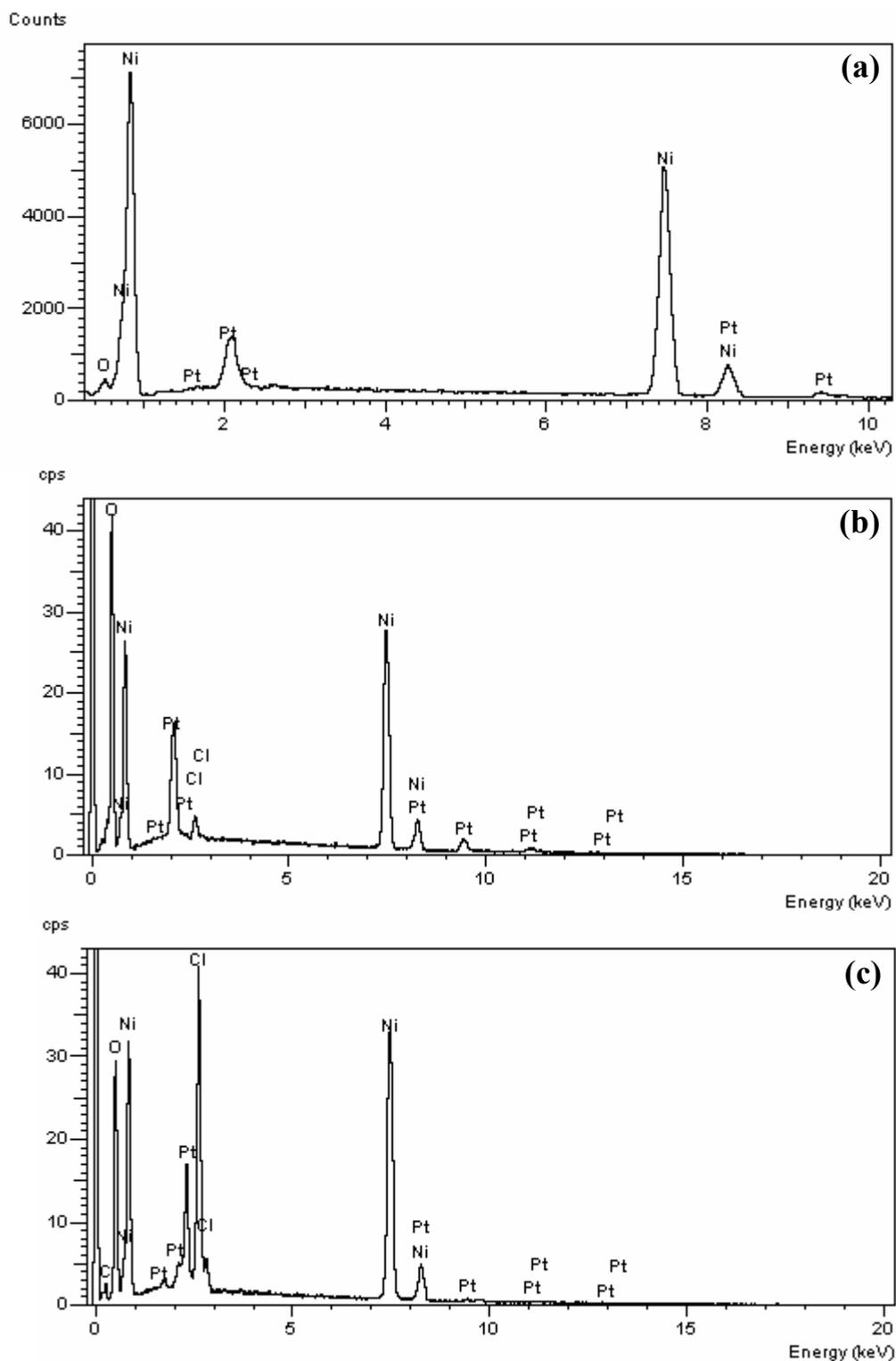


FIGURA 5.22 - Difratoformas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d$ : (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V.

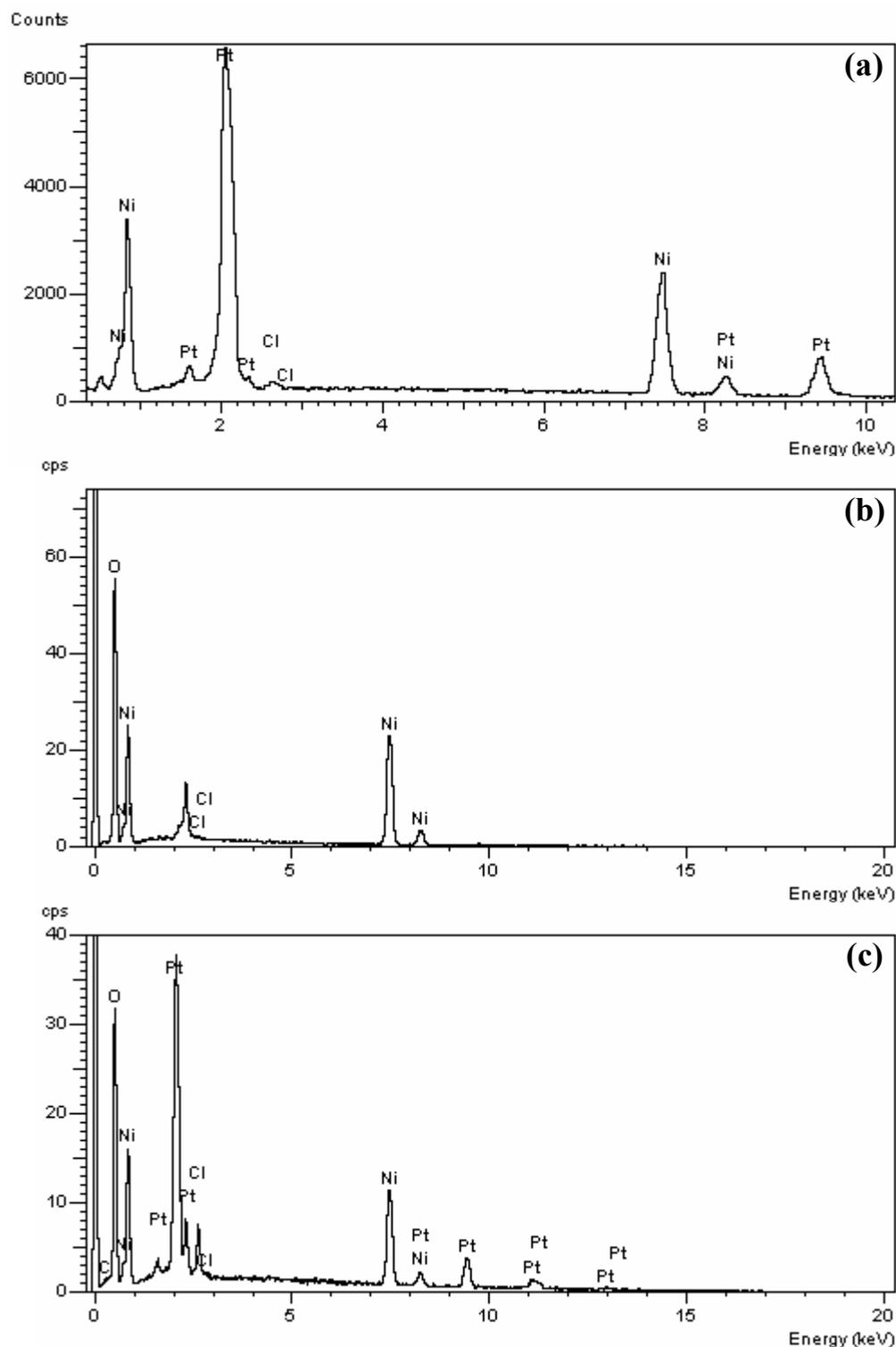


FIGURA 5.23 - Difractogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{BTAH}$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d$ : (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V.

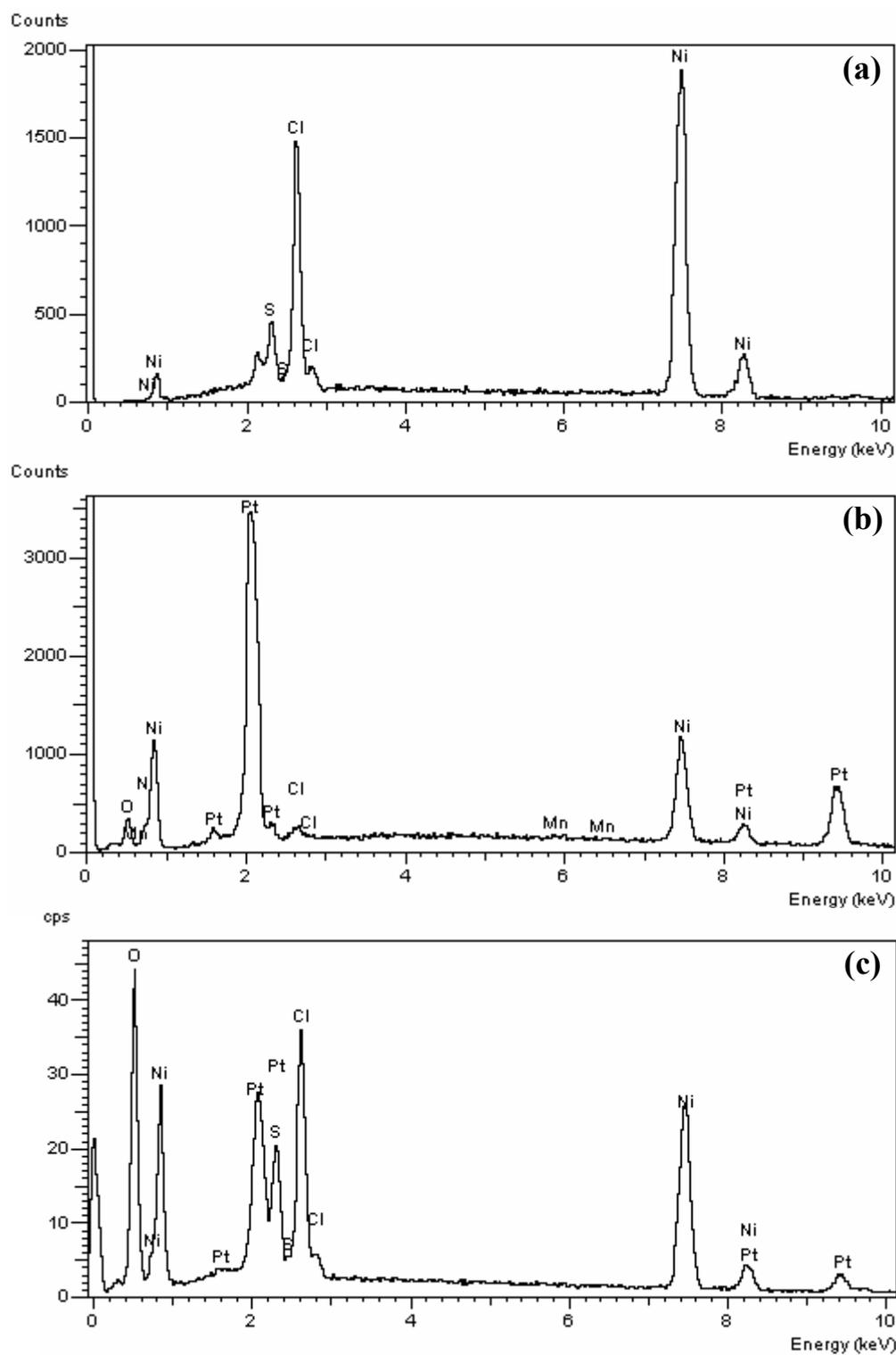


FIGURA 5.24 - Difractogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,0.  $E_d$ : (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V.

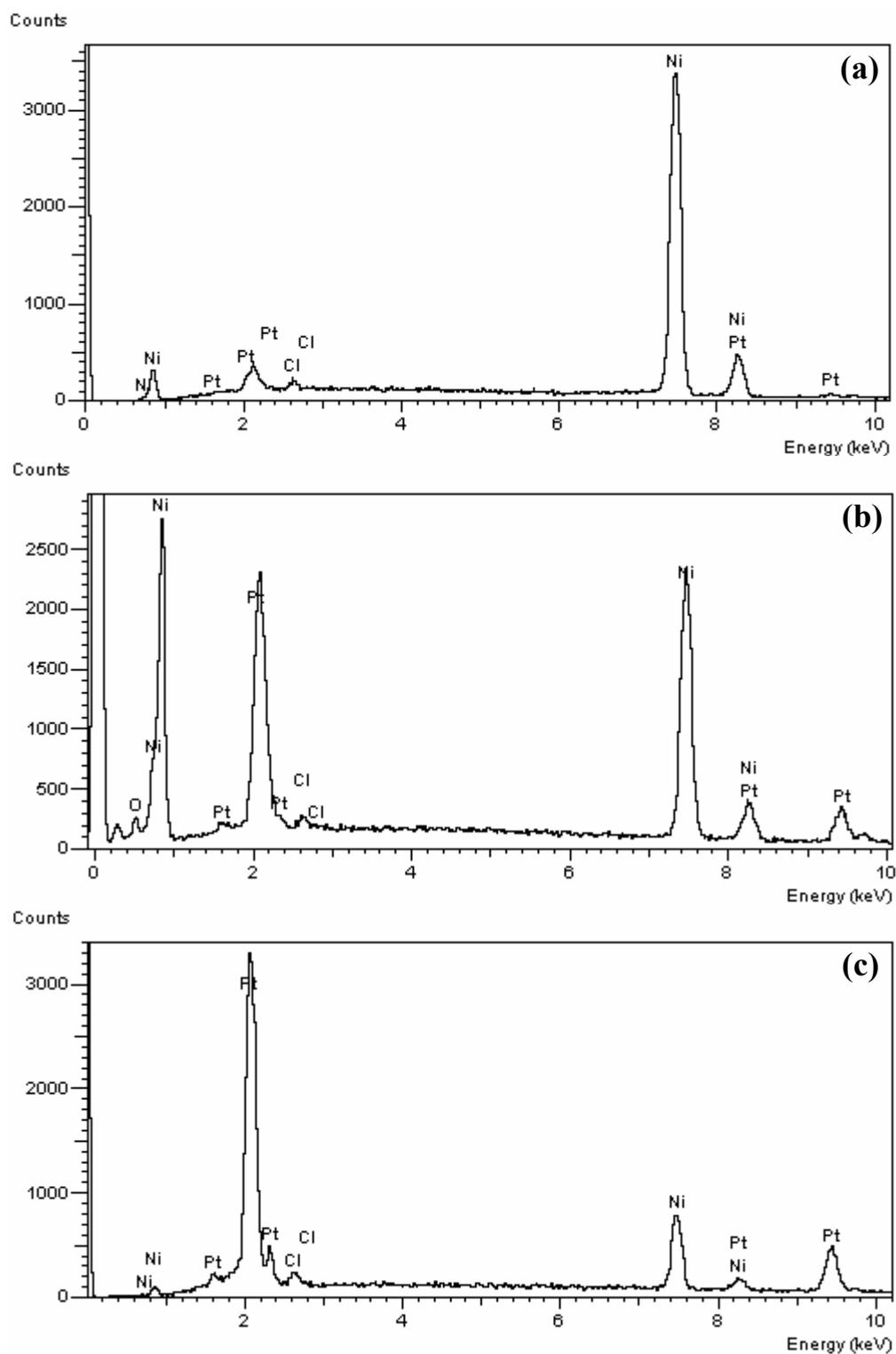


FIGURA 5.25 - Difractogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronopotometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,0.  $E_d$ : (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V.

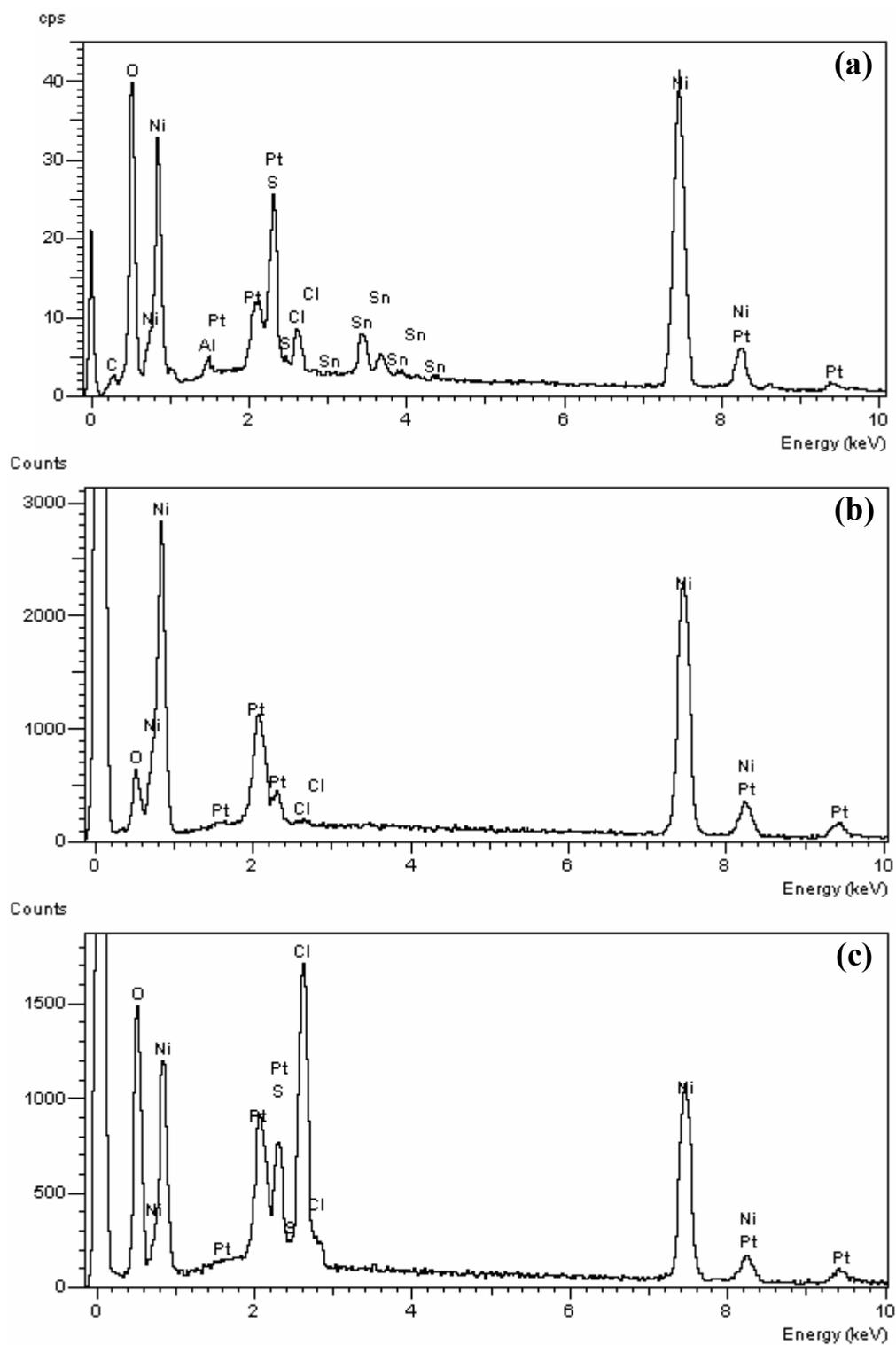


FIGURA 5.26. Difratogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0.  $E_d$ : (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V.

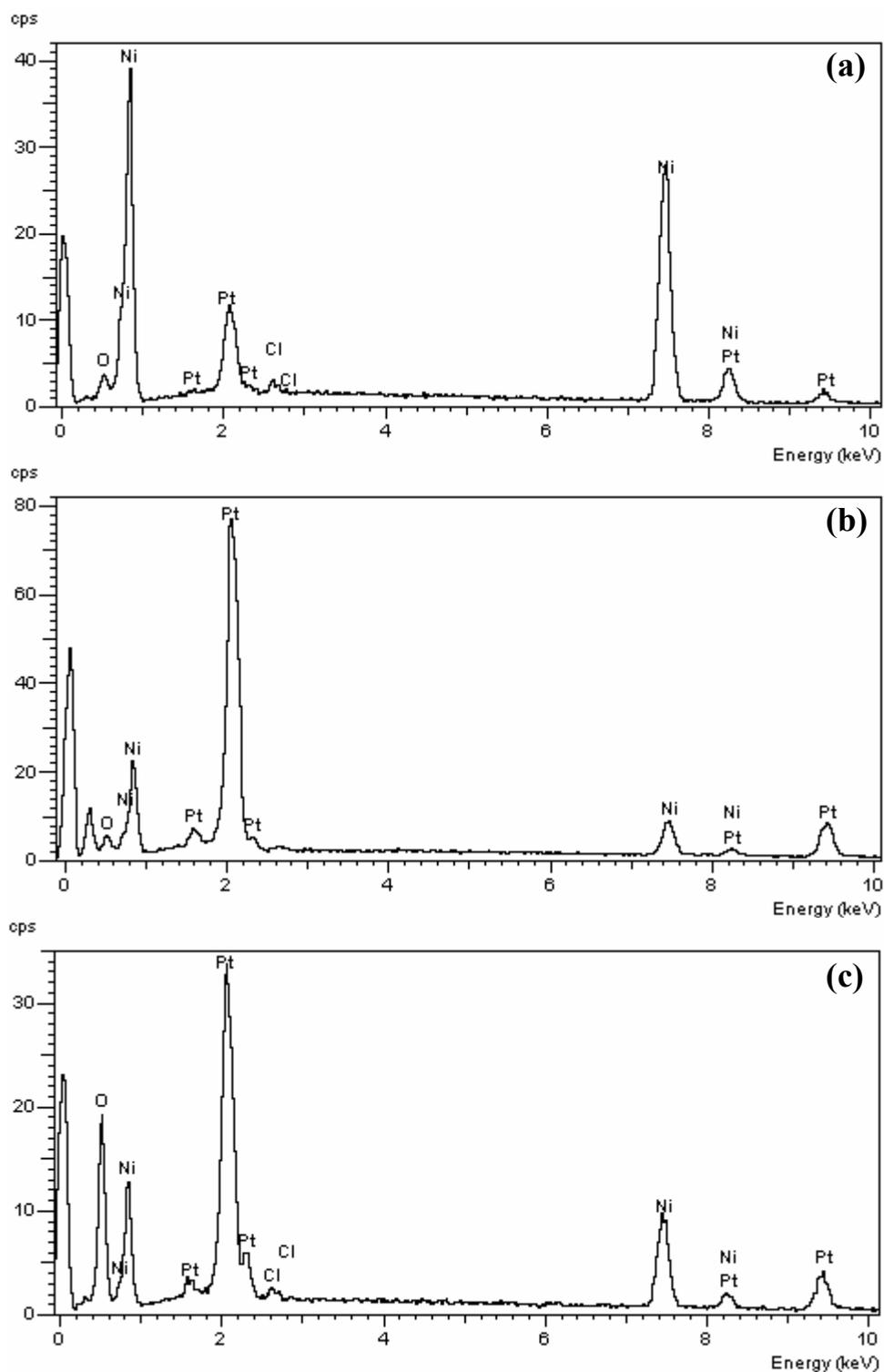


FIGURA 5.27. Difratomogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{BTAH}$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0.  $E_d$ : (a) -1,0 V, (b) -1,4 V e (c) -1,6 V.

### 5.1.6- Análise da composição das fases dos depósitos de níquel por DRX

Análises de difração de raios-X foram conduzidas de modo a investigar a influência do BTAH na estrutura dos filmes de níquel. A Fig. 5.28 apresenta os difratogramas de raios-X dos depósitos de níquel obtidos a partir da solução: (a) e (b)  $\text{NiSO}_4$  0,22 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{NiCl}_2$  0,33 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,13 mol L<sup>-1</sup>, em pH 2,6 e 6,0, respectivamente e (c) e (d)  $\text{NiSO}_4$  0,22 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{NiCl}_2$  0,33 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,13 mol L<sup>-1</sup> + BTAH  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, também em pH 2,6 e 6,0, respectivamente, em  $E_d = -1,0$  V e  $q_d = 2$  C cm<sup>-2</sup>. As distâncias cristalográficas observadas,  $d$  (hkl), foram comparadas com os valores das distâncias esperadas descritas em JCPDS [58] as quais podem ser observadas na Tab. 5.4.

