# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

# VINÍCIUS PRIMO GRACIANO

# Estudo do Mecanismo da Codeposição Anômala na Presença de Aditivos

Versão corrigida da Tese

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 20/02/2017

# VINÍCIUS PRIMO GRACIANO

# Estudo do Mecanismo da Codeposição Anômala na Presença de Aditivos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientadores: Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo Profa. Dra. Susana Inés Córdoba Torresi

São Paulo 2017

## Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

| G731e | Graciano, Vinícius Primo<br>Estudo do mecanismo da codeposição anômala na presença de<br>aditivos / Vinícius Primo Graciano São Paulo, 2017.<br>152p.  |  |  |
|-------|--|--|--|
|       | Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de<br>São Paulo. Departamento de Química Fundamental.<br>Orientador: Sumodjo, Paulo Teng An<br>Co-orientador: Torresi, Susana Inés Córdoba |  |  |
|       | 1. Eletroquímica I. T. II. Sumodjo, Paulo Teng An, orientado<br>III. Torresi, Susana Inés Córdoba, co-orientador.  |  |  |
|       | 541.37 CDD   |  |  |

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo amor e apoio. Sempre me auxiliaram quando preciso e consolaram quando necessário. Devo essa tese e tudo o que sou a eles.

Ao meu irmão Matheus, pelas longas noites de conversa fiada e troca de conselhos.

A toda a minha família, que sempre me apoiaram e auxiliaram das mais diferentes formas. Em especial às minhas avós Helena Graciano e Deusa Primo e meu primo Carlos Tibério.

Aos meus colegas de laboratório, os quais entrelaçavam risadas com discussões sobre a eletrodeposição e a situação científica em nosso país: André Dourado, André Frank, Lucas Falcão, Luigi Giordano, Monalisa Ribeiro, Renan Critelli, Thiago Obana, Tomaz Garcia e Rodrigo Queiroz.

Aos meus amigos que fazem do mundo um lugar melhor e com os quais eu não consigo me imaginar sem: Alannah Guerrero, André Frank, Carlos Cerqueira, Glalci Souza, Monalisa Ribeiro, Renan Critelli, Tayla Perfeito, Thiago Obana e Tomaz Garcia.

To my friends abroad who helped me every step during the journey, making the british weather bearable: Garry Sibton, James Redcliff, Rashida Pavlan, Richard Brooke e Zakiya Al Amri.

A todas as pessoas que trabalham na administração do IQ e tiveram que me auxiliar com certeza mais de uma vez em um dos meus diversos problemas. Em especial, gostaria de agradecer a Silvia Paula de Oliveira que estava sempre disposta a ajudar com um sorriso no rosto.

À Clarice, que sempre está sorridente e cheia de histórias para contar.

Ao Prof. Paulo Teng An Sumodjo, que com seu jeito e sua simpatia foi um exemplo de pesquisador e de vida. Apesar das discussões e das puxadas de orelha, não me arrependo um só segundo de ter passado 6 anos de vida com ele.

Ao Prof. Walther Schwarzacher, que fez todo o possível para que eu me sentisse bem recebido na Inglaterra. Seus conselhos, orientações científicas e interesse por música clássica só melhoraram minha estadia e auxiliaram a me desenvolver como ser humano.

À Prof. Susana Torresi, que me recebeu de braços abertos neste último ano e que, mesmo frente aos erros meus, esteve sempre disposta a me ajudar e aconselhar.

Aos Profs. Assis Benedetti e Cecílio Sadao, que me receberam e auxiliaram em Araraquara.

E à CAPES pelos recursos financeiros e pela oportunidade de estudo no exterior.

Esta tese é o resultado de estudos idealizados em conjunto com o Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo, que foi orientador dos trabalhos até novembro de 2014.

"The wonder is, not that the field of stars is so vast,

but that man has measured it"

- Anatole France

#### RESUMO

Graciano, V. P. **Estudo do Mecanismo da Codeposição Anômala na Presença de Aditivos**. 2017. 152p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

. A eletrodeposição de ligas magnéticas de ferro, níquel e cobalto, além de permitir um maior controle sobre a composição e geometria dos filmes obtidas apresenta um fenômeno curioso: o filme apresenta uma maior quantidade do metal menos nobre do que a concentração do íon metálico no banho, o que contradiz o esperado termodinamicamente. A esse fenômeno deu-se o nome de codeposição anômala. A codeposição anômala já foi bastante estudada e muitos mecanismos foram propostos, mas não há um consenso na comunidade científica sobre eles. Os aditivos são usados nesses banhos para diversos fins, mas fora o seu efeito na composição dos filmes pouco é conhecido sobre seu papel no processo.

Essa tese apresenta estudos realizados na tentativa de compreender o mecanismo da codeposição anômala da liga CoNi e a influência de glicina, o aditivo escolhido, no fenômeno. Várias técnicas de análise acopladas às técnicas eletroquímicas são empregadas, como a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, a espectroscopia no infravermelho por reflexão externa e medidas de stress no crescimento do filme.

A presença do aditivo no banho da liga altera a composição da mesma, aumentando a quantidade do metal menos nobre, cobalto. A análise gravimétrica sugere que o aditivo mantém o pH superficial por meio do efeito tamponante ao mesmo tempo em que complexa com os íons metálicos, o que ocorre mesmo em meio ácido onde a concentração do agente complexante, glicinato, é baixa. A diferença entre suas constantes de complexação com os íons metálicos explica seu papel na composição do filme. A glicina torna o mecanismo de redução do níquel semelhante ao do cobalto além de indicar a ocorrência de fenômenos de oxidação na superfície do mesmo. A glicina pouco se adsorve sobre o eletrodo, mas há indícios através do stress de haver uma adsorção inicial sobre o Au.

Há evidências da ocorrência de adsorção de hidrogênio na superfície do eletrodo, o que, acoplado com os altos valores de calor de adsorção, sugerem que o fenômeno da codeposição anômala pode estar atrelado à adsorção de H sobre os diferentes metais.

**Palavras-chave:** codeposição anômala; liga Co-Ni; glicina; microgravimetria; espectroeletroquímica; stress

# ABSTRACT

Graciano, V. P. **Study of Anomalous Codeposition Mechanism in the Presence of Additives.** 2017. 152p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Magnetic alloys, mainly the ones made of Fe, Ni or Co, have great technological importance, being used in many parts of our daily life, such as in magnetic recording devices. The electrodeposition of those alloys, which enables a greater control over the process, presents a curious phenomenon: the film has a greater amount of the less noble metal than the bath, something not expected thermodynamically. This phenomenon is called anomalous codeposition and it has been widely studied and although many mechanisms are available none is unanimous amongst the scientific community. Additives have been used to various extents in this baths but outside of controlling the composition of the film little is known.

This thesis presents studies attempting to comprehend the anomalous codeposition mechanism of CoNi alloy and to understand the influence of glycine, the additive chosen, on the phenomenon. Many analytical techniques, coupled with electrochemical ones, have been used, such as quartz crystal electrochemical microbalance, external reflection FTIR spectroscopy and stress measurements during the film growth.

The presence of glycine in the bath alters the film composition by increasing the quantity of the least noble metal, cobalt. The analysis through gravimetry suggests that glycine keeps the pH values at the surface by acting as a buffer and at the same time it forms complexes with the metallic ions. The different values of complexation constants with different metals explains its role in the film composition. Glycine changes the nickel reduction mechanism to one similar to that of cobalt. Besides that, its presence indicates that oxidation phenomena are happening at the surface of nickel films. The additive shows no signs of adsorption on the electrode, but stress measurements indicates that perhaps an initial adsorption on gold may happen.

There are evidences that hydrogen adsorption may be happening in the electrode's surface which, coupled with the high values of heat of adsorption, suggests that the anomalous codeposition phenomenon may be linked to the effect of this species on different metals.

**Keywords:** anomalous codeposition; Co-Ni alloys; glycine; electrochemical microgravimetry; spectroelectrochemistry; stress measurements.

# LISTA DE FIGURAS

**Figura 2.** Representação esquemática do funcionamento do equipamento utilizado para medições de FT-IR *in-situ*. A radiação infravermelha atravessa a janela, é absorvida pelas espécies na solução e é e refletida na superfície do eletrodo até o eletrodo. O feixe laser é guiado para o eletrodo e para o detector com o auxílio de espelhos. Essa representação não considerada a refração nas superfícies da janela......40

**Figura 6.** Fração das espécies de Ni2+ com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.....54

**Figura 13.** Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $\text{CoSO}_4$  0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.....59

**Figura 37.** Voltametrias cíclica a 10 mV s-1 dos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0,05M, glicina 0,1M e Na2SO4 0,5M em diferentes valores de pH.......83

**Figura 43.** Voltametrias cíclica a 10 mV s-1 dos banhos de CoSO<sub>4</sub> 0,025M, NiSO<sub>4</sub> 0,025M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH......90

**Figura 44.** Voltametrias cíclica a 10 mV s-1 dos banhos de  $CoSO_4$  0,025M, NiSO\_4 0,025M, glicina 0.1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH......90

**Figura 45.** Curvas de variação de frequência pelo potencial aplicado obtidas junto com a varredura cíclica de potencial dos banhos de CoSO<sub>4</sub> 0,025M, NiSO<sub>4</sub> 0,025M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH......91

**Figura 46.** Curvas de variação de frequência pelo potencial aplicado obtidas junto com a varredura cíclica de potencial dos banhos de CoSO<sub>4</sub> 0,025M, NiSO<sub>4</sub> 0,025M, glicina 0.1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH......92

**Figura 48.** Curvas de variação de frequência por carga catódica dos voltamogramas cíclicos realizados em banhos de  $CoSO_4$  0,025M,  $NiSO_4$  0,025M e  $Na_2SO_4$  0,5M em diferentes valores de pH, com o valor da razão M/z de cada curva......94

**Figura 49.** Curvas de variação de frequência por carga catódica dos voltamogramas cíclicos realizados em banhos de  $CoSO_4$  0,025M, NiSO\_4 0,025M, glicina 0,1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH, com o valor da razão M/z de cada curva...95

**Figura 54.** Voltametria cíclica de um banho de CoSO4 50 mM,  $Na_2SO_4$  0.1 M, glicina 50 mM em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Ni com velocidade de varredura igual a 10 mV s-1. O valor da OCP é de -0.12V para banho em pH 3 e de -0.20V para o banho em pH 5......105

**Figura 56.** Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4 \ 0.5 \ M \ em \ pH = 3.5 \ sobre um eletrodo de Co. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. As linhas tracejadas destacam as bandas em 1180 cm-1 e 3680 cm<sup>-1</sup>, relacionadas à adsorção de sulfato e estiramento O-H......108$ 

**Figura 58.** Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4 0.5 M$ , glicina 0.05 M em pH = 3.5 sobre um eletrodo de Co. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. Em tracejado estão as bandas 1331, 1416 e 1562 cm-1 esperadas em banhos onde a forma aniônica é formada......110

**Figura 61.** Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4$  0.1 M em pH = 3.5 sobre um eletrodo de Ni. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. As linhas tracejadas destacam as bandas em 1180 cm-1 e 3680 cm-1......113

**Figura 65.** Cronoamperogramas de banhos de NiSO<sub>4</sub>· $6H_2O$  0.05M em pH 5.0 com diferentes concentrações das espécies B(OH)<sub>3</sub> e Br<sup>-</sup> sob E = -1.0V......119

 **Figura 67.** Cronoamperogramas de banhos de NiSO<sub>4</sub>· $6H_2O$  0.05M em pH 5.0 com diferentes concentrações das espécies B(OH)<sub>3</sub> e glicina sob E = -1.0V......122

**Figura 70.** Fração das espécies de  $Zn^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $ZnSO_4$  0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (cr) indica que a espécie é um sólido cristalino..126

**Figura 79.** Fração das espécies de  $Zn^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $ZnSO_4$  0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, cisteína 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M......131

**Figura 81.** Curva de composição dos filmes ZnCo obtidos a partir de banhos com diferentes proporções entre os metais e na presença e ausência de cisteína. Uma linha de

| Referência de Composição mostra qual a composição esperada en | 1 cada filme caso não |
|---|-----------------------|
| ocorresse a anomalia  |                       |

# SUMÁRIO

| 1. INTRODUÇÃO   | 19          |
|---|-------------|
| 1.1 Metais e Deposição Eletroquímica  | 19          |
| 1.2 Eletroquímica de Fe, Co e Ni  |             |
| 1.3 Eletrodeposição de ligas com Fe, Ni e Co  |             |
| 1.4 Codeposição Anômala   |             |
| <b>1.5</b> O uso de glicina como aditivo  |             |
| 1.6 Objetivos   |             |
| 1.7 Organização da tese   |             |
| 2. OBJETIVOS  |             |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA  |             |
| 3.1 Eletrodeposição de Ni, Co e Co-Ni   | 29          |
| <b>3.1.1</b> Níquel   |             |
| <b>3.1.2</b> Cobalto  |             |
| 3.1.3 Codeposição Anômala   |             |
| 3.2 Microgravimetria Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCM)                                 |             |
| 3.3 Espectroscopia do Infravermelho   | 39          |
| 3.4 Medidas de Stress   | 41          |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS  | 45          |
| 4.1 Distribuição de Espécies  | 45          |
| <b>4.2</b> Composição da Liga   | 46          |
| 4.3 Microgravimetria Eletroquímica de Cristal de Quartzo  | 46          |
| 4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)   | 47          |
| 4.5 Medidas de Stress   | 49          |
| 4.6 Análise de Outras Ligas   | 51          |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO   | 53          |
| 5.1 Distribuição de Espécies e Composição da Liga   | 53          |
| <b>5.1.1</b> Distribuição das espécies $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , glicina e $SO_4^{2-}$ em diferer | ites banhos |

|  | 53  |
|--|-----|
| <b>5.1.2</b> Composição da liga Co-Ni em diferentes banhos | 68  |
| 5.1.3 Conclusões Parciais                                  | 71  |
| 5.2 Estudos Gravimétricos                                  | 72  |
| 5.2.1 Microgravimetrias dos Banhos de Cobalto              |     |
| 5.2.2 Microgravimetrias dos Banhos de Níquel               | 82  |
| 5.2.3 Microgravimetrias dos Banhos da Liga                 | 89  |
| 5.2.4 Conclusões Parciais                                  |     |
| 5.3 Estudos Espectroeletroquímicos                         |     |
| <b>5.3.1</b> Estabilidade dos Eletrodos                    |     |
| 5.3.2 Reduções nos eletrodos de Co e Ni                    | 101 |
| 5.3.3 Estudos dos Eletrodos de Co                          | 106 |
| 5.3.4 Estudos dos Eletrodos de Ni                          | 112 |
| 5.3.5 Conclusões Parciais                                  | 117 |
| 5.4 Estudos de Stress                                      | 118 |
| 5.4.1 Stress de filmes de Ni                               | 118 |
| 5.4.2 Conclusões Parciais                                  | 123 |
| 5.5 Estudos de Outras Ligas                                | 125 |
| 5.5.1 Deposição da Liga Zn-Co na presença de cisteína      | 125 |
| 5.5.2 Codeposição Anômala em Outras Ligas                  | 133 |
| 5.5.2 Codeposição Anômala em Outras Ligas                  | 137 |
| 6. CONCLUSÕES  | 138 |
| 6.1 Mecanismo da Codeposição Anômala                       | 138 |
| 6.2 Mecanismo da Codeposição Anômala                       |     |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS                              |     |

# 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1 <u>Organização da tese</u>

A tese está dividida em seis capítulos. A problemática, uma contextualização geral acerca do problema e a motivação para os estudos são apresentado na Introdução (este capítulo). O segundo capítulo (Fundamentação teórica) apresenta um aprofundamento de alguns pontos críticos da tese, como os mecanismos propostos para a deposição de Ni, Co e da liga, bem como explicar a teoria por trás de algumas das técnicas utilizadas através de uma revisão bibliográfica. No terceiro capítulo (Materiais e Métodos) serão apresentados os materiais e métodos utilizados. No quarto capítulo (Resultados e Discussão) serão apresentados diagramas de distribuição das espécies em diferentes condições de pH e concentração de aditivo como ponto inicial de discussão. Em seguida, resultados da deposição da liga Co-Ni observados na EQCM e no FT-IR. Em seguida estudos com medidas de stress e em outras ligas que apresentam codeposição anômala serão analisados. No quinto capítulo (Conclusões) as conclusões obtidas à frente dos resultados apresentados e da discussão serão apresentadas.

# 1.2 <u>Metais e Deposição Eletroquímica</u>

Os metais influenciaram o ser humano em seu desenvolvimento social e tecnológico. Os metais são tão importantes para a sociedade atual quanto o foram para as primeiras comunidades humanas, sendo utilizados desde as pontas de bronze das lanças até os componentes eletrônicos de um aparelho celular. Durante a história humana encontramos várias utilizações para os diferentes metais e suas propriedades, e a cada dia novas utilidades são propostas.

Atualmente, passamos pelo que alguns cientistas e entusiastas chamam de "Revolução Nanotecnológica", onde a crescente miniaturização de dispositivos abre portas para a síntese de novos materiais como transistores de apenas um elétron [1], nanotubos [2] e nanofios magnéticos [3], cujas propriedades estão sendo compreendidas e aprimoradas. Um dos desafios para a obtenção dessas estruturas é o controle sobre o processo, o qual tem forte influência sobre as propriedades desses materiais.

Os cientistas de materiais têm a seu dispor várias técnicas para a obtenção dessas estruturas: CVD (*chemical vapour deposition* – deposição química de vapor), PVD (*physical vapour deposition* – deposição física de vapor), *sputtering* e eletrodeposição. Dentre todas essas técnicas, a eletrodeposição se sobressai por necessitar de baixo investimento financeiro e, principalmente, por ampliar o controle do operador sobre os depósitos obtidos.

A eletrodeposição é uma técnica relativamente barata do ponto de vista energético e financeiro, uma vez que não emprega altas temperaturas ou sistemas de alto vácuo. Ela permite um controle maior das propriedades dos filmes obtidos através do controle de variáveis do banho eletrolítico, como pH e concentração das espécies no banho, o que não é possível nas outras técnicas citadas. Devido ao seu modo de operação, com um substrato submerso em um líquido, ela permite a formação de filmes em superfícies com geometrias complexas [4], obtendo depósitos com geometrias específicas, tornando-a única em muitos casos.

A eletrodeposição é um processo químico que envolve a aplicação de uma diferença de potencial elétrico ou corrente elétrica em uma solução contendo espécies a serem retidas na superfície de um eletrodo (substrato). Dessa forma, a eletrodeposição depende de um substrato condutor de eletricidade e seu uso mais comum está no recobrimento de eletrodos metálicos por depósitos protetores ou decorativos. Com exceção dos filmes híbridos [5], onde as espécies a serem retidas no eletrodo não são apenas cátions

metálicos, ela é associada à redução de espécies metálicas para a formação de um depósito metálico.

Dentre os filmes metálicos utilizados as ligas metálicas são os que mais se beneficiam do controle extra sobre os depósitos, visto que a utilidade destas depende de sua estrutura e composição. Uma liga metálica é um material formado por 2 ou mais metais, os quais formam um corpo homogêneo, e apresenta, na maioria dos casos, propriedades mistas dos metais que a compõe. Uma grande variedade de diferentes combinações de ligas binárias já foram obtidas [6], e ligas cada vez mais complexas e com composições específicas continuam sendo desenvolvidas.