Grande parte dos picos de difração podem ser atribuídos ao substrato de Pt, em todos os depósitos. Os difratogramas (Fig. 5.28) mostraram resultados similares, indicando a ocorrência de níquel de estrutura hexagonal (Ni<sup>h</sup>) e níquel de estrutura cúbica (Ni<sup>c</sup>), além da Pt. As principais reflexões dos depósitos de níquel foram: (011), (200), (220) e (311). Destes resultados pode ser inferido que a presença do BTAH não alterou a composição de fase do eletrodeposição de níquel, independentemente da acidez dos respectivos banhos na presença deste aditivo.

Então se pode concluir que as morfologias destes eletrodeposições obtidos cronoamperometricamente, na presença e na ausência de BTAH (Fig. 5.19 (a), (b), (e) e (f)), foram diferentes devido à diferente composição química (Tabs. 5.2 e 5.3). Embora a composição das fases tenham sido similares para todos os depósitos, independente da presença ou não de aditivo, a possibilidade de haver hidróxidos de níquel no depósito não está descartada, pois esta pode ser de baixa cristalinidade e, portanto não ser detectada por DRX.

TABELA 5.4 - Distâncias interplanares observadas,  $d$  (hkl), dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente a  $E_d = -1,0$  V e  $q_d = 2$  C cm<sup>-2</sup>, a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>. (a) pH 2,6 e (b) pH 6,0 na ausência de aditivo, (c) pH 2,6 e (d) pH 6,0 na presença de BTAH 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os valores esperados ( $d_{\text{esp}}$ ) são dados em JCPDS [58].  $d_{\text{obs}}$ :  $d_1(\text{hkl})$ ,  $d_2(\text{hkl})$ ,  $d_3(\text{hkl})$  e  $d_4(\text{hkl})$ .

$d_1(\text{hkl})$ (a)	$d_2(\text{hkl})$ (b)	$d_3(\text{hkl})$ (c)	$d_4(\text{hkl})$ (d)	$d_{\text{esp}}$ Ni	$d_{\text{esp}}$ Pt
2,270 (46)	2,267 (100)	2,268 (100)	2,265 (100)		2,265 (100)
2,030 (100) <sup>h</sup>	2,025 (21) <sup>h</sup>	2,027 (7) <sup>h</sup>	2,029 (93) <sup>h</sup>	2,033 (100)	
	1,964 (39)	1,965 (52)	1,964 (38)		1,961 (53)
1,761 (30) <sup>c</sup>	1,752 (5) <sup>c</sup>		1,757 (19) <sup>c</sup>	1,762 (42)	
	1,386 (13)	1,388 (18)	1,386 (14)		1,387 (31)
1,240 (21) <sup>c</sup>			1,247 (6) <sup>c</sup>	1,246 (21)	
	1,183 (14)	1,184 (20)	1,183 (11)		1,182 (33)
	1,133 (7)				1,132 (12)
		1,133 (8) <sup>h</sup>			1,131 (7)
1,062 (14) <sup>c</sup>			1,060 (8) <sup>c</sup>	1,062 (20)	
		0,981 (4) <sup>h</sup>			0,980 (1)
	0,899 (6)	0,900 (10)			0,900 (22)

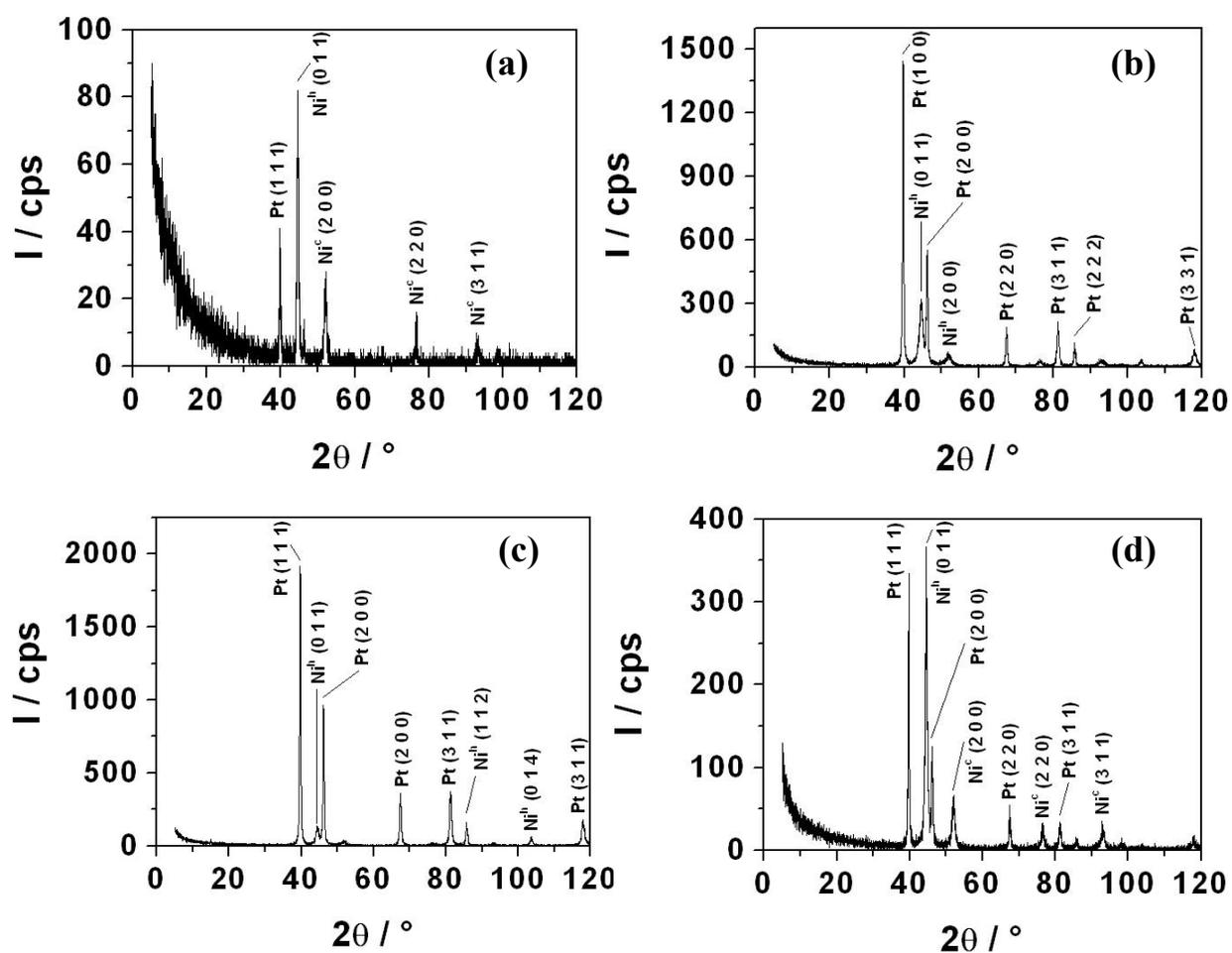


FIGURA 5.28 - Difratoogramas dos depósitos de níquel sobre Pt obtidos em  $E_d = -1,0$  V e  $q_d = 2$  C cm<sup>-2</sup> a partir da solução: NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>. (a) pH 2,6 e (b) pH 6,0 na ausência de aditivo, (c) pH 2,6 e (d) pH 6,0 na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

## 5.2- Estudo do processo de deposição de níquel a partir de soluções contendo baixa concentração de $\text{Ni}^{2+}$

A proposta inicial do presente trabalho era investigar o processo de eletrodeposição de níquel a partir de soluções contendo baixas concentrações deste metal visando à simulação de um efluente industrial derivado das indústrias de galvanoplastia que por ventura venham a utilizar ou utilizam o BTAH como aditivo. Para este estudo, abaixou-se as concentrações das soluções eletrolíticas em 10 vezes, mantendo a concentração de BTAH em  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura 5.29 mostra as curvas voltamétricas obtidas na presença e na ausência de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , a partir de uma solução 10 vezes mais diluída que a solução empregada nos estudos anteriores.

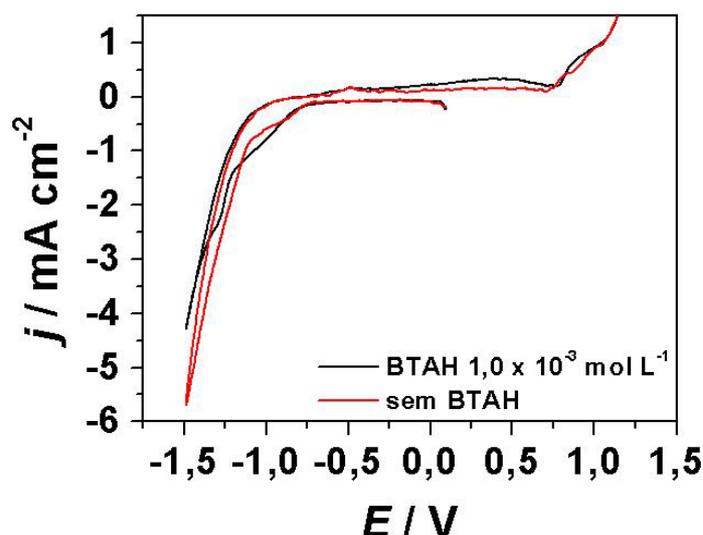


FIGURA 5.29 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt, a partir da solução  $\text{NiSO}_4 0,022 \text{ mol L}^{-1} + \text{NiCl}_2 0,033 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,013 \text{ mol L}^{-1}$ . (—) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (—) ausência de BTAH. pH 2,6.  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pode-se verificar que as  $j$  alcançadas, tanto na presença quanto na ausência de BTAH, são muito semelhantes ( $\sim -6 \text{ mA cm}^{-2}$  para a varredura de 0 até  $-1,5 \text{ V}$ ). O processo anódico apresentou um pequeno pico em  $-0,5 \text{ V}$  e um ombro em  $\sim +0,80 \text{ V}$  (na ausência de BTAH). Na presença de BTAH, dois ombros: o primeiro na região de potenciais de  $0,0 \text{ V}$  a  $+0,75 \text{ V}$  e o segundo com início em  $\sim +0,80 \text{ V}$ . Estes processos anódicos estão relacionados a oxidação do níquel, da água e do ânion cloreto.

Como não se conseguiu definir picos anódicos como aqueles a partir de soluções de níquel mais concentradas, efetuou-se a deposição de níquel em  $E_d = -1,6 \text{ V}$  e  $q_d = 3 \text{ C cm}^{-2}$ . Foi observada a formação de um eletrodepósito muito rugoso e com coloração verde clara (Fig. 5.30). Deste modo pode-se confirmar a formação do depósito a partir desta solução muito diluída e também ter uma primeira idéia sobre aspecto e a coloração do mesmo. Além disso, verificou-se a confirmação da precipitação de hidróxido de níquel.

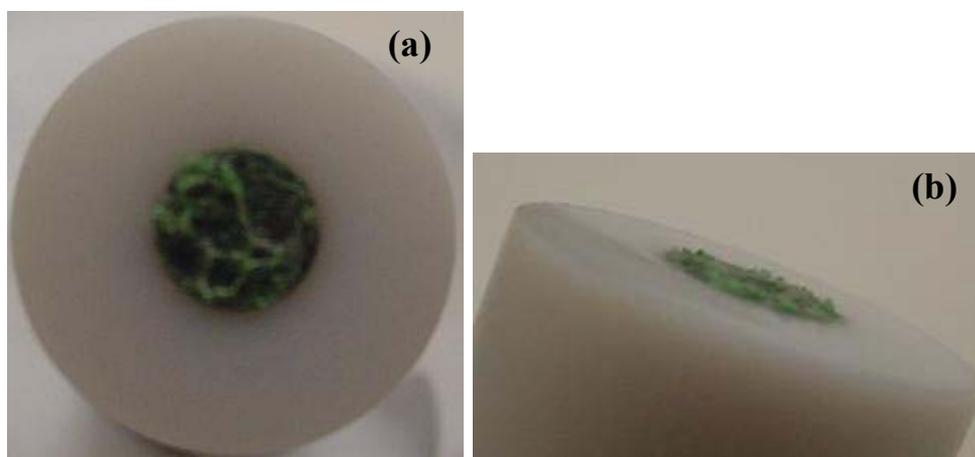


FIGURA 5.30 - Fotografias do eletrodo de trabalho de Pt recoberto com eletrodepósito de níquel.

Para a comparação com os depósitos formados a partir de soluções concentradas efetuou-se deposição neste mesmo potencial, porém com carga de  $2 \text{ C cm}^{-2}$ , como pode ser verificado nas micrografias da Fig. 5.31.

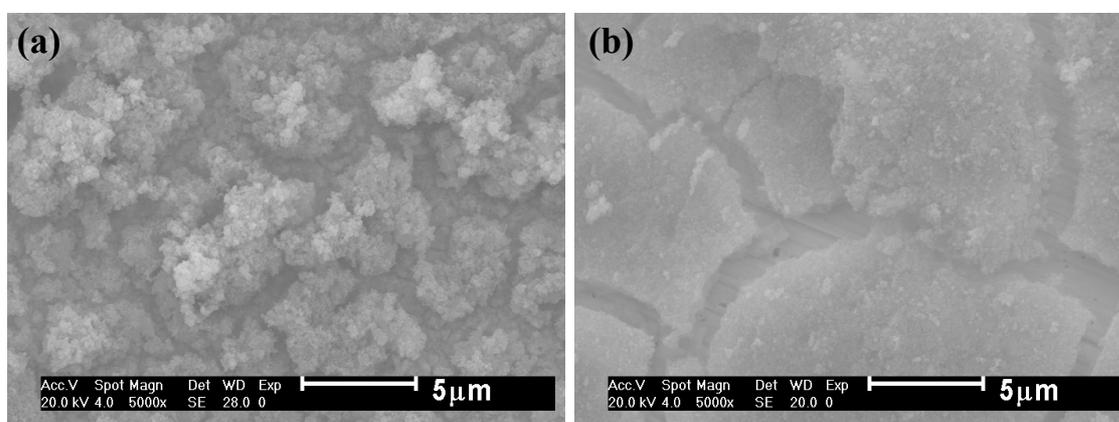


FIGURA 5.31 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,022 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,033 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) sem BTAH e (b) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -1,6 \text{ V}$  e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ .  $5000 \times$ .

A Figura 5.31 mostra as micrografias dos filmes de níquel obtidos a partir das soluções 10 vezes mais diluídas. Estes filmes tinham um aspecto rugoso e apresentavam uma coloração verde clara. Pode-se observar que tanto na ausência quanto na presença do aditivo, os filmes de níquel foram trincados, porém na ausência de BTAH houve formação de um filme mais espesso e composto de aglomerados de cristalitos de níquel sobre a camada do depósito trincada. Na presença de BTAH, as partes do depósito que não contém trincas foram mais homogêneas, com grãos menores e mais refinados, entretanto, a trinca expõe diretamente o substrato de Pt.

A Figura 5.32 mostra os difratogramas dos filmes de níquel obtidos potenciostaticamente e com carga  $2 \text{ C cm}^{-2}$  a partir das soluções contendo menores concentrações de  $\text{Ni}^{2+}$ . Na Tab. 5.5 encontram-se os resultados das

porcentagens em massa dos elementos presentes nos filmes de níquel obtidos desta análise por EDX.

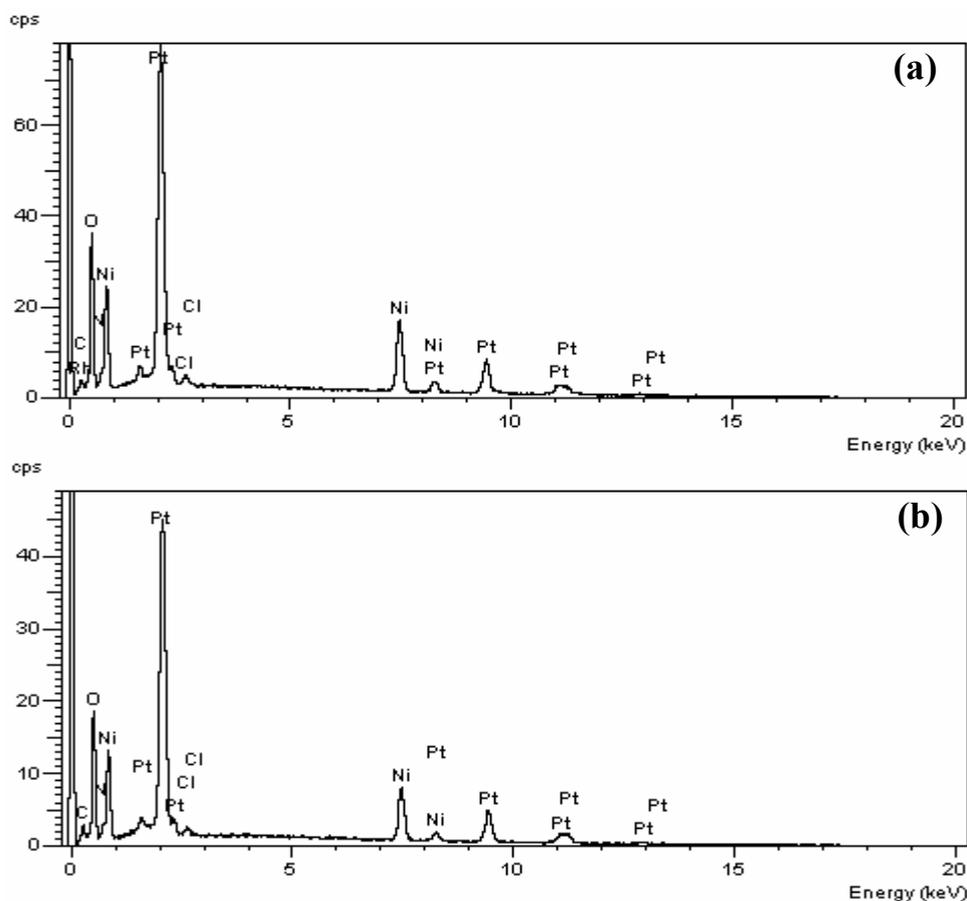


FIGURA 5.32 - Difratoformas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,022 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,033 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) sem BTAH, (b) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -1,6 \text{ V}$ ,  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ .

Por meio da Tab. 5.5, pode-se verificar que a partir de soluções contendo menor concentração de íons  $\text{Ni}^{2+}$ , tanto na presença quanto na ausência de BTAH, a porcentagem em massa deste elemento é bastante inferior comparada aos filmes obtidos a partir de soluções mais concentradas (Tabs. 5.2 e 5.3). Além do mais, a elevada porcentagem de O mostra a formação de

hidróxidos de níquel durante o processo de deposição. Também, os resultados da Tab. 5.5 mostram que houve incorporação de Cl e C nestes filmes, porém em pequenas proporções.

TABELA 5.5 - Porcentagens em massa de Ni, Cl, O e C nos filmes obtidos em  $E_d = -1,6$  V,  $q_d = 2$  C cm<sup>-2</sup>, a partir da solução NiSO<sub>4</sub> 0,022 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,033 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,013 mol L<sup>-1</sup>, na presença e na ausência de BTAH.

solução	% em massa dos elementos			
	Ni	Cl	O	C
sem BTAH	29,76	1,15	61,09	7,98
BTAH 1,0 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup>	25,98	0,98	61,56	11,46

Estes estudos mostram que os depósitos de níquel obtidos nestas condições são muito contaminados com hidróxidos e com pequena contaminação por cloreto. Estes resultados corroboram, de modo geral, os obtidos nestas mesmas condições para soluções concentradas em níquel (Tabs. 5.2 e 5.3).

### 5.3- Estudo do efeito do EDTA no processo de deposição de níquel

#### 5.3.1- Caracterização do banho de deposição de níquel na presença de EDTA

O EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) forma fortes complexos 1:1 com a maioria dos íons metálicos, com ligações através de quatro átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio. A estequiometria 1:1 é independente da carga do íon. A constante de equilíbrio da reação de um metal e um ligante, no

caso o EDTA, é chamada de constante de formação,  $K_f$ , ou constante de estabilidade [59].

O EDTA é um sistema hexaprótico, designado por  $H_6Y^{2-}$ . A molécula de EDTA está representada na Fig. 5.33 [59]:

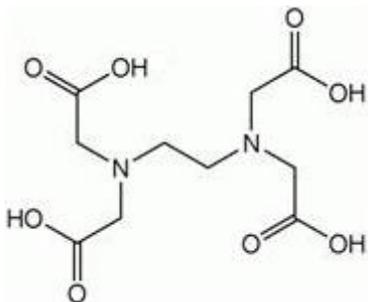


FIGURA 5.33 - Fórmula estrutural do EDTA.

Os quatro primeiros valores de  $pK$  aplicam-se aos prótons carboxílicos, e os dois últimos são para os prótons do grupo amônio. O ácido neutro é tetraprótico, com a fórmula  $H_4Y$ . O reagente utilizado comumente é o sal dissódico,  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ . A fração de EDTA em cada uma de suas formas protonadas está representada na Fig. 5.34.

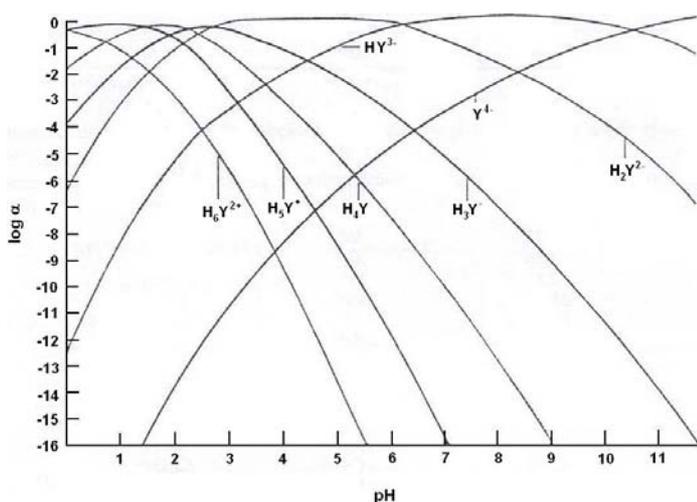
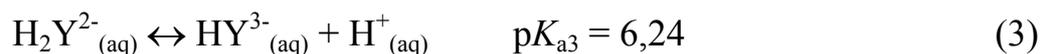
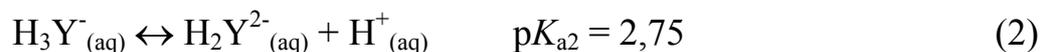
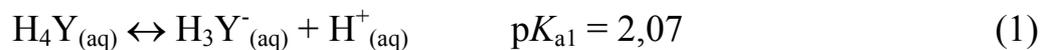


FIGURA 5.34 - Diagrama de distribuição das espécies para o EDTA.

As constantes de equilíbrio para o EDTA são representadas pelas equações, considerando-se apenas os quatro primeiros valores de  $pK$ , correspondentes aos prótons carboxílicos:



Pode-se definir  $\alpha$  para cada espécie como a fração de EDTA em cada forma. Por exemplo,  $\alpha_{Y^{4-}}$  é definido como a fração de EDTA na forma  $Y^{4-}$ . O cálculo de  $\alpha$  pode ser realizado por meio das equações:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]_{total}} \quad (5)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]} \quad (6)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3 K_1 + [H^+]^2 K_1 K_2 + [H^+] K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (7)$$

onde  $[EDTA]_{total}$  é a concentração total de toda espécie de EDTA *livre* na solução, ou seja, todo EDTA não complexado com íons metálicos.

A constante de formação,  $K_f$ , do complexo metal-EDTA é definida em termos da espécie  $Y^{4-}$  que reage com o íon metálico.  $K_f$  do complexo metal-EDTA é a constante de equilíbrio da reação:



$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (9)$$

A constante de formação na equação (9) descreve a reação entre  $Y^{4-}$  e um íon metálico  $M^{n+}$ , e como pode ser verificado na Fig. 5.34, a maioria do EDTA não está na forma  $Y^{4-}$  em pHs abaixo de 10,24. As espécies  $HY^{3-}$ ,  $H_2Y^{2-}$  e assim por diante predominam em pHs baixos. Então a fração de EDTA livre na forma  $Y^{4-}$  é expressa por:

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA] \quad (10)$$

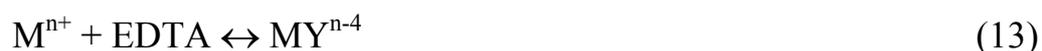
onde [EDTA] refere-se à concentração total de todas as espécies de EDTA não ligadas a um íon metálico. A constante de equilíbrio pode ser reescrita como:

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} \quad (11)$$

Se o pH é fixado, então  $\alpha_{Y^{4-}}$  é uma constante que pode ser combinada com  $K_f$ :

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \quad (12)$$

$K'_f$  é chamada de constante de formação condicional, e descreve a formação de  $MY^{n-4}$  em qualquer valor de pH. A  $K'_f$  permite que em qualquer pH dado pode-se encontrar  $\alpha_{Y^{4-}}$  ( $\alpha_{EDTA}$ ) e avaliar  $K'_f$ , como se o EDTA não complexado estivesse todo em uma forma:



$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f \quad (14)$$

O níquel, assim como vários outros metais, pode formar complexos 1:1 com o EDTA. Para avaliar o comportamento dos íons  $Ni^{2+}$  em solução contendo este agente complexante, titulou-se a solução  $NiCl_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $NiSO_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA (sal dissódico,  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ )  $0,70 \text{ mol L}^{-1}$  com  $NaOH$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Pode-se verificar que um pequeno excesso de EDTA foi adicionado ( $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ). A curva de titulação para este sistema apresentou 3 pontos de equivalência (Fig 5.35), sendo estes atribuídos: à neutralização de  $H^+$  excedente na solução, à espécie  $H_2Y^{2-}$  e à espécie  $H_3Y^-$ , respectivamente.

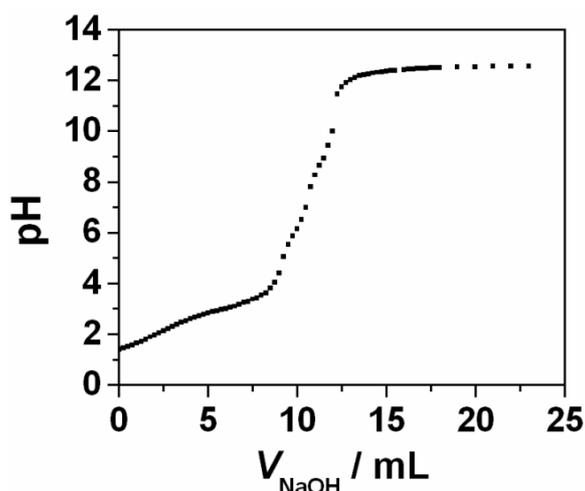


FIGURA 5.35 - Curva de titulação da solução contendo:  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$ .

Sabe-se que a partir do sal dissódico, tem-se a espécie de EDTA  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , portanto, os íons  $\text{Ni}^{2+}$  foram complexados com esta espécie por meio da seguinte reação:



A geração de  $\text{H}^+$  no meio causa grande queda do pH da solução, para aproximadamente 1,6. Então, ao iniciar a titulação, têm-se excesso de  $\text{H}^+$  e de  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , ou seja,  $1,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}^+$  e  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , com presença de corpo de fundo (EDTA em excesso). A solução é azul turquesa intenso. A partir de  $\text{pH} \sim 3,5$ , houve o desaparecimento gradual deste corpo de fundo com o aumento do pH. Para pH em torno de 12,4, a solução adquiriu coloração esverdeada.

O primeiro ponto de equivalência pode ser atribuído à neutralização do excesso de  $\text{H}^+$  em solução, como já dito anteriormente. O volume de equivalência ( $V_{eq}^1$ ) para este ponto foi 9,18 mL ( $\text{pH} \sim 4,89$ ). O cálculo teórico para este volume de NaOH necessário para neutralizar os íons  $\text{H}^+$  é dado por meio da equação:

$$[OH^-] = \frac{[H^+] V_{sol\zeta}}{V_{NaOH}} \quad (16)$$

$$V_{NaOH} = \frac{[H^+] V_{sol\zeta}}{[OH^-]} \quad (17)$$

Para este caso, tem-se que o volume inicial de solução ( $V_{sol\zeta}$ ) é 25 mL,  $[H^+] = 1,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[OH^-] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ . Portanto, o volume de NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$  necessário para neutralizar os íons  $H^+$  é 9,17 mL, sendo este valor bastante próximo do obtido experimentalmente.

Após todo  $H^+$  existente ter sido neutralizado, há ainda um excesso de  $H_2Y^{2-}$  livre em solução, sendo este o segundo ponto de equivalência:



O  $V_{eq}^2$  obtido experimentalmente foi 10,62 mL (pH  $\sim 7,97$ ), e o calculado teoricamente foi 10,42 mL, ou seja, foram necessários mais 1,25 mL de NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$  para atingir o  $V_{eq}^2$ .

O terceiro e último ponto de equivalência é dado em  $V_{eq}^3 = 12,07$  mL (pH  $\sim 10,41$ ), onde as espécies  $HY^{3-}$  são consumidas gerando a forma  $Y^{4-}$  do EDTA:



Por meio dos cálculos realizados, o  $V_{NaOH}$  necessário seria de mais 1,25 mL, resultando em um  $V_{eq}^3 = 11,67$  mL. Portanto os  $V_{eq}$  calculados teoricamente e os obtidos experimentalmente foram bastante próximos, no que diz respeito aos seus respectivos valores. O gráfico da segunda derivada da curva de titulação (Fig. 5.36) ilustra exatamente onde os  $V_{eq}$  estão inseridos:

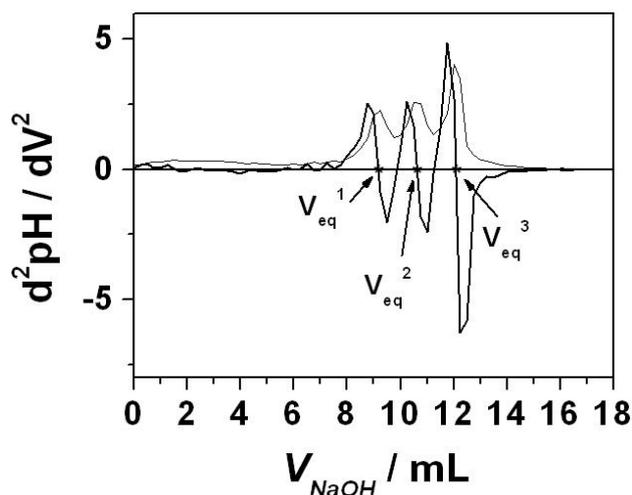


FIGURA 5.36 - Segunda derivada da curva de titulação da solução  $Ni^{2+}$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Volumes de equivalência.

Para averiguar se realmente ocorre a neutralização das espécies de EDTA livres em solução (dois últimos pontos de equivalência), provenientes do excesso de EDTA adicionado, realizou-se a titulação da solução contendo quantidades estequiométricas:  $Ni^{2+}$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 5.37), ou seja, todo EDTA presente em solução está complexado com íons  $Ni^{2+}$ , resultando em apenas um ponto de equivalência, sendo este referente à neutralização do excesso de  $H^+$  gerado em solução.

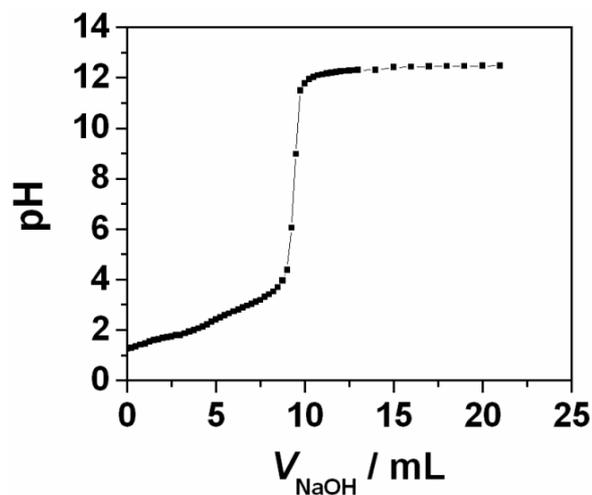


FIGURA 5.37 - Curva de titulação da solução contendo:  $\text{Ni}^{2+}$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Titulação estequiométrica.

Como pode ser visto na Fig. 5.38, existe um único ponto de equivalência ( $V_{eq} = 9,41 \text{ mL}$ ), ou seja, ocorreu apenas a neutralização de  $\text{H}^+$  em pH 7,97, corroborando com o resultado esperado para esta titulação.

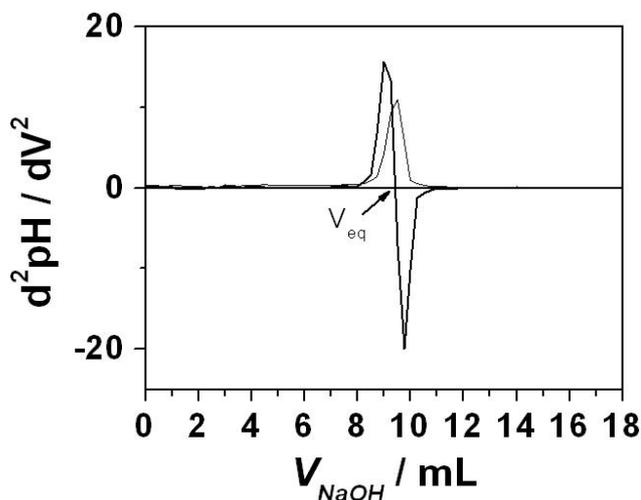


FIGURA 5.38 - Segunda derivada da curva de titulação da solução  $\text{Ni}^{2+}$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Volume de equivalência.

Como visto anteriormente, a formação do complexo metal-EDTA é dada pelas equações (8) e (9).

Para o caso do níquel, esta equação e sua respectiva  $K_f$  é dada por:



$$K_f = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{18,62} \quad (21)$$

Para o intervalo de pH em estudo, 1-14, a formação de espécies solúveis de Ni(II) hidroxiladas podem ocorrer e, considera-se que todas as espécies de EDTA estejam presentes [60,61]. A concentração total de EDTA é dada pelas equações (22) e (23):

$$[\text{EDTA}]_{total} = [\text{Y}^{4-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_4\text{Y}] \quad (22)$$

$$[\text{EDTA}]_{total} = [\text{Y}^{4-}] \alpha_{\text{EDTA}} \quad (23)$$

$$\alpha_{\text{EDTA}} = \frac{[\text{EDTA}]_{total}}{[\text{Y}^{4-}]} \quad (24)$$

$$\alpha_{\text{EDTA}} = \frac{[\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} \quad (25)$$

$$\alpha_{\text{EDTA}} = \frac{[\text{H}^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + 1 \quad (26)$$

Então, para formar complexos estáveis com o EDTA, Ni(II) também participa de diferentes equilíbrios como pode ser verificado pelas equações a seguir:



Utilizando-se estas equações e a equação (26), a expressão obtida para as espécies solúveis de Ni(II) é:

$$[\text{Ni}]_{total} = [\text{Ni}^{2+}] \alpha_{\text{Ni}} \quad (32)$$

$$\alpha_{Ni} = \frac{[Ni]_{total}}{[Ni^{2+}]} \quad (33)$$

$$\alpha_{Ni} = \frac{[Ni^{2+}] + [Ni(OH)^+] + [Ni(OH)_2] + [Ni(OH)_3^-] + [Ni(OH)_4^{2-}] + [NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]} \quad (34)$$

$$\alpha_{Ni} = \frac{K_{eq} [EDTA]}{\alpha_{EDTA}} + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \beta_3 [OH^-]^3 + \beta_4 [OH^-]^4 + 1 \quad (35)$$

A expressão para as espécies complexadas com EDTA,  $NiY^{2-}$ , é:

$$\alpha_{NiY^{2-}} = \frac{[Ni]_{total}}{[NiY^{2-}]} \quad (36)$$

$$\alpha_{NiY^{2-}} = \frac{\alpha_{Ni} \alpha_{EDTA}}{K_{eq} [EDTA]_{total}} \quad (37)$$

O diagrama de distribuição destas espécies ( $\alpha_{Ni}$ ,  $\alpha_{EDTA}$  e  $\alpha_{NiY^{2-}}$ ) com o pH é mostrado na Fig. 5.39:

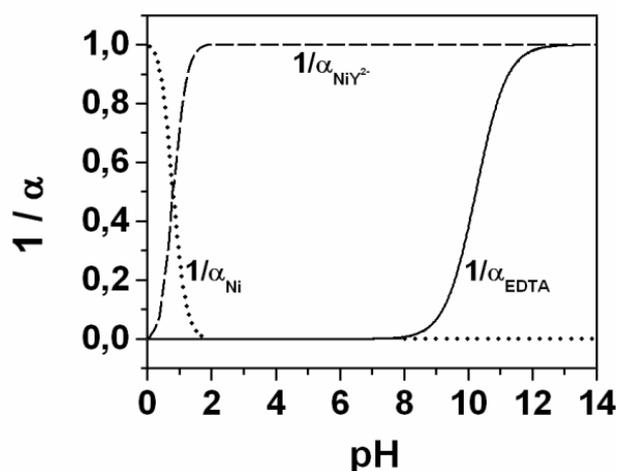


FIGURA 5.39 - Diagrama de distribuição de espécies para Ni(II).

Pode ser observado que a fração de  $Ni^{2+}$  livre na solução decresce com o aumento do pH, sendo que a partir de  $pH \sim 2,0$ , esta fração de  $Ni^{2+}$  livre em solução cai a zero, indicando que a partir deste valor de pH todo níquel presente em solução está complexado com EDTA na forma  $NiY^{2-}$ . Em

consequência, a fração das espécies  $\text{NiY}^{2-}$  aumenta com o aumento do pH. A partir de  $\text{pH} \sim 12$  há presença das espécies  $\text{NiY}^{2-}$  e  $\text{Y}^{4-}$ . Estes estudos são importantes para o estabelecimento das condições de estabilidade das soluções de íons  $\text{Ni}^{2+}$  contendo EDTA.

### **5.3.2- Estudo do processo de deposição de níquel a partir de soluções contendo EDTA como complexante**

A partir dos estudos acerca da estabilidade e das espécies presentes nas soluções de  $\text{Ni}^{2+}$  contendo diferentes concentrações de EDTA, foi estabelecida a primeira solução eletrolítica para a realização dos estudos voltamétricos deste sistema. A composição da solução foi:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} 9,0$ . Este valor de  $\text{pH}$  foi escolhido de acordo com o diagrama de distribuição das espécies (Fig. 5.39), onde praticamente todo  $\text{Ni}^{2+}$  está na forma do complexo  $\text{NiY}^{2-}$  e um excesso de EDTA está presente na solução na forma de diferentes espécies  $\text{HY}^{3-}$ ,  $\text{Y}^{4-}$  e  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ . A solução apresentou-se azul intensa e com pequena presença de corpo de fundo (EDTA não solubilizado).

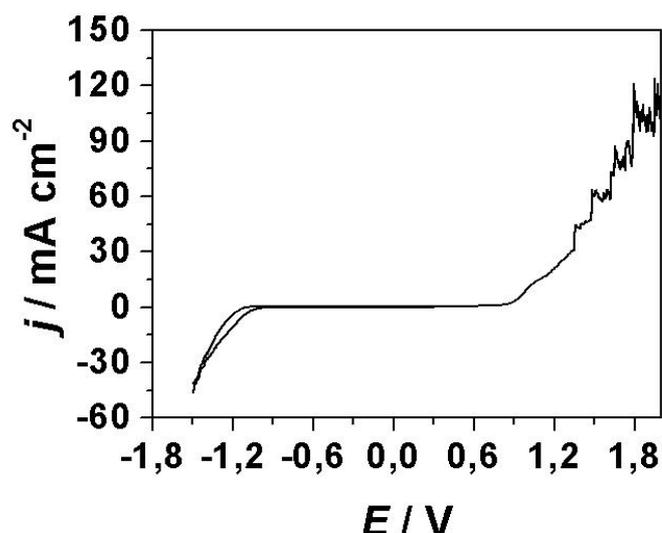


FIGURA 5.40 - Curva voltamétrica sobre substrato de Pt a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ . pH 9,0.  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 5.40 mostra a curva voltamétrica de deposição e dissolução obtida a partir desta primeira solução alcalina em estudo. Pode ser observado que não houve presença de picos anódicos, o que nos leva a inferir que não ocorreu dissolução de filme de níquel que possa ter sido formado durante o processo catódico. O processo observado durante a varredura catódica provavelmente está associado a outros processos paralelos que ocorrem, como a REH. Como não foi possível extrair maiores informações por meio da curva voltamétrica desta solução, aplicou-se uma densidade de carga elevada ( $q_d = 20 \text{ C cm}^{-2}$ ) para verificar se realmente não há redução da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, ou se o filme de níquel é passivado durante a varredura anódica. Verificou-se que não houve formação do filme de níquel, pois o eletrodo de Pt apresentou-se limpo após a eletrodeposição, portanto os íons  $\text{Ni}^{2+}$  complexados com o EDTA (o complexo  $\text{NiY}^{2-}$  deve ser bastante estável) não

foram descarregados na superfície do eletrodo para a formação do eletrodepósito deste metal.

Estudos similares foram realizados com a solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{EDTA}$   $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ , porém em pH 12, a qual apresentou-se esverdeada e sem corpo de fundo. Também não houve a formação do filme de níquel e a curva voltamétrica obtida foi bastante semelhante à Fig. 5.40.

Como não foi possível o estudo do sistema Ni-EDTA a partir de uma solução contendo excesso de EDTA, tomou-se então três soluções compostas por:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{EDTA}$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 3,0, 5,0 e 9,0, respectivamente.

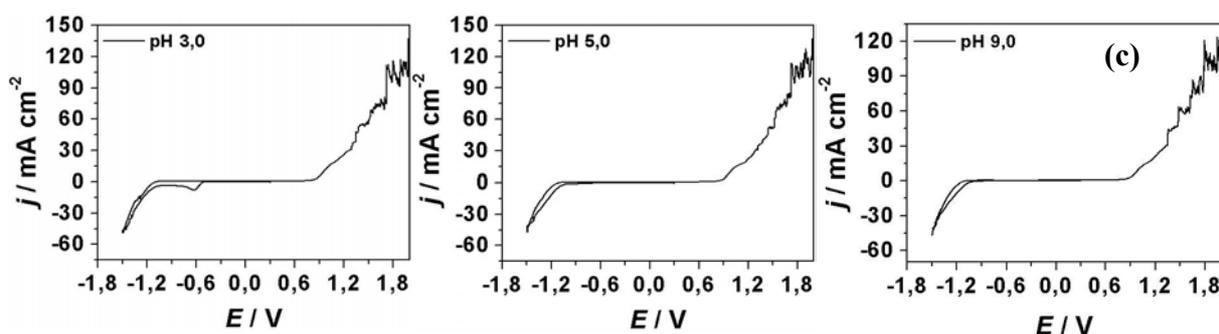


FIGURA 5.41 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{EDTA}$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes pH: (a) pH 3,0, (b) pH 5,0 e (c) pH 9,0.  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 5.41 apresenta as curvas voltamétricas obtidas para estas soluções contendo quantidades estequiométricas de  $\text{Ni}^{2+}$  e EDTA, em diferentes valores de pH, sendo estas sem presença de corpo de fundo e de coloração azul intensa. Pode-se verificar que as respostas voltamétricas foram extremamente similares à Fig. 5.40 e também entre si, independente do pH. Novamente, não foi possível descarregar  $\text{Ni}^{2+}$  para formação dos eletrodepósitos. Mesmo em

condições de elevada densidade de carga de deposição não houve redução das espécies eletroativas.

Por meio destes estudos a partir de soluções contendo elevadas concentrações de EDTA, pode-se inferir que o complexo formado entre  $\text{Ni}^{2+}$  e EDTA, ou seja, a espécie  $\text{NiY}^{2-}$ , é muito estável, sua constante de formação é bastante elevada e não permitiu que os íons  $\text{Ni}^{2+}$  fossem descarregados na superfície do eletrodo, uma vez que o eletrodo de trabalho permaneceu limpo durante todo o curso da eletrodeposição e conseqüentemente não se conseguiu definir um perfil voltamétrico destas soluções.

### **5.3.3- Estudo do processo de deposição de níquel a partir de soluções contendo EDTA como aditivo**

Por meio dos resultados obtidos anteriormente, decidiu-se adotar novas condições para a execução dos estudos do sistema Ni-EDTA, ou seja, utilizar o EDTA em quantidade de aditivo para um banho do tipo Watts, contendo as mesmas concentrações de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  utilizadas nos estudos anteriores. Baseado nas melhores condições de obtenção dos eletrodepósitos na presença do aditivo orgânico BTAH, como visto anteriormente, o pH do banho contendo EDTA foi 6,0 e este composto foi adicionado ao banho nas concentrações  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Portanto, o novo sistema Ni-EDTA será de baixa alcalinidade, uma vez que os íons  $\text{Ni}^{2+}$  precipitam em valores de pH mais elevados e o EDTA atuará como um aditivo, como no caso do sistema Ni-BTAH.

#### **5.3.3.1- Estudo do processo de deposição de níquel pela técnica da varredura reversa**

As soluções contendo EDTA foram preparadas em pH 6,0 e foram bastante estáveis, apresentaram-se límpidas, sem corpo de fundo, mesmo que deixadas em repouso e de coloração verde.

Para caracterizar o processo de deposição e dissolução de níquel na presença de EDTA, registrou-se as curvas voltamétricas para estas soluções nas duas concentrações de EDTA, invertendo-se a varredura em diferentes potenciais de corte ( $E_\lambda = -1,1 \text{ V}$ ,  $-1,3 \text{ V}$ , e  $-1,5 \text{ V}$ ), como pode ser visto na Fig. 5.42.

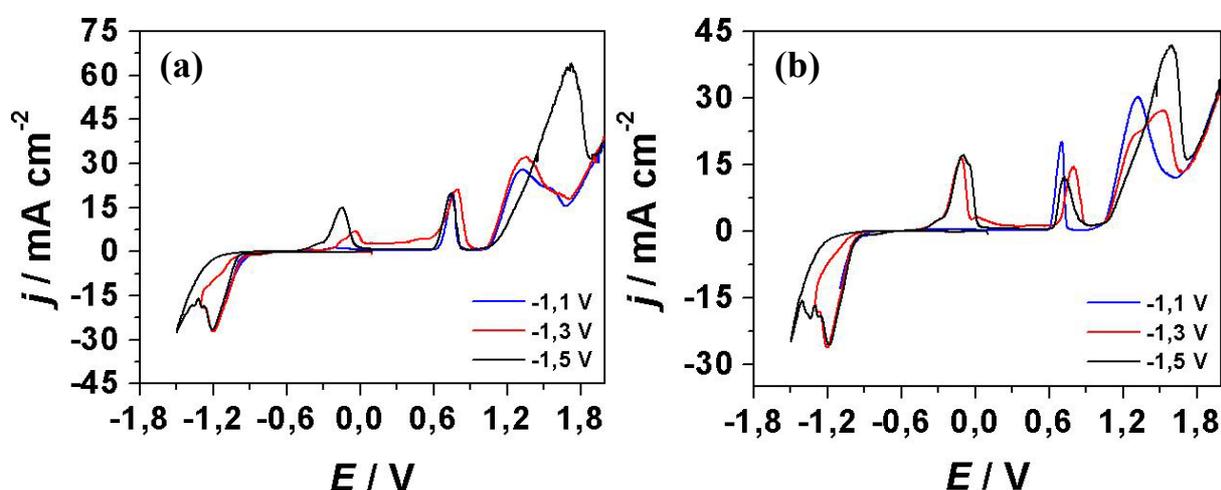


FIGURA 5.42 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt, a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Efeito dos potenciais limites ( $E_\lambda$ ).  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pode-se verificar no processo catódico que a  $j$  na presença de EDTA é praticamente metade do valor na ausência do mesmo, como mostrado anteriormente na Fig. 5.3, ou seja, o EDTA, assim como o BTAH reduziu a densidade de corrente do processo de deposição de níquel. Estes valores

catódicos de  $j$  na presença de EDTA são similares àqueles obtidos na presença de BTAH.

Não houve alterações no sobrepotencial de deposição na presença de EDTA nas duas concentrações empregadas, comparando-se com o processo na ausência de EDTA (Fig. 5.3, sem BTAH), sendo este resultado diferente do processo na presença de BTAH, o qual deslocou o sobrepotencial de deposição para valor mais negativo (Fig. 5.3, BTAH  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Na varredura anódica, pode-se observar três picos de dissolução, tanto na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  quanto na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Como já discutido anteriormente, estes picos anódicos são atribuídos às diferentes fases cristalográficas de níquel presentes e também a outros processos que ocorrem paralelamente à dissolução destas fases. Seus valores estão de acordo com aqueles encontrados na ausência de qualquer aditivo (Fig. 5.4 (b)), portanto não houve deslocamento dos potenciais para valores mais anódicos como ocorre na presença de BTAH. Apenas as intensidades destes picos foram modificadas, comparando com a Fig. 5.4. Deste modo, o EDTA não dificulta o processo de dissolução de níquel.