Outras espécies, além das espécies eletroativas, podem ser adicionadas ao banho eletrolítico, como tampões e aditivos. Essas espécies são um modo de controle adicional que a eletrodeposição permite, uma vez que são indiferentes ao potencial aplicado ao sistema, mas mantém atividade química específica. Tampões, por exemplo, são utilizados extensivamente em banhos onde a reação de evolução de hidrogênio (HER) é esperada, limitando a variação de pH causada por seus produtos.

Os aditivos, por sua vez, são espécies orgânicas utilizadas em banhos para alterar as propriedades dos filmes obtidos, através da modificação dos mecanismos das reações durante a eletrodeposição [7]. O aditivo a ser usado depende fortemente das espécies em solução e raramente um mesmo aditivo tem os mesmos efeitos em banhos com íons metálicos diferentes. Seu uso é extenso e a obtenção de filmes homogêneos de alguns metais depende de sua presença, como é o caso do Ni, onde o uso do banho de Watts, para a obtenção de filmes homogêneos e superfícies lisas, é consensual tanto na indústria quanto na academia.

#### 1.3 Eletroquímica de Fe, Co e Ni

Com o aumento da utilização da eletrodeposição para obtenção de filmes metálicos na primeira metade do século XX se intensificou o estudo das propriedades dos filmes. Dentre os metais estudados destacam-se os metais da família do Fe (Fe, Co e Ni), por apresentarem propriedades magnéticas em seus depósitos e filmes finos. Esses estudos foram impulsionados pela abundância de Fe e Ni em jazidas naturais e pela necessidade de obtenção de discos de memória magnética, os *hard disks (HDs)*, para os recém elaborados computadores digitais eletrônicos [8].

Todos os metais do grupo do Fe (Fe, Co e Ni) são metais ferromagnéticos. Eles são os únicos metais que, isoladamente, apresentam o ferromagnetismo na temperatura ambiente [9]. Apesar das propriedades magnéticas desses metais serem consideráveis elas não são fortes o suficiente para afetar os campos elétricos formados durante os processos eletroquímicos.

Esses metais apresentam uma grande variedade de íons metálicos, possuindo diversos íons entre estados de oxidação elevados (+6) e baixos (-4). No caso da eletrodeposição, trabalha-se extensivamente com os íons estado de oxidação +2, devido à facilidade de obtenção e redução dessas espécies. O valor do potencial padrão dessas espécies é consideravelmente negativo ( $E_{Fe}^{\circ} = -0.44V$ ,  $E_{Co}^{\circ} = -0.28V$  e  $E_{Ni}^{\circ} = -0.26V$ ) [10] e sua eletrodeposição, na maioria dos sistemas aquosos, ocorre concomitante à reação de evolução de hidrogênio (HER).

Devido à HER em banhos ácidos, a formação de hidróxidos como subproduto é um fenômeno recorrente durante a redução desses íons metálicos e, como será analisado mais à frente, considerado em vários mecanismos uma etapa fundamental para sua eletrodeposição. Outra consequência da existência da HER é a diminuição da eficiência

de correntes desses processos, o que torna necessária, ao menos na indústria, a utilização de aditivos no banho para um maior rendimento do processo.

Alguns aditivos são mais comumente utilizados para diferentes metais, por exemplo, tioureia [11], sacarina[12], ácido cítrico [13] e amônia [14] são comumente utilizados em banhos de Fe, enquanto ácido bórico [15] é rotineiro em banhos de Ni e Co.

A HER também é importante nestes banhos devido aos banhos ácidos empregados para a obtenção dos filmes metálicos, utilizados para evitar a oxidação do íon metálico [16] e para limitar a formação de hidróxidos. Os filmes obtidos a partir de banhos sem aditivos se oxidam com grande facilidade e, no caso do Fe e do Ni, não apresentam homogeneidade.

### 1.4 <u>Eletrodeposição de ligas com Fe, Ni e Co</u>

Apesar da similaridade da presença de magnetismo no Fe, Ni e Co, a intensidade das propriedades magnéticas entre esses metais não é semelhante. O Fe, mais comum e abundante, apresenta maior magnetismo, além de apresentar maior temperatura de Curie. Entretanto, o Fe é aquele, entre os três, que apresenta menor resistência à corrosão. Tal facilidade de oxidação, principalmente para o estado de oxidação +3, faz com que ele não seja útil em diversas situações.

Uma das formas de se obter um filme com boas propriedades magnéticas e alta resistência à corrosão é utilizar ligas metálicas. As ligas metálicas de Fe, Co e Ni mantém o magnetismo inerente dessas espécies metálicas, ao mesmo tempo que apresenta uma excelente resistência à fenômenos físicos. Assim como na obtenção de filmes metálicos de uma única espécie, a fabricação de ligas metálicas é possível e facilmente controlável através da eletrodeposição.

A primeira dessas ligas a ser estudada, e possivelmente a mais conhecida, é o *Invar*. Em 1898 Guillaume, ao procurar um novo padrão para o sistema métrico, percebe que uma liga FeNi com alta concentração de Fe (de 64 a 70%) apresenta um coeficiente de expansão térmica muito pequeno [17]. A esta composição da liga FeNi, ele deu o nome de *Invar*, da palavra *invariable*, se referindo à invariabilidade do comprimento da liga frente ao aumento da temperatura.

Desde então, ligas de FeNi são utilizadas em equipamentos que operam em altas temperaturas e em filmes magnéticos, como o  $\mu$ -Metal [18]. Fora do escopo da eletrodeposição, a liga de FeNi também é importante em astronomia por ser o núcleo metálico de planetas e estrelas [19].

Novamente a abundância de Fe e Ni em jazidas minerais fez com que o estudo de ligas metálicas estivesse limitado a esse par metálico e há na literatura diversas patentes sobre formas de se obter a liga em variadas composições. Dentre seus exemplos mais utilizados, há o *Permaloy* e Elinvar.

Com o desenvolvimento tecnológico e o aumento da facilidade de obtenção de a partir de jazidas naturais o Co passou a ser incorporado em muitas ligas de Fe e Ni, principalmente para aumentar a resistência à corrosão. O Co e o Ni apresentam ótima resistência física e resistência à corrosão, sendo utilizados em ligas que requerem diferentes tipos de resistências [20]. Cobalto também é utilizado em ligas que requerem resistência a desmagnetização [21], sendo utilizado tanto com Fe quanto com Ni.

Os metais do grupo do ferro apresentam potenciais padrão muito próximos sendo possível a deposição de depósitos com quantidades significantes dos 2 metais presentes no banho. O efeito da HER é presente e o uso de aditivos se torna necessário para aumentar a eficiência de corrente.

### 1.5 <u>Codeposição anômala</u>

A eletrodeposição de ligas metálicas de metais da família do ferro, apesar do apresentado acima, apresenta um desafio interessante: a composição do filme obtido, quando da ausência de aditivos e em certas condições de banho, é inversa àquela esperada a partir da composição do banho. Ou seja, o metal menos nobre (aquele com o potencial padrão mais negativo) compõe uma maior porcentagem do filme obtido do que o metal mais nobre. A este fenômeno foi dado o nome de codeposição anômala [22].

A codeposição anômala se apresenta como um problema pois dificulta a obtenção de certas ligas com composições específicas, especialmente ligas para utilização em HDs [8]. Esse problema foi contornado nas últimas décadas através do uso de aditivos em banhos, analisando o efeito de diferentes concentrações de aditivos sobre a composição final do filme. Devido a este tipo de estudo o mecanismo desse fenômeno não está completamente esclarecido.

Muitos estudos foram realizados sobre o mecanismo envolvido nesse fenômeno e porque ele se mostra mais comum em ligas de certos metais. Durante 60 anos foi estudado o fenômeno do ponto de vista termodinâmico e cinético e vários mecanismos foram propostos. Apesar disso, ainda não há um consenso na comunidade científica acerca do problema.

Um agravante na definição de um mecanismo se deve à utilização exclusiva de técnicas eletroquímicas para o estudo do sistema, o que limita a identificação do fenômeno para quando há a passagem de corrente no sistema. A isso pode-se somar a utilização de uma única liga (Fe-Ni) para quase todos os estudos, a utilização de aditivos sem um estudo sistemático de seus efeitos sobre o sistema e ao fato de que o

mecanismo de redução dos metais que compõem a liga ser complexo, envolvendo várias etapas.



#### 1.6 <u>O uso de glicina como aditivo</u>

Apesar de não ser difícil reduzir os metais citados, mesmo na presença da HER, podem haver problemas relacionados à qualidade ou utilidade do filme formado. O Ni, por exemplo, se depositado em banhos contendo apenas os íons metálicos, formará um filme amorfo preto, que não apresenta utilidades práticas para uso comercial. Assim se faz necessário o uso de aditivos em alguns banhos.

O efeito de aditivos na codeposição anômala nunca foi explorado, apesar de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), um conhecido aditivo, ser utilizado na maioria dos estudos. Entretanto, na literatura, essa especie é utilizada como um agente tamponante e complexante que atua exclusivamente na superfície do eletrodo [23]. Apesar de ser extensivamente utilizado, não há indícios de que tal característica do  $H_3BO_3$  existe e seja reprodutível.

Além disso, em valores de pH elevados o íon borato  $(B(OH)_4)$  se torna um agente complexante apresentando valores de constantes de complexação ( $\beta$ ) consideráveis para Fe, Ni e Co [24]. Com as limitações de reconhecimento em tempo real do pH nas vizinhanças do eletrodo, a interação do íon borato com as espécies em solução não é clara. Para estudar o efeito de aditivos na codeposição anômala optou-se por aditivos que tenham um efeito previsível no potencial de redução dos íons metálicos e valores de  $\beta$  distintos o suficiente para que seus efeitos possam ser observados. Assim, escolheu-se um aminoácido para tais estudos: glicina (Gly), ou ácido aminoacético, A glicina apresenta 2 valores de  $pK_a$  (Figura 1) e atua como ligante bidentado, com os grupos carboxilato e a amina desprotonados, tanto para o Ni quanto para o Co. O valor de seu  $\beta$  com esses metais são apresentados na Tabela 1.

| Centro de coordenação | Complexos       | Log β com glicina |
|-----------------------|-----------------|-------------------|
| ( <b>M</b> )          |                 | ( <b>L</b> )      |
|                       | ML              | 6.15              |
| Ni <sup>2+</sup>      | ML <sub>2</sub> | 11.12             |
|                       | ML <sub>3</sub> | 14.6              |
|                       | ML              | 5.07              |
| Co <sup>2+</sup>      | ML <sub>2</sub> | 9.07              |
|                       | ML <sub>3</sub> | 11.6              |

**Tabela 1.** Valores do logaritmo de complexação ( $\beta$ ) da glicina com os íons metálicos em diferentes complexos formados. Dados obtidos de [24].

A glicina é amplamente utilizada em banhos de Co devido a sua simplicidade e limitação de complexos formados, principalmente em valores de pH elevados. Estudos em banhos de Ni são poucos e glicina não é um aditivo muito popular para a redução de Ni. Ainda assim, sua simplicidade estrutural e propriedades bem conhecidas a tornam um ótimo ponto de partida para este estudo.

### **2 OBJETIVOS**

Com o exposto, o objetivo dessa tese é analisar o fenômeno da codeposição anômala em ligas de metais da família do ferro, Co e Ni, a fim de compreender as causas e limitações do fenômeno. Para isso glicina será adicionada ao banho e a composição da liga em sua presença será comparada quando ausente.

As análises eletroquímica serão conduzidas para fornecer informações acerca dos processos intrínsecos dentro do sistema. As principais técnicas eletroquímicas utilizadas, a cronoamperometria e a voltametria cíclica, fornecem informações sobre a cinética do processo de redução dos metais e da liga. Ao mesmo tempo, técnicas mais recentes, como a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo e espectroscopia do infravermelho, serão empregadas para visualizar e, quando possível, quantificar os processos químicos que as técnicas eletroquímicas convencionais não fornecem.

Por fim, medidas de stress serão realizas em banhos com diferentes aditivos para comparar o papel da glicina com o de aditivos convencionais, como o ácido bórico. Com os dados sobre a glicina um outro aminoácido, a cisteína será utilizado no banho Zn-Co para verificar se o papel dos aditivos é semelhante e previsível. Com essas informações um modelo químico é proposto sobre codeposição anômala.

# **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 3.1 <u>Eletrodeposição de Ni, Co e Co-Ni</u>

# 3.1.1 Níquel

Os estudos de eletrodeposição de Ni remontam à 1843 [25] onde crescia o uso da eletrodeposição em materiais estruturais. Esses primeiros banhos utilizavam sulfato de amônia e sais de Ni. Em 1916, Watts formulou uma composição de banho contendo ácido bórico e uma mistura de cloretos e sulfatos do sal metálico [26]. Os banhos de Watts produziam filmes mais robustos que aqueles com sulfato de amônia além de apresentar uma eficiência de corrente catódica maior, permitindo um consumo menor de reagentes. Desde então o banho de Watts se tornou o meio padrão de obtenção de filmes de Ni na indústria.

Dos banhos feitos durante o século XX a maioria utiliza espécies orgânicas nos banhos de Watts para alterar os filmes obtidos [27, 28]. Alguns poucos ofereceram novas composições base, dos quais o único que apresenta certo sucesso são os banhos de sulfamato de Ni [29]. Os estudos sobre a deposição do Ni então se transferiram para os estudos do mecanismo de seu processo.

Existem diversos estudos sobre o mecanismo de redução do Ni<sup>2+</sup> oriundos de diferentes épocas. Os estudos acerca do filme de Evans [30] e Weil e Cook [31] são os primeiros a tentar compreender a eletrodeposição de metal. Alguns anos depois Heusler [32] apresenta o primeiro modelo do mecanismo:

$$Ni^{2+} + H_2 0 \rightleftharpoons Ni(OH)^+ + H^+$$
(Eq.1)

$$Ni(OH)^+ + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_{ads}$$
 (Eq. 2)

$$Ni(OH)_{ads} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Ni + H_2O$$
 (Eq. 3)

Seus estudos foram os primeiros a analisar as curvas de Tafel e determinar a ordem de reação com relação a um dos componentes do banho, como nos modelos daquele proposto por Bockris em sua análise do mecanismo de deposição do Fe [33].

Ao mesmo tempo Wiart *et al.* começaram a estudar o mecanismo de redução do Ni através de espectroscopia de impedância eletroquímica [34] e seus estudos prosseguiram até o início da década de 90 [35-39]. O mecanismo proposto por eles segue o seguinte mecanismo:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \tag{Eq.4}$$

$$Ni^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Ni^{+}_{ads}$$
 (Eq. 5)

$$Ni_{ads}^+ + e^- \rightleftharpoons Ni$$
 (Eq. 6)

$$Ni_{ads}^+ + H^+ + e^- \rightleftharpoons Ni_{ads}^+ + H_{ads}^*$$
 (Eq. 7)

$$2H_{ads}^* \rightleftharpoons H_2 \tag{Eq. 8}$$

$$Ni_{ads}^+ + H_{ads}^* + e^- \rightleftharpoons Ni + H_{incl}$$
 (Eq. 9)

Esse modelo considera a inclusão de íons  $H^+$  na estrutura do filme, algo observado há bastante tempo e prejudicial para os usos industriais do metal. Durante a década de 80 Saraby-Reintjes e Fleischmann [40] sugeriram um modelo mais geral para o processo, o qual segue o seguinte mecanismo:

$$Ni^{2+} + X^- \rightleftharpoons NiX^+$$
 (Eq. 10)

$$NiX^+ + e^- \rightleftharpoons NiX_{ads}$$
 (Eq. 11)

$$NiX_{ads} + e^- \rightleftharpoons Ni + X^-$$
 (Eq. 12)

O ânion X<sup>-</sup> foi tido como os ânions OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> em diversas situações [41]. A etapa determinante da velocidade é a Eq. 5 e nos banhos de Watts a espécie X geralmente é o íon Cl<sup>-</sup> em meio ácido [40]. Atualmente esse é o mecanismo mais aceito pela comunidade científica. Ainda assim, os mecanismos de redução do Ni dependem de condições de operação e banho, apresentando diferenças em diversas condições.

Estudos mais recentes sobre a eletrodeposição de Ni tentam compreender outros efeitos dos banhos de Ni, como a formação de camadas de óxido NiO [42], os efeitos de banhos não aquosos [43] e a velocidade de redução de Ni<sup>2+</sup> sobre Ni [44]. De forma geral, os estudos de Ni estão agora voltados para estudos de ligas que contém o metal [45, 46].

Devido aos mecanismos complexos de redução de Ni<sup>2+</sup> o mecanismo de aditivos e de parâmetros de operação e do banho apresentam também um efeito complexo sobre o processo. Aditivos orgânicos e inorgânicos foram utilizados em diferentes banhos, mas seus estudos são limitados à morfologia do filme [47,48] ou ao efeito de aditivos uns sobre os outros [49]. Estudos de banhos de Ni com glicina são raros, há apenas um na literatura [50] que estuda profundamente o efeito da glicina, mas seus resultados são pouco discutidos.

#### 3.1.2 Cobalto

O cobalto, diferentemente do níquel, não é tão abundante em jazidas minerais. Isso fez com que seu uso e estudo viessem depois dos estudos com o Ni. Dessa forma, na literatura do começo do século os banhos utilizados para a obtenção de Co são semelhantes aos utilizados para a obtenção de Ni, como é o banho de Watts [51].

O mecanismo de redução do Co depende de muitos fatores como pH do meio e potencial aplicado. Não existe, como no caso do Ni<sup>2+</sup>, um único mecanismo correto, eles dependem da condição de banho e operação. Nos banhos mais comuns para depósito de Co, aqueles em banhos de sulfato ou cloreto em meio ácido, o mecanismo mais aceito [52] é:

$$Co^{2+} + H_2 0 \rightleftharpoons Co(0H)^+ + H^+$$
 (Eq. 13)

$$Co(OH)^+ + e^- \rightleftharpoons Co(OH)_{ads}$$
 (Eq. 14)

$$Co(OH)_{ads} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Co + H_2O \tag{Eq. 15}$$

Um dos empecilhos para uma maior compreensão do mecanismo de redução do  $Co^{2+}$  se deve à sua semelhança química com Ni<sup>2+</sup>, o que leva muitos autores a acreditarem que os fenômenos ocorrem de forma similar entre ambos os metais. Assim muitos estudos não aprofundam análises sobre a deposição de cobalto como foi realizado com os estudos de níquel.

Estudos de banhos contendo apenas  $\text{Co}^{2+}$  e algum aditivo são poucos. A maior parte dos estudos utiliza cobalto como um componente de ligas metálicas [53,54] e estudos do metal com aditivos são escassos. Estudos de banhos de cobalto com glicina não foram realizados na literatura, apesar de o aditivo ser usado em banhos da liga [55,56].

#### 3.1.3 Codeposição Anômala

Durante a primeira metade do século passado, a codeposição anômala já era conhecida [57], mas ainda não havia sido caracterizado e estudado extensivamente. Somente em 1963, Brenner [22] categorizou tal efeito, dando-lhe o nome atual. Desde então inúmeros estudos foram realizados para compreender sua origem e diversas formas de controlar o fenômeno foram propostas.