### **5.3.3.2- Relação entre as cargas anódicas e catódicas ( $Q_a/Q_c$ ) do processo de deposição de níquel na presença de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$**

A variação da relação entre as cargas anódica e catódica obtidas durante o processo de deposição e dissolução voltamétrico de níquel, na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , em função do  $E_\lambda$  é mostrado na Fig. 5.43:

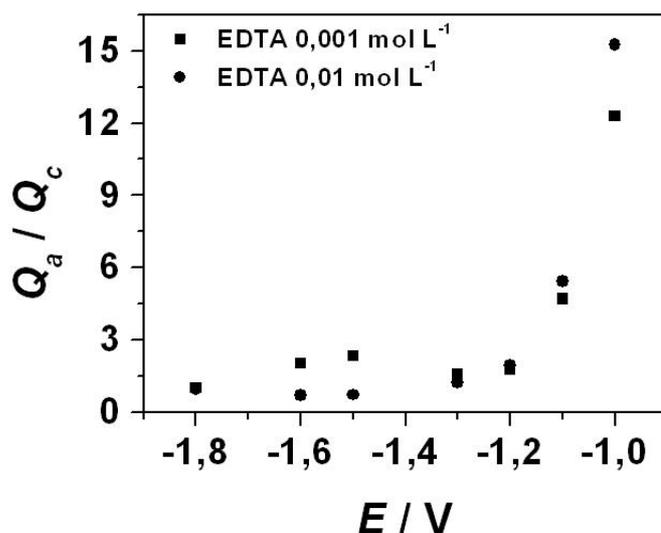


FIGURA 5.43 - Variação de  $Q_a/Q_c$  do processo de deposição voltamétrica com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções contendo diferentes concentrações de EDTA. pH = 6,0.

Pode ser verificado que a razão  $Q_a/Q_c$  diminui quanto mais negativo o  $E_\lambda$ . Para as duas soluções contendo EDTA, o comportamento foi bastante similar, e como já mencionado anteriormente, as razões  $Q_a/Q_c$  decaíram quanto mais catódico o processo. A partir de  $E_\lambda \sim -1,2$  V, todas as razões  $Q_a/Q_c$  tornaram-se constantes e de baixos valores para ambas as soluções eletrolíticas. Nesta região de potenciais, no qual  $Q_a/Q_c$  torna-se constante, há elevada evolução de  $H_2$ , e as três fases cristalográficas de níquel estão presentes.

As razões  $Q_a/Q_c$  obtidas voltametricamente possuem influência da REH, pois parte da corrente do processo é devida também a esta reação paralela à redução de  $Ni^{2+}$ .

As razões  $Q_a/Q_c$  poderiam ser mais bem avaliadas se não houvesse influência de reações paralelas à redução de níquel e também estas razões obtidas foram maiores que 1, como ocorre no caso das soluções na presença de BTAH e ausência de aditivo, cuja presença de outras reações, já descritas na

seção 5.1.2.3, influenciam diretamente os valores das cargas do processo de deposição e dissolução voltamétrica de níquel, independente da presença ou não de aditivos.

### 5.3.3.3- Reação de evolução de hidrogênio (REH)

A Figura 5.44 apresenta os voltamogramas catódicos típicos para eletrodos de Pt e Ni, (a) e (b), respectivamente.

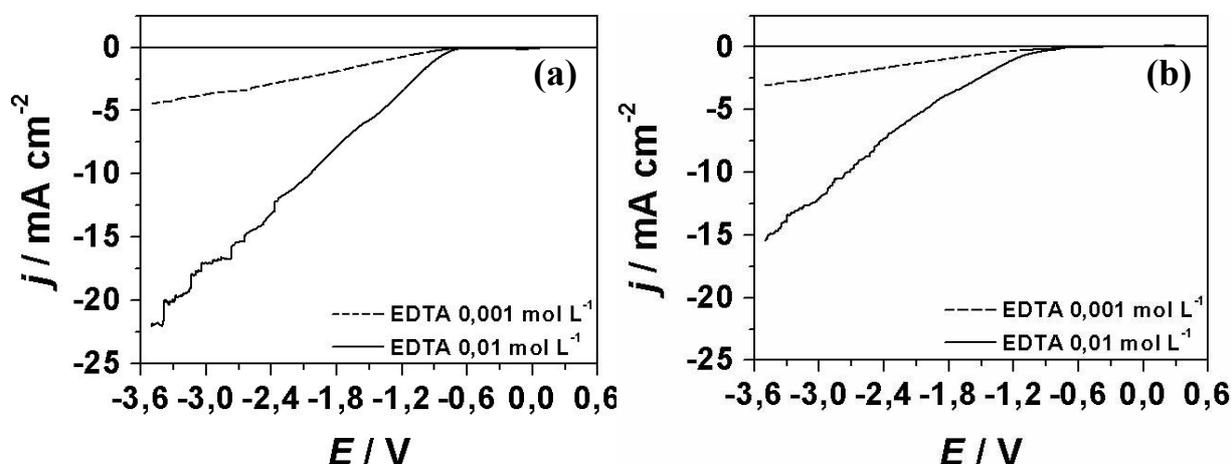


FIGURA 5.44 - Curvas voltamétricas na ausência de íons  $\text{Ni}^{2+}$  a partir das soluções branco: (—)  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (---)  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) eletrodo de trabalho de Pt,  $A = 0,196 \text{ cm}^2$ , (b) eletrodo de trabalho de Ni,  $A = 0,332 \text{ cm}^2$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Este estudo foi realizado a partir das soluções branco para verificar a contribuição da reação paralela à redução destes íons, a REH. Observa-se que o desprendimento de  $\text{H}_2$  se inicia sobre o substrato de Pt em  $\sim -0,8 \text{ V}$ , enquanto que sobre Ni em  $\sim -1,0 \text{ V}$ , tanto para a solução branco contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  quanto para aquela contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Sendo assim, os diferentes substratos foram ordenados de acordo com o seu potencial de evolução de hidrogênio da seguinte maneira:  $\text{Ni} > \text{Pt}$ . Por meio destes

resultados, pode-se inferir que a REH afeta o processo de redução de níquel na presença de EDTA desde os momentos iniciais, uma vez que a REH se inicia em -0,8 V e a deposição de níquel começa a ocorrer em -1,0 V sobre o substrato de Pt (eletrodo de trabalho), concluindo-se então que a REH contribui para densidade de corrente de deposição de níquel durante todo o processo. Pode-se ainda observar que na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , para um mesmo potencial, a  $j$  é praticamente metade do valor alcançado na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Comparando-se com o sistema contendo BTAH como aditivo, as  $j$  alcançadas no processo catódico a partir da solução sem íons  $\text{Ni}^{2+}$  na presença deste aditivo orgânico foram de valores bastante inferiores que as  $j$  na presença de quaisquer concentrações de EDTA. Portanto, a REH contribui de maneira mais significativa no valor total de densidade de corrente no sistema Ni-EDTA que nos sistemas Ni-BTAH e ausência de qualquer aditivo. Também, a porcentagem do valor da densidade de corrente total devido a REH é mais significativa na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

As curvas voltamétricas anódicas a partir das soluções branco nos diferentes substratos também foram registradas, porém não se obteve picos anódicos.

Por meio destes resultados pode-se concluir novamente que o BTAH contribuiu para a inibição da REH sobre os substratos utilizados, enquanto que o EDTA contribuiu em grande porcentagem nas  $j$  alcançadas, embora este aditivo (EDTA) tenha deslocado o potencial no qual inicia a REH para valor mais negativo sobre o substrato de Pt, porém antes do início da deposição de níquel.

### 5.3.3.4- Estudo do processo de deposição em diferentes velocidades de varredura ( $v$ )

Varreduras catódicas em diferentes  $v$  foram realizadas para melhor entender o estudo cinético do processo de deposição na presença de EDTA. Pode-se verificar por meio da Fig. 5.45 (a) e (b) que  $j_p$  aumenta quando  $v$  também aumenta.

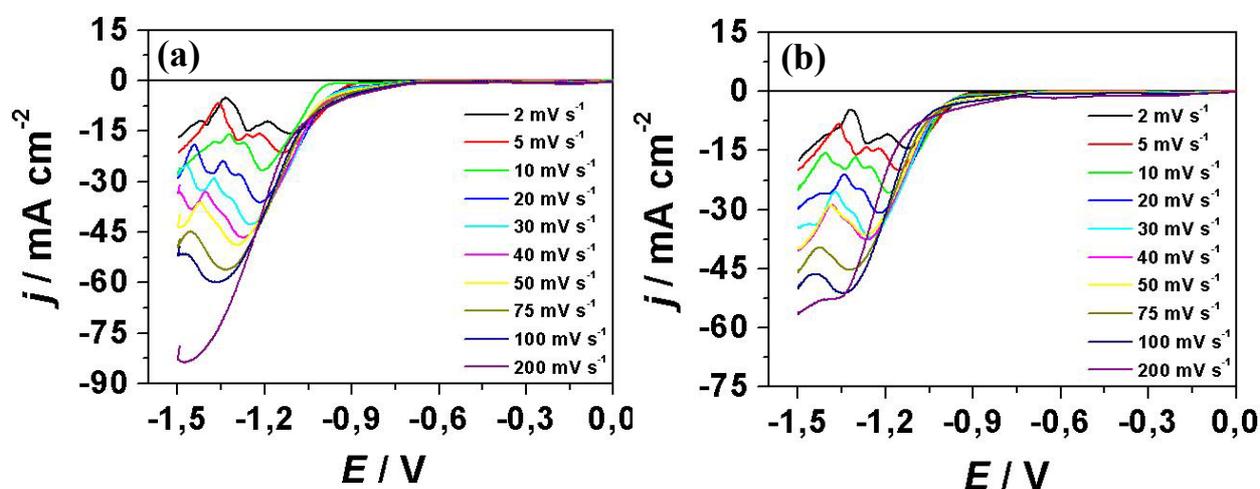


FIGURA 5.45 - Curvas voltamétricas a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ . (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes velocidades de varredura.  $\text{pH} = 6,0$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$ .

A  $j_p$  para redução de espécies solúveis de Ni(II) é descrita pela equação (1), encontrada na seção 5.1.2.5, a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [54-55].

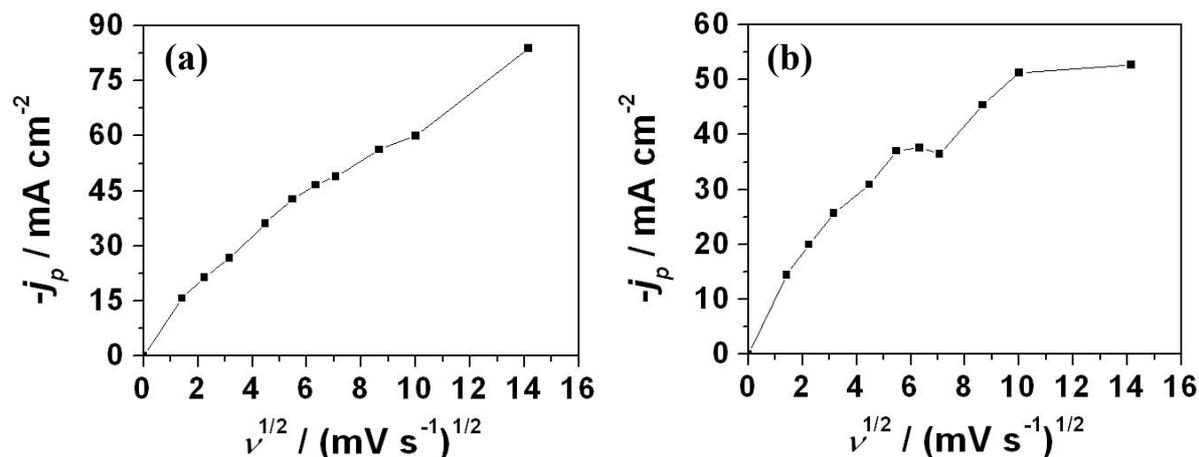


FIGURA 5.46. Variação de  $j_p$  com  $v^{1/2}$ . Solução eletrolítica: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . pH 6,0.

A Figura 5.46 mostra que  $j_p$  aumenta com  $v^{1/2}$ , mas este aumento não é linear. Pode-se concluir então que o processo é provavelmente quase-reversível nesta região, tanto na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  quanto na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Os resultados obtidos na presença de EDTA corroboram com aqueles na presença de BTAH, ou seja, todos os processos foram quase-reversíveis nas regiões estudadas.

### 5.3.3.5- Estudo do processo de deposição utilizando eletrodo disco rotatório de platina

Também se investigou o controle cinético do processo de deposição de níquel na presença de EDTA, por meio da realização de experimentos utilizando um eletrodo disco rotatório de platina a diferentes frequências de

rotação ( $\omega = 2\pi f$ ). A Figura 5.47 mostra que as densidades de corrente de deposição são dependentes da frequência de rotação, ou seja, as  $j$  aumentam com o aumento da  $f$ , indicando que o processo é controlado por transporte de massa [56]. Esta análise pode ser aplicada somente para  $f$  menores que 500 rpm, pois a partir desta frequência de rotação do eletrodo, o sistema tornou-se instável, não havendo mais uma dependência entre  $j$  e  $f$ , devido provavelmente à REH que tornou-se mais intensa à elevadas frequências de rotação.

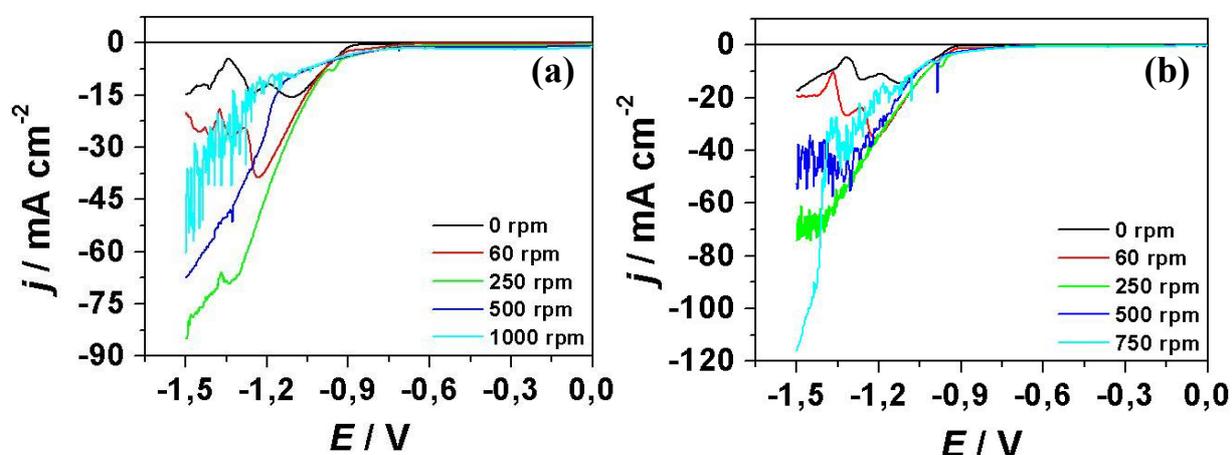


FIGURA 5.47 - Curvas voltamétricas a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes frequências de rotação.  $\text{pH} = 6,0$ .  $E_\lambda = -1,5 \text{ V}$  e  $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 5.3.3.6- Estudo cronopotenciométrico do processo de deposição de níquel na presença de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 5.48 apresenta os transientes E x t, obtidos a partir das soluções na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 6,0$ , sob condições de  $j$  controlada. Pode ser observado que quanto maior a  $j_{\text{dep}}$  aplicada, mais negativo o potencial de redução das espécies  $\text{Ni}^{2+}$ . Comparando-se estes transientes (E x t) com as curvas voltamétricas de deposição pode-se verificar que os potenciais (intervalo de  $-1,0 \text{ V}$  até  $\sim -1,8 \text{ V}$ ) correspondentes às  $j_{\text{dep}}$  aplicadas durante o processo de deposição cronopotenciométrico estão na mesma região de potenciais das curvas voltamétricas (Fig. 5.42).

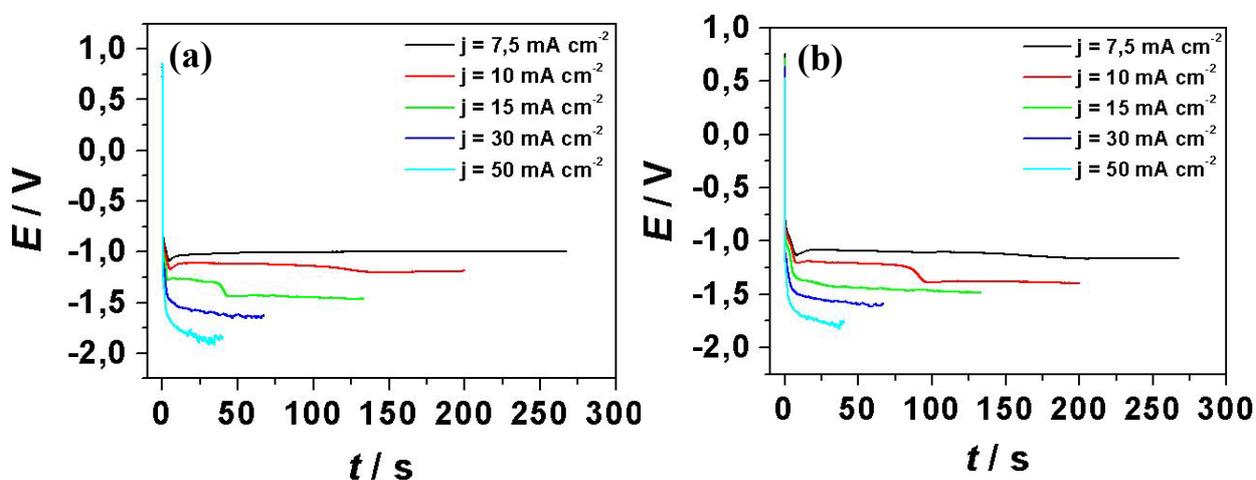


FIGURA 5.48 - Transientes E versus t para diferentes correntes de deposição para soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $\text{pH} = 6,0$  e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ .

Para a obtenção da dissolução do filme de níquel, livre de reações paralelas a este processo (formação óxido de níquel e oxidação de cloreto), como as que ocorrem no estudo voltamétrico na própria solução de deposição, depositou-se filmes de níquel cronopotenciométricamente com densidade de carga de  $2 \text{ C cm}^{-2}$ , na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , e, posteriormente dissolveu-se os mesmos voltametricamente em uma solução adequada para o processo, HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , em  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Isto permitiu a determinação da eficiência do processo de deposição ( $\Phi$ ) sem interferências das reações paralelas ao processo de dissolução.

A Figura 5.49 mostra as curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel depositados cronopotenciométricamente.

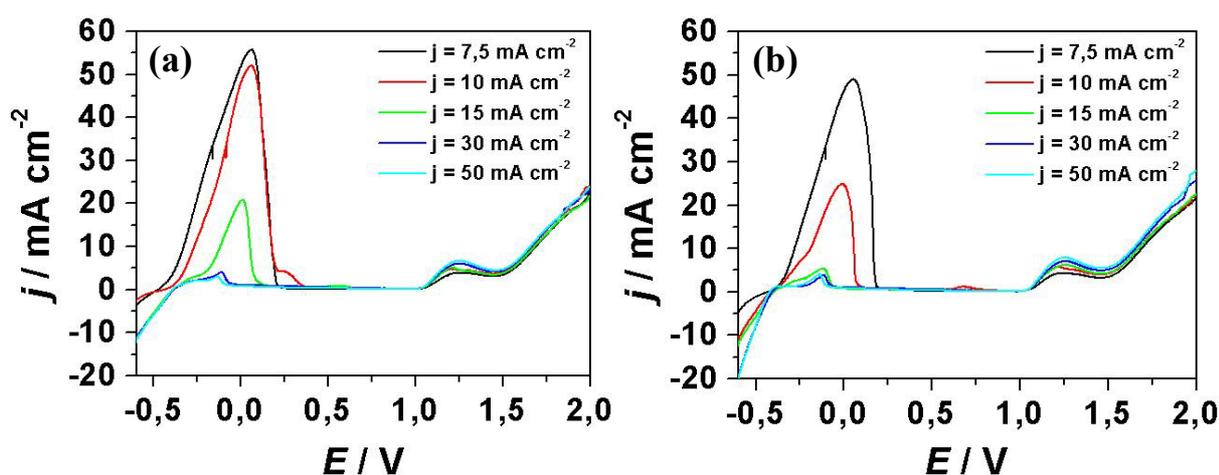


FIGURA 5.49 - Curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel em solução de HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Assim como na dissolução dos filmes obtidos na presença de BTAH, pode ser verificado na Fig. 5.49 dois picos de dissolução, para ambas as concentrações de EDTA, os quais podem ser atribuídos à dissolução de duas formas cristalográficas de níquel presentes no eletrodepósito.

As densidades de corrente do primeiro pico diminuíram com o aumento da  $j_{dep}$  aplicada e conseqüentemente potencial de deposição mais negativo. No entanto, para o segundo pico as densidades de corrente do mesmo foram constantes.

Os resultados aqui obtidos são bastante semelhantes àqueles na presença de BTAH: presença de dois picos de dissolução e os potenciais atingidos durante o processo cronopotenciométrico, com  $j_{dep}$  controladas, foram similares aos potenciais alcançados no processo voltamétrico (Fig. 5.42). Além do mais, a solução utilizada para dissolução dos depósitos ( $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) permitiu a dissolução total dos mesmos.

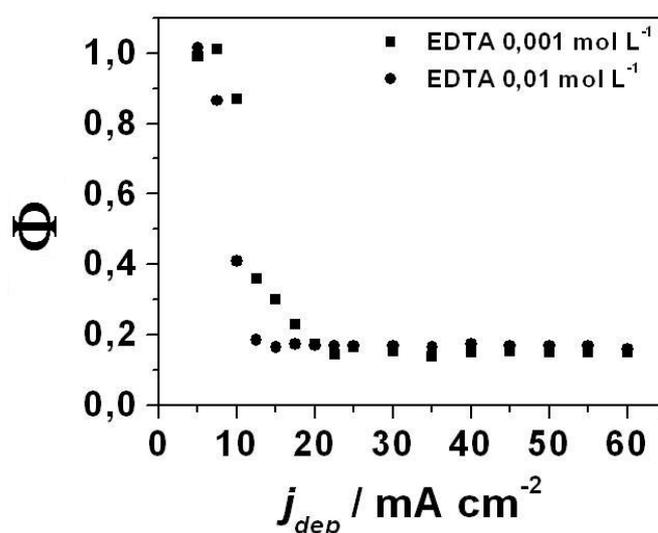


FIGURA 5.50 - Eficiência do processo de deposição cronopotenciométrica com a densidade de corrente de deposição ( $j_{dep}$ ) para soluções contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $\text{pH} = 6,0$ . Solução de dissolução:  $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

Sendo assim, as eficiências ( $\Phi$ ) do processo de deposição de níquel na presença de EDTA puderam ser calculadas praticamente sem interferência de

reações paralelas. A Figura 5.50 mostra a variação da eficiência, obtidas sob as condições cronopotenciométricas, em função da densidade de corrente aplicada.

O comportamento obtido para as duas concentrações de EDTA foram bastante similares, sendo que a partir de  $j_{\text{dep}} = \sim 15 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\Phi$  tornou-se constante e de valores próximos para as duas condições. Pode ser observado também que o processo inicia com elevada eficiência e sofre uma acentuada queda à medida que a  $j_{\text{dep}}$  torna-se mais negativa devido à significativa REH paralela ao processo de deposição, mantendo um patamar praticamente constante de valores de  $\Phi$  para elevadas  $j_{\text{dep}}$ .

Baixas  $j_{\text{dep}}$  aplicadas resultaram em elevada eficiência do processo para ambas as concentrações de EDTA, assim como ocorre no sistema Ni-BTAH e na ausência de qualquer aditivo (seção 5.1.3).