Os primeiros estudos sobre o mecanismo de codeposição remetem a Dahms e Croll [58], em 1965. Em seu estudo, o aumento da densidade de corrente da HER ( $j_{HER}$ ) coincide com a diminuição de  $j_{Ni}$  enquanto não afeta a  $j_{Fe}$ . Com uma equação desenvolvida pelo grupo que correlaciona a  $j_{HER}$  com o valor de pH na superfície do eletrodo consideraram necessária a ocorrência da formação de íons M(OH)<sub>2</sub> os quais competem adsorvidos na superfície do eletrodo como fonte dos metais para redução, substituindo os íons livres. A diferença entre as taxas de recobrimento dos hidróxidos

aumenta a quantidade de ferro reduzido e diminuem a quantidade de níquel, gerando o comportamento anômalo da deposição. O mecanismo proposto é o que segue:

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \tag{Eq. 16}$$

$$Fe^{2+} + 20H^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 \ (\theta_{Fe(OH)_2} \to 1)$$
 (Eq. 17)

Em  $\theta$ :

$$Fe(OH)_{2,ads} + Fe(OH)_n^{(2-n)+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe + Fe(OH)_{2,ads} + nOH^-$$
(Eq. 18)

Em 1-θ:

$$Ni(0H)_n^{(2-n)+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni + n0H^-$$
 (Eq. 19)

Apesar de o trabalho de Dahms e Croll ter sido provado inconsistente com a variação do valor de pH na superfície [59], onde ela foi superestimada, ele foi fundamental para o aprofundamento dos estudos sobre o assunto. Ainda há na literatura muitos autores que tomam o mecanismo proposto por eles como explicação da codeposição anômala.

Hessami e Tobias [59], sabendo que o valor do pH no banho não sustentava as hipóteses de Dahms e Croll, criaram um modelo teórico tendo por pressuposto que os precursores primários da deposição eram os íons monohidróxido de ambos os metais (FeOH<sup>+</sup> e NiOH<sup>+</sup>) que competiam por sítios ativos na superfície do eletrodo. A partir desta suposição, um modelo matemático foi proposto, sendo os resultados obtidos com este, como composição da liga e eficiência de corrente, comparados com resultados experimentais de outros autores. Os dados experimentais comprovaram as previsões teóricas, contudo, os valores numéricos diferiam significativamente entre si devido, principalmente, à incerteza nos valores das constantes de dissociação escolhidos pelos autores. O mecanismo proposto por eles é o seguinte:

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \tag{Eq. 20}$$

$$Fe^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)^+ (\theta_{Fe(OH)^+} \to 1)$$
 (Eq. 21)

Em  $\theta$ :

$$Fe(OH)_{ads}^{+} + Fe(OH)_{n}^{(2-n)+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe + Fe(OH)_{ads}^{+} + nOH^{-}$$
(Eq. 22)

Em 1-θ:

$$Ni(OH)_n^{(2-n)+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni + nOH^-$$
(Eq. 23)

Grande e Talbot [60] aperfeiçoaram o modelo matemático de Hessami e Tobias ao verificar que a magnitude da densidade de corrente limite do desprendimento de  $H_2$ depende da quantidade de íons  $SO_4^{2^-}$  em solução. Eles dividiram seu trabalho em 2 partes: uma primeira parte experimental, voltada a compreender os efeitos do sistema tamponante, de reações de hidrólise e da concentração do eletrólito no pH superficial durante a codeposição da liga NiFe em um eletrodo rotativo; a segunda parte se focou em, a partir de trabalhos anteriores e de seus experimentos, propor um modelo matemático que fosse capaz de prever a influência da composição do banho e da velocidade de rotação do eletrodo na composição da liga, além da concentração de íons na superfície do eletrodo como uma função da densidade de corrente aplicada.

Para a construção do modelo, partiu-se do pressuposto de que a concentração dos íons metálicos permaneceu constante durante toda a codeposição. Percebeu-se que a magnitude da densidade de corrente limite do desprendimento de H<sub>2</sub> depende da quantidade de íons  $SO_4^{2^2}$  em solução, sendo sua concentração governada pelo equilíbrio  $SO_4^{2^2}/HSO_4^{-}$ . O pH da superfície do eletrodo é proporcional à quantidade de sais de sulfato metálicos adicionados, sendo tamponado pelos hidróxidos metálicos, notavelmente o FeOH<sup>+</sup>. Conseguiram, então, estabelecer uma relação entre a quantidade de H<sub>2</sub> desprendido e o pH da superfície do eletrodo. Apesar do aparente sucesso do novo modelo, um ponto ainda estava obscuro: nenhuma evidência experimental das espécies alcalinas próximas à superfície do eletrodo em uma solução sob agitação foi reportada.

Até este trabalho, as causas da codeposição anômala estavam limitadas a razões termodinâmicas, como a formação de espécies hidróxido e sua adsorção na superfície do eletrodo. Uma análise cinética da codeposição de NiFe foi realizada por Matlosz [61], que considerou não haver um bloqueio físico por parte do Fe para impedir a deposição do Ni: o próprio processo de adsorção é dependente do potencial aplicado, em um mecanismo de deposição em duas etapas:

$$M^{2+} + e^{-} \xrightarrow{\kappa_{M,1}} M^{+}$$
 (Eq. 24)

$$M^{2+} + e^{-} \xrightarrow{k_{M,2}} M^+$$
 (Eq. 25)

Onde a Eq. 24 é a etapa determinante da velocidade e, para que a codeposição anômala aconteça  $k_{Fe,1} > k_{Ni,1}$ . Um modelo matemático foi proposto e os dados obtidos com ele foram comparados com dados experimentais da literatura. Neste novo modelo, o mecanismo de deposição em duas etapas consiste em uma primeira etapa de eletrosorção do intermediário monovalente; na segunda etapa, há a redução do intermediário ao seu estado elementar. A eletrodeposição anômala ocorre devido à competição que ocorre entre os intermediários das duas espécies, tendo preferência de recobrimento da superfície o intermediário de ferro adsorvido.

No início do século XXI, Zech, Podlaha e Landolt [62,63] observaram que durante a codeposição de uma liga de dois metais da família do ferro, ocorria não só uma inibição na velocidade de deposição do metal mais nobre (pelo metal menos nobre) como um aumento na velocidade de deposição do metal menos nobre (pelo metal mais nobre). Ao observarem tal resultado, aprimoraram o modelo de Matlosz ao considerar que durante a codeposição os dois efeitos ocorrem simultaneamente, obtendo resultados concordantes com os dados experimentais por eles alcançados. O novo mecanismo, então, passa pela formação de um intermediário que contém ambos os íons metálicos na etapa determinante da velocidade:

$$M_1^{2+} + M_2^{2+} + e^{-} \xrightarrow{k_1} (M_1 M_2)_{ads}^{3+}$$
 (Eq. 26)

$$(M_1 M_2)^{3+}_{ads} + e^{-} \xrightarrow{k_2} M_1 + M_2^{2+}$$
 (Eq. 27)

$$(M_1 M_2)^{3+}_{ads} + e^{-} \xrightarrow{k_3} M_1^{2+} + M_2$$
 (Eq. 28)

Esse mecanismo se baseia em estudos de membros do grupo acerca do mecanismo da codeposição induzida, um outro tipo de codeposição que não segue o padrão esperado, nesse caso permitindo que metais difíceis de reduzir sejam reduzidos, e que contém íons de metais da família do ferro. Na equação acima  $k_2 > k_3$ , e a codeposição anômala se deve à essa diferença de valores.

Nessa mesma época estudos sobre a eletrodeposição de ligas ZnFe em meio de líquido iônico [64] foram realizados e os filmes obtidos em condições esperadas para a ocorrência da codeposição anômala não apresentavam tal efeito. Apesar de tal ocasião não ter sido pesquisada à fundo essa observação é importante para certificar que o meio aquoso exerce alguma função no processo.

O mais recente modelo proposto [65] trabalha com o efeito que o íon H+ tem sobre os íons mono-hidróxidos. Segundo este estudo, a velocidade de formação do íon H+ influencia no equilíbrio de dissociação dos hidróxidos metálicos, favorecendo a redução de espécies com um valor de pKa mais baixo.

Assim, o estudo da codeposição anômala foi extensivo, com diversos modelos matemáticos e experimentais formulados. Entretanto, nenhum desses modelos apresenta evidências diretas sobre as espécies presentes na superfície do eletrodo durante a eletrodeposição. Além disso, muitas técnicas se desenvolveram desde a realização desses estudos, possibilitando uma maior precisão e reprodutibilidade nos experimentos.

#### 3.2 Microgravimetria Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCM)

Apesar de ser amplamente utilizada em estudos de eletrodeposição, a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo ainda não foi utilizada para aprofundar os estudos da codeposição anômala. Apesar disso, já foi empregada no estudo da eletrodeposição de ligas e metais com grande sucesso [66,67]. A técnica permite acompanhar a variação de massa de um depósito durante processos eletroquímicos.

A técnica se baseia em aplicar uma diferença de potencial sobre um cristal plano de quartzo, um material piezelétrico, fazendo com que o mesmo vibre em uma determinada frequência. Sobre essa chapa de quartzo está uma camada metálica que atuará como eletrodo de trabalho e a este eletrodo aplica-se a potencial ou corrente de trabalho. Vale aqui ressaltar que as voltagens aplicadas ao quartzo e ao filme metálico são independentes e não há na literatura indícios que eles se afetam.

Quando os íons metálicos em solução são reduzidos sobre o eletrodo sua massa faz com que a frequência de vibração do quartzo será reduzida. Caso o filme seja oxidado e removido da superfície, a frequência de vibração do quartzo deve retornar ao valor original. A quantidade de massa reduzida ou oxidada com relação à variação da frequência de vibração é quantizada através da equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q}\mu_q}\Delta m = C \times \Delta m \tag{Eq. 29}$$

onde  $\Delta f$  é a variação de frequência,  $f_0$  a frequência de ressonância, A a área do cristal piezelétrico,  $\rho_q$  a densidade do cristal de quartzo,  $\mu_q$  o módulo de cisalhamento do quartz para cristais com corte AT e  $\Delta m$  a variação de massa. C, que agrupa todas as constantes utilizadas na equação, será chamada de constante da microbalança.

Dessa forma, a técnica é amplamente utilizada para verificar a eficiência de corrente do processo [68], permitindo analisar processos complexos e analisar cada uma de suas
etapas isoladamente. Uma alteração interessante para a equação de Sauerbrey é a de utilizar o conceito de *m* oriundo da segunda lei de Faraday

$$\Delta m = \frac{\Delta Q}{F} \times \frac{M}{z} \tag{Eq. 30}$$

onde  $\Delta m$  é a variação de massa,  $\Delta Q$  é a variação de carga, F a constante de Faraday, M a massa molar da espécie reduzida e z o número de elétrons necessários para sua redução.

Combinando as duas equações obtém-se uma relação linear entre a variação na frequência de oscilação e a carga passada pelo sistema. O coeficiente angular dessa nova equação fornece o valor da massa molar aparente, a qual está relacionada com a quantidade de elétrons utilizados no processo.

$$\Delta f = \Delta Q \times \frac{c}{F} \times \frac{M}{z} = \Delta Q \times \frac{c}{F} \times M_z$$
 (Eq. 31)

Onde  $\Delta f$  é a variação de frequência,  $\Delta Q$  a variação de carga, C é a constante da microbalança, F é a constante de Faraday, M a massa molar da espécie reduzida, z o número de elétrons passados no sistema e  $M_z$  a massa molar aparente.

Dessa forma, ao aproximarmos a curva  $\Delta f \ge \Delta Q$  a uma reta, o seu coeficiente angular nos fornece informações sobre a massa molar média dos produtos depositados com relação ao número de elétrons utilizados. Assim, para a redução de Co<sup>2+</sup> a Co<sup>0</sup>, a massa molar aparente é de 29,465 g mol<sup>-1</sup> pois a massa molar do cobalto é 58,93 g mol<sup>-1</sup> e dois Faradays são utilizados no processo.

Quantificar a massa molar aparente do processo permite identificar a reação eletroquímica envolvida, bem como identificar a eficiência de corrente do processo. Durante a deposição de ligas, esse estudo permite dizer qual dos processos domina a redução dos metais e a formação da liga.

Apesar disso, a EQCM apresenta diversas limitações de uso e a equação de Sauerbrey requer condições rígidas para ser utilizada. Como o filme depositado é considerado uma extensão do filme metálico sobre a chapa de quartzo, do contrário o efeito de sua massa sobre a frequência de vibração seria dado por uma equação de ordem superior, o filme depositado deve ser rígido e deve se considerar que ele está espalhando igualmente sobre a superfície do eletrodo em todo momento. Também devese considerar que a variação da frequência sobre a frequência inicial do quartzo não é maior que 2%, do contrário a sensibilidade do aparelho é prejudicada.

Essas considerações fazem com que não seja possível determinar se houve a formação de um filme viscoelástico sobre a superfície do eletrodo ao invés de um filme rígido. Dessa forma, a formação de uma camada de OH<sup>-</sup> sobre o filme eletrodepositado, a qual não é rígida, não pode ser diretamente detectada através da análise do valor de  $M_z$ , mas é possível detectar se houve a adsorção de espécies  $M(OH)_n^{(2-n)+}$ .

Outra limitação da EQCM é observada quando o mecanismo de redução das espécies é complexo e várias etapas estão presentes. A sensibilidade da técnica não permite que um mecanismo que envolva a transferência de mais de 1 elétron possa ter seus passos estudados isoladamente. Essa limitação e a fornecida anteriormente serão observadas durantes os estudos de redução do Ni.

## 3.3 Espectroscopia do Infravermelho

Um dos empecilhos encontrados durante o estudo eletroquímico de aditivos orgânicos é a identificação e monitoramento dessas espécies. Apesar de ser possível verificar e controlar o pH do banho, controlando o equilíbrio das espécies, não existe técnica eletroquímica precisa o suficiente para fornecer informações sobre essas espécies. Dessa forma, deve-se recorrer a técnicas não-eletroquímicas para analisá-las.

Uma técnica que permite isso é a espectroscopia de infravermelho. Com ela, é possível acompanhar as mudanças estruturais de algumas espécies orgânicas, principalmente de espécies simples, como é o caso da glicina. As mudanças na

conformação das moléculas de glicina, como a perda e o ganho de H<sup>+</sup>, podem ser observadas pois há na literatura extensos estudos e espectros dessas espécies, sendo possível identificá-las.

A técnica de infravermelho utilizada nos estudos é a IRAS (*Infrared reflection absorption spectroscopy*), onde um feixe de radiação infravermelha (nestes estudos, entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>) é incidido sobre a solução. Alguns comprimentos de onda desse feixe excitam as moléculas em solução para um nível vibracional superior. O feixe não absorvido é refletido e direcionado ao detector, e nos fornece informações sobre os comprimentos de onda onde houve a absorção (Fig. 2).



**Figura 2.** Representação esquemática do funcionamento do equipamento utilizado para medições de FT-IR *in-situ*. A radiação infravermelha sai da fonte, é refletida por um dos espelhos, atravessa a janela e é absorvida pelas espécies em solução entre o eletrodo e a janela. O feixe então é refletido na superfície do eletrodo até o segundo espelho sendo refletido para o detector. Essa representação não considerada a refração nas superfícies da janela.

O método IRAS é utilizado para o estudo de camadas finas e espécies adsorvidas na superfície. Como a água é uma espécie que também interage com o feixe incidente nos comprimentos de onda estudados, diminui-se sua influência ao se estudar o sistema em camada fina. Como será observado nos dados, a água é um interferente nos experimentos e seu sinal mascara o sinal da glicina em algumas áreas. A IRAS já foi utilizada para estudar a adsorção de espécies orgânicas em sistemas eletroquímicos, com os primeiros estudos remontando à década de 70 [69]. Desde então ela foi expandida e hoje é utilizada para verificar a adsorção de espécies [70, 71] em eletrodos, bem como verificar mecanismos de processos de redução/oxidação [72].

# 3.4 <u>Medidas de Stress</u>

Um problema inerente devido à deposição de um filme fino sobre um substrato é o aparecimento de stress. Stress ocorre quando os átomos de um meio estão deslocados de sua posição de equilíbrio devido a uma força aplicada sobre ele. No caso de filmes finos o substrato onde o filme está aderido limita a deposição do metal e gera o stress. Por exemplo, o substrato e o filme geralmente apresentam diferentes valores de coeficiente de expansão térmica, logo *stress* será formado se houver variação de temperatura durante a deposição do filme.

Há mais de um século atrás Stoney analisou falhas de aderência de filmes sobre substratos e estudou sua causa. Ele descobriu que o *stress* era a origem do problema. Stoney verificou que a deposição de um filme em apenas um dos lados de um eletrodo fino irá mudar sua curvatura devido à mudança do *stress* superficial. A equação de Stoney correlaciona a mudança de curvatura com a força (por unidade de largura, w):

$$F/w = \frac{E_{s}t_{s}^{2}}{6(1-v_{s})R} = \int_{0}^{t_{f}} \sigma_{f}(t)dt$$
 (Eq. 32)

Onde  $E_s$  é o módulo de Young,  $v_s$  a razão de Poisson,  $t_s$  a espessura do substrato e R a curvatura.

Existem diferentes maneiras de medir a curvatura do cantilever através de AFM [73] e métodos ópticos ou capacitivos [74,75]. Como a maior parte dos estudos não mede a curvatura R absoluta, mas sim a mudança de seu valor ( $\Delta$ R) muitos trabalhos [76-78] chamam essa quantidade de mudança de *stress*.

Quando se utiliza técnicas de deslocamento óptico do feixe, como é o caso nos estudos realizados, a refração das paredes do compartimento e da água devem ser consideradas quando medidas são feitas em solução, fornecendo a equação de Stoney experimental:

$$\Delta f = F/w = \frac{E_s t_s^2 n_{ar}}{6(1 - v_s) 2L n_{H_2O} D_{PSD}} \times \Delta d_{PSD}$$
(Eq. 33)

Onde  $n_{ar}$  é o índice refrativo do ar,  $n_{H_2O}$  o índice refrativo da água, L a altura do eletrodo mergulhado na solução,  $D_{PSD}$  a distância total entre o eletrodo e o detector e  $d_{PSD}$ o deslocamento do feixe no detector devido à mudança de curvatura.

O *stress* pode ser tanto de tração quanto de compressão, como mostrado na Figura 3. Por convenção uma mudança de *stress* de tração é positiva, enquanto que uma mudança de *stress* de compressão é negativa.



**Figura 3.** Ilustração de *stress* de compressão (esquerda) e de tensão (direita). Na imagem considera-se o *stress* apresentado no eixo X do substrato. O *stress* de compressão reduz a área exposta enquanto o *stress* de tensão a aumenta.

As três áreas fundamentais onde o *stress* pode surgir em filmes depositados são: na interface entre o filme e o substrato, dentro do filme depositado e na superfície do filme, como revisto por Koch [79]. De acordo com o autor, algumas das contribuições nessas áreas são:

 Stress de desajuste Geralmente o material do filme difere daquele do substrato e há uma diferenças na constante de rede cristalina entre ambos. Se a diferença entre ambos não for maior que alguns % um stress de desajuste é observado devido ao crescimento pseudomórfico do filme;

- Stress devido à liga ou interdifusão Se o filme e o substrato reagem entre eles pode haver a contribuição de stress da formação da liga na interface. Átomos e moléculas podem ser incorporados durante o crescimento do filme e têm um efeito no stress do mesmo;
- Stress devido à borda dos grãos (tensão) a borda dos grãos também é uma fonte de stress quando os grãos, que crescem em direções distintas, se aproximam uns dos outros, tornando significantes as forças interatômicas. As forças entre as bordas dos grãos tentam fechar a lacuna entre ambos, o que leva a uma contribuição de stress de tensão;
- Stress de paredes de domínio (compressão) As bordas de grãos de filmes epitaxiais podem ser vistas como paredes de domínio. Quando essas ilhas se tornam grandes demais elas coalescem e uma contribuição de stress compressivo pode ser observada.
- Stress de recristalização (tensão) Quando a recristalização ocorre defeitos são corrigidos e os grãos aumentam de tamanho. O processo é acompanhado por um stress de tensão;
- Stress de parâmetro de rede (compressão) O parâmetro de rede entre diferentes ilhas é diferente uns dos outros. À medida que essas ilhas crescem seus parâmetros tendem a ser iguais aos parâmetros do *bulk*<sup>1</sup> mas os átomos já depositados não são livres para se mover. Como o parâmetro de rede do *bulk* é maior do que das ilhas isoladas isso gera uma contribuição de *stress* compressivo.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Em eletroquímica refere-se às regiões fora das interfaces como *bulk*, indicando que os efeitos observados na interface, como diferentes propriedades ópticas, elétricas e mecânicas, são diferentes daqueles esperados fora da interface. O crescimento de um filme e a transferência de massa são fenômenos que apresentam propriedades interfaciais e de bulk diferentes.

- *Stress* térmico Se a temperatura de operação do banho não é mantida constante *stress* pode surgir devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmicos.
- Stress superficial Todas as contribuições de stress mencionadas até agora se apresentam entre o filme e o substrato ou dentro do filme. Mas o filme está exposto ao meio de trabalho, fazendo com que os átomos na interface com o meio estejam deslocados de sua posição de equilíbrio.

Como pode ser observado pelos tipos de *stress* eles estão intimamente relacionados com o processo de formação de filmes finos, principalmente em seus estágios iniciais. Devido a esse efeito, é possível traçar um paralelo entre alguns fenômenos durante a eletrodeposição e o aparecimento de *stress*.

Na literatura esse método é utilizado para analisar o processo de adsorção e desorção de espécies na superfície de um filme metálico [74, 75]. O mesmo princípio será utilizado nos estudos aqui apresentados para verificar se há alguma influência de materiais adsorvidos/desorvidos no processo.

# 4 MATERIAIS E MÉTODOS

# 4.1 <u>Distribuição de Espécies</u>

Os cálculos de especiação química foram realizados através do software Hydra/Medusa [80] e a base de dados utilizada para as constantes de estabilidade vem do NIST [24]. A Tabela 2 relaciona os valores das principais constantes de equilíbrio envolvidos nos banhos de Co e Ni na presença de glicina e sulfato.

| que conteni N12+ ou espècies que interferent neles. Valores obtidos de [24]. |                 |  |  |  |  |
|--|-----------------|--|--|--|--|
| Equilíbrio Químico   | log K (I = 1.0) |  |  |  |  |
| $H_20 \leftrightarrows H^+ + 0H^-$   | -13.77          |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + H_2 0 \rightleftharpoons H^+ + Ni(OH)^+(aq)$                      | -10.00          |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + 2H_20 \rightleftharpoons 2H^+ + Ni(0H)_2(aq)$                     | -18.54          |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + 2H_20 \rightleftharpoons 2H^+ + Ni(OH)_2(s)$                      | -11.50          |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + 3H_20 \rightleftharpoons 3H^+ + Ni(OH)_3(aq)$                     | -29.31          |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + H_2 0 \rightleftharpoons 2H^+ + NiO(s)$                           | -12,67          |  |  |  |  |
| $H^+ + gly^- \rightleftharpoons Hgly$  | 9.66            |  |  |  |  |
| $2H^+ + gly^- \rightleftharpoons H_2 gly$                                    | 12.10           |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + gly^- \rightleftharpoons Ni(gly)^+$                               | 5.69            |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + 2gly^- \rightleftharpoons Ni(gly)_2$                              | 10.52           |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + 3gly^- \rightleftharpoons Ni(gly)_3^-$                            | 14.0            |  |  |  |  |
| $H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^{-}$                               | 1.08            |  |  |  |  |
| $Ni^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons NiSO_4(aq)$                          | 0.7             |  |  |  |  |
| $Co^{2+} + H_20 \rightleftharpoons H^+ + Co(OH)^+(aq)$                       | -9.9            |  |  |  |  |
| $Co^{2+} + 2H_20 \rightleftharpoons 2H^+ + Co(0H)_2(aq)$                     | -19.4           |  |  |  |  |
| $Co^{2+} + 2H_20 \rightleftharpoons 2H^+ + Co(OH)_2(s)$                      | -13.5           |  |  |  |  |
| $Co^{2+} + 3H_20 \rightleftharpoons 3H^+ + Co(OH)_3(aq)$                     | -31.6           |  |  |  |  |
| $Co^{2+} + gly^- \rightleftharpoons Co(gly)^+$                               | 4.51            |  |  |  |  |
| $Co^{2+} + 2gly^- \rightleftharpoons Co(gly)_2$                              | 8.26            |  |  |  |  |
| $\boxed{Co^{2+} + 3gly^{-} \rightleftharpoons Co(gly)_{3}}^{-}$              | 10.59           |  |  |  |  |

**Tabela 2.** Constantes de estabilidade dos equilíbrios significantes nos sistemas com força iônica = 1.0 que contém Ni2+ ou espécies que interferem neles. Valores obtidos de [24].

# 4.2 <u>Composição da Liga</u>

Para os estudos de composição da liga utilizou-se eletrodos de latão em um sistema de 2 eletrodos, com uma rede de platina como contra-eletrodo. Soluções de NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.1M (99.0%, Synth) e CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.1M (99.0%, Sigma-Aldrich) com e sem glicina (99%, Sigma-Aldrich) em diversas concentrações e em diversos valores de pH foram utilizadas para o estudo. A deposição será feita através de uma fonte de tensão Suplitec FA 601. A densidade de corrente utilizada durante a cronopotenciometria foi de 50 mA cm<sup>-2</sup> e a temperatura do banho foi mantida a 25°C. A composição dos filmes foi analisada através da técnica de EDX de Shimadzu Rayny EDX-720. Antes da utilização os eletrodos de trabalhos foram polidos utilizando soluções de alumina 5  $\mu$ m, 1  $\mu$ m e 0.1  $\mu$ m, nessa ordem. N<sub>2</sub> foi borbulhado na solução por 10 minutos antes do experimento e uma atmosfera de N<sub>2</sub> foi mantida durante a execução.

### 4.3 <u>Microgravimetria Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCM)</u>

A composição dos banhos-base utilizados se encontra na Tabela 3. Os sais utilizados são: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99,0%, Synth), CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (99,0%, Sigma-Aldrich), NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,0%, Sigma-Aldrich) e glicina (99%, Sigma-Aldrich). O pH dos banhos foi ajustado para valores entre 3 e 7. Com os banhos desses sais depositaram-se filmes metálicos sobre um eletrodo de Au com corte AT e frequência fundamental de vibração 6MHz, que está sobre um cristal de quartzo, através de experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria. Um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3M) e um fio de ouro foram utilizados como eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente. O equipamento de EQCM utilizado é um módulo separado do potenciostato PGStat 128N da Metrohm Pensalab. Para diminuir a influência de O<sub>2</sub> dissolvido borbulhou-se  $N_2$  por 10 minutos dentro da célula antes de cada experimento e uma atmosfera de  $N_2$  foi mantida durante a execução dos experimentos.

**Tabela 3.** Concentrações das espécies utilizadas nos banhos-base de deposição da liga Co-Ni, com ajuste de pH para valores de 3 a 7.

| Nome    | [CoSO <sub>4</sub> ]/mol L <sup>-1</sup> | [NiSO <sub>4</sub> ]/mol L <sup>-1</sup> | [gly]/mol L <sup>-1</sup> | [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/mol L <sup>-1</sup> |
|---------|--|--|---------------------------|--|
| Со      | 0.05                                     |  |                           | 0.5  |
| Cogly   | 0.05                                     |  | 0.05/0.1                  |  |
| Ni      |  | 0.05                                     |                           |  |
| Nigly   |  | 0.05                                     | 0.05/0.1                  |  |
| CoNi    | 0.025                                    | 0.025                                    |                           |  |
| CoNigly | 0.025                                    | 0.025                                    | 0.05/0.1                  |  |

# 4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

As soluções dos banhos metálicos para a formação dos eletrodos são baseadas em soluções de banhos de Watts [26] utilizados na indústria. Para a deposição de Co, uma solução de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (99.0%, Sigma-Aldrich), 0,5 M, B(OH)<sub>3</sub> (99%, Synth) 0,07 M foi utilizada, aplicando uma corrente de 21,53 mA durante 245 segundos em uma temperatura de 15°C sobre um eletrodo de Au com área 0,5 cm<sup>2</sup>. O mesmo programa de corrente e temperatura foi aplicado para uma solução de NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (99.0%, Synth), 0,5 M, B(OH)<sub>3</sub> (99%, Synth) 0,07 M.

Para analisar a deposição de um metal sobre o outro, soluções 50 mM de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (99.0%, Sigma-Aldrich) e  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (99.0%, Synth) com 0,1M de  $Na_2SO_4$  (99,0%, Synth) como eletrólito suporte foram utilizadas. Soluções de  $Na_2SO_4$  (99%, Synth) 0,1M foram utilizadas como branco e soluções com glicina (99%, Sigma-Aldrich) 50 mM foram utilizadas para verificar o papel do aditivo sobre os eletrodos de Co e Ni. O sistema eletroquímico utilizado na obtenção dos eletrodos e nos estudos sem

o FTIR consiste de um eletrodo de trabalho de Au, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 M) e um contra-eletrodo de Pt. Para os estudos no FTIR, o eletrodo de trabalho utilizado variou entre Au, Co e Ni, um contra-eletrodo de Au e o eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 M).

Para estudos voltamétricos dos eletrodos, utilizou-se um potenciostato PAR 273A. Para medidas de FT-IR, um espectrofotômetro FTIR Nicolet 6700 foi utilizado, e para a aplicação de potencial durante medidas de FTIR, utilizou-se um bipotenciostato PGstat 302N da Metrohm Pensalab.



**Figura 4**. Representação esquemática da célula eletroquímica modificada utilizada no sistema de FT-IR. A célula é feita de vidro e o corpo do eletrodo de trabalho é feito de Teflon. Um disco de Au é utilizado como eletrodo de trabalho enquanto um aro de Au é utilizado como contra-eletrodo. O eletrodo de referência é Ag/AgCl e janela é feita de CaF<sub>2</sub>.

O equipamento de FTIR Nicolet 6700 foi modificado para atender as condições de trabalho de um sistema eletroquímico. Com o auxílio de espelhos de prata desviou-se o feixe de infravermelho em um ângulo de aproximadamente 50°, fazendo com que este se direcionasse ao eletrodo onde o feixe é refletido na superfície, atingindo um segundo

espelho, o qual corrige o desvio imposto pelo primeiro espelho, permitindo a chegada do feixe ao detector (Figura 4).

Entre a janela, fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>), e o eletrodo está presente uma pequena camada de solução. Devido à altura dessa camada de solução, aproximadamente 150  $\mu$ m, estamos trabalhando com um sistema de camada fina. Tal sistema atua de forma diferente daquele observado em células eletroquímicas comuns: o transporte de espécies para e da superfície do eletrodo é limitado. Dessa forma, o transporte de massa para a região central do eletrodo é diferente das bordas, fazendo com que a resposta espectroscópica observada seja uma média das várias regiões presentes na superfície. Dessa forma, a quantização das espécies não é possível e a análise dos espectros pode ser feita apenas de forma qualitativa.

Além disso, o produto da reação de evolução de hidrogênio (HER), H<sub>2</sub>, pode ficar preso entre o eletrodo e a janela, formando bolhas de dimensões maiores à medida que se aplica potenciais crescentes e por tempos longos. A formação de microbolhas afeta o sinal espectroscópico observado, principalmente nas regiões de bandas da água. A exposição dos fios de contato com solução também é problemática, uma vez que eles não sofrem limitação de transporte de massa, a resposta eletroquímica dessa região pode diferir consideravelmente daquela observada na superfície refletora.

Outro problema desse sistema é a posição do eletrodo de referência. Como não é possível colocar o eletrodo de referência entre o eletrodo e a janela, ele se encontra mais próximo dos fios laterais, que tem uma situação de transporte de massa diferenciada. Dessa forma, a diferença de potencial medida pelo sistema se dá entre o eletrodo de referência e a fiação ao invés de ser com a superfície. Isso pode gerar uma incongruência entre o sinal espectroscópico e o sinal eletroquímico.

## 4.5 Medidas de *Stress*

Para os estudos dos estágios iniciais utilizou-se um sistema medidor de stress através da deflexão e um feixe de raios laser sobre o eletrodo de trabalho. As soluções utilizadas são NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,0%, Sigma-Aldrich) 0.1M, glicina (99,0%, Sigma-Aldrich) 0.1M, B(OH)<sub>3</sub> (99%, Sigma-Aldrich) 0.5M, NaBr (99,99%, Sigma-Aldrich) 1mM e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99,0%, Sigma-Aldrich) 0.5M.

A configuração experimental está exemplificada na Fig. 5. O eletrodo de trabalho é um filme de Au aderido sobre a superfície de uma lamela de vidro por *sputtering*. O contra eletrodo é um eletrodo de calomelano saturado. O contraeletrodo utilizado foi uma chapa de platina. Após cada experimento o eletrodo de ouro foi lavado com solução concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e lavado com água diversas vezes para garantir a remoção completa do filme depositado. Ainda assim, a vida útil desses eletrodos é curta, e eles puderam ser reutilizados apenas algumas vezes.



**Figura 5**. Representação esquemática da célula eletroquímica modificada utilizada no sistema de medicao de stress. A célula é feita de acrilico e contém um cantilever de Au que atua como eletrodo de trabalho, uma rede de Pt como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. O laser eh emitido e refletido com a ajuda de espelhos ateh o cantilever na celula eletroquímica onde o aparecimento de stress resulta na deformacao do eletrodo. O laser entao eh refletido pelo eletrodo e, por espelhos, atinge o detector de posicao (PSD).

O laser utilizado foi um laser de diodo Thorlabs LDM 405nm, o sinal captado em um detector de posição bidimensional SiTek SPC-PSD. O sinal foi obtido e processado através de um sistema SCB-86 da National Instruments. A temperatura do sistema foi mantida a 25°C e trabalhou-se em uma sala escura para evitar interferências de outras fontes luminosas com o detector.

Em algumas situações, a mudança de stress é grande o suficiente para que o laser ultrapasse a área sensível do detector causando há perda completa do sinal. Esses fenômenos não serão mostrados aqui, mas ocorreram em diversos experimentos.

|   | $\mathbf{L}_{\mathbf{A}\mathbf{C}}\mathbf{V}(\mathbf{I}_{\mathbf{A}}1\mathbf{A})$ |
|---|---|
| Equinorio Químico   | Log K (I = 1.0)   |
| $H_2 0 \leftrightarrows H^+ + O H^-$                          | -13.77  |
| $Zn^{2+} + H_20 \rightleftharpoons H^+ + Zn(OH)^+(aq)$        | -9.07   |
| $Zn^{2+} + 2H_20 \rightleftharpoons 2H^+ + Zn(0H)_2(aq)$      | -16.44*   |
| $Zn^{2+} + 3H_20 \rightleftharpoons 3H^+ + Zn(0H)_3^-(aq)$    | -27.71*   |
| $Zn^{2+} + 4H_20 \rightleftharpoons 4H^+ + Ni(0H)_4^{2-}(aq)$ | -40.28*   |
| $Zn^{2+} + H_20 \rightleftharpoons 2H^+ + ZnO(s)$             | -11,2   |
| $H^+ + cys^{2-} \rightleftharpoons Hcys^-$                    | 10.13   |
| $2H^+ + cys^{2-} \rightleftharpoons H_2 cys$                  | 18.26   |
| $3H^+ + cys^{2-} \rightleftharpoons H_3 cys^+$                | 20.21   |
| $Zn^{2+} + cys^{2-} \rightleftharpoons Zncys$                 | 9.11**  |
| $Zn^{2+} + 2cys^{2-} \rightleftharpoons Zncys_2^{2-}$         | 18.12**   |
| $Zn^{2+} + Hcys^{-} \rightleftharpoons ZnHcys^{+}$            | 4.6**   |
| $\overline{Co^{2+}} + cys^{2-} \rightleftharpoons Cocys$      | 8.14**  |
| $Co^{2+} + 2cys^{2-} \rightleftharpoons Cocys_2^{2-}$         | 14.48**   |

**Tabela 4.** Constantes de estabilidade dos equilíbrios significantes nos sistemas com força iônica = 1.0 que contém  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e cisteína. Valores obtidos de [24].

\* Valores de log K para banhos onde I = 0.0

\*\* Valores de log K para banhos onde I = 0.1

# 4.6 Análises de Outras Ligas

Nome

Montou-se as curvas de distribuição de espécies a partir dos dados da Tabela 4. As curvas de distribuição de espécie foram montadas através dos softwares Hydra/Medusa.

Nove soluções contendo proporções diferentes de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (99% Synth) e  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (99.0% Sigma-Aldrich) foram feitas, todas com uma concentração total de metal de 0,5M, sem eletrólito suporte. Outras 18 soluções, nas mesmas condições que as anteriores, foram feitas com cisteína como aditivo, em diferentes concentrações. O pH das soluções foi ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para valores próximos a 3,5, onde a cisteína não atua como agente complexante. Na tabela 5 se encontram os banhos utilizados nesses estudos.

A cisteína, ao contrário da glicina, possui uma cadeia lateral, um grupo tiol. Esse grupo se liga de forma quase irreversível ao Au, o que levou a necessidade de trabalhar com eletrodos de latão, para evitar danos aos eletrodos de Au. O sistema também consiste de Ag/AgCl (KCl 3M) como eletrodo de referência e uma rede de Pt como contraeletrodo. Aplicou-se um valor de potencial de -1,2V nos banhos durante 15 minutos. Utilizou-se o potenciostato PAR 273A e uma fonte de tensão para a deposição. A composição das ligas foi analisada através de EDX com o equipamento Shimadzu Rayny EDX-720.

**Tabela 5.** Concentrações das espécies utilizadas nos banhos-base de deposição da liga Zn-Co, com ajuste de pH para valores de 3 a 7.