#### **5.3.3.6.1- Análise morfológica e química dos depósitos de níquel obtidos cronopotenciometricamente por MEV e EDX**

Condições extremas foram escolhidas para o estudo morfológico dos depósitos de níquel obtidos cronopotenciometricamente, ou seja, aplicou-se uma  $j_{\text{dep}}$  de baixo valor, cuja eficiência do processo é próxima de 100% e uma  $j_{\text{dep}}$  elevada, cuja eficiência obtida a partir desta condição é bastante inferior, cerca de 20%. As  $j_{\text{dep}}$  aplicadas na obtenção dos eletrodepósitos foram:  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

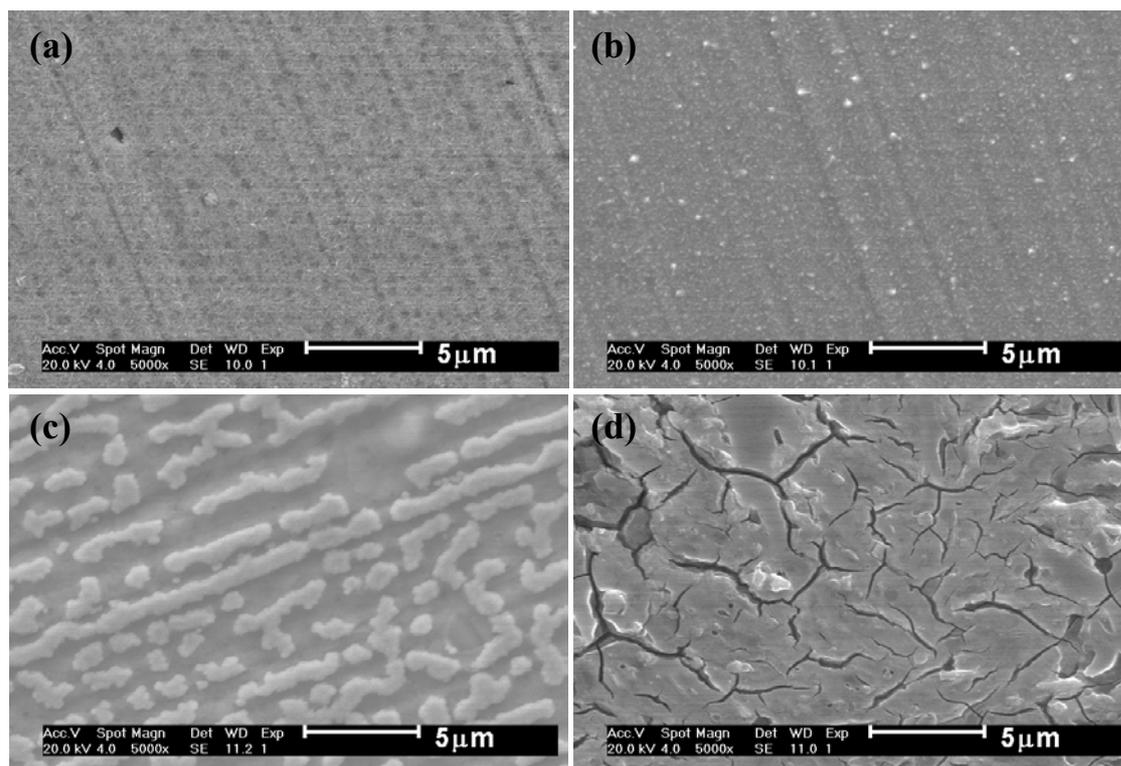


FIGURA 5.51 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a partir das soluções: (a), (c)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b), (d)  $\text{NiSO}_4$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . pH 6,0. (a) e (b)  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c) e (d)  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.

A Figura 5.51 mostra as micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a partir de soluções contendo diferentes concentrações de EDTA como aditivo. Pode ser observado que para baixas  $j_{\text{dep}}$  aplicadas ( $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), os filmes de níquel foram relativamente lisos, porém a Fig. 5.51 (b) apresenta pequenos cristaltos, assim como a Fig. 5.18 (b), no qual o depósito de níquel foi obtido sob as mesmas condições, porém na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Para  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ , o filme na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 5.51 (c)) apresentou a formação de “trilhas” sob uma camada eletrodepositada do metal, enquanto que o filme obtido na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 5.51 (d)) apresentou trincas em toda sua extensão, porém são trincas menores, que expõe em menor extensão a primeira camada eletrodepositada, com relação àquelas encontradas nos filmes da Fig. 5.18 (c) e (d), ou seja, na ausência de aditivo e na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

TABELA 5.6. Porcentagens em massa de Ni, C e O nos filmes obtidos em diferentes densidade de corrente de deposição, a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

solução	$j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$			$j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$		
	% em massa dos elementos					
	Ni	C	O	Ni	C	O
EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$	95,90	2,84	1,27	89,54	4,60	5,85
EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	95,57	2,55	1,88	67,13	-	19,64

Os filmes de níquel apresentaram em sua composição apenas Ni, C e O. Pode-se verificar que as porcentagens em massa dos elementos presentes nos filmes obtidos em  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  são bastantes similares, nas duas concentrações de EDTA, sendo que estes contêm grande quantidade em massa de Ni. Para os filmes à  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ , as porcentagens em massa de Ni foram menores e a incorporação de O aos filmes aumentou para ambas as concentrações de EDTA. Esta incorporação de O pode estar relacionada à presença de hidróxidos de níquel nos filmes, elevando então as porcentagens de O.

Portanto, para  $j_{\text{dep}}$  baixas, obteve-se grande porcentagem em massa de Ni e pouca incorporação de outros elementos, enquanto que para  $j_{\text{dep}}$  mais elevadas, a porcentagem em massa deste metal decaiu e a incorporação de O foi favorecida, ou seja, houve maior incorporação de hidróxidos de níquel em  $j_{\text{dep}}$  mais elevadas, tanto na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  quanto na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

### **5.3.3.7- Análise morfológica dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por MEV**

Os filmes de níquel na presença de EDTA foram obtidos cronoamperometricamente a diferentes potenciais de deposição e com condições pré-definidas de carga, de modo a se avaliar os efeitos do potencial de deposição e a variação da concentração do aditivo na morfologia destes filmes por MEV. A carga aplicada foi de  $2 \text{ C cm}^{-2}$  e os potenciais de deposição foram:  $-1,0 \text{ V}$  (momentos iniciais do processo),  $-1,4 \text{ V}$  (potencial intermediário) e  $-1,6 \text{ V}$  (potencial no qual a REH é mais intensa). O aumento de 5000 x foi utilizado em todas as amostras.

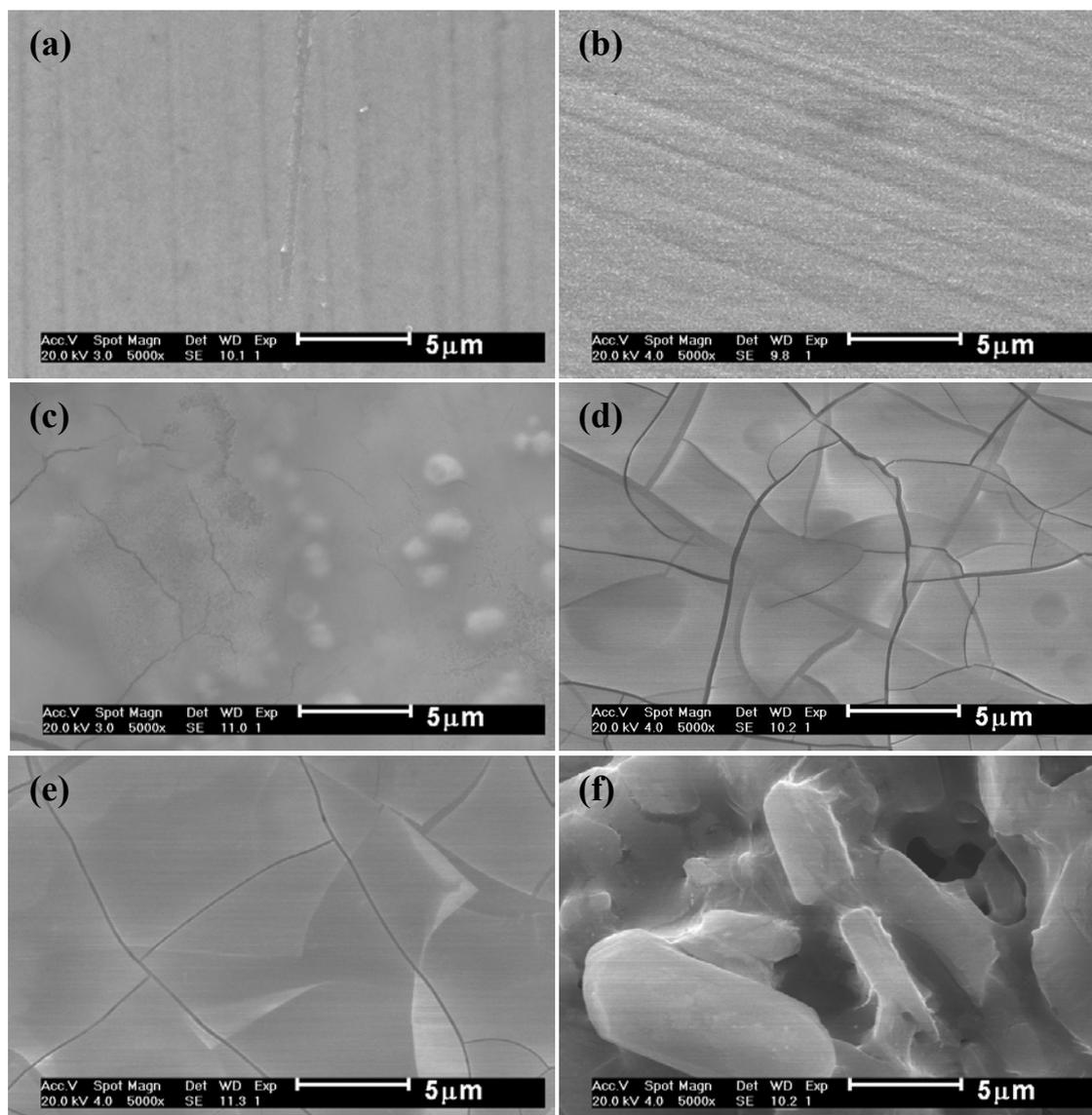


FIGURA 5.52 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a), (c), (e)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b), (d), (f)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) e (b)  $E_d = -1,0$  V, (c) e (d)  $E_d = -1,4$  V, (e) e (f)  $E_d = -1,6$  V.  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.

Por meio das micrografias dos depósitos de níquel obtidos em  $E_d = -1,0$  V pode ser inferido que em ambas as concentrações de EDTA não houve o

aparecimento de trincas, os depósitos foram lisos e homogêneos, assim como aquele obtido na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 6,0 e  $E_d = -1,0 \text{ V}$  (Fig. 5.19 (f)), ou seja, nas mesmas condições experimentais. Vale lembrar que neste  $E_d$  a REH não contribui significativamente. O filme na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 5.52 (a)) apresentou-se mais liso ainda que aquele da Fig. 5.52 (b), pois as riscas pré-existentes no substrato de Pt foram quase imperceptíveis.

Para  $E_d = -1,4 \text{ V}$  pode ser verificado que para ambas as concentrações de EDTA houve o surgimento de pequenas trincas, sendo estas em menor extensão para a Fig 5.52 (c), no qual houve também, além das trincas diminutas, a presença alguns cristalitos globulares dispersos pela superfície. Para a Fig. 5.52 (d), as trincas apareceram por toda a extensão do depósito. Nestas mesmas condições experimentais, os filmes obtidos na ausência de aditivo e presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 5.20 (e) e (f)) diferiram destes na presença de EDTA, pois apresentaram cristalitos irregulares dispersos sobre uma primeira camada de depósito.

Finalmente, para  $E_d = -1,6 \text{ V}$ , sendo este um potencial no qual ocorre significativa evolução de  $\text{H}_2$  paralela ao processo de deposição de níquel, pode ser inferido das micrografias (Fig. 5.52 (e) e (f)) dos filmes de níquel que na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  houve formação de trincas por toda superfície, enquanto que na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ocorreram grandes orifícios.

Como já descrito na seção 5.1.4, as trincas observadas nos filmes podem ser devidas à adsorção de espécies inibidoras que são formadas na interface metal-solução devido a um aumento do pH do meio e também do potencial de deposição, ou seja, para valores de pH mais elevados, a formação destas espécies são favorecidas, levando assim ao aparecimento de trincas. Estas espécies que adsorvem na superfície (inibidores) podem ser hidróxidos de níquel

ou  $H_{ads}$  [18]. Porém, no presente estudo, os depósitos na presença de EDTA foram obtidos a partir de soluções em pH 6,0, sendo este um valor mais elevado de pH, que de acordo com VALLÉS *et al.* [18], pode favorecer a formação de trincas devido a formação de espécies inibidoras. Deste modo, o caso foi semelhante aos depósitos na presença de BTAH, cujo aumento do pH não influenciou diretamente na morfologia, pois as melhores condições foram obtidas em pH 6,0, com filmes lisos e homogêneos, porém em  $E_d = -1,0$  V, sendo este  $E_d$  nos momentos iniciais do processo de deposição de níquel. Sendo assim, o comportamento esperado, proposto por VALLÉS *et al.* [18] não ocorreu, pois bons depósitos foram obtidos em valores de pH elevados, na presença de BTAH ou EDTA.

O BTAH e o EDTA provavelmente agiram inibindo a formação das espécies inibidoras em elevados valores de pH (6,0), pois trincas não foram observadas para  $E_d = -1,0$  V e pH = 6 (Fig. 5.19 (f) e Fig. 5.52 (a) e (b)). Estas espécies inibidoras são mais proeminentes para o sistema na ausência de qualquer aditivo, podendo levar a formação de trincas.

Contudo, como se pode verificar na Fig. 5.52 (c), (d), (e) e (f), todos os filmes obtidos em  $E_d = -1,4$  V e  $E_d = -1,6$  V, na presença de EDTA, apresentaram trincas mesmo em pH 6,0. Estas trincas provavelmente se devem à formação das espécies inibidoras, pois para estes potenciais, mesmo em pH= 6,0, ocorre significativa evolução de  $H_2$  e o EDTA, assim como o BTAH não conseguem impedir a formação das espécies inibidoras. A literatura reporta que a presença de  $Cl^-$  pode levar à formação de trincas nos depósitos [57]. Então, além das espécies inibidoras mencionadas anteriormente, este ânion incorporado aos depósitos (ver seção 5.3.3.8) poderia estar também levando à formação de trincas.

Pode-se concluir que o EDTA teve o mesmo efeito na morfologia dos filmes que o BTAH, para as condições de  $E_d = -1,0$  V e pH 6,0. Os dois

aditivos tornam a formação das espécies inibidoras menos proeminentes em pH elevado, porém apenas para um potencial de deposição favorável ( $E_d = -1,0$  V), sendo este numa região no qual não há efetiva influência da REH. Portanto, o potencial de deposição aplicado está diretamente relacionado com a morfologia dos filmes.

### 5.3.3.8- Análise da composição química dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por EDX

O estudo da composição dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente foi realizado por EDX, no qual os elementos presentes em cada filme tiveram suas porcentagens em massa quantificadas.

A Tabela 5.6 apresenta as quantidades em massa de Ni, Cl e O obtidas para cada filme, na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, nos diferentes potenciais de deposição.

TABELA 5.7 - Porcentagens em massa de Ni, C e O nos filmes obtidos em diferentes  $E_d$ , a partir da solução S1 = NiSO<sub>4</sub> 0,22 mol L<sup>-1</sup> + NiCl<sub>2</sub> 0,33 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,13 mol L<sup>-1</sup>, contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e S2 = EDTA  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>.

solução	-1,0 V			-1,4 V			-1,6 V		
	% em massa dos elementos								
	Ni	Cl	O	Ni	Cl	O	Ni	Cl	O
S1	88,22	1,70	10,1	52,05	2,26	45,70	29,42	10,40	55,45
S2	98,68	-	1,32	45,13	14,1	35,82	18,06	2,58	79,36

Além destes elementos apresentados na Tab. 5.6 pode-se verificar a presença de S em alguns depósitos. Para o filme obtido na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_d = -1,6 \text{ V}$  houve incorporação de S em 4,72% em massa, enquanto que para o filme obtido na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_d = -1,4 \text{ V}$ , a porcentagem em massa de S quantificada foi de 4,94%. Provavelmente o S advém do sal de  $\text{Ni}^{2+}$  utilizado no preparo das soluções.

Pode-se inferir da Tab. 5.6 que os filmes contendo as maiores quantidades em massa de níquel foram aqueles obtidos em  $E_d = -1,0 \text{ V}$ , para ambas as concentrações de EDTA, sendo que as porcentagens em massa deste elemento são decrescentes quanto mais negativo o  $E_d$ , portanto, as menores quantidades em massa de níquel foram obtidas para  $E_d = -1,6 \text{ V}$ , independente da concentração de EDTA.

A incorporação de O aos filmes está diretamente relacionada ao potencial de deposição, pois quanto mais negativo o  $E_d$ , maior a incorporação de O, independente da concentração de EDTA. Portanto, deve ocorrer incorporação de hidróxidos de níquel nestes depósitos, corroborando com a análise descrita na seção anterior e com os resultados obtidos na presença e ausência de BTAH.

A incorporação de Cl foi favorecida quando o  $E_d$  tornou-se mais negativo para os filmes na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , porém este comportamento não seguiu um padrão para os filmes obtidos na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , pois não houve incorporação de Cl em  $E_d = -1,0 \text{ V}$ , grande porcentagem em massa de Cl em  $E_d = -1,4 \text{ V}$  e redução desta quantidade em  $E_d = -1,6 \text{ V}$ .

Os resultados obtidos na presença de EDTA corroboram com aqueles na presença e ausência de BTAH, onde, de um modo geral, as maiores quantidades em massa de níquel foram obtidas em  $E_d = -1,0 \text{ V}$ , a incorporação de Cl intensifica quanto mais negativo o  $E_d$  e a incorporação de O está

diretamente relacionada à presença de espécies inibidoras como os hidróxidos de níquel, favorecidas em  $E_d$  mais negativos.

### 5.3.3.8.1- Difratoogramas de dispersão de raios-X

As Figuras a seguir apresentam os difratogramas dos mesmos filmes de níquel que foram analisados por MEV e tiveram quantificadas as porcentagens em massa dos elementos presentes, como discutido na seção 5.3.3.8.

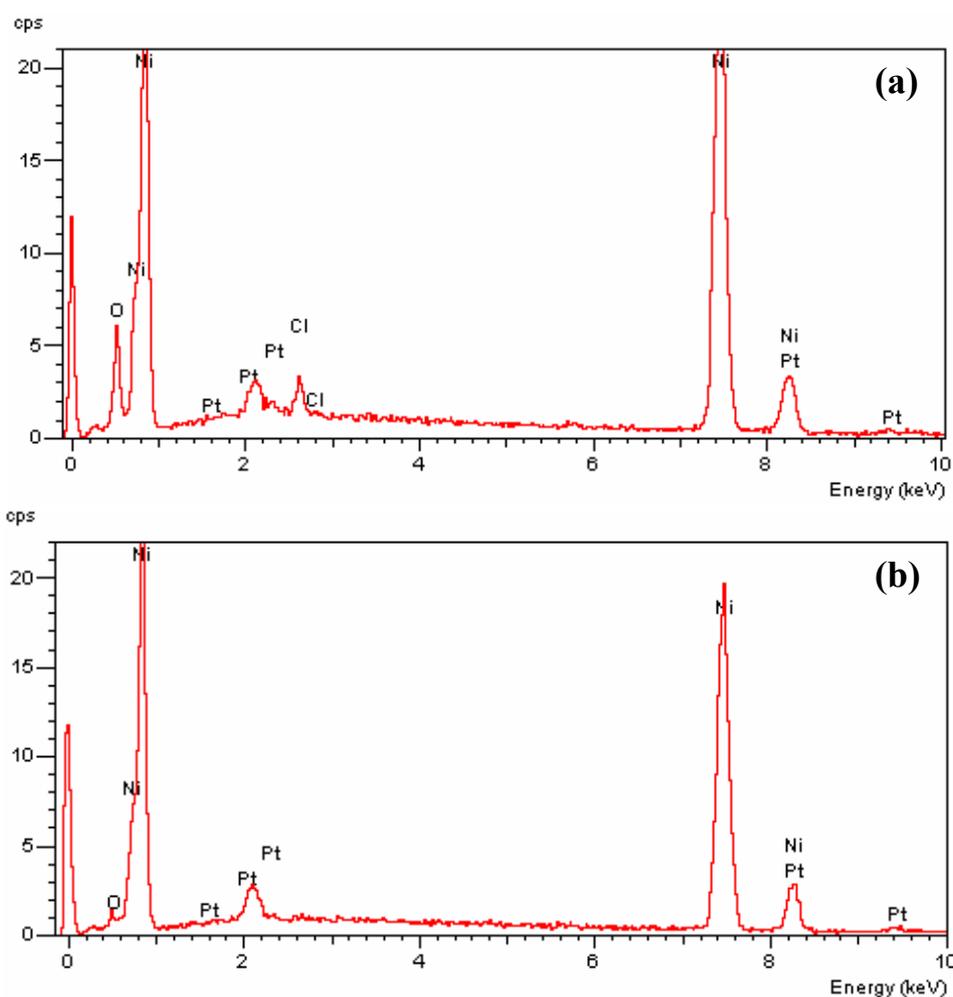


FIGURA 5.53 - Difratoogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d = -1,0 \text{ V}$ : (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

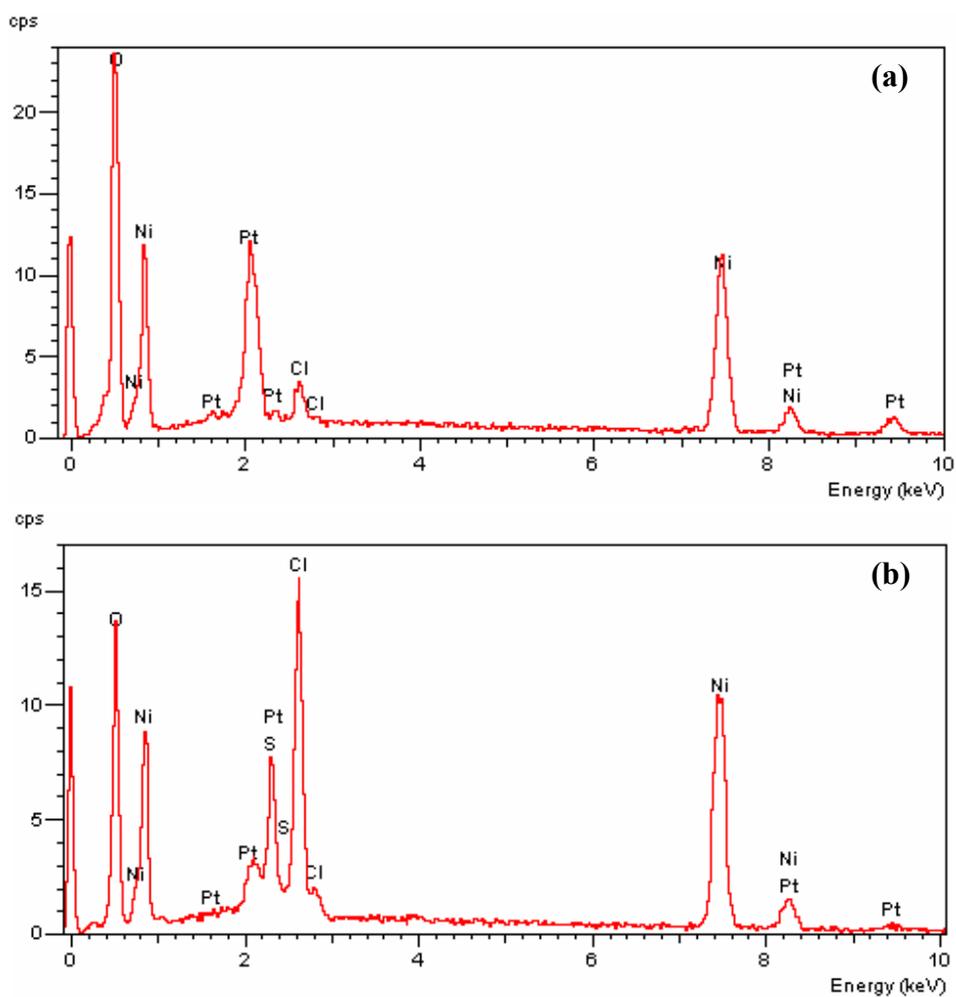


FIGURA 5.54 - Difractogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d = -1,4 \text{ V}$ : (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

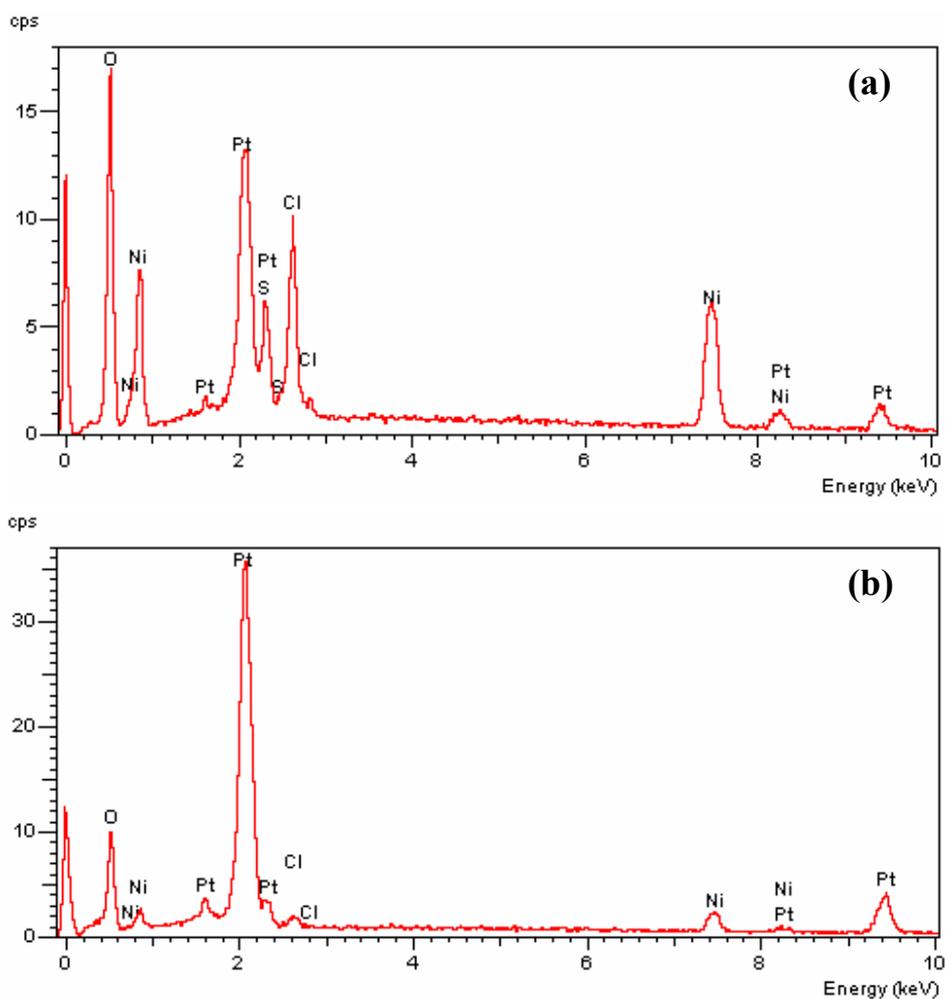


FIGURA 5.55 - Difractogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronopotometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d = -1,6 \text{ V}$ : (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

## 5.4- O sinergismo dos aditivos

### 5.4.1- Estudo do processo de deposição de níquel a partir de soluções contendo EDTA + BTAH

Certos aditivos quando utilizados sozinhos não produzem bons depósitos, porém suas características niveladoras e abrillantadoras tornam-se notáveis em combinações sinérgicas com outros compostos. Então, o BTAH foi combinado com o EDTA a fim de se estabelecer relações sinérgicas entre estes dois compostos. Nesta seção seguem os estudos com respeito a esta associação entre aditivos para um mesmo banho de eletrodeposição de níquel.

O EDTA foi adicionado em duas concentrações, devido aos resultados satisfatórios obtidos com seu uso na deposição de níquel: EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo estas associadas à BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Desta maneira, tem-se dois banhos de deposição de níquel com aditivos em combinações sinérgicas, ambos em pH 6,0.

Para melhor entendimento do comportamento voltamétrico dos banhos contendo os dois aditivos, utilizou-se a técnica da varredura reversa, assim como para os sistemas anteriormente estudados. A varredura catódica foi invertida em diferentes potenciais de corte, sendo estes os mesmos dos outros estudos, ou seja,  $E_{\lambda} = -1,0 \text{ V}$ ,  $-1,3 \text{ V}$ , e  $-1,5 \text{ V}$ , como pode ser visto na Fig. 5.56 (a) e (b).

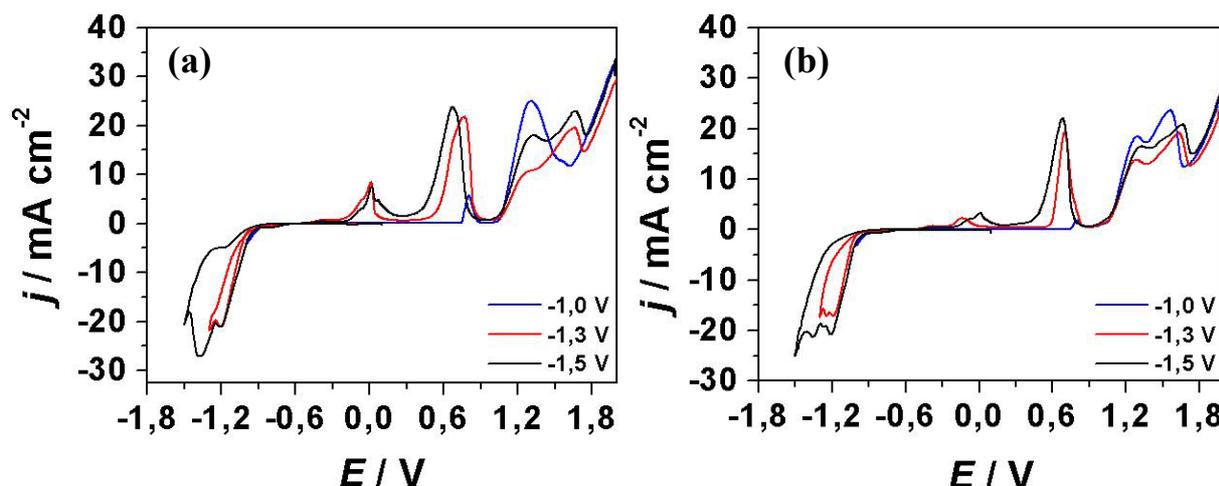


FIGURA 5.56 - Curvas voltamétricas sobre substrato de Pt, a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Efeito dos potenciais limites ( $E_\lambda$ ).  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Este sistema, Ni-EDTA-BTAH, reduziu a densidade de corrente do processo de deposição de níquel, assim como os sistemas Ni-EDTA e Ni-BTAH. Os valores catódicos de  $j$  na presença de EDTA + BTAH são similares àqueles obtidos na presença somente de BTAH ou de EDTA. Também não houve modificações no sobrepotencial de deposição de níquel para as condições estudadas comparando-se com o processo na presença de BTAH, no qual houve deslocamento do sobrepotencial de deposição para valor mais catódico.

Na varredura anódica, pode-se observar três picos de dissolução, tanto na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  quanto na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , porém, quando a varredura foi estendida para valores mais catódicos de potenciais, houve o aparecimento de um ombro no terceiro pico anódico. Como já discutido anteriormente, estes picos anódicos são atribuídos às diferentes fases

cristalográficas de níquel presentes. Seus valores estão de acordo com aqueles encontrados na ausência de qualquer aditivo (Fig. 5.4 (b)), portanto não houve deslocamento dos potenciais para valores mais anódicos como ocorre na presença de BTAH (Fig. 5.4 (a)). Apenas as intensidades destes picos foram modificadas, comparando com a Fig. 5.4. Deste modo, a associação entre EDTA e BTAH não dificulta o processo de dissolução de níquel.

#### **5.4.2- Relação entre as cargas anódicas e catódicas ( $Q_a/Q_c$ ) do processo de deposição de níquel na presença de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$**

Pode ser verificado na Fig. 5.57 que a razão  $Q_a/Q_c$  diminui quanto mais negativo o  $E_\lambda$ . Para as duas soluções contendo EDTA + BTAH, o comportamento foi bastante similar. A partir de  $E_\lambda \sim -1,2 \text{ V}$ , todas as razões  $Q_a/Q_c$  tornaram-se constantes e de mesmo valor para ambas as soluções eletrolíticas. Nesta região de potenciais, cuja razão  $Q_a/Q_c$  torna-se constante, há elevada evolução de  $\text{H}_2$ , e as três fases cristalográficas de níquel estão presentes. O mesmo resultado foi observado nos outros sistemas estudados, ou seja, na ausência de qualquer aditivo, presença de BTAH e/ou EDTA.

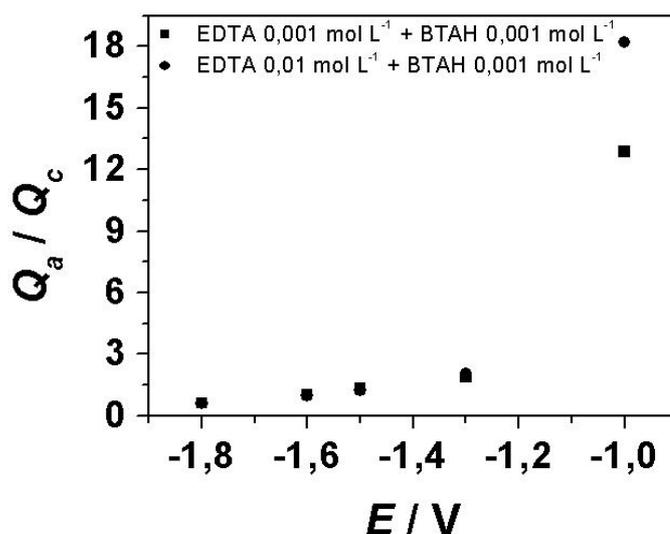


FIGURA 5.57 - Variação de  $Q_a/Q_c$  do processo de deposição voltamétrico com o potencial limite ( $E_\lambda$ ) para soluções contendo diferentes concentrações de EDTA + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH = 6,0.

Novamente, as razões  $Q_a/Q_c$  poderiam ser mais bem avaliadas se não houvesse influência de reações paralelas à redução de níquel e também estas razões obtidas foram maiores que 1, o que de fato influenciou diretamente os valores das cargas do processo de deposição e dissolução de níquel, independente da presença ou não de aditivos.

### 5.4.3- Reação de evolução de hidrogênio (REH)

A Figura 5.58 apresenta os voltamogramas catódicos típicos para eletrodos de Pt e Ni, (a) e (b), respectivamente.

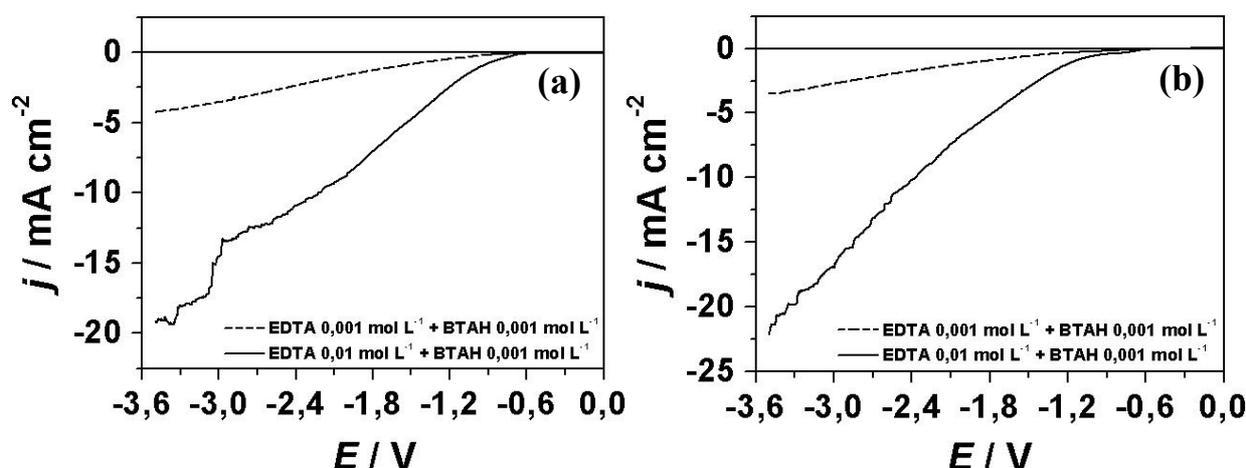


FIGURA 5.58 - Curvas voltamétricas na ausência de íons  $\text{Ni}^{2+}$  a partir das soluções branco: (---)  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (—)  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) eletrodo de trabalho de Pt,  $A = 0,196 \text{ cm}^2$ , (b) eletrodo de trabalho de Ni,  $A = 0,332 \text{ cm}^2$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Este estudo foi realizado a partir das soluções branco para verificar a contribuição da reação paralela à redução destes íons, a REH. Observa-se que o desprendimento de  $\text{H}_2$  se inicia sobre o substrato de Pt em  $\sim -0,9 \text{ V}$ , enquanto que sobre Ni em  $\sim -1,0 \text{ V}$ , tanto para a solução branco contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  quanto para aquela contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Sendo assim, os diferentes substratos foram ordenados de acordo com o seu potencial de evolução de hidrogênio da seguinte maneira:  $\text{Ni} > \text{Pt}$ . Por meio destes resultados, pode-se inferir que a REH afeta o processo de redução de níquel na presença de EDTA + BTAH desde os momentos iniciais, uma vez que a REH se inicia em  $-0,9 \text{ V}$  sobre o substrato de Pt (eletrodo de trabalho) e a deposição de níquel começa a ocorrer em  $-1,0 \text{ V}$ , concluindo-se então que a REH contribui para densidade de corrente de deposição de níquel durante todo o processo. Pode-se ainda observar que na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , para um

mesmo potencial, a  $j$  é praticamente metade do valor alcançado na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Novamente, a REH contribui de maneira mais significativa no valor total de densidade de corrente nos sistemas Ni-EDTA-BTAH e Ni-EDTA que nos sistemas Ni-BTAH e ausência de aditivo. Também, a porcentagem do valor da densidade de corrente total devido a REH é mais significativa na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Por meio destes resultados pode-se concluir novamente que o BTAH contribuiu para a inibição da REH sobre os substratos utilizados, enquanto que com a associação entre EDTA e BTAH não se obteve o mesmo resultado. A tendência geral destas soluções branco seguiu o mesmo comportamento das soluções branco contendo apenas EDTA, independente da concentração do mesmo.

#### **5.4.4- Estudo cronopotenciométrico do processo de deposição de níquel na presença de EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$**

A Figura 5.59 apresenta os transientes  $E \times t$ , obtidos a partir das soluções na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 6,0$ , sob condições de  $j$  controlada. Pode ser observado que quanto maior a  $j_{\text{dep}}$  aplicada, mais negativo o potencial de redução. Comparando-se estes transientes ( $E \times t$ ) com as curvas voltamétricas de deposição pode-se verificar que os potenciais (intervalo de  $-1,0 \text{ V}$  até  $\sim -1,8 \text{ V}$ ) correspondentes às  $j_{\text{dep}}$  aplicadas durante o processo de deposição cronopotenciométrico estão na mesma região de potenciais da curvas voltamétricas (Fig. 5.56).

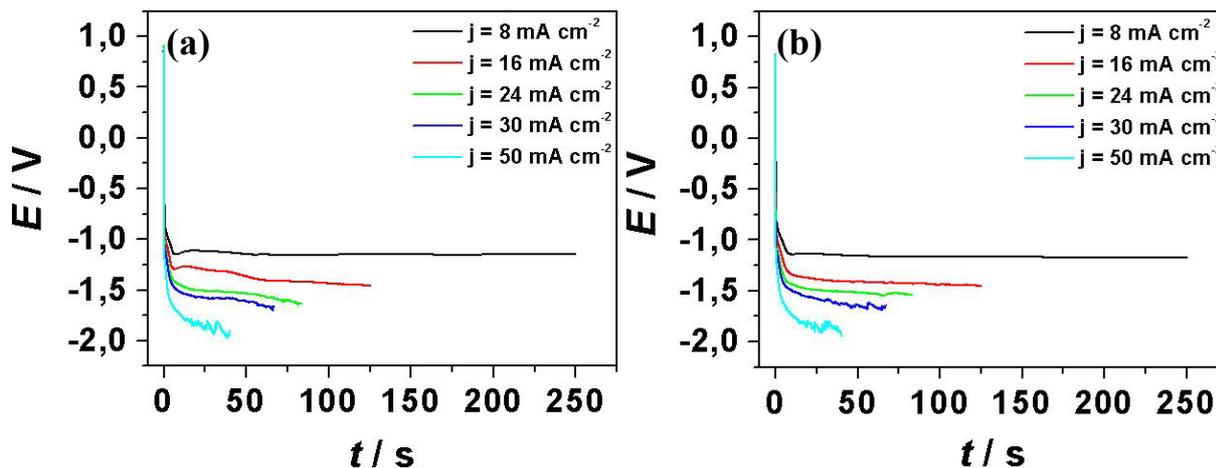


FIGURA 5.59 - Transientes E versus t para diferentes densidades de corrente de deposição para soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH = 6,0 e  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ .

Para a obtenção da dissolução do filme de níquel, livre de reações paralelas a este processo (formação óxido de níquel, oxidação da água e de cloreto), como as que ocorrem no estudo voltamétrico na própria solução de deposição, depositou-se filmes de níquel cronopotencialmente com densidade de carga de  $2 \text{ C cm}^{-2}$ , na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , e, posteriormente dissolveu-se os mesmos voltametricamente em uma solução adequada para o processo, HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , em  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Isto permitiu a determinação da eficiência do processo de deposição ( $\Phi$ ) sem interferências das reações paralelas ao processo de dissolução.

A Figura 5.60 mostra as curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel depositados cronopotencialmente.

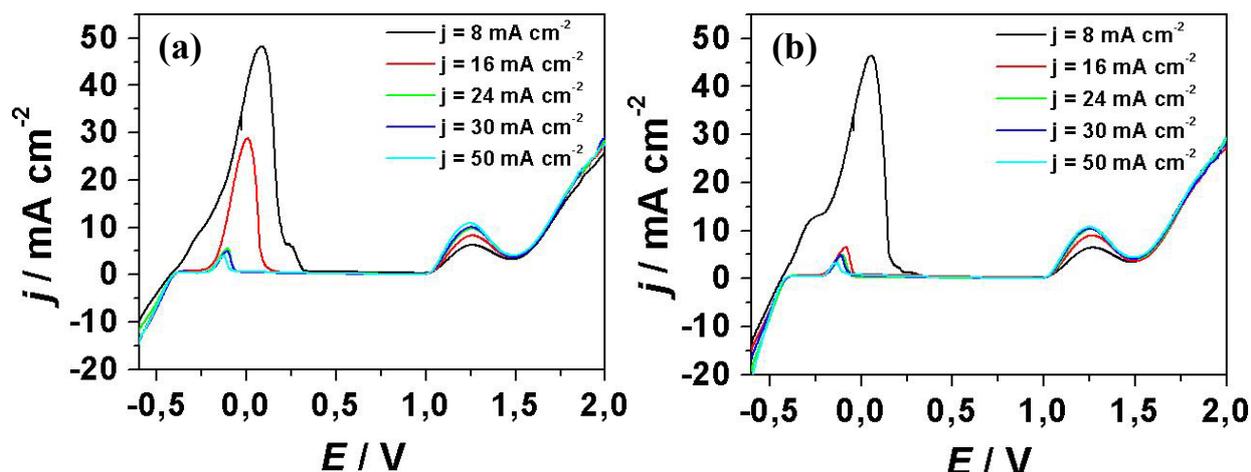


FIGURA 5.60 - Curvas voltamétricas de dissolução dos filmes de níquel em solução de HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . (a) presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b) presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Assim como na dissolução dos filmes obtidos na presença de BTAH e EDTA, pode ser verificado na Fig. 5.60 dois picos de dissolução, para ambas as concentrações de EDTA + BTAH, os quais podem ser atribuídos à dissolução de duas formas cristalográficas de níquel presentes no eletrodepósito.

As densidades de corrente do primeiro pico diminuíram com o aumento da  $j_{\text{dep}}$  aplicada e conseqüentemente potencial de deposição mais negativo. No entanto, para o segundo pico as densidades de corrente foram constantes, assim como no caso da dissolução dos depósitos cronopotenciométricos obtidos na presença de BTAH e EDTA.

Os resultados aqui obtidos são bastante semelhantes àqueles na presença de BTAH e de EDTA.

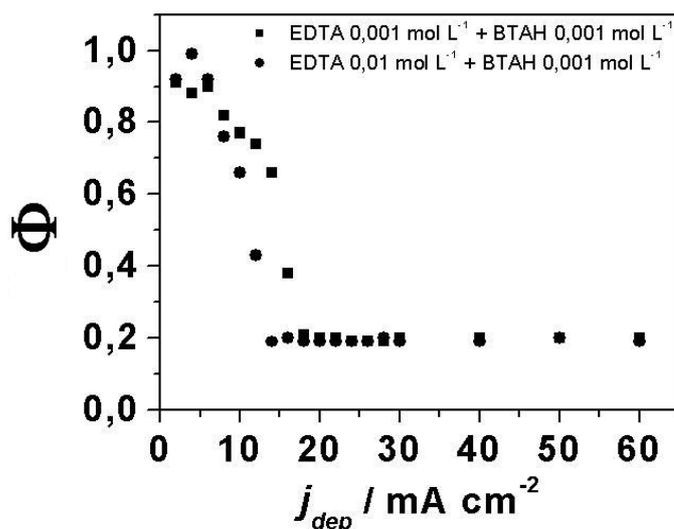


FIGURA 5.61 - Eficiência do processo de deposição cronopotenciométrica com a densidade de corrente de deposição ( $j_{dep}$ ) para soluções contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH = 6,0. Solução de dissolução: HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura 5.61 mostra a variação da eficiência do processo, obtidas sob as condições cronopotenciométricas, em função da  $j_{dep}$  aplicada.

O comportamento obtido para as duas concentrações de EDTA associadas ao BTAH foi bastante similar, sendo que a partir de  $j_{dep} = \sim 12 \text{ mA cm}^{-2}$ , a eficiência tornou-se constante e de valores próximos para as duas condições. Pode ser observado também que o processo inicia com elevada  $\Phi$  e sofre uma acentuada queda à medida que a  $j_{dep}$  torna-se mais negativa devido à significativa REH paralela ao processo de deposição, mantendo um patamar praticamente constante de valores de  $\Phi$  para elevadas  $j_{dep}$ .

Baixas  $j_{dep}$  aplicadas resultaram em elevada eficiência do processo, para ambas as concentrações de EDTA associadas ao BTAH, assim como ocorre nos sistemas Ni-BTAH, Ni-EDTA e ausência de qualquer aditivo (seções 5.1.3 e 5.3.3.6).

#### 5.4.4.1- Análise morfológica e química dos depósitos de níquel obtidos cronopotenciométricamente por MEV e EDX

Somente as melhores condições obtidas anteriormente para os outros sistemas foram escolhidas para o estudo morfológico dos depósitos de níquel obtidos cronopotenciométricamente, ou seja, aplicou-se uma  $j_{\text{dep}}$  de baixo valor ( $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), cuja eficiência do processo também é próxima de 100%.

A Figura 5.62 mostra as micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciométricamente a partir de soluções contendo diferentes concentrações de EDTA na presença também do aditivo BTAH. Pode ser observado na Fig. 5.62 (a) que há presença de cristaltos globulares pequenos dispersos sobre o depósito de níquel, e também não houve formação de trincas ou orifícios. Na Figura 5.62 (b), o depósito apresenta uma trinca em toda sua extensão, e também algumas manchas escuras.