 $[ZnSO_4]/mol L^{-1}$   $[CoSO_4]/mol L^{-1}$   $[cvs]/mol L^{-1}$   $[Na_2SO_4]/mol L^{-1}$ 

|         | [     | [ • • • • • • • • • • • • • • • • • • | [-]~]    | [   |
|---------|-------|---------------------------------------|----------|-----|
| Zn      | 0.05  |                                       | 0.05/0.1 |     |
| Cocys   |       | 0.05                                  |          |     |
| Cocys   |       | 0.05                                  | 0.05/0.1 | 0.5 |
| ZnCo    | 0.025 | 0.025                                 |          |     |
| ZnCocys | 0.025 | 0.025                                 | 0.05/0.1 |     |

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 5.1 <u>Distribuição de Espécies e Composição da Liga</u>

# 5.1.1 Distribuição das espécies Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, glicina e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em diferentes banhos

Para compreender o mecanismo da eletrodeposição de metais e ligas é preciso ter um banho eletrolítico com concentrações bem definidas, isso porque o conhecimento do banho utilizado permite relacionar as observações realizadas através da experimentação com as quantidades de espécies presentes no banho.

Um outro fator a se considerar para os banhos utilizados nesses estudos é a HER e seus efeitos na eficiência de corrente e no equilíbrio das espécies próximas à superfície do eletrodo de trabalho. Sendo assim, é crítica a escolha de um valor de pH inicial para os banhos utilizados, buscando-se um banho com quantidades consideráveis de espécies eletroativas desejadas e onde os efeitos da HER possam ser os mínimos possíveis.

Assim, utilizando-se a base de dados das constante de estabilidade das espécies no banho, traçar-se-á um perfil da distribuição das espécies no banho com relação ao pH do meio. Os perfis montandos são baseados em dados da literatura, como os valores das constantes de ionização e complexação. Com a concentração considerável das espécies é preciso corrigir as constantes de equilíbrio com os valores da força iônica do meio. A força iônica é dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} c_i z_i^2$$
 (Eq. 34)

onde  $c_i$  é a concentração do íon i em mol L<sup>-1</sup>,  $z_i$  é a carga do íon i e n é o número de íons presente na solução. Os valores de força iônica do meio, em qualquer um dos banhos, foi calculado como sendo O software Hydra/Medusa consegue corrigir alguns dos valores das constantes quando os possui em valores mais altos de força iônica na database, mas alguns não possuem tal correção. Portanto, as distribuições de espécies aqui apresentadas devem ser compreendidas como guias para escolher o melhor valor de pH para um dado banho mais do que fornecer valores absolutos sobre este. Além disso essa distribuição e espécies não permite quantificar as interações químicas entre os íons, visto que a natureza química deles não é considerada, apenas os valores de suas constantes de estabilidade.

#### (I) Banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.05M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Nas Figuras 6 e 7 observa-se um perfil simples de distribuição de espécies nos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. Em meio ácido há a predominância das espécies de Ni<sup>2+</sup> livres e complexadas com os íon sulfato, mas assim que o pH se aproxima de 7 há a formação do insolúvel Ni(OH)<sub>2</sub>, o qual se torna a principal forma de Ni<sup>2+</sup> à medida que o pH do meio aumenta, sendo predominante em valores de pH > 6.5.



**Figura 6.** Fração das espécies de Ni<sup>2+</sup> no banho com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 7.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M com a variação de pH. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.

#### (II) Banhos de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M e glicina 0.05M

Quando somente a glicina está presente no banho (Fig. 8) observa-se os equilíbrios de protonação do aminoácido. A forma totalmente desprotonada da glicina, gly<sup>-</sup>, é aquela que forma complexos com os íons metálicos, atuando como um ligante bidentado. O pH dos banhos de trabalho se encontram predominantemente na faixa onde a forma Hgly é a principal forma do aminoácido pois nela a eficiência de corrente de redução das espécies é considerável e não há a predominância dos hidróxidos quando, antes do início dos experimentos, os sais metálicos são adicionados ao banho. Ou seja, ela é a fase de transição entre os íons livres e os complexos/hidróxidos e por isso é a faixa de pH de escolha para este estudo.



**Figura 8.** Distribuição das formas da glicina com a variação de pH em uma solução de glicina 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

#### (III) Banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.05M, glicina 0.05M/0.1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

A adição de glicina ao banho de Ni<sup>2+</sup>, na proporção de 1:1 (Figuras 9 e 10), altera os equilíbrios do banho com a complexação do aditivo com o íon metálico. Apesar disso, nessa proporção a mudança nas espécies predominantes no banho é pouco afetada. Em meio ácido o complexo Ni(gly)<sup>+</sup> é a espécie predominante quando 5.5 < pH < 6, e no meio básico o hidróxido sólido de níquel novamente é a espécie predominante, com partes do íon metálico complexadas com o aditivo.

O aumento da proporção de glicina, de  $[M^{2+}]$  1:1 [gly] para 1:2, desloca os equilíbrios (Figs. 11 e 12), principalmente quando pH > 6, diminuindo a quantidade de hidróxido formado e aumentando a concentração dos complexos com o aditivo. Essa concentração de aditivo se mostra suficiente para estudar o efeito do aditivo entre 5.0 < pH < 7.0.



**Figura 9.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.05M, glicina 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M com a variação de pH. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 10.** Fração das espécies de Ni<sup>2+</sup> com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.05M, glicina 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.

A presença de Ni<sup>2+</sup> altera a distribuição de espécies da glicina quando 4.0 < pH < 10.0. Nessa faixa de pH o íon Ni<sup>2+</sup> complexa com o íon gly<sup>-</sup> formando 3 principais complexos e o aumento do pH, o qual aumenta a disponibilidade de íons gly<sup>-</sup> no sistema, faz com que a fração de cada complexo seja maior que a do anterior.



**Figura 11.** Fração das espécies de Ni<sup>2+</sup> com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.05M, glicina 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 12.** Fração das espécies de glicina com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, glicina 0.1M.

#### (IV) Banhos de CoSO<sub>4</sub> 0.05M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Os banhos de cobalto sem aditivos (Figuras 13 e 14) apresentam uma semelhança com a distribuição de espécies nos banhos de níquel sem a presença de aditivos (Figuras 5 e 6). Como no caso do níquel, em meio alcalino há a predominância dos hidróxidos insolúveis enquanto em meio ácido há abundância de íons livres. Há diferenças nos

valores de pH onde ocorre a formação do hidróxido e na quantidade de monohidróxidos formados, mas o perfil observado para ambos os sistemas é semelhante.



**Figura 13.** Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $\text{CoSO}_4$  0.05M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 14.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de CoSO<sub>4</sub> 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M com a variação de pH. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.

#### (V) Banhos de CoSO<sub>4</sub> 0.05M, gly 0.05M/0.1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

A adição de glicina faz com que os equilíbrios em pH > 6 sejam alterados (Figs. 15 e 16). Os complexos formados entre o metal e o aditivo são similares aos observados nos banhos de Ni e suas frações no banho com o pH são semelhantes. O sólido insolúvel  $Co(OH)_2$  continua a espécie predominante em meio alcalino. A glicina afeta principalmente os equilíbrios entre 5.0 < pH < 7.0.



**Figura 15.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de  $CoSO_4 0.05M$ ,  $Na_2SO_4 0.5M$  com a variação de pH. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 16.** Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $\text{CoSO}_4$  0.05M, glicina 0.05M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.

O aumento na concentração da glicina implica em um aumento na concentração dos complexos formados (Figura 17), como já fora observado nos banhos de níquel. Em

meio bastante alcalino há agora uma mistura entre o complexo  $Co(gly)_3^-$  e o hidróxido sólido. Essa quantidade de hidróxido formado difere dos banhos de Ni<sup>2+</sup>, onde os complexos com gly<sup>-</sup> são dominantes em meio alcalino, enquanto nos banhos com Co<sup>2+</sup> ainda há a predominância do hidróxido insolúvel. A faixa de pH onde a glicina mais exerce influência no banho é ampliada para 6.5 < pH < 8.0 e o valor de pH onde se inicia a precipitação do hidróxido é deslocado para um valor maior.

Em ambos os banho de Ni e Co os valores de pH de trabalho ótimo se estendem do pH 5.0 até pH 7.0. Como explicado para os banhos de glicina, essa será a faixa de trabalho dos estudos.



**Figura 17.** Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução CoSO<sub>4</sub> 0.05M, glicina 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.

#### (VI) Banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Em banhos com ambos os íons metálicos (Figuras 18, 19 e 20) tem-se um perfil de distribuição de espécies semelhante àqueles observados para banhos contendo apenas um dos íons metálicos. Pode-se observar que a precipitação de Ni(OH)<sub>2</sub> ocorre em um

valor de pH menor do que a precipitação de  $Co(OH)_2$ , apesar de a concentração de  $Co(OH)^+$  ser maior que a de  $Ni(OH)^+$  por uma ordem de grandeza.

De forma geral, as diferenças entre os banhos dos íons metálicos juntos e deles separados é bastante pequena. Essa semelhança química entre os metais explica as similaridades entre os estudos de mecanismo e os resultados sobre ambos.



**Figura 18.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M com a variação de pH. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 19.** Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 20.** Fração das espécies de Ni<sup>2+</sup> com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.

#### (VII) Banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, gly 0.05M/0.1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

A adição de glicina ao banho desloca vários equilíbrios como aqueles observados nos banhos contendo apenas um dos íons metálicos. O efeito do aditivo no sistema é observado através da predominância de complexos  $Ni(gly)_3^-$  e do precipitado  $Co(OH)_2$  em valores de pH elevados (Figura 21). Essa diferença se deve aos diferentes valores da constante de complexação dos metais com o aminoácido e é a principal razão para o uso de glicina: utilizar um aditivo que consiga influenciar um dos íons metálicos em um banho da liga Co-Ni mais do que o outro, podendo ter seu efeito medido.

A presença de glicina e seu valor de constante de complexação menor com o Co faz com que, mesmo quando a concentração do aditivo é o dobro dos íons metálico, o hidróxido insolúvel seja a espécie predominante em valores de pH elevado, pH > 7.0 (Fig. 22). No caso de Ni (Fig. 23) o hidróxido insolúvel também é predominante quando a proporção  $[Ni^{2+}]$ :[gly] é 1:2, mas espécies com glicina podem ser observadas em valores de pH mais elevados. Esse maior valor de  $\beta$  pode ser observado através da distribuição de glicina na solução (Fig. 24). Independente do pH, as maiores frações de complexos com glicina são aquelas que contém os íons Ni<sup>2+</sup>.



**Figura 21.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, glicina 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M com a variação de pH. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 22.** Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, glicina 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminologia (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 23.** Fração das espécies de Ni<sup>2+</sup> com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, glicina 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 24.** Fração das espécies de glicina com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, glicina 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

Quando a concentração de glicina no banho é dobrada (Figs. 25 e 26) aumenta o número de espécies complexadas com Co, mas a formação de hidróxido insolúvel em valores de pH elevados ainda é presente. A formação de tais espécies não ocorre nos





**Figura 25**. Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, glicina 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 26**. Fração das espécies de Ni<sup>2+</sup> com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, glicina 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. O sufixo (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.

Em banhos contendo ambos os íons a distribuição de espécies demonstra uma maior complexação com os íons Ni<sup>2+</sup>, como esperado. A fração de íons Co<sup>2+</sup> complexados



**Figura 27.** Fração das espécies de glicina com a variação de pH em uma solução NiSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, glicina 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

Como observado na distribuição de espécies, os banhos que não contém aditivos tem uma distribuição de espécies semelhantes e o aumento do pH acarreta em um aumento de hidróxidos insolúveis. A glicina, escolhida como aditivo devido aos diferentes valores do  $\beta$  de complexação com cada metal, afeta os banhos de maneira similar: comparados com àqueles sem aditivos, a formação de hidróxido é deslocada para valores de pH maiores e sua fração no banho é reduzida com o aumento da concentração de glicina.

Em banhos contendo os dois íons metálicos sem aditivo a distribuição de espécies é similar à observada nos banhos contendo apenas um dos dois íons metálicos. Quando a glicina é adicionada, esta apresenta maior complexação com o Ni, fazendo com que a concentração de seus complexos com este metal sejam maiores a ponto de suprimir a formação do hidróxido em valores de pH elevados.

## 5.1.2 Composição da liga Co-Ni em diferentes banhos

A forma mais de comum de identificar a ocorrência da codeposição anômala é através de medidas de composição dos filmes obtidos. Realizou-se, então, a deposição de 4 filmes em situações diferentes: em diferentes valores de pH, na presença/ausência de glicina e em diferentes concentrações do aditivo (Figura 28).



**Figura 28.** Quantidade de cobalto presentes nos depósitos de banhos de Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> com diferentes valores de pH, contendo ou não glicina, em diferentes concentrações de glicina e em diferentes composições de banho. A linha de composição de referência representa a quantidade esperada de cobalto nos filmes de acordo com a concentração nos banhos.  $[M_T] = 0.1M$ ,  $[Na_2SO_4] = 0.5M$ .

A curva obtida na ausência de glicina apresenta um valor de composição próximo àquele obtido na literatura: há uma maior quantidade de Co nos filmes do que no banho, o que vai contra o esperado de acordo com os potenciais padrão de redução do Co e do Ni. A adição de glicina aumenta a quantidade de Co no filme, principalmente nos banhos com pequena quantidade de Co. O aumento da quantidade de glicina e o aumento do pH do banho não causam uma mudança na quantidade de Co no filme. Há algumas flutuações nas composições em banhos com pouca quantidade de Co, mas nos banhos com alta porcentagem de Co as diferenças são pequenas.

Esses dados implicam que a glicina está afetando o fenômeno. Além disso, com a distribuição de espécies era esperado que os efeitos da glicina só pudessem ser observados em meio alcalino, na sua forma desprotonada, podendo formar complexos. Mas as curvas de composição em meio ácido sugerem que mesmo em meio sem a predominância da forma aniônica da glicina seu efeito complexante é observado.

Deve-se levar em consideração o efeito da HER durante os experimentos para compreender alguns desses fenômenos. A HER, como explicado anteriormente, é o processo de redução dos íon  $H^+$  em meio ácido ou de  $H_2O$  em valores de pH mais elevados. O mecanismo geral sugerido para esse processo tem o seguinte formato:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O \tag{Eq. 35}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \tag{Eq. 36}$$

A reação em meio ácido é exclusiva em meios onde pH < 2, e se torna um problema para os estudos de eletrodeposição por reduzir a eficiência de corrente<sup>2</sup> utilizada no processo. À medida que o valor do pH do meio aumenta e a concentração de H<sup>+</sup> no meio é reduzida começa a predominar a redução de H<sub>2</sub>O, a qual tem um produto indesejável, os íons OH<sup>-</sup>

Como todos os íons em solução, os íons OH<sup>-</sup> apresentam um coeficiente de difusão para que sua concentração seja uniforme em toda a solução, difundindo para o *bulk*.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Eficiência de corrente é a quantificação de quanto da corrente passada pelo sistema foi utilizada no processo de interesse. Em banhos de Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> sem aditivos em valores de pH próximo a 6 esse valor chega a 95%, indicando que apenas 5% da corrente foi utilizada em processos que não estão sendo estudados (nesse caso, a HER).

Mas o local onde o  $OH^-$  é formado, próximo à superfície, uma vez que é lá que ocorre a troca de elétrons e, portanto, todos os processos eletroquímicos, é o local para onde os íons metálicos estão se difundindo. Como o  $OH^-$  interage com esses íons, formando complexos,  $Co(OH)^+$ , ou sólidos,  $Co(OH)_2$ , essa espécie altera os equilíbrios perto da superfície do eletrodo.

Na presença de glicina, os íon OH<sup>-</sup> podem ser neutralizados através do papel tamponante do aminoácido, o que impede que eles formem complexos com os íons metálicos, além de permitir que o pH perto da superfície do eletrodo não esteja em um valor muito maior que o *bulk* da solução. Em banhos em pH 6, onde a glicina esta em sua forma *zwitterion*, a manutenção do pH interfacial faz com sua espécie dominante perto da superfície do eletrodo seja a sua forma completamente desprotonada, gly<sup>-</sup>.

Assim como os íons OH<sup>-</sup> os íons gly<sup>-</sup> podem interagir com os íons metálicos, formando complexos e é exatamente isso que ocorre. Dessa forma, mesmo em banhos com valor de pH do meio elevado há a complexação de glicina com os íons metálicos perto da superfície do eletrodo.

Nos banhos da liga há a formação de complexos de glicina com os íons metálicos perto da superfície do eletrodo e devido aos diferentes valores de  $\beta$  de complexação, espera-se uma maior complexação com Ni<sup>2+</sup> do que com Co<sup>2+</sup>. Por estar em um complexo mais estável do que os aquo-complexos, do contrário a formação desse complexo não ocorreria, a redução do Ni é dificultada, enquanto o efeito no Co, também afetado pela formação de complexos, é menor. Dessa forma, com a glicina no banho reduzimos a quantidade de níquel reduzido, aumentando a de Co. Esse foi o efeito da glicina nos banhos da liga.

Entretanto essas observações não nos informam sobre o efeito da glicina na codeposição anômala. O efeito da glicina no banho ocorre mesmo em banhos contendo

apenas 1 dos íons metálicos. Para verificar se a glicina interfere na codeposição anômala iremos analisar o efeito do aditivo em espécies consideradas precursoras da codeposição anômala: M(OH)<sup>+</sup> e M(OH)<sub>2</sub>. A massa dos depósitos e conseguinte formação dessas espécies serão analisadas através da EQCM.

#### 5.1.3 Conclusões Parciais

As curvas de distribuição de espécies dos banhos para deposição dos metais e das ligas mostraram que os banhos apresentam a formação e precipitação de hidróxidos em valores de pH elevados, sendo os banhos com pH < 7.0 os melhores para trabalho por apresentarem pequena ou nenhuma concentração dessas espécies.

A adição de glicina altera os equilíbrios, principalmente nos banhos alcalinos, ao promover a complexação da glicina com os metais. Uma concentração de glicina duas vezes maior que dos íons metálicos torna esse fenômeno mais intenso, podendo até impedir a formação dos hidróxidos, o que por sua vez altera a cinética de redução dos íons e a competição entre ambos Suas diferentes constantes de complexação com os íons metálicos faz com que sua complexação com Ni seja maior, enquanto seu efeito em Co é menor.

O depósito da liga sem aditivos apresenta a composição semelhante àquela obtida na literatura. O aumento do pH e da quantidade de glicina não altera de forma significante o fenômeno, tornando-o "mais anômalo". Isso pode ser justificado não devido um efeito da glicina sobre o fenômeno mas sobre os equilíbrios presentes na superfície do eletrodo.

#### 5.2.1 Microgravimetria dos Banhos de Cobalto

Inicialmente trabalhou-se com os banhos **Co**, **Cogly**, **Ni** e **Nigly**, para verificar padrões de deposição de ambos os metais e observar sua variação com a variação de pH e a presença de glicina. Em seguida, com a análise desses resultados iniciais estudou-se a deposição da liga em condições semelhantes. Os ensaios voltamétricos e de variação de frequência foram feitos concomitantemente, sendo ambos os resultados de um mesmo experimento. Os ensaios foram feitos com banhos de cobalto, realizando-se voltametrias cíclicas nos banhos **Co** (Fig. 29) e **Cogly** (Fig. 30), por ser o metal mais simples de se depositar e oxidar.

No banho sem glicina (Fig. 29), observa-se a manutenção do perfil catódico com a mudança de pH, apesar de haver um deslocamento do potencial de início de redução para valores mais positivos com o aumento do pH. Tal comportamento está relacionado a dois fatores: à diminuição de H<sup>+</sup> adsorvido na superfície do eletrodo com o aumento do pH e ao aumento das espécies  $Co(OH)_x$ , sendo a formação da espécie  $Co(OH)^+$  considerada uma das etapas de redução a  $Co^0$  na literatura. Entretanto, é possível afirmar que a semelhança entre os perfis catódicos confirma a manutenção do mecanismo de deposição do Co, indicando que o pH pouco influencia o mecanismo.

Nos voltamogramas dos banhos com glicina (Fig. 30) observa-se uma mudança no perfil catódico da curva, com o aparecimento de um pico bem definido apenas no banho com pH 7. Além disso, o aumento do pH só altera o potencial de início da redução em pH 7, tornando-o mais positivo, com os outros banhos apresentando valores bem similares para essa variável. O valor do potencial de início da redução para banhos com pH < 7 é mais negativo do que aqueles observados no banho sem glicina. Isso sugere uma maior dificuldade em reduzir o Co devido à presença de gly além de sugerir uma mudança no mecanismo em meio mais alcalino.



**Figura 29.** Voltametrias cíclica a 10 mV s<sup>-1</sup> dos banhos de  $CoSO_4$  0,05M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem



**Figura 30.** Voltametria Cíclica a 10 mV s<sup>-1</sup> dos banhos de  $CoSO_4$  0,05M, glicina 0,1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na figura.

O deslocamento do potencial de início da redução está relacionado à maior estabilidade dos complexos com glicina, requerendo um potencial maior para que os íons  $\text{Co}^{2+}$  sejam reduzidos. Levando em consideração o pH do meio e os pKas de protonação da glicina, temos a forma catiônica prevalecendo em valores de pH < 6, uma
vez que o ponto isoelétrico (pI) é 6,06. Segundo os dados de complexação da glicina na literatura, sua complexação com Co<sup>2+</sup> ocorre com sua forma aniônica, o que limita a influência dela nos íons de banhos em meio ácido, quando a forma catiônica é predominante, como observado nas curvas de distribuição de espécies. A partir do momento em que o pH é maior que o pI, começa a prevalecer a forma aniônica que não consegue mais atuar como um tampão, já que não possui H<sup>+</sup> em sua estrutura para contrabalancear a formação de OH<sup>-</sup> na superfície devido a HER, fazendo com que as espécies Co(OH)<sup>+</sup> e Co(OH)<sub>2</sub> sejam formadas, o que explica as mudanças nos perfis voltamétricos.

Um estudo sobre a variação de massa sobre o eletrodo permite analisar quais as espécies que estão sendo formadas e qual o mecanismo do processo. Curvas de frequência pelo potencial nos mostram como a variação de massa ocorre durante a aplicação de potencial. De acordo com a lei de Sauerbrey, uma variação negativa de frequência indica um ganho de massa, enquanto que a perda de massa se dá com uma variação positiva da frequência.

A variação de massa durante a aplicação de potencial no banho **Co** (Fig. 31) mostra que o aumento do pH causa um aumento na quantidade de massa depositada, atingindo um valor máximo em pH 5. Tal efeito está relacionado à formação de Co(OH)<sub>2</sub>, a qual começa nessa faixa de pH e diminui a eficiência de corrente com o aumento do pH. A oxidação do filme, durante a varredura anódica, apresenta uma perda maior de massa em valores de pH menores, com o filme completamente removido no banho com pH 3.

No banho **Cogly** (Fig. 32) o mesmo efeito do pH sobre a massa é observado: quanto maior o pH maior a massa do depósito obtido. A massa dos filmes obtidos apresenta um padrão esperado pela análise da distribuição de espécies: o filme obtido em pH 3 é decorrente de um banho onde há alta concentração de H<sup>+</sup> e a glicina está majoritariamente em sua forma protonada, não formando complexos logo há a competição entre a redução do  $Co^{2+}$  com a HER, o que diminui a quantidade de metal depositado; Quando o pH do meio está entre 4 e 6 os complexos com glicina aumentam de concentração e a HER diminui há um valor maior de eficiência de corrente do que em banhos em meios mais ácidos e, consequentemente, uma maior massa dos depósitos; Em banhos com pH > 7 a HER devido aos íons H<sup>+</sup> é suprimida e as principais espécies de Co<sup>2+</sup> no banho são os complexos com glicina e seu hidróxido sólido, indicando que o mecanismo envolve ao menos a redução de uma dessas espécies.



**Figura 31.** Curvas de variação de frequência pelo potencial aplicado obtidas junto com a varredura cíclica de potencial dos banhos de  $CoSO_4 0,05M$  e  $Na_2SO_4 0,5M$  em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na figura.

Com glicina os filmes têm uma boa porcentagem de remoção em todos os banhos, com 90% de eficiência de remoção em pH 7. Isso indica que o aditivo está tornando mais fácil a remoção do Co, o que pode estar relacionado ao seu papel de tampão em valores de pH baixo e a uma alta taxa de complexação em valores de pH mais elevados. Comparando a variação de frequência das curvas na presença e ausência de gly observa-se que a massa depositada nos banhos com ela é menor do que o obtido a partir de banhos sem ela, o que não é o esperado pelos dados obtidos até agora.



**Figura 32.** Curvas de variação de frequência pelo potencial aplicado obtidas junto com a varredura cíclica de potencial dos banhos de  $CoSO_4$  0,05M, glicina 0.1M e  $Na_2SO_4$  0,5M em diferentes valores de Ph sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na figura.

Uma suposição pode ser feita então: a glicina consegue se adsorver ou no Au no filme dos metais depositados quando o potencial aplicado é negativo. Quando não há potencial aplicado a glicina não apresenta um sítio que permita a adsorção em alguma superfície, mas a aplicação de potencial pode permitir esse cenário. Na literatura não há informações sobre a adsorção de glicina quando da aplicação de potencial negativo, mas há evidência de adsorção com aplicação de potencial positivo [81].

Com os voltamogramas e as curvas de variação de frequência podemos calcular a quantidade de massa obtida e removida através tanto da carga do voltamograma. A carga pode ser obtida através da integração da corrente voltamétrica pelo tempo:

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} i dt \tag{Eq. 37}$$

onde Q é a carga passa pelo sistema,  $t_i$  e  $t_f$  os tempos iniciais e finais do processo analisado e i a corrente passa pelo sistema. Para calcular a massa a partir da carga, utiliza-se a lei de Faraday (Eq. 30). A lei de Sauerbrey (Eq. 29) fornece diretamente a quantidade de massa depositada.

Como não é possível comparar a massa ganha apenas da deposição, devido à variação da eficiência de corrente do processo com o pH, comparar-se-á a eficiência de deposição e oxidação, a qual será nomeada eficiência de remoção, do processo através da divisão da massa oxidada pela massa reduzida:

$$ER(\%) = \frac{m_{oxi}}{m_{red}} \times 100$$
 (Eq. 38)

Para analisar a eficiência de remoção é necessário supor que a reação principal que ocorre em todos os valores de pH é a redução e oxidação direta do metal:

$$Co^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Co$$
 (Eq. 39)

Ela é necessária para que a análise através da carga possa ser feita. Apesar de parecer conflitante com as observações da literatura essa suposição é razoável. Os mecanismos propostos analisam as etapas intermediárias que formam essa reação e como não é conhecida a taxa de espécies  $M(OH)^+$ , a suposição não é tão ruim. Como visto na composição da liga, o efeito da glicina se dá fora do fenômeno da codeposição anômala, por isso essa reação simples de redução do Co<sup>2+</sup> foi escolhida.

Os valores de eficiência de remoção para os banhos (Figura 33) demonstram uma diferença entre a presença e ausência de glicina. Nos banhos sem o aditivo há um comportamento similar entre ambas as análises, com uma discrepância entre os valores em pH 3. A similaridade entre os valores calculados por ambos os métodos indica uma boa correlação entre os dados. O perfil observado segue o padrão esperado: facilidade de remoção do filme em meio ácido, a qual diminui com o aumento do pH.



**Figura 33.** Relação entre a eficiência de remoção e o pH do banho em nos sistemas de CoSO4 0,05M e Na2SO4 0,5M após a aplicação de varreduras de potencial entre banhos com e sem glicina calculadas a partir da carga passada pelo sistema ou da variação de frequência observada na EQCM.

No banho com glicina observamos um perfil bastante diferente entre as eficiências calculadas pela variação de frequência e pela carga, que se aproximam a medida em que o valor do pH do meio é aumentado. A diferença na medida de eficiência no banho em pH 3 é de mais de 35%, indicando uma grande discrepância entre eles. O perfil observado é o esperado pelos resultados anteriores: a glicina mantém o pH da vizinhança da superfície do eletrodo devido à sua capacidade tamponante, isso faz com que em meio ácido a HER não seja diminuída com o passar do tempo, obtendo uma carga catódica maior, enquanto que a oxidação é pouco afetada pela vizinhança, o que explica a discrepância entre as medidas de carga e frequência em meio ácido. O aumento de pH diminui essa diferença mas mantém a eficiência de remoção alta pois a remoção do filme é mantida, mas a HER é diminuída, diminuindo a carga catódica até quando os resultados de carga e frequência são semelhantes.

Outro tipo de análise pode ser feita concomitante à variação de frequência e carga passada pelo sistema. Isso se dá através da construção de curvas de  $\Delta f x Q$ , onde o coeficiente angular das curvas nos fornece a relação M/z da média dos processos que ocorrem. A relação M/z permite analisar quanto de massa está sendo depositada sobre o

eletrodo durante a passagem de carga. Assim, montando as curvas  $\Delta f x Q$  do banho **Co** (Fig. 34), observamos que todas as retas apresentam o mesmo coeficiente angular durante a aplicação de potencial para redução. Há, também, diferença na angulação dos resultados obtidos em pH 3, apresentando um coeficiente angular menor e, consequentemente, representando a ocorrência de processos de redução que resultam em um aumento menor de massa na superfície. Isso pode estar relacionado à HER, que reduz o valor de M/z por agregar um valor de massa menor do que a redução de Co<sup>2+</sup>. A tabela 5 relaciona as principais reações esperadas para a redução de Co<sup>2+</sup> e seus respectivos valores da razão M/z.



**Figura 34.** Curvas de variação de frequência por carga catódica dos voltamogramas cíclicos realizados em banhos de  $CoSO_4 0,05M$  e  $Na_2SO_4 0,5M$  em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura e o valor da razão M/z de cada curva estão mostrados na figura.

O valor observado para a razão M/z para o pH 3 é de 23,97 g mol<sup>-1</sup>, o que é um forte indicativo de que estamos trabalhando com o mecanismo de redução direta do  $Co^{2+}$ , o qual tem um valor de M/z<sub>teo</sub> = 29,5 g mol<sup>-1</sup>, competindo com a redução de íons hidrogênio. Isso fica ainda mais claro quando observamos a eficiência de corrente desse experimento, próximas a 80%. Em pH mais elevado o valor da razão M/z é de 27,74 g mol<sup>-1</sup>, indicando uma eficiência de corrente melhor, como esperado. A correspondência

entre a deficiência de remoção da carga e da frequência é próxima a 100%, o que sugere a ocorrência do mecanismo de redução direta.

**Tabela 6.** Reações dos banhos com Co 0.05M, Na<sub>s</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M na presença e ausência de glicina que podem causar um aumento da massa depositada. A razão M/z foi calculada teoricamente através das massas molares das espécies e do número de elétrons que são passados no sistema. As espécies em negrito são aquelas consideradas para o cálculo da massa.

| Reação   | $\frac{M}{z}$ , g mol <sup>-1</sup> |
|--|-------------------------------------|
| $Co^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Co$                   | 29.6                                |
| $H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ads}^+ + 2H_2O$        | 1                                   |
| $2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2H_2O$   | 0                                   |
| $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + OH^-$               |                                     |
| $Co^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Co(OH)^+$               | 38.1                                |
| $Co(OH)^+ \rightleftharpoons Co(OH)^+_{ads}$               |                                     |
| $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + OH^-$               | 46.6                                |
| $Co^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Co(OH)_2 \downarrow$ |                                     |
| $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + OH^-$               |                                     |
| $Co^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Co(OH)_2$              | 14.8                                |
| $Co(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Co + 2OH^-$            |                                     |
| $Co^{2+} + gly^- \rightleftharpoons Cogly^+$               | 134.4                               |
| $Cogly^+ + e^- \rightleftharpoons Cogly_{ads}$             |                                     |

Na literatura é proposto o mecanismo de  $Co(OH)_2$ , seguida pela sua redução a  $Co^0$ . Tal observação já foi realizada anteriormente [82], apesar de a redução não ter sido estudada em pH < 4.0. A diferença entre o sistema utilizado por eles está no uso de um eletrodo de Pt ao invés de Au, um material conhecido por catalisar a redução de H<sup>+</sup> em meio ácido, o que aumentaria a quantidade de OH<sup>-</sup>, devido a HER, perto da superfície do eletrodo, para precipitar com Co e poderia tornar a espécie Co(OH)<sub>2</sub> na superfície do eletrodo abundante o suficiente para ser a principal font de Co para redução.

A curva de  $\Delta f \ge Q$  dos banhos com gly (Fig. 35) apresenta um perfil similar ao observado no caso sem anterior, com o surgimento de um patamar ao início da aplicação de potencial, o qual aparece em todos os valores de pH mas em intensidades menores a medida que o pH do meio é aumentado. O valor da razão M/z nesses patamares é muito baixa, próxima a 1,5 g mol<sup>-1</sup>.



**Figura 35.** Curvas de variação de frequência por carga catódica dos voltamogramas cíclicos realizados em banhos de CoSO<sub>4</sub> 0,05M, glicina 0,1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura e o valor da razão M/z de cada curva estão mostrados na figura.

Novamente, a curva em pH 3 apresenta uma curvatura diferente com relação às demais, apesar de a diferença ser menor nesse caso. Os valores das razões M/z aqui observados se aproximam daqueles observados nos banhos sem glicina. O valor da razão M/z para o banho em pH 3, 24,72 g mol<sup>-1</sup>, é maior do que o observado no caso sem o aditivo. Nenhum dos valores observados se aproxima da adsorção de glicina na superfície, o que pode indicar 2 coisas: a glicina não se adsorve sobre Au em potenciais negativos ou sua adsorção não forma um filme rígido, mas sim viscoelástico.

No caso dos outros valores de pH, onde a razão M/z é 26,15 g mol<sup>-1</sup>, o que indica ser mais provável o mecanismo de redução direta. O valor indica que a eficiência de corrente do sistema está próxima a 94%.

Tais resultados indicam que a glicina pouco afeta a redução do Co<sup>2+</sup>, a qual mantém como mecanismo predominante sua redução direta, através da transferência de 2 elétrons. Resultado esperado da análise da composição da liga no capítulo anterior. Apesar disso, a quantidade de material depositado é alterada, bem como a passagem de carga no início da redução sem haver um ganho de massa sobre o eletrodo. Podemos supor então que a glicina tem algum efeito sobre o filme depositado ou sobre o eletrodo de trabalho como, por exemplo, se adsorver em sua superfície

# 5.2.2 Microgravimetria dos Banhos de Níquel

Assim como no caso dos banhos com Co<sup>2+</sup>, realizou-se experimentos de voltametria cíclica nos banhos **Ni** (Fig. 36) e **Nigly** (Fig. 37) acompanhando a variação de massa através da EQCM. As curvas catódicas observadas nos banhos sem gly não apresentam um perfil extrapolável de posição dos picos e intensidade de picos com o pH do meio, não sendo um sistema bem-comportado. Podemos extrair desses dados que a redução de Ni é um processo mais complexo que o do Co. Observa-se também que pouco do material depositado é oxidado devido à discrepância entre as cargas catódica e anódica, o que torna o Ni um ótimo material protetor.

O voltamograma do banho **Nigly** em diferentes valores de pH (Fig. 37) mostra um perfil diferente do banho sem gly. Nele é possível observar uma linearidade na intensidade e quantidade dos picos catódicos com o aumento do pH. Também é observável a diminuição do pico anódico, indicando que muito pouco do material reduzido foi oxidado. Outro ponto de interesse é o fato de que a corrente catódica em pH 3 e 4 são maiores do que aquela observada no banho sem gly, o que vai contra o observado no caso do  $Co^{2+}$  onde a presença de gly diminui a corrente máxima, indicando que a gly auxilia na redução do Ni. No banho em pH 3 antes do início da redução do bulk de Ni há a formação de um patamar de corrente, o mesmo aparecendo no voltamograma em pH 3 do banho de Co. Ainda não está claro quais processos estão ocorrendo neste patamar, mas eles são observados nas curvas  $\Delta f x Q$ , e correspondem ao patamar inicial em banhos de gly.

A influência da gly deve se dar através da manutenção do pH interfacial e redução da quantidade de OH- formada. Isso porque o Ni forma diversos tipos diferentes de espécies com íons hidróxido, como NiOOH ou Ni(OH)<sub>2</sub>.



**Figura 36.** Voltametrias cíclica a 10 mV s<sup>-1</sup> dos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0,05M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem.



**Figura 37.** Voltametrias cíclica a 10 mV s<sup>-1</sup> dos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0,05M, glicina 0,1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem.

As curvas de frequência por potencial dos banhos de Ni sem gly (Fig. 38) mostram um perfil bastante semelhante àqueles observados no caso do Co. As curvas em pH 4 e 5 apresentam ambas um perfil bem parecido, o mesmo ocorrendo com as curvas em pH 6 e 7. Como observado acima isso sugere que o mecanismo de redução do Ni é mais dependente do pH do que o Co, uma vez que a distribuição de espécies para ambos os metais é semelhante. Por fim, a massa depositada aumenta com o pH, o que é esperado pois isso significa a diminuição da HER.



**Figura 38.** Curvas de variação de frequência pelo potencial aplicado obtidas junto com a varredura cíclica de potencial dos banhos de  $NiSO_4 0,05M$  e  $Na_2SO_4 0,5M$  em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem.

Nas curvas de frequência do banho **Nigly** (Fig. 39) observa-se um perfil diferente. O aumento do pH faz com que haja uma redução no ganho de massa, à exceção do aumento de pH de 3 até 4, onde observamos um aumento de massa depositada. Assim como no caso anterior, muito pouco do que foi depositado é oxidado, em realidade a intensidade com a qual isso ocorre é ainda menor do que no banho sem gly. Como a oxidação dos filmes é pequena na presença ou ausência de glicina é



**Figura 39.** Curvas de variação de frequência pelo potencial aplicado obtidas junto com a varredura cíclica de potencial dos banhos de NiSO<sub>4</sub> 0,05M, glicina 0,1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem.

É importante ressaltar que a interação da glicina é maior com o Ni<sup>2+</sup> do que com o Co2+, o que pode explicar a pouca massa ganha se considerarmos a formação de espécies mais estáveis na presença de glicina, ainda mais à medida que nos aproximamos da forma zwitteriônica. Entretanto, dessa mesma forma, deveríamos observar uma oxidação maior do filme em valores de pH maiores uma vez que a glicina estabilizaria o íon metálico decorrente da oxidação do filme, o que não ocorre, indício de que não apenas a complexação do Ni2+ com a gly é importante, mas algum outro fator também o é, como uma possível adsorção de glicina sobre o Ni depositado.