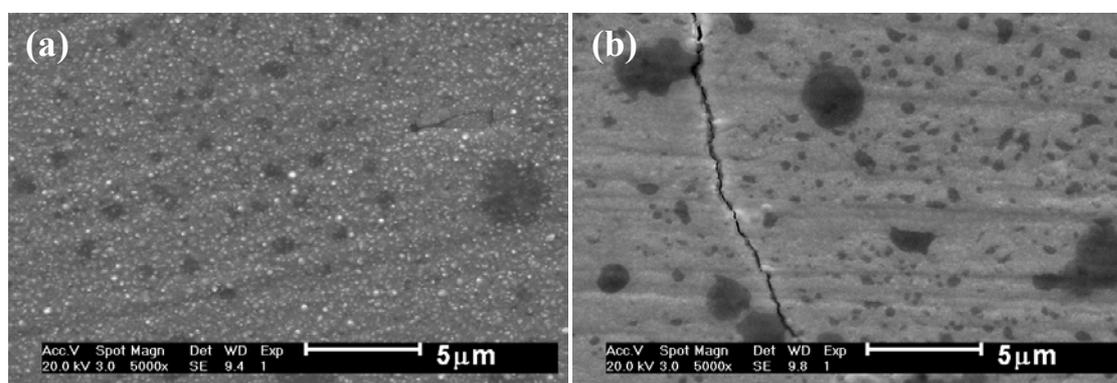


FIGURA 5.62 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciométricamente a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . pH 6,0.  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.

Comparando-se então estes filmes com aqueles obtidos na ausência de aditivos, presença de BTAH e presença de EDTA, pode-se concluir que não houve um efeito sinérgico entre os dois aditivos, uma vez que sob as mesmas condições obteve-se filmes relativamente lisos e homogêneos, tanto na presença de BTAH quanto na ausência deste aditivo (Fig. 5.18 (a) e (b)) e na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 5.51 (a) e (b)), sob as mesmas condições de  $j_{\text{dep}}$  e  $q_d$ .

TABELA 5.8 - Porcentagens em massa de Ni, C e O nos filmes obtidos cronopotenciometricamente em  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , a partir das soluções contendo diferentes concentrações de EDTA associadas com BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

solução	% em massa dos elementos		
	Ni	C	O
EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$	94,88	3,10	2,01
EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$	92,67	3,52	3,81

Os filmes de níquel apresentaram em sua composição apenas Ni, C e O (Tab. 5.8). Pode-se verificar que as porcentagens em massa dos elementos presentes nos filmes obtidos em  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  são bastantes similares, nas duas concentrações de EDTA + BTAH, sendo que estes contêm grande quantidade em massa de níquel.

Portanto, para esta condição de deposição, obteve-se grande porcentagem de Ni e pouca incorporação de outros elementos. Comparando-se também com os resultados na presença de BTAH, ausência de aditivo, e na presença de EDTA, pode ser observado que houve maior incorporação em massa de O aos filmes obtidos a partir do banho contendo a associação de

aditivos. Também, as quantidades em massa de C incorporadas aos filmes foram mais elevadas nesta fusão entre BTAH e EDTA. Provavelmente o C presente nos filmes é devido à incorporação de EDTA aos depósitos.

#### **5.4.5- Análise morfológica e química dos depósitos de níquel obtidos cronoamperometricamente por MEV e EDX**

Para a análise morfológica dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções contendo os dois aditivos, escolheu-se novamente apenas as melhores condições em que os filmes de níquel foram obtidos anteriormente a partir de outras soluções, ou seja,  $E_d = -1,0$  V e  $q_d = 2$  C cm<sup>-2</sup>.

Verifica-se a partir da Fig. 5.63 que os filmes de níquel apresentaram-se relativamente lisos e sem trincas, porém com alguns cristalitos globulares diminutos dispersos sobre o depósito, para ambas as condições. Porém, quando comparados com aqueles obtidos na presença de somente BTAH  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> ou EDTA  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, estes se apresentaram menos lisos que os demais. Os depósitos obtidos a partir desta relação sinérgica entre aditivos são melhores apenas que aquele obtido na ausência de qualquer aditivo, o qual apresentou pequenas trincas (Fig. 5.19 (e)).

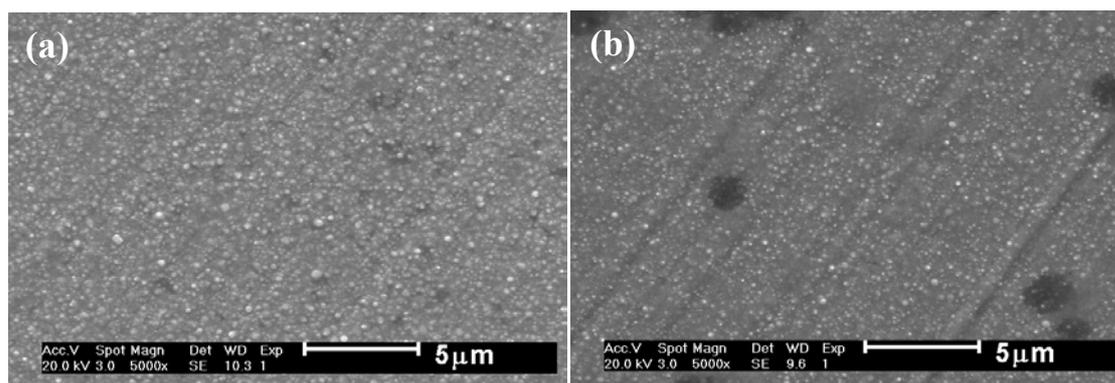


FIGURA 5.63 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir das soluções: (a)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -1,0 \text{ V}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.

Pode-se concluir então que o BTAH juntamente com EDTA não agiu de maneira sinérgica com respeito à morfologia destes filmes de níquel, assim como ocorreu para os filmes obtidos cronopotenciometricamente.

TABELA 5.9 - Porcentagens em massa de Ni, C e O nos filmes obtidos cronoamperometricamente em  $E_d = -1,0 \text{ V}$ , a partir das soluções contendo diferentes concentrações de EDTA associadas com BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

solução	% em massa dos elementos		
	Ni	C	O
EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$	95,14	2,55	2,31
EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$	95,09	3,03	1,87

Novamente, os filmes apresentaram Ni, C e O em sua composição química, sendo bastante elevadas e similares as quantidades em massa de Ni, e bastante semelhantes entre si as quantidades de C e O incorporados. Estas quantidades em massa de Ni são relativamente maiores que aquelas encontradas para os mesmos filmes, porém obtidos cronopotenciométricamente. Vale lembrar que não ocorreu incorporação de Cl, como houve no caso dos filmes obtidos na presença de somente BTAH ou EDTA (Tab. 5.2 e 5.7).

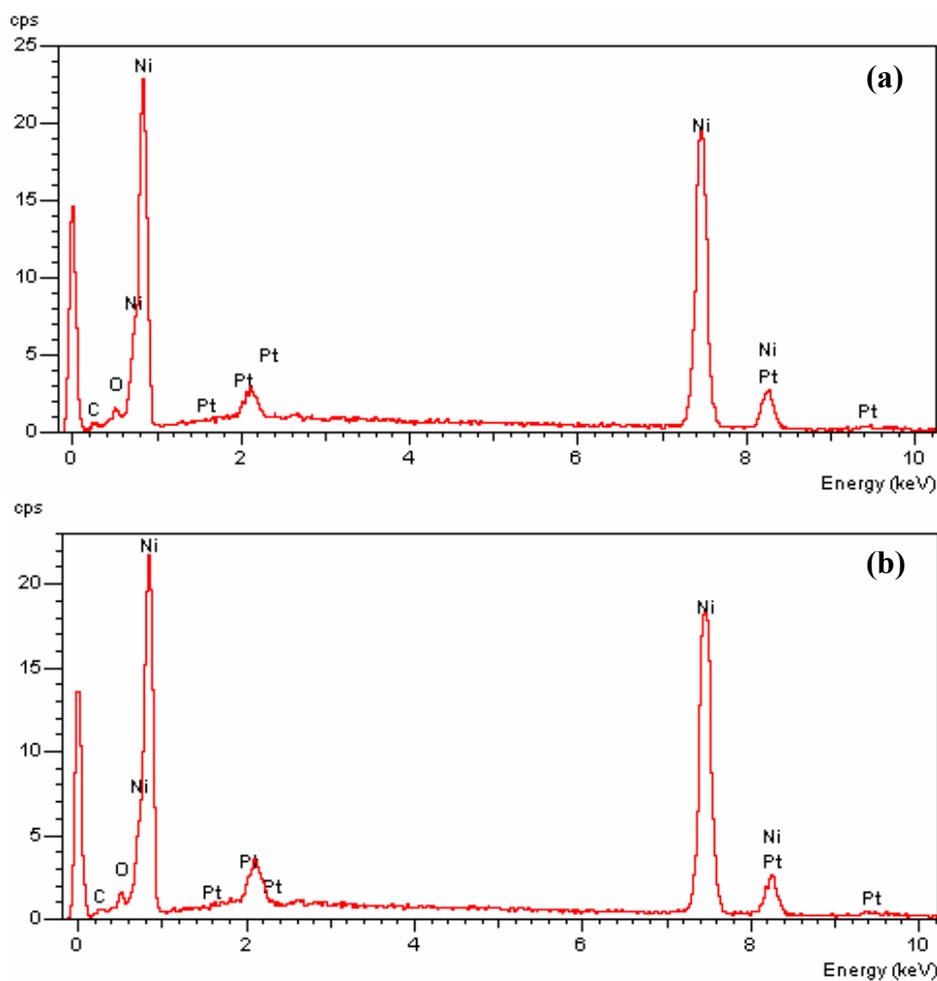


FIGURA 5.64 - Difratomogramas de dispersão de raios-X para filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução:  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,6.  $E_d = -1,0 \text{ V}$ : (a) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

## **5.5- Melhores condições para obtenção dos eletrodepósitos de níquel**

Reunindo-se então apenas as melhores condições de obtenção dos depósitos de níquel para cada sistema, ou seja, filmes lisos e homogêneos, sem trincas e/ou orifícios, pode-se verificar que de um modo geral, os filmes obtidos cronoamperometricamente a  $E_d = -1,0$  V foram os mais lisos para todos os banhos eletrolíticos, tanto na ausência de qualquer aditivo quanto na presença de BTAH e/ou EDTA (Fig. 5.65). No entanto isto possivelmente se deve ao fato de que os depósitos são finos, pois as ranhuras do substrato podem ser vistas.

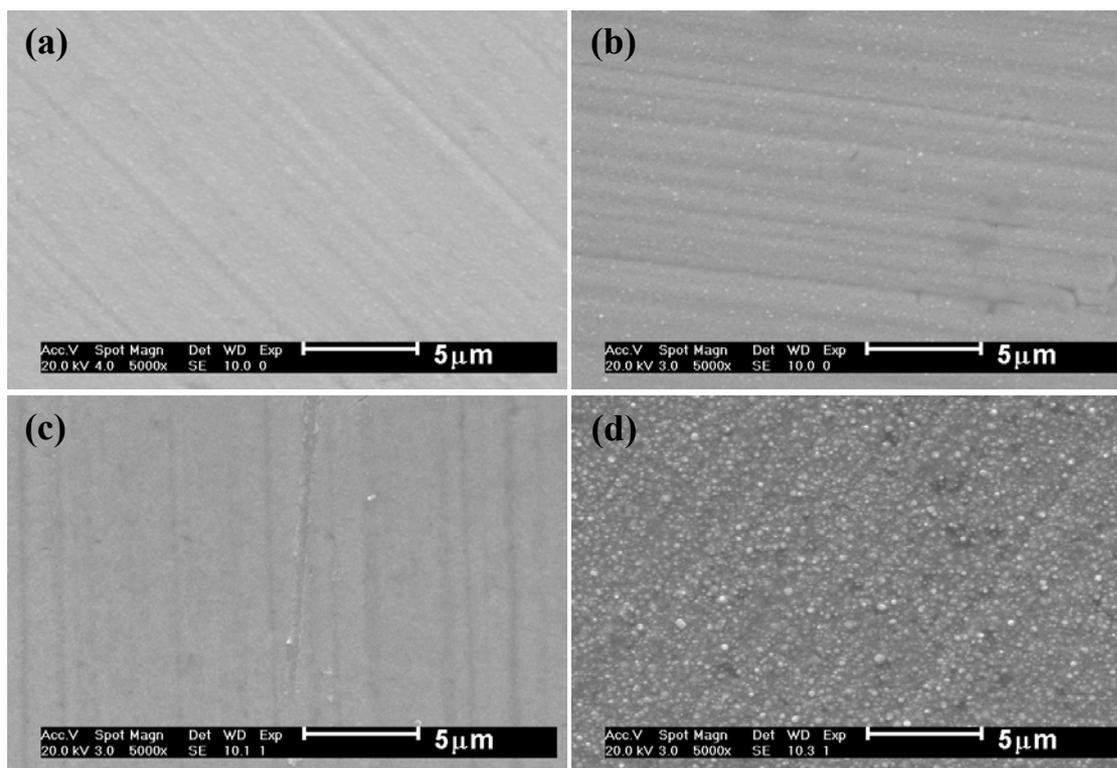


FIGURA 5.65 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciométricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : (a) ausência de aditivo, pH 2,6, (b) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0, (c) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0, (d) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0.  $E_d = -1,0 \text{ V}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.

Para os filmes obtidos cronopotenciométricamente, a melhor  $j_{\text{dep}}$  foi  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo esta de baixo valor e de elevada eficiência do processo de deposição. Novamente, esta  $j_{\text{dep}}$  levou à melhor aplicabilidade do filme para todos os banhos eletrolíticos, em comparação com aqueles obtidos em  $j_{\text{dep}} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ , tanto na ausência de qualquer aditivo quanto na presença de BTAH e/ou EDTA (Fig. 5.66).

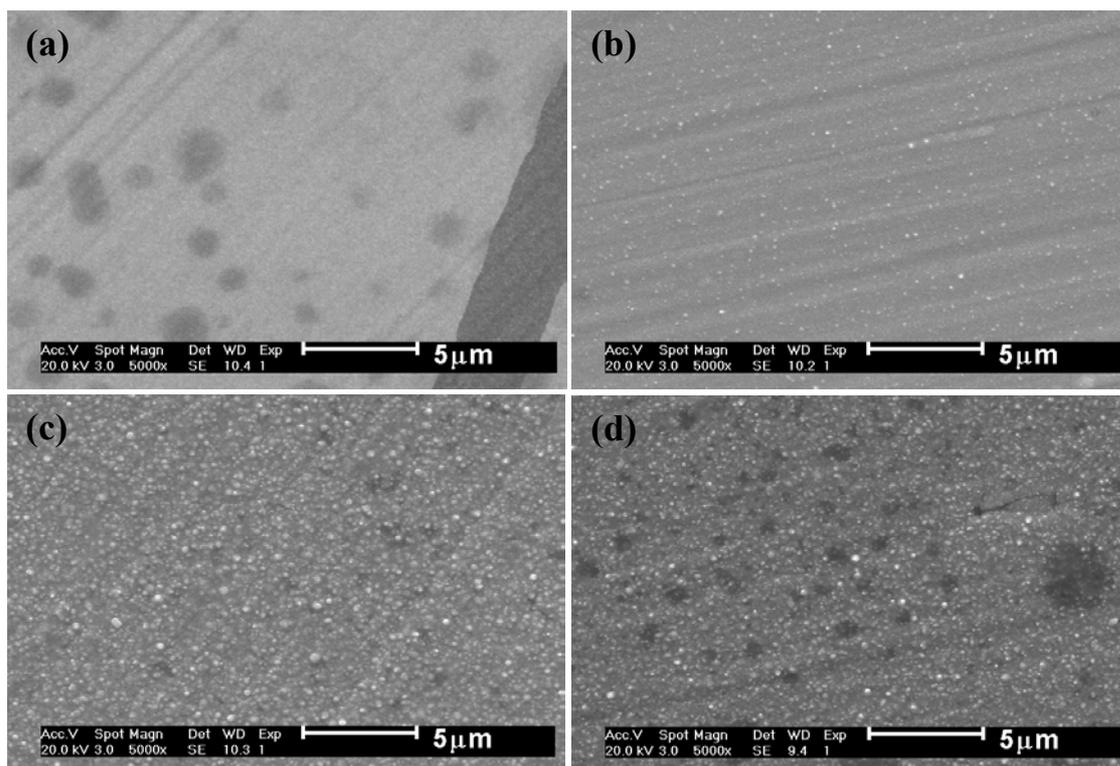


FIGURA 5.66 - Micrografias dos filmes de níquel obtidos cronopotenciométricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : (a) ausência de aditivo, pH 2,6, (b) BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0, (c) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0, (d) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0.  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $q_d = 2 \text{ C cm}^{-2}$ . 5000 x.

Deve-se ressaltar que a adição dos aditivos na concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  gerou as melhores condições como podem ser verificadas nas Figs. anteriores, embora resultados semelhantes tenham sido obtidos com EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  + BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Figs. 5.51 (b), 5.52 (b), 5.62 (b) e 5.63 (b)). Apenas para o BTAH, a concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foi estipulada desde o início dos estudos, o que foi mais bem explicado na seção 5.11).

Quanto à composição química pode-se verificar que os filmes obtidos cronoamperometricamente em  $E_d = -1,0$  V (Fig. 5.67) apresentam grandes porcentagens em massa de Ni, tanto na ausência de qualquer aditivo quanto na presença de BTAH e/ou EDTA. No entanto, a incorporação de O foi mais favorecida na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e a incorporação de C e Cl nos filmes obtidos a partir da solução contendo BTAH  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> + EDTA  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> foi pequena (Fig. 5.67).

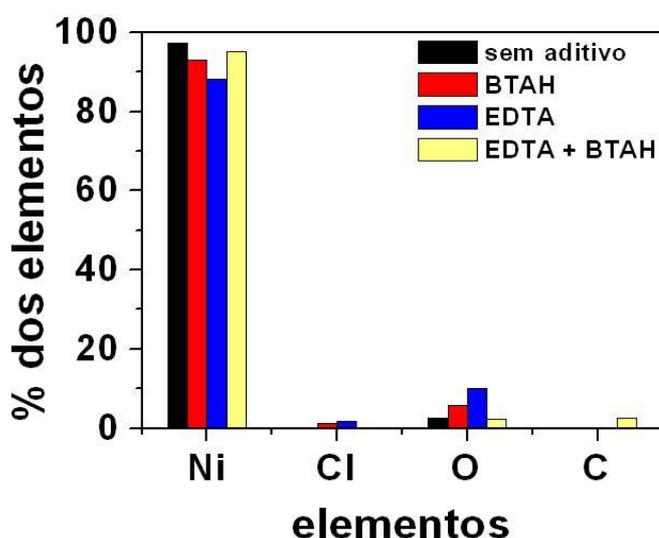


FIGURA 5.67 - Quantidades em massa dos elementos presentes nos filmes de níquel obtidos cronoamperometricamente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22$  mol L<sup>-1</sup> +  $\text{NiCl}_2$   $0,33$  mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13$  mol L<sup>-1</sup>: ausência de aditivo e presença de diferentes aditivos adicionados ao banho.

Os filmes de níquel obtidos cronopotenciometricamente a  $j_{\text{dep}} = 2,5$  mA cm<sup>-2</sup> foram bastante ricos em Ni, não houve praticamente incorporação de Cl e pequenas porcentagens em massa de O e C foram encontradas, tanto na ausência de qualquer aditivo quanto na presença de BTAH e/ou EDTA (Fig. 5.68).

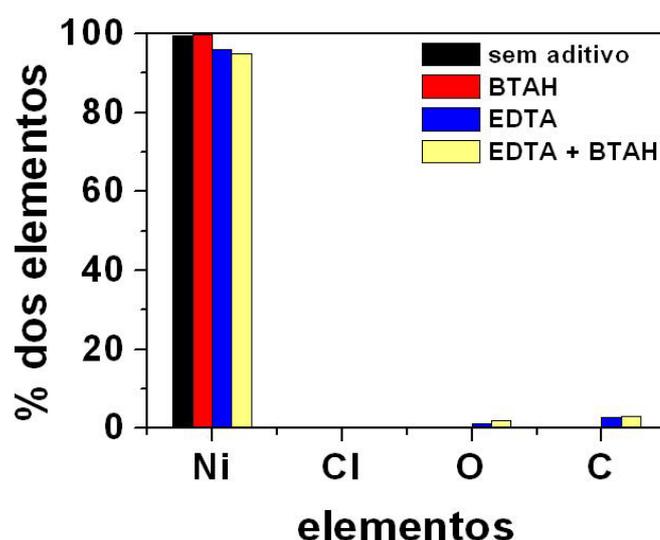


FIGURA 5.68 - Quantidades em massa dos elementos presentes nos filmes de níquel obtidos cronopotencialmente a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ : ausência de aditivo e presença de diferentes aditivos adicionados ao banho.

Pode-se concluir por meio de todos os resultados para os sistemas estudados que o filme obtido a partir do banho de deposição de níquel na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  apresentou a melhor morfologia dentre aqueles obtidos cronoamperometricamente. Embora o filme obtido na ausência de aditivo tenha sido bastante liso e homogêneo como o obtido na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , as condições para obtenção do mesmo exigem um banho em  $\text{pH} \sim 2,6$ , sendo este bastante ácido e corrosivo, enquanto que na presença de BTAH as condições são mais brandas, pois o  $\text{pH}$  mais adequado é em torno de 6,0, ou seja, de baixa acidez. Com relação à porcentagem em massa de Ni, o filme obtido na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 6,0$  não apresentou a maior porcentagem em massa deste elemento, mas como já discutido, os banhos a partir deste aditivo exigem condições mais brandas de processo. Também, provavelmente este filme possua maior espessura (as

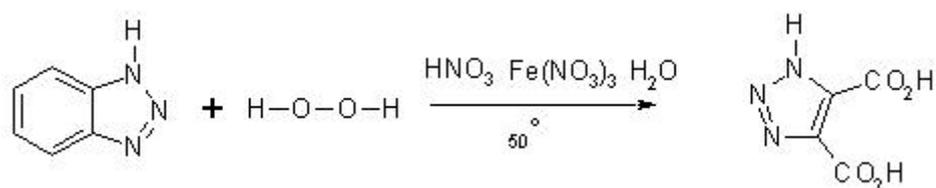
ranhuras do substrato de Pt não são tão evidentes) que aquele obtido na presença de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 5.65 (c)), e indiscutivelmente é mais liso que aquele obtido na presença dos dois aditivos (Fig. 5.65 (d)). Embora o depósito obtido a partir da solução contendo EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  também apresente um bom aspecto (liso e homogêneo) este contém maior porcentagem de O incorporada, e também possui menor porcentagem em massa de Ni.

Para os filmes obtidos cronopotenciometricamente, a melhor condição de obtenção dos mesmos foi também na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pois este se apresentou mais liso e homogêneo que os demais (Fig. 5.66 (b)) e foi o mais rico em quantidade de Ni.

Embora o EDTA seja de fácil disponibilidade comercial e baixa toxidez, o preparo dos banhos na presença de BTAH é de manuseio mais fácil, pois nesta quantidade ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) o BTAH é solúvel no banho, a solução contendo este é bastante límpida, e de fácil manipulação de pH do meio e também este aditivo possui baixa toxidez, enquanto que o EDTA apresenta solubilidade inferior, sendo que há casos em que é necessário aquecer o banho para a solubilização total deste reagente e exige maior controle para elevar o pH do meio. Além do mais o BTAH é um reagente economicamente mais viável que o EDTA.

## 5.6- Tratamento e descarte das soluções

A proposição inicial quanto ao tratamento e descarte dos banhos de deposição de níquel na presença de BTAH era degradar o BTAH em solução utilizando o reagente de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Entretanto, a reação do BTAH com o reagente Fenton geraria um produto de degradação de maior toxidez que o próprio BTAH, o 1H, 1, 2, 3-triazol-4, 5-ácido dicarboxílico. Além do mais, esta reação, que está representada abaixo, exige condições especiais de operação (aquecimento contínuo em manta de aquecimento durante 16h).



Portanto, decidiu-se então isolar o BTAH da solução e posteriormente eletrolisar a mesma à j menores que  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

O BTAH foi extraído do banho de níquel utilizando-se como solvente o acetato de etila previamente destilado (6x de 100 mL). A fase orgânica foi lavada com água destilada e em seguida secada com  $\text{MgSO}_4$  anidro. O agente secante ( $\text{MgSO}_4$ ) foi removido por filtração a vácuo utilizando-se um funil de placa sinterizada. O solvente foi removido sob pressão reduzida em um rotaevaporador, fornecendo um sólido branco.

Este sólido foi deixado na capela durante 24h para assegurar que todo acetato de etila fosse removido. A massa recuperada de BTAH foi de 0,0105g, sendo que a massa inicial contida na solução era de 0,0119g, ou seja, 88,2 %.

Foi realizada a caracterização do composto por ponto de fusão, cujo valor obtido foi de  $97,5^\circ\text{C}$ . Este valor está coerente com aquele encontrado na literatura para o BTAH ( $97-99^\circ\text{C}$ ) [62].

O composto foi analisado por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando-se como eluente uma mistura de solventes, sendo estes hexano e acetato de etila na proporção 2:8, respectivamente. Para isto, aplicou-se na placa cromatográfica o padrão de BTAH (comercial) e aquele extraído da solução de níquel. A placa cromatográfica foi revelada utilizando-se luz ultravioleta. Observou-se que após a eluição esses compostos apresentaram o mesmo fator de relação (RF), indicando então que se trata da mesma substância.

Fez-se também a caracterização do composto obtido por espectrometria de massa. Os dados de fragmentação verificados no espectro de massa do composto extraído da solução de níquel (Fig. 5.69 (b)) estão de acordo com aqueles obtidos para o padrão (Fig. 5.69 (a)), ou seja, os valores de  $m/z$  observados indicaram que o sólido branco obtido corresponde realmente ao BTAH.

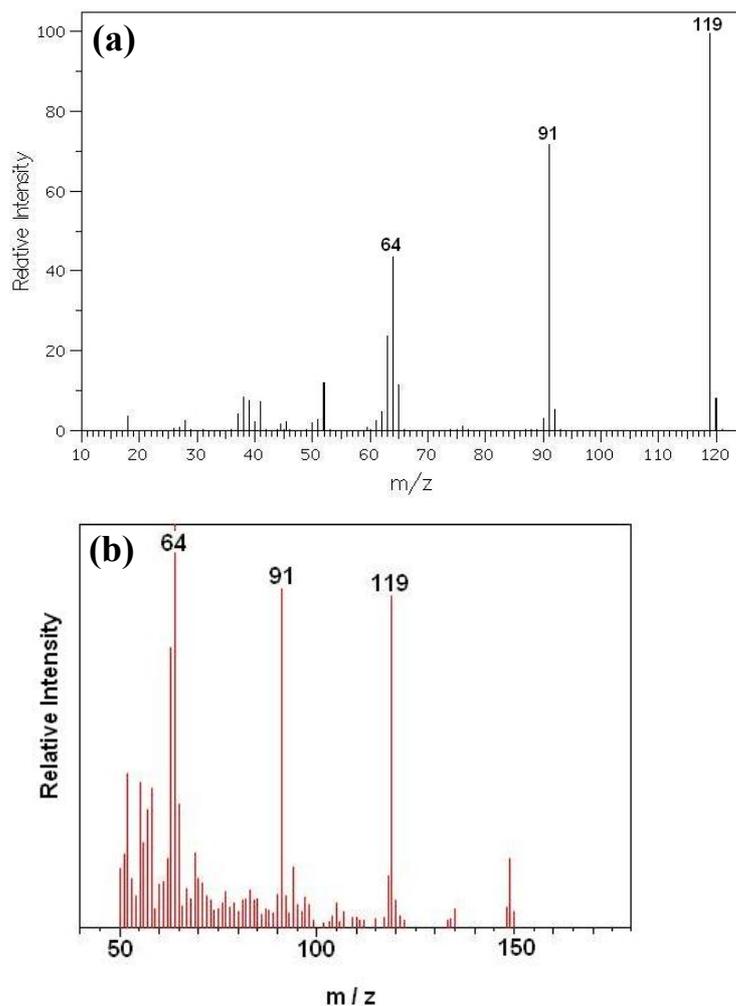


FIGURA 5.69 - Espectro de massas do BTAH. (a) padrão de BTAH, (b) composto extraído da solução de níquel, o BTAH.

Portanto, a extração do aditivo orgânico BTAH foi realizada com sucesso, sendo que quase toda massa utilizada no banho pôde ser recuperada, indicando que o procedimento descrito anteriormente foi eficaz.

Para verificar se o BTAH da solução de níquel foi realmente removido, fez-se uma voltametria da solução de níquel após a extração de BTAH, como pode ser verificado na Fig. 5.70:

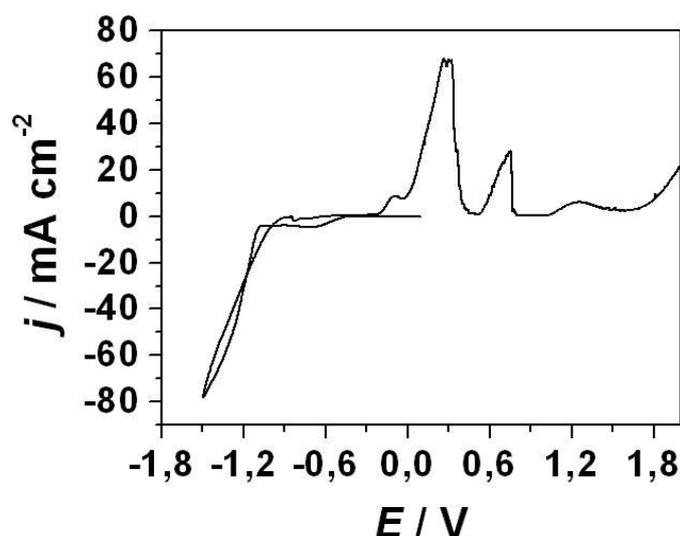


FIGURA 5.70 - Curva voltamétrica sobre substrato de Pt a partir da solução  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pode ser inferido da Fig. 5.70 que o perfil voltamétrico foi bastante similar àquele obtido na ausência de BTAH (Fig. 5.4 (b)), sendo que a  $j$  alcançada é de mesmo valor daquela da Fig. 5.4 (b) ( $\sim 80 \text{ mA cm}^{-2}$ ), como seria o esperado, uma vez que o BTAH provoca queda no valor da  $j$ . Portanto, provavelmente todo BTAH existente em solução foi removido, pois a solução em que se extraiu o aditivo passou a se comportar como uma solução na ausência de BTAH. Logo após a solução contendo íons  $\text{Ni}^{2+}$  foi eletrolisada.



## CAPÍTULO 6 – Conclusões

Os estudos para otimização da melhor concentração do aditivo BTAH levou a concluir que quando este aditivo está presente na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  na solução de composição  $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ , esta apresenta-se límpida e dependendo do potencial de deposição a morfologia dos depósitos foi adequada.

Os estudos de eletrodeposição de níquel a partir de soluções alcalinas contendo EDTA  $0,55 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,70 \text{ mol L}^{-1}$  levaram a concluir que o complexo de níquel ( $\text{NiY}^{2-}$ ) não se descarrega a Ni metálico, porém quando o EDTA é utilizado em quantidade de aditivo ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ou  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) houve a formação dos filmes.

Os estudos voltamétricos da deposição de níquel a partir de soluções contendo os aditivos BTAH, EDTA e EDTA + BTAH levaram a concluir que estes agem pelo mecanismo *dirt*, pois a densidade de corrente do processo de deposição de níquel diminuiu na presença dos aditivos.

As curvas voltamétricas anódica para todos os sistemas estudados mostraram três picos de dissolução, sendo estes atribuídos à dissolução das diferentes fases cristalográficas de níquel presentes (Ni,  $\alpha$ -Ni e  $\beta$ -Ni), porém para potenciais menos negativos que  $-1,1 \text{ V}$ , não há a presença de  $\beta$ -Ni, pois nos estágios iniciais do processo, a formação de  $\alpha$ -Ni é predominante (regiões de baixa evolução de  $\text{H}_2$ ). Além destes processos anódicos foram verificados outros processos paralelos aos mesmos, os quais contribuíram diretamente no valor das cargas anódicas.

O estudo voltamétrico do processo de deposição de níquel na presença de BTAH e na ausência de qualquer aditivo a partir das soluções em diferentes valores de pH (2,6, 5,0 e 6,0) levou a concluir que com o aumento da alcalinidade da solução, a densidade de corrente, de modo geral, aumentou e

também a deposição inicia-se em sobrepotenciais menos negativos, sugerindo a formação de hidróxidos de Ni(II) que favorecem o processo de deposição.

Por meio da relação  $Q_a/Q_c$  do processo de deposição de níquel (voltamétrico) na ausência de aditivos e na presença de BTAH e/ou EDTA, pode-se concluir que a REH ocorre paralela ao processo de redução do níquel, pois as razões  $Q_a/Q_c$  decrescem quando o potencial de deposição torna-se mais negativo. No entanto as razões  $Q_a/Q_c$  foram maiores que 1, levando a concluir que a formação de óxidos de níquel, oxidação da água e de cloreto ocorrem paralelamente ao processo anódico.

Da relação de  $j_p$  versus  $v^{1/2}$  pode-se concluir que o processo de deposição de níquel no sistema Ni-BTAH e Ni-EDTA é quase-reversível na região estudada, ou seja, região do pico voltamétrico.

Por meio dos estudos da dissolução dos filmes obtidos cronopotenciometricamente para todos os sistemas em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pode-se observar dois picos de dissolução, o que torna possível concluir que duas formas cristalográficas de níquel estão presentes no eletrodepósito. Também se concluiu que a acentuada queda na eficiência ( $\Phi$ ) do processo de deposição à medida que a  $j_{dep}$  tornou-se mais negativa foi devida à significativa REH paralela ao processo de deposição.

Pode-se verificar dos resultados de eficiência obtidos a partir de soluções de níquel contendo diferentes aditivos que a mesma foi similar independentemente do aditivo presente no banho de deposição. Pode-se concluir destes resultados que a contribuição da REH ao processo de deposição foi similar e que a área dos eletrodepósitos de níquel foram similares.

Por meio da análise dos depósitos obtidos cronoamperometricamente por MEV, para todos os sistemas estudados, pode-se concluir que a melhor condição de obtenção de filmes de níquel (lisos e sem trincas e/ou orifícios) foi em  $E_d = -1,0$  V (baixo potencial de deposição) e pH =

6,0, na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Dentre os filmes obtidos cronopotenciometricamente, a melhor condição para obtenção dos mesmos foi em  $j_{\text{dep}} = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , cuja eficiência do processo de deposição de níquel é bastante elevada, próxima de 100% e novamente na presença de BTAH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Por meio da análise dos depósitos por EDX, para todos os sistemas estudados, verificou-se a incorporação de O e Cl. Destes resultados pode-se concluir que a presença de trincas deve-se não apenas à presença de hidróxidos de níquel nos depósitos, mas também à incorporação de cloreto.

Pode-se concluir das análises morfológicas dos depósitos de níquel que estas dependem do potencial de deposição e conseqüentemente da composição química dos mesmos.

Os resultados das análises dos depósitos de níquel por DRX mostraram a ocorrência de níquel de estrutura hexagonal ( $\text{Ni}^{\text{h}}$ ) e níquel de estrutura cúbica ( $\text{Ni}^{\text{c}}$ ), além da Pt. No entanto, comparando-se os resultados de DRX com os de EDX pode-se concluir que a presença de hidróxidos de níquel no depósito não pode ser descartada e que esta deve ser de baixa cristalinidade.

O eletrodepósito obtido cronoamperometricamente a partir de solução diluída de níquel mostrou coloração esverdeada do que se pode concluir que houve a precipitação de hidróxidos de níquel durante o processo de eletrodeposição.

Os estudos dos depósitos de níquel obtidos a partir de soluções mais diluídas por EDX mostraram que os filmes continham porcentagem em massa de O mais elevada que aqueles obtidos a partir de banhos concentrados em níquel.

A associação entre os aditivos BTAH e EDTA não apresentou efeito sinérgico no processo de deposição, uma vez que não houve melhoria na morfologia e composição química dos filmes obtidos a partir destas soluções.

Os estudos de deposição voltamétrica, cronopotenciométricos, MEV e EDX nos permitiram definir as condições para tratamento das soluções de deposição de níquel a serem descartadas, ou seja, levar estas soluções a pH = 6 e realizar eletrólise exaustiva à  $j < 10 \text{ mA cm}^{-2}$ , e para as soluções diluídas a mesma condição de pH e potencial menor que -1,6 V.

Portanto, a melhor condição para obtenção de eletrodepósitos de níquel a partir da solução tipo Watts ( $\text{NiSO}_4$   $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NiCl}_2$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi na presença do aditivo orgânico BTAH ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em pH 6,0, baixo sobrepotencial ( $E_d = -1,0 \text{ V}$ ) ou baixa  $j_{\text{dep}}$  ( $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Nestas condições, ou seja, a partir de um banho menos ácido e corrosivo, contendo um aditivo de baixa toxidez e economicamente viável, obteve-se eletrodepósitos de níquel lisos e homogêneos, sendo estes contendo elevadas porcentagens em massa deste metal.

## Referências Bibliográficas

- [1] ORINAKOVA, R.; TURUNOVA, A.; KLADEKOVA, D.; GALOVA, M. & SMITH, R. S. “Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys”. *J. Appl. Electrochem.* **36**: 957-972, 2006.
- [2] LOWENHEIM, F. A. *Modern Electroplating*, 2<sup>nd</sup> edn, John Wiley & Sons, New York. 1974, p. 287-290.
- [3] SHESHADRI, B. S. “Effect of thioglycolic acid and benzotriazole on the cathodic polarization potential during electrocrystallization of copper on copper single crystal planes”. *Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.*, **61**: 353-360, 1975.
- [4] SCHMIDT, W. U.; ALKIRE, R. C. & GEWIRTH, A. A. “Mechanic study of copper deposition onto gold surfaces by scalling and spectral analysis of In situ atomic force microscopic images”. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (10): 3122-3132, 1996.
- [5] LEUNG, T. Y. B.; KANG, M; CORRY, B. F. & GEWIRTH, A. A. “Benzotriazole as an additive for copper electrodeposition influence of triazole ring substitution”. *J. Electrochem. Soc.*, 147 (9): 3326-3337, 2000.
- [6] SCENDO, M. & MALYSZKO, J. “The influence of benzotriazole and tolyltriazole on the copper electrodeposition on polycrystalline platinum from acidic chloride solutions”. *J. Electrochem. Soc.*, 147 (5): 1758-1762, 2000.
- [7] ARMSTRONG, M. J. & MULLER, R. H. “*In Situ* scanning tunneling microscopy of copper deposition with benzotriazole”. *J. Electrochem. Soc.*, 13 (8): 2303-2307, 1991.
- [8] FARNDON, E. E.; WALSH, F. C. & CAMPBELL, S. A. “Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions”. *J. Appl. Electrochem.*, **5**: 574-583, 1995.
- [9] POLING, G. W. “Reflection infrared studies of films formed by benzotriazole on Cu”. *Corr. Sci.*, 10 (5): 359-370, 1970.
- [10] PIZZINI, S. et al. in: “Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions”. *J. Appl. Electrochem.*, **5**: 574-583, 1995.
- [11] VOGT, M. R.; POLEWSKA, W.; MAGNUSSEN, O. M. & BEHM, R. J. “*In situ* STM study of (100) Cu electrodes in sulfuric acid solution in the presence of benzotriazole”. *J. Electrochem. Soc.*, 144 (5): 113-116, 1997.
- [12] [www.epa.gov](http://www.epa.gov), consulta realizada em 15-09-2005.
- [13] HOLM, M. & O’KEFFE, T. J. “Evaluation of nickel deposition by electrochemical impedance spectroscopy”. *J. Appl. Electrochem.*, 30 (10): 1125-1132, 2000.

- [14] HOLM, M. & O'KEFFE, T. J. "Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulphate electrolytes". *Minerals Engineering*, 13 (2): 193-204, 2000.
- [15] YU, J.; YONGYAN, C. & YANG, H. "Effects of copper on the electrodeposition of nickel". *Russian J. Electrochem.*, 35 (11): 1173-1176, 1999.
- [16] SKIBINA L. M.; KUZNETSOV, V. V. & SUKHOLENTSEV, E. A. "The effect of the  $\epsilon$ -caprolactam concentration on the electrodeposition of nickel-polymer coatings". *Protection of Metals*, 37 (2): 159-162, 2001.
- [17] BRANDE P. V.; DUMONT, A. & WINAND, R. "Nucleation and growth of nickel by electrodeposition under galvanostatic conditions". *J. Appl. Electrochem*, 24 (3): 201-205, 1994.
- [18] VALLÉS, E.; POLLINA, R. & GÓMEZ, E. "Relation between the presence of inhibitors and deposit morphology on nickel deposition". *J. Appl. Electrochem.*, **23**: 508-515, 1993.
- [19] JINXING, J. & COOPER W. C. "Nickel speciation in aqueous chloride solutions". *Electrochim. Acta*, 41 (9): 1549-1560, 1996.
- [20] JI, J.; COOPER, W. C.; DREISINGER, D. B. & PETERS, E. "Surface pH measurements during nickel electrodeposition". *J. Appl. Electrochem.*, 25 (7): 642-650, 1995.
- [21] TSUPAK, T. E.; BEK, R. YU.; WEI, D. & SHURAEVA, L. I. "Role of complex formation in mass transport during nickel electrodeposition from low-concentration formate – chloride electrolytes". *Russian J. Electrochem.*, 37 (7): 730-734, 2001.
- [22] YIN, W. M.; WHANG, S. H.; MIRSHAMS, R. & XIAO, C. H. "Creep behaviour of nanocrystalline nickel at 290 and 373 K". *Mat. Science and Eng.*, 301 (1): 18-22, 2001.
- [23] GANESH, V. VIJAYARAGHAVAN, D. & LAKSHMINARAYANAN, V. "Fine grain growth of nickel electrodeposit: effect of applied magnetic field during deposition". *Appl. Surface Science*, 240 (1-4): 286-295, 2005.
- [24] WONG, K. P.; CHAN, K. C. & YUE, T. M. "Modelling the effect of complex waveform on surface finishing in pulse current electroforming of nickel". *Surf. Coat. Technol.*, 135 (1): 91-97, 2000.
- [25] LIN, C. S.; PENG, K. C.; HSU, P. C.; CHANG, L. & CHEN, C. H. "Effect of Bath Temperature on Microstructure of Sulfamate Nickel Electrodeposits". *Mat. Transactions Jim*, 41 (7): 777-782, 2000.
- [26] BROWN, I. J. & SOTIROPOULOS, S. "Electrodeposition of Ni from a high internal phase emulsion (HIPE) template". *Electrochim. Acta*, 46 (17): 2711-2720, 2001.
- [27] EBRAHIMI, F.; BOURNE, G. R.; KELLY, M. S. & MATTHEWS, T. E. "Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition". *Nanostructured Mat.*, 11 (3): 343-350, 1999.

- [28] NIELSEN, C. B.; HORSEWELL, A. & OSTERGARD, M. J. L. “On texture formation of nickel electrodeposits”. *J. Appl. Electrochem.*, 27 (7): 839-845, 1997.
- [29] KARAYIANNI, H. S. PATERMARAKIS, G. S. & PAPAIOANNOU, J. C. “The electrical properties and quality factor of nickel”. *J. Mat. Science*, 31 (24): 6535-6539, 1996.
- [30] KOLLIA, C. & SPYRELLIS, N. “Microhardness and roughness in nickel electrodeposition under pulse reversed current conditions”. *Surf. Coat. Technol.*, 58 (2): 101, 1993.
- [31] MIMANI, T.; MAYANNA, S. M. & MUNICHANDRAIAH, N. “Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath”. *J. Appl. Electrochem.*, 23 (4): 339-345, 1993.
- [32] MIMANI, T. & MAYANNA, S. M. “Thermodynamics of adsorption of brighteners on polarized nickel from Watts bath solution”. *J. Electrochem. Soc.* 140 (4): 984-988, 1993.
- [33] EL-SHERIK, A. M. & ERB, U. “Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition”. *J. Mat. Science.* **30**: 5743-5749, 1995.
- [34] PROUD, W. G.; GOMEZ, E.; SARRET, E.; VALLES, C. & MULLER, C. “Influence of pH on nickel electrodeposition at low nickel(II) concentrations”. *J. Appl. Electrochem.* **25**: 770-775, 1995.
- [35] TANG, P.T.; WATANABE, T.; ANDERSEN, J. E. T. & BECH-NIELSEN, G. “Improved corrosion resistance of pulse plated nickel through crystallisation control”. *J. Appl. Electrochem.*, 25 (4): 347-352, 1995.
- [36] MOCKUTE, D. & BERNOTIENE, G. “The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte”. *Surf. Coat. Technol.*, 135 (1): 42-47, 2000.
- [37] DEVOS, O.; OLIVIER, A.; CHOPART, J. P.; AABOUBI, O. & MAURIN, G. “Magnetic field effects on nickel electrodeposition”. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (2): 401-405, 1998.
- [38] GAO, C.; LU, Y. & LIU, R. “Influence of additives on electrodeposition of nickel from a Watts bath – a cyclic voltammetric study”. *Plat. Surf. Finish.*, 84 (9): 83, 1997.
- [39] EL-SHERIK, A. M.; ERB, U. & PAGE, J. “Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits”. *Surf. Coat. Technol.*, **88**: 70-78, 1996.
- [40] JANSSON, A.; THORNELL, G. & JOHANSSON, S. “High resolution 3D microstructures made by localized electrodeposition of nickel”. *J. Electrochem. Soc.*, 147 (5): 1810-1817, 2000.
- [41] IBRAHIM, M. A. M. “Black nickel electrodeposition from a modified Watts bath”. *J. Appl. Electrochem.*, **36**: 295-301, 2006.
- [42] OLIVEIRA, E. M.; FINAZZI, G. A. & CARLOS, I. A. “Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath

and on the nickel film morphology”. *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 5978-5985, 2006.

[43] MABBOTT, G. A. “An introduction to cyclic voltammetry”. *J. Chem. Educ.*, 60 (9): 697-702, 1983.

[44] BRETTE, M. A. & BRETTE, A. M. O. *Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, New York, Oxford University Press, 1993.

[45] WANG, J. *Analytical Electrochemistry*, second edition, John Wiley & Sons Publications, p. 28-40, 2000.

[46] PADILHA, A. F. & AMBROZIO F<sup>o</sup>, F. *Técnicas de Análise Micro Estrutural*, São Paulo, Hemus editora, 1980.

[47] BOTTA F<sup>o</sup>, W. J. & KESTENBACH, H. *Microscopia Eletrônica Transmissão e Varredura*, São Paulo, Édile, 1989.

[48] FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, I. & OLIVEIRA JR., O. N. “Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)”. *Quím. Nova*, 28 (3): 502-510, 2005.

[49] FRANKLIN, T. C. “Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes”. *Surf. Coat. Technol.*, **30**: 415-428, 1987.

[50] SARABY-REINTJES, A. & FLEISCHMANN, M. “Kinetics of electrodeposition of nickel from Watts bath”. *Electrochim. Acta.* 29 (4): 557-566, 1984.

[51] SARABY-REINTJES, A. & FLEISCHMANN, M. “The simultaneous deposition of nickel and hydrogen on vitreous carbon”. *Electrochim. Acta.* 29 (1): 69-75, 1984.

[52] POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon-CEBELCOR, Brussels, 1966.

[53] GABE, D. R. “The role of hydrogen in metal electrodeposition processes”. *J. Appl. Electrochem.* **27**: 908-915, 1997.

[54] BERZINS, T. & DELAHAY, P. “Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes”. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**: 555, 1953.

[55] MAMANTOV, G., MANNING, D. L. & DALE, J. M. “Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential”. *J. Electroanal. Chem.*, **9**: 253-259, 1965.

[56] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980.

[57] KARAYIANNI, H. S. & PATERMARAKIS, G. “Effect of the Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions on the selective orientation and structure of Ni electrodeposits”. *Electrochim. Acta.*, 40 (9): 1079-1092, 1995.

- [58] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS in: *International Centre for Diffraction Data*. Powder Diffraction File – PDF-2. Database Sets 1-49. Pennsylvania, ICDD, 2000 (CDROM).
- [59] HARRIS, C. D. *Quantitative Chemical Analysis*. New York, W. H. Freeman and Company, Fourth Edition, 1995.
- [60] RIVEROS, G.; LINCOT, D.; GUILLEMOLES, J. F.; HENRÍQUEZ, R.; SCHREBLER, R.; CORDOVA, R & GOMEZ, H. “Redox and solution chemistry of the  $\text{SeSO}_3^{2-}$  -  $\text{Zn-EDTA}^{2-}$  system and electrodeposition behavior ZnSe from alkaline solutions”. *J. Electroanal. Chem.*, **558**: 9-17, 2003.
- [61] NORKUS, E.; VASKELIS, A. & ZAKAIT, I. “Influence of ionic strength and  $\text{OH}^-$  ion concentration on the Cu(II) complex formation with EDTA in alkaline solutions”. *Talanta*. **43**: 465-470, 1996.
- [62] WEAST, R. C. *CRC Handbook of chemistry and physics*, first edition, CRC Press, Florida, 1988.