Continuando a sequência de análise das curvas do Co, as curvas de eficiência de remoção do Ni (Fig. 40) obtidas por carga e por variação de frequência pouco auxiliam em uma compreensão mais ampla do processo. Consideramos, nesse caso, a reação direta:

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni^{0}$$
 (Eq. 40)

Observa-se que a eficiência de remoção pela corrente e frequência do processo tanto na presença quanto na ausência de glicina não ultrapassa 20%. No banho sem glicina as curvas apresentam uma discrepância de 10%, o máximo alcançado, no banho em pH 5, sendo tal diferença reduzida com o aumento do pH. Nos banhos com glicina a discrepância entre as eficiências aumenta com o pH sendo a discrepância máxima, de 7% em pH 7. Isso indica que pouco Ni é oxidado e que há a ocorrência de algum outro processo com o filme depositado para que isso ocorra. Dessa forma, independente da presença de gly, a formação de camadas passivantes sobre o filme de Ni depositado torna difícil sua remoção. É muito provável que alguma camada protetora esteja sendo formada, mas são necessários dados mais conclusivos quanto a isso.



**Figura 40.** Curvas da eficiência de corrente pelo pH do banho em banhos de  $NiSO_4 0.05$  M e  $Na_2SO_4$  com e sem gly calculadas a partir da carga passada pelo sistema ou da variação de frequência.

As curvas de  $\Delta f \propto Q$  para os banhos **Ni** (Fig. 41) e **Nigly** (Fig. 42) se tornam mais difíceis de analisar mecanísticamente. No caso do banho sem glicina, como já discutido anteriormente, não há a existência de um perfil linear com a mudança de pH, com cada curva apresentando valores da razão M/z diferentes a cada mudança de pH. Isso torna muito difícil a análise do mecanismo por trás da deposição do Ni. Uma suposição é a formação de um filme viscoelástico na superfície, o que impede a análise da curva pela equação de Sauerbrey.

Já as curvas dos banhos com a presença de glicina (Fig. 42) apresentam um perfil similar àquele observado nos banhos de Co<sup>2+</sup> com gly. Pode-se observar a existência de um patamar antes do início da redução em todas as curvas em intensidades decrescentes com o aumento do pH. Observa-se também que há uma diferença no coeficiente angular da curva em pH 3 com as demais. A Tabela 6 lista as principais reações possíveis para o sistema e seus respectivos valores da razão M/z.

**Tabela 7.** Reações dos banhos com Ni 0.05M, Na<sub>s</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M na presença e ausência de glicina que podem causar um aumento da massa depositada. A razão M/z foi calculada teoricamente através das massas molares das espécies e do número de elétrons que são passados no sistema. As espécies em negrito são aquelas consideradas para o cálculo da massa.

| Reação   | $\frac{M}{z}$ , g mol <sup>-1</sup> |
|--|-------------------------------------|
| $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni$                         | 29.8                                |
| $H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ads}^+ + 2H_2O$              | 1                                   |
| $2H_30^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2H_20$         | 0                                   |
| $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + OH^-$                     |                                     |
| $Ni^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons Ni(OH)^{+}$                 | 37.8                                |
| $Ni(OH)^+ \rightleftharpoons Ni(OH)^+_{ads}$                     |                                     |
| $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + OH^-$                     | 46.3                                |
| $Ni^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Ni(OH)_2 \downarrow$       |                                     |
| $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + OH^-$                     |                                     |
| $Ni^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Ni(OH)_2$                  | 14.4                                |
| $Ni(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ni + 2OH^-$                  |                                     |
| $Ni^{2+} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NiO \downarrow + H_2$  | 37.3                                |
| $Ni^{2+} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NiO + H_2$             | 22.9                                |
| $NiO + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NiOOH_{ads} + OH^- + H_2$ |                                     |
| $Ni^{2+} + gly^- \rightleftharpoons Nigly^+$                     | 133.8                               |
| $Nigly^+ + e^- \rightleftharpoons Nigly_{ads}$                   |                                     |

A razão M/z na curva em pH 3, de 22,36 g mol<sup>-1</sup>, é um indicativo de que a redução de Ni na presença de gly deve ser a redução direta, e a diferença do valor para o esperado na redução direta,  $M/z_{teo} = 29,45$  g mol<sup>-1</sup>, indica uma alta taxa de redução de H<sup>+</sup>. Nos banhos onde pH > 4 observamos um valor de M/z de 24,95 g mol<sup>-1</sup>, o qual sugere uma maior eficiência de corrente.



**Figura 41.** Curvas de variação de frequência por carga catódica dos voltamogramas cíclicos realizados em banhos de NiSO<sub>4</sub> 0,05M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura e o valor da razão M/z de cada uma estão mostrados na figura.



**Figura 42.** Curvas de variação de frequência por carga catódica dos voltamogramas cíclicos realizados em banhos de NiSO<sub>4</sub> 0,05M, glicina 0,1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura e o valor da razão M/z de cada uma estão mostrados na figura.

Esses valores sugerem que a redução direta de Ni é o processo mais provável, e o formato da curva indica que a gly está presente e influencia em sua redução de forma significativa. Isso auxilia na visão de que algum processo está ocorrendo sobre o filme de Ni formado, algum processo que modifique a superfície do filme de forma que a oxidação do metal seja limitada, mas que acrescente massa, como observado na variação de frequência. Apesar disso, saber se a glicina se adsorve na superfície dos metais é ainda mais importante, visto que sua presença torna os sistemas de Ni bemcomportados.

#### 5.2.3 Microgravimetria dos Banhos da Liga

Os mesmos procedimentos para o estudo dos metais foram utilizados para a liga, com a realização de voltametrias cíclicas nos banhos **CoNi** (Fig. 43) e **CoNigly** (Fig. 44). Observa-se um deslocamento de picos para valores de potencial mais positivos com o aumento do pH, o mesmo ocorrendo com o potencial de início da redução. A única exceção para esse perfil é o banho em pH 5, o qual apresenta um perfil mais parecido com o banho em pH 3, como a presença de um pico não muito definido. Há 2 picos anódicos, sendo o mais positivo grandemente reduzido com o aumento do pH. Em pH 6 e 7 ambos os picos são imperceptíveis havendo apenas a formação de um patamar anódico. Isso vai contra o esperado a partir da carga catódica, a qual sugere uma maior quantidade de material reduzido com o aumento do pH. Uma possibilidade é a maior influência do Ni sobre o filme, apesar de o filme apresentar o fenômeno da codeposição anômala. De forma geral, os voltamogramas se assemelham com os banhos de Co<sup>2+</sup>.

No voltamograma dos banhos com glicina (Fig. 44) observa-se que o aumento do pH causa mudanças no perfil do voltamograma, como o aumento do número de crossovers além de um deslocamento do pico para valores positivos, bem como o potencial de início da redução. Assim como nos banhos de Co e Ni há o surgimento de um patamar de corrente no banho em pH 3 um pouco antes do início da redução. O voltamograma muda de forma, de forma semelhante àquela observada nos banhos de Co, sendo o perfil catódico observado no banho em pH 7 muito semelhante ao observado no caso do Co e bem diferente do observado no banho de Ni, sugerindo uma maior influência do Co do que o Ni nesse valor de pH.



**Figura 43.** Voltametrias cíclica a 10 mV s<sup>-1</sup> dos banhos de CoSO<sub>4</sub> 0,025M, NiSO<sub>4</sub> 0,025M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem.



**Figura 44.** Voltametrias cíclica a 10 mV s<sup>-1</sup> dos banhos de CoSO<sub>4</sub> 0,025M, NiSO<sub>4</sub> 0,025M, glicina 0.1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem.

As curvas de frequência por potencial dos banhos **CoNi** (Fig. 45) e **CoNigly** (Fig. 46) apresentam um perfil bem diferente entre ambos. As curvas nos banhos sem gly apresentam um desvio semelhante ao observado nos voltamogramas cíclicos, com o deslocamento da curva em pH 5 para algo mais similar à curva em pH 3. À medida que o pH do meio é aumentado há um aumento da quantidade de material depositado e uma diminuição de quanto material é oxidado. Uma quantidade tão baixa de material oxidado se assemelha mais aos banhos de Ni do que os de Co, onde em pH 3 foi possível remover todo o filme. Também é interessante notar como é possível depositar mais massa na liga do que quando os metais são depositados separadamente, ao menos quando o meio está com pH 7. Pelos mecanismos propostos até agora na literatura, um aumento da massa na liga do que na deposição dos metais sozinhos é algo improvável, e sugere que algum outro processo da codeposição anômala ainda não foi analisado.



**Figura 45.** Curvas de variação de frequência pelo potencial aplicado obtidas junto com a varredura cíclica de potencial dos banhos de  $CoSO_4 0,025M$ ,  $NiSO_4 0,025M$  e  $Na_2SO_4 0,5M$  em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem.

Nos banhos **CoNigly** (Fig. 46) o que se observa é algo intermediário ao observado nos banhos de Co e de Ni. O aumento do pH causa um aumento na massa depositada e há um pequeno deslocamento no potencial de início da redução acima de pH 6. Em ambos os casos com e sem glicina o aumento do pH aumenta a quantidade de massa oxidada. O que se observou nos banhos de Co com glicina foi um aumento da quantidade do filme removido, diminuindo a eficiência de oxidação com o aumento do pH. Já no Ni não havia a remoção de qualquer filme independente do pH, indicando que ao menos a oxidação da liga representa um perfil intermediário da oxidação dos dois metais. Isso sugere que a glicina tem papel oposto nos depósitos de Ni e Co, e o que ocorre aqui está em um patamar intermediário.

A adsorção de Gly parece ser a peça fundamental para compreender seu papel. Mas sua adsorção nos filmes de Co e Ni é muito importante e deve ser a responsável pela diferença de quantidade de matéria oxidada observada na deposição dos metais. O próximo passo é investigar a existência de adsorção em nesses metais e verificar sua dependência do pH e potencial.



**Figura 46.** Curvas de variação de frequência pelo potencial aplicado obtidas junto com a varredura cíclica de potencial dos banhos de  $CoSO_4$  0,025M, NiSO\_4 0,025M, glicina 0.1M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura está mostrado na imagem.

Comparando a eficiência de remoção pela carga e pela massa (Fig. 47) observamos novamente um perfil intermediário entre os observados nos banhos de Co e Ni. As eficiências na ausência de Gly correspondem bem uma à outra em toda a janela de pH estudada, mostrando que não há muitos processos paralelos ocorrendo, mas que a redução direta dos íons é o processo dominante apenas em pH 3.



**Figura 47.** Curvas da eficiência de corrente pelo pH do banho em banhos de  $CoSO_4$  0,025M, NiSO\_4 0.025 M com e sem glicina calculadas a partir da carga passada pelo sistema ou da variação de frequência.

Os banhos com Gly, por outro lado, apresentam discrepâncias nos valores de eficiência, atingindo uma diferença mínima em pH 4, aumentando com o aumento do pH. Apesar disso, o desvio não é maior do que 15% significando um mecanismo mais complexo do que se imagina a partir da redução dos dois metais para a redução da liga. Tal complexidade está relacionada à interação que há entre os metais e a Gly, sendo relacionada ao Co em pH baixo e ao Ni em pH alto, como pode ser visto ao se comparar tais dados com os das Figuras 6 e 13.

Finalmente, o perfil das curvas  $\Delta f \ge Q$  para o banho **CoNi** (Fig. 48) mostra um aumento gradual no valor da razão M/z com o aumento do pH. Os valores observados da razão M/z, que se iniciam em 25,64 g mol<sup>-1</sup> e vão até 27,87 g mol<sup>-1</sup>, sugerem a redução direta dos metais, mas sem ser possível definir a composição da liga.



**Figura 48.** Curvas de variação de frequência por carga catódica dos voltamogramas cíclicos realizados em banhos de  $CoSO_4 0,025M$ ,  $NiSO_4 0,025M$  e  $Na_2SO_4 0,5M$  em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura e o valor da razão M/z de cada uma estão mostrados na figura.

Essas curvas  $\Delta f x Q$  se mostram muito mais semelhantes aos perfis das curvas de Co do que de Ni, sugerindo uma maior semelhança com o mecanismo esperado na redução de Co. Entretanto, é impossível distinguir quem comanda o mecanismo, caso o mesmo ocorra por uma competição entre as reduções diretas, uma vez que a razão M/z de ambos os metais dista pouco entre si. Os valores das razões M/z para as espécies no banho se encontram nas Tabelas 5 e 6. A reação proposta por Zech, Podlaha e Landolt, que passa pela formação do intermediário, apresenta a mesma razão M/z que a reação direta de cada um dos metais apresenta.

Já a curva ∆f x Q dos banhos **CoNigly** (Fig. 49) mostra um perfil semelhante ao observado nos banhos onde a Gly esta presente, sugerindo um efeito semelhante da Gly em todos eles. Há o patamar antes do início da redução e que diminui de intensidade com o aumento do pH, bem como uma diferença entre o valor da razão M/z entre o banho com pH 3 e os demais. Nesse caso, assim como no de Co, a adição de Gly aumenta a eficiência de remoção, indicando uma simplificação do mecanismo ou a

remoção de etapas mais complexas, apesar de mais estáveis, o que explica a redução na massa total depositada quando se comparam os banhos sem Gly e com.



**Figura 49.** Curvas de variação de frequência por carga catódica dos voltamogramas cíclicos realizados em banhos de  $CoSO_4 0,025M$ ,  $NiSO_4 0,025M$ , glicina 0,1M e  $Na_2SO_4 0,5M$  em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Au. O programa da varredura e o valor da razão M/z de cada uma estão mostrados na figura.

O valor da razão M/z para todos os valroes de pH sugerem o mecanismo de redução direta dos metais, com uma competição entre a redução direta de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , não sendo explicado porque o  $\text{Co}^{2+}$  acaba se depositando em maior quantidade. Essa explicação, baseada no trabalho de Matlosz [61], entretanto, não é a única possível. Levando em consideração o trabalho de Landolt, Podlaha [63] é possível que o mecanismo passe pela formação de uma espécie intermetálica, [CoNi]<sup>3+</sup>, o qual resultaria na redução de um dos metais e retorno do outro a solução como íon. O valor da razão M/z nesse caso dependeria apenas de qual seria o metal reduzido.

## 5.2.4 Conclusões Parciais

A presença de glicina, em uma concentração 2x maior que a dos íons Co, dificulta a redução de íons Co<sup>2+</sup> em meio ácido, através do efeito tamponante. Apesar disso, a glicina não afeta a forma com a qual o filme de Co aumenta de massa, mas sim a quantidade de massa depositada em todos os valores de pH. Os filmes de cobalto são mais fáceis de serem removidos na presença de glicina, o que pode ser justificado através da formação de complexos com o aditivo assim que a os íons de  $Co^{2+}$  são liberados no banho, com o seguinte mecanismo proposto:

$$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e^{-}$$
 (Eq. 41)

$$Co^{2+} + ngly^{-} \rightleftharpoons Cogly_n^{2-n}$$
 (Eq. 42)

A redução do cobalto não se altera com a mudança de pH, apresentando um alto valor de eficiência de corrente, como esperado. A presença de glicina não altera esse quadro, apresentando uma eficiência de corrente menor, mas compatível com o mecanismo de redução direta. Não foram observados indícios da adsorção de espécies estáveis no eletrodo, sejam elas Co(OH)<sub>n</sub> ou Cogly<sub>n</sub>.

Essas informações não permitem dizer se houve ou não a formação de  $Co(OH)_n$  como espécie intermediária no mecanismo, uma vez que o tempo de existência dessa espécie intermediária é breve e a microbalança não consegue captar o sinal.

Os banhos de níquel, em contrapartida aos banhos de cobalto, são significativamente afetados pela presença de glicina. Há uma ordenação do sistema na presença do aditivo em todos os valores de pH, um forte indicativo do importante papel de tampão do aminoácido nesses banhos. Mesmo na presença de aditivo a remoção dos filmes de níquel é difícil, o que sugere que alguns outro processo ocorre na superfície do filme de Ni. As espécies NiO, NiOOH<sup>-</sup> e Ni(OH)<sub>n</sub> formando uma camada passivante é a causa mais provável para esse fenômeno.

Sem a presença da glicina o mecanismo de redução do níquel apresenta alta complexidade, e, considerando a formação de uma camada passivante, pode ser explicado através da formação de um filme viscoelástico, o qual não pode ser analisado através da equação de Sauerbrey. Com o aditivo observa-se um mecanismo de redução

direta do metal com uma eficiência de corrente alta. A observação desse mecanismo corrobora a ocorrência de outras reações na superfície dos filmes de Ni depositados, os quais não aumentam a massa do depósito.

Os banhos da liga apresenta propriedades intermediárias dos dois íons metálicos que os compõem: na ausência de glicina os banhos tem picos catódicos semelhantes aos banhos de Co, enquanto na presença de glicina os picos se assemelham àqueles dos banhos de níquel. A massa total depositado em meios mais alcalinos (pH 6 e 7) é maior do que as massas obtidas nos banhos dos íons metálicos. A eficiência de remoção dos filmes é intermediária aos dos banhos dos íons metálicos, indicando que o cobalto reduzido é oxidado, enquanto o níquel não o é, fornecendo os valores intermediários.

A formação da liga apresenta um mecanismo que, devido à semelhança entre as razões M/z da redução direta dos dois íons metálico, não pode ser especificado. O mecanismo sugere a redução da liga, na presença e ausência de glicina, com alta eficiência de corrente. Entretanto, não é observada a formação de hidróxidos adsorvidos à superfície com mecanismo da liga, o que sugere que não há a formação de uma camada de hidróxido adsorvida na superfície, como suposto em muitos mecanismos.

Assim como nos estudos anteriores, a glicina parece não afetar diretamente o mecanismo mas sim os equilíbrios em solução. O próximo estudo se focará na possibilidade de a glicina se adsorver, mesmo que brevemente, na superfície dos filmes formados.

### 5.3 Estudos Espectroeletroquímicos

Os eletrodos metálicos comumente utilizados em estudos de eletrodeposição apresentam como característica comum a estabilidade frente às mudanças do pH do banho, ao valor de potencial aplicado e inatividade frente ao solvente utilizado. Como a maioria dos estudos se dá em meio aquoso os eletrodos mais utilizados são Pt, Au e carbono vítreo (GC), onde esses materiais são inertes.

É exatamente a reatividade de eletrodos de Fe, Ni e Co em soluções aquosas que impede seu uso como eletrodo de trabalho para muitos banhos industriais. Dependendo das condições do meio esses eletrodos se oxidam em diversas soluções aquosas e formam camadas passivantes [42], o que pode ser comprovado pela mudança em seu aspecto metálico brilhante o qual se torna escuro e opaco. O mesmo ocorre quando são expostos por tempos prolongados ao ar, mudando de coloração: assim, não apenas sua obtenção, mas seu transporte pode ocasionar mudanças superficiais que alteram muitas de suas propriedades (adsorção de espécies, janela de potencial de trabalho, alcalinização da interface, etc.).

Entretanto, durante a eletrodeposição dessas espécies há a substituição da superfície inicial, geralmente formada por Au ou Pt, por camadas dos metais sendo depositados, logo saber como ocorre a interação desse novo eletrodo metálico com as espécies em solução é parte fundamental da compreensão do processo de eletrodeposição. Outro problema é determinar como esse novo eletrodo se comporta: sua formação é rápida e ininterrupta de forma que é possível considerar durante a eletrodeposição a superfície do metal puro, sem quantidades significativas de óxidos e óxidos-hidróxidos, ou essas espécies se formam em quantidade considerável existindo sítios na superfície que correspondem ao metal puro e outros aos óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxidos?

Como já demonstrado, nos estudos com a EQCM, os aditivos afetam as voltametrias cíclicas dos metais. Uma das questões levantadas nesses estudos se relaciona ao local onde os aditivos exercem influência para influenciar os banhos: na interação com os íons em solução, como agentes complexantes e tamponantes, ou no substrato, através da adsorção? Já temos informações sobre o papel dos aditivos como agentes complexantes através de curvas de distribuição de espécies, e o efeito como agente tamponante também é conhecido, apesar de não ter sido possível quantificar as mudanças de pH na superfície. A adsorção de espécies em eletrodos de Co e Ni policristais, resultados da eletrodeposição, ainda não foi estudada. A adsorção de glicina em eletrodos de Co e Ni será aqui estudada através da técnica de FT-IR.

Assim, estudar-se-á eletrodos de Co e Ni, verificando sua estabilidade através de medidas da OCP por tempos longos. A deposição do outro metal sobre os eletrodos será verificada através de voltametrias cíclicas e cronoamperometrias. Os efeitos de glicina sobre esses eletrodos serão verificados através da técnica de IR.

#### 5.3.1 Estabilidade dos Eletrodos

Os filmes metálicos obtidos para uso como eletrodos apresentam um brilho condizente com a coloração esperada e foram inseridos em uma solução de NaSO<sub>4</sub> 0,1M, pH 7,00 e deixados em circuito aberto (OCP) em uma célula aberta por 11h com a medição da variação de seu valor de OCP (Fig. 49). O eletrodo de Ni apresentou uma grande variação no seu valor de OCP, indicando uma mudança química que ocorre em sua superfície, enquanto que a mudança no valor de OCP de Co, também esperada, foi consideravelmente menor.

. O perfil observado na mudança de OCP (Fig. 50), com um deslocamento acentuado no valor da OCP para valores positivos é indicativo da formação de uma

camada de passivação sobre os eletrodos. É sabido da literatura que Ni forma com facilidade uma camada de passivação [42], formada principalmente por óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de Ni. O Co também forma uma camada de passivação, como observado pelo formato de sua curva de OCP. Entretanto, a passivação do eletrodo de Co é menos extensa que a observada no Ni.



**Figura 50.** Variação do potencial de circuito aberto de soluções de  $Na_2SO_4$  0,1M com o tempo em eletrodos de Co e Ni.

Ni, devido à sua importância industrial, teve seu processo de passivação bastante estudado, sendo bem entendido hoje em dia a formação de seu filme em diferentes valores de pH e em meios de sulfato e cloreto [83]. Esse tipo de análise suscita outro tipo de indagação: é possível que essa passivação de Ni ocorra durante a redução dos íons em meio sem tampão? Se sim, como isso afeta a eletrodeposição de Ni? Como isso afeta a formação de ligas de Ni?

O transporte do eletrodo da célula colocada no termostato para o espectrômetro ocasiona em uma exposição da superfície do eletrodo ao ar, diretamente ou através da difusão do gás em camadas do líquido sobre o eletrodo. Portanto, não é possível afirmar que o eletrodo apresente uma superfície de Ni 100% puro quando estudado. A dificuldade não está em impedir a passivação da superfície, mas em conhecer sua

extensão. Como mostrado em estudos anteriores, os picos catódicos de voltamogramas cíclicos de banhos de Ni não são reprodutíveis o que sugere mudanças não reprodutíveis na deposição, como por exemplo, a formação de diferentes sítios de passivação na superfície.

## 5.3.2 Reduções nos eletrodos de Co e Ni

Após determinar a estabilidade dos eletrodos, verificou-se a influência de filmes finos de um dos metais da liga sobre a deposição do outro metal. Voltametrias cíclicas foram realizadas em diferentes valores de pH e na presença e ausência de glicina. Obteve-se os eletrodos da maneira descrita anteriormente e após o término da aplicação de corrente eles foram lavados gentilmente, mas abundantemente, e posicionados na solução para a deposição do segundo metal.

Os voltamogramas da redução de Ni na ausência de glicina sobre um eletrodo de Co (Fig. 51) mostram um perfil diferente daquele observado nos processos sobre um substrato de Au. Na redução sobre Au há dois *loops* de corrente entre as varreduras anódicas e catódicas, indicativo de um processo de nucleação e crescimento [84], enquanto que na redução sobre Co não há tal fenômeno (o overlap no início do experimento em pH 3.0 é devido ao salto de potencial inicial). Isso indica que a redução de Ni não encontra obstáculos para se reduzir sobre Co.

O valor do pH do meio não exerce grande influência sobre o processo, deslocando o pico catódico para potenciais mais positivos, da mesma forma que é observado sobre eletrodos de Au. Há uma grande diferença no valor da corrente catódica e anódica, um indicativo de que o filme de Co também é oxidado em potenciais mais positivos. Diferentemente das deposições de Ni sobre Au, não há o aparecimento de outros picos durante a varredura catódica, o que se relaciona a um processo mais simples para a redução do metal. O aumento linear da corrente anódica indica que não há uma transição entre a corrente de oxidação do Ni e a do Co, o que foi observado durante a varredura cíclica da liga nos estudos com a EQCM.



**Figura 51**. Voltametria cíclica de um banho de NiSO<sub>4</sub> 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Co com velocidade de varredura igual a 10 mV s<sup>-1</sup>. O valor da OCP é de -0.42V.

A adição de glicina ao banho depositante não altera de forma significante o formato das varreduras cíclicas (Fig. 52). O pico catódico se torna ainda mais indefinido, apresentando uma quantidade menor de carga catódica passada pelo sistema. A corrente anódica não é deslocada nem aumentada, indicando que o processo de oxidação se dá da mesma forma que o banho sem glicina e independe do valor do pH.

É esperado que a adição de glicina tenha algum efeito sobre a deposição de Ni, como foi observado em estudos anteriores em eletrodo de Au, onde a glicina afetou consideravelmente o perfil catódico dos voltamogramas de Ni. O aminoácido atua principalmente como um agente complexante (em valores de pH acima de 6) e como tamponante. Entretanto, com pequena variação nos voltamogramas sobre o eletrodo de Au, a glicina não parece atuar nestas soluções dessas maneiras.



**Figura 52**. Voltametria cíclica de um banho de NiSO<sub>4</sub> 50 mM, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, Gly 50 mM em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Co com velocidade de varredura igual a 10 mV s<sup>-1</sup>. O valor da OCP é de -0.40V.

A explicação mais direta é a facilidade de redução de Ni sobre o Co, o que faz com que a eficiência de corrente, que já é consideravelmente alta para ambos os metais, aumente ainda mais. Sem a formação de OH<sup>-</sup> como subproduto da HER não há a formação de glicinato e não há alterações no valor do pH, limitando a atuação da Gly tanto como agente complexante como tampão. Ainda assim, não há evidências diretas para esse comportamento do sistema.

Fica aparente que a deposição de Ni sobre Co não é similar à forma observada na deposição sobre Au. A mudança no perfil voltamétrico, indicando uma facilidade de nucleação de Ni sobre Co, não está muito clara, ainda mais que o perfil cristalográfico dos dois metais é bastante diferente. A adição de Gly, um agente complexante para banhos de Ni em valores de pH elevados, não mostrou alteração no perfil observado indicando que a complexação não está acontecendo.

Voltamogramas de deposição de Co sobre Ni sem glicina foram obtidos (Fig. 53) em diferentes valores de pH. Em pH 5.0 o perfil voltamétrico é bastante semelhante



**Figura 53**. Voltametria cíclica de um banho de  $CoSO_4$  50 mM,  $Na_2SO_4$  0.1 M em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Ni com velocidade de varredura igual a 10 mV s<sup>-1</sup>. O valor da OCP é de -0.21 V para o banho em pH 3 e -0.18 V para o banho em pH 5.2.

Em pH 3.0 houve uma mudança no perfil voltamétrico. Não são mais observados os cruzamentos de corrente característicos do processo de nucleação e crescimento. Tal perfil é o mesmo observado na deposição de Ni sobre Co. O pico anódico no voltamograma, equivalente à oxidação de Co, aparece nos voltamogramas do eletrodo de Co em potenciais mais negativos. A presença dos filmes de Ni sobre o eletrodo de Co deslocam a oxidação para valores de potencial mais positivos, e quando se oxida uma fração considerável do filme de Ni inicia-se a oxidação do eletrodo de Co, em quantidade muito superior à do filme, por isso não se observa um pico na janela de potencial escolhida.

A adição da glicina altera de forma considerável os voltamogramas de Co sobre eletrodo de Ni (Fig. 54). Em pH 5.0 não se observa mais os cruzamentos de corrente catódica, indicando que a redução de Co sobre Ni com glicina é mais fácil que sua redução sobre Co. A partir desse valor de pH a Gly começa a atuar como agente complexante para os íons de Co e deve ser devido a tal efeito que se observa a ausência dos cruzamentos. A glicina pode ainda se adsorver sobre a superfície de Ni, superfície esta propensa a se oxidar e formar óxidos e óxidos-hidróxidos, facilitando a redução do Co sobre o Ni.



**Figura 54**. Voltametria cíclica de um banho de  $CoSO_4$  50 mM,  $Na_2SO_4$  0.1 M, glicina 50 mM em diferentes valores de pH sobre um eletrodo de Ni com velocidade de varredura igual a 10 mV s<sup>-1</sup>. O valor da OCP é de -0.12V para banho em pH 3 e de -0.20V para o banho em pH 5.

Há a perda do formato definido do pico catódico, apesar de o pico anódico pouco ser afetado. As mesmas características são observadas no banho em pH 3.0: sem presença de cruzamentos das correntes catódicas, os picos catódicos pouco definidos e um pico anódico bem definido. O perfil dos voltamogramas indica que a deposição de Co sobre Ni é tão favorecida quando a de Ni sobre Co, apesar de ainda não haver uma explicação para este efeito.

Diferente dos banhos de Ni, o pH das soluções e a presença de glicina afetam o perfil voltamétrico de banhos de Co sobre Ni, indicando um processo de redução mais complexo. Apesar disso, o papel catalítico da superfície sobre a deposição do outro metal da liga se mostrou presente.

#### 5.3.3 Estudos dos Eletrodos de Co

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados com a aplicação de valores de potencial crescentes negativamente e verificou-se as espécies formadas através da espectroscopia FTIR. As curvas de cronoamperometria de banhos contendo apenas sulfato em eletrodos de Co (Fig. 55) mostram o perfil esperado para esse tipo de sistema: com o salto de potencial, há um salto no valor da corrente catódica, devido ao carregamento da dupla camada elétrica, seguido de sua diminuição até um valor de corrente limite. Como a única reação possível nesse sistema nessas condições é a redução da água o formato do cronoamperograma segue o padrão esperado. A diminuição no valor do potencial, para potenciais mais negativos, torna a corrente limite mais catódica.



**Figura 55**. Cronoamperogramas de um banho de  $Na_2SO_4 0.1 M$  em pH = 5.8 sobre um eletrodo de Co em diferentes valores de potencial e com tempo de aplicação de 180 s.

Como há poucas espécies envolvidas no processo da HER, foi possível observar através dos espectros FT-IR de soluções sem glicina, em diferentes valores de pH (Fig. 55 e 56), mudanças nos valores das bandas e associa-los com a formação ou mudança de espécies. Os saltos de potencial, que foram feitos de forma conseguinte, consideram o mesmo *background*, logo a mudança nas intensidades das bandas deve ser comparada com o "ponto zero" do processo, e não com os espectros em saltos anteriores.

Vale aqui ressaltar um problema inerente ao sistema eletroquímico utilizado no equipamento de FTIR: a limitação das reações química para uma camada fina. Nesse sistema a difusão das espécies do *bulk* para a interface é limitada. Obviamente no sistema em estudo, solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a reação de interesse envolve o solvente, e devido às limitações espaciais o principal fenômeno de transporte de massa é a migração, oriunda da aplicação e potencial.

A diminuição do valor da OCP para um valor mais negativo (Fig. 50), gera um efeito interessante: nas primeiras aplicações de potencial, um pouco mais negativos que a OCP, estamos em realidade aplicando um potencial mais positivo do que a real OCP. Isso faz com que a dupla camada elétrica seja carregada positivamente. Tal carregamento atrai íons  $SO_4^{2^-}$ , o que pode ser observado pelo aumento da banda na região de 1180 cm<sup>-1</sup> [24] (Fig. 56), sendo as especies  $SO_4^{2^-}$  as únicas presentes no banho ativas nessa região. Um aumento no valor do potencial negativo aplicado carrega a dupla camada negativamente, reduzindo a banda de absorção de  $SO_4^{2^-}$ . Em valores de sobrepotencial negativos o carregamento negativo da dupla camada faz com que a presença de  $SO_4^{2^-}$  diminua devido à repulsão eletrostática.

Com a diminuição do valor do sobrepotencial (mais negativo) observa-se o aumento no valor da banda em 3680 cm<sup>-1</sup>. Tal banda pode ser associada ao estiramento das ligações O-H [85], um indicativo de que espécies OH<sup>-</sup> livres estão sendo formadas. Tal fenômeno é esperado uma vez que um dos subprodutos da HER são os íons OH<sup>-</sup>. O aumento da quantidade desses íons também auxilia na diminuição da quantidade de íons  $SO_4^{2-}$  por repulsão eletrostática.



**Figura 56**. Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4$  0.5 M em pH = 3.5 sobre um eletrodo de Co. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. As linhas tracejadas destacam as bandas em 1180 cm<sup>-1</sup> e 3680 cm-1, relacionadas à adsorção de sulfato e estiramento O-H.

Acima de -1,0V a redução de água ocorre tão rapidamente que as muitas nano/microbolhas formadas se agrupam formando bolhas maiores de H<sub>2</sub>. Devido à geometria do eletrodo, bolhas de H<sub>2</sub> são retidas na superfície, fazendo com que as bandas de absorção diminuam bruscamente, limitando a absorção do laser e interferindo com as intensidades das bandas no espectro. Quando tais distorções aparecem, o experimento é interrompido.

A mudança no valor de pH do meio (Fig. 57) não altera de forma significativa o perfil dos espectros na ausência de aditivo. Apesar disso, um pequeno aumento na intensidade da banda em 3680 cm<sup>-1</sup>, relativa ao OH<sup>-</sup>, é observada no espectro em pH 5.0, o que é esperado devido ao pH mais elevado da solução, permitindo a estabilização dos íons OH<sup>-</sup> livres formados.



**Figura 57**. Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4$  0.5 M em pH = 5.1 sobre um eletrodo de Co. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. As linhas tracejadas destacam as bandas em 1180 cm<sup>-1</sup> e 3680 cm<sup>-1</sup>.

Na presença de glicina (Fig. 58 e 59) há alterações importantes no espectro: em valores de sobrepotencial mais negativos, onde ocorre a HER, as bandas referentes as espécies  $OH^-$  são menos acentuadas; por fim, dependendo do pH, o potencial onde a formação de H<sub>2</sub> prejudica a leitura do espectro é deslocada para potenciais mais positivos.

O primeiro potencial aplicado, em -0.5V é bastante negativo e, como nos estudos sem glicina, há a aproximação eletrostática de  $SO_4^{2-}$  possivelmente devido ao carregamento positivo da dupla camada elétrica. Há, em sobrepotenciais mais negativos uma banda negativa de absorção de  $SO_4^{2-}$ , indicando que os íons  $SO_4^{2-}$  perto da superfície migram para longe, o que pode ser explicado por uma repulsão eletrostática.

Devido ao seu papel como agente tamponante e complexante a glicina, com a liberação de OH<sup>-</sup> devido à HER, reage com os íons OH<sup>-</sup> livres formando glicinato (gly<sup>-</sup>), sua forma aniônica. Dessa forma, a glicina mantém o valor do pH baixo, o que é mais visível em meio ácido, reagindo com o OH<sup>-</sup> formado na HER e formando gly<sup>-</sup>.


**Figura 58**. Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4$  0.5 M, glicina 0.05 M em pH = 3.5 sobre um eletrodo de Co. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. Em tracejado estão as bandas 1331, 1416 e 1562 cm<sup>-1</sup> esperadas em banhos onde a forma aniônica é formada.



**Figura 59**. Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4$  0.1 M, glicina 50 mM em pH = 5.8 sobre um eletrodo de Co. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. Em tracejado estão as bandas 1331, 1416 e 1562 cm<sup>-1</sup> da espécie gly<sup>-</sup> e 3680 cm<sup>-1</sup> do estiramento O-H.

O espectro das bandas da região entre 1250 e 1750 cm<sup>-1</sup> apresenta quatro picos diferentes. Sabe-se da literatura [86-88] que esses picos estão relacionados às diversas vibrações da glicina. As bandas que identificam as espécies de glicina estão na Tabela 7.

| Bandas / cm <sup>-1</sup> | Orientação<br>+ (positiva) ou - (negativa) | Espécie                       |
|---------------------------|--|-------------------------------|
| 1263                      | -  | alv <sup>H</sup> <sup>+</sup> |
| 1741                      | -  | giyn <sub>2</sub>             |
| 1333                      | +  |                               |
| 1413                      | +  | aluU                          |
| 1504                      | +  | giyii                         |
| 1601                      | +  |                               |
| 1331                      | -  |                               |
| 1416                      | -  | gly                           |
| 1562                      | +  |                               |

**Tabela 8.** Valores de bandas e suas orientações para as três diferentes formas da glicina em solução. Cada uma dessas bandas está relacionada à uma diferentes vibração presente na molécula.

Sabe-se a partir da curvas de distribuicao de especies quais especies sao predominantes nos diferentes valores de pH do meio, sendo a Dependendo de sua forma iônica, há diferenças observadas nas intensidades dos picos, o que permite analisar como a Gly responde com a mudança de potencial nesse sistema. Em valores de sobrepotencial baixo, não há uma distinção muito clara dos picos, o que é alterado à medida que o valor de sobrepotencial é aumentado. Em valores de sobrepotencial bem negativos observa-se um padrão semelhante ao esperado para o glicinato, com os picos indicando que o aminoácido passou de sua forma zwitterion para sua forma aniônica.

Relacionando a limitação da intensidade dos picos de OH<sup>-</sup> com a formação de glicinato fica claro o papel de tampão exercido pela glicina: em pH 3 a glicina tampona as espécie OH<sup>-</sup> formadas, formando gly<sup>-</sup>. A Fig. 58 apresenta bandas de glicinato bem definidas e as bandas do estiramento O-H são quase imperceptíveis. Em pH 5 (Fig. 59), a HER não é mais tão intensa apesar de continuar a formação de OH<sup>-</sup>, logo a glicina não atua como tampão até valores de potencial aplicado elevados, e quando começa a

aumentar as bolhas de  $H_2$  formadas impedem o procedimento do experimento. A largura das bandas do espectro não é tão intensa e isso é um forte indicativo de que não há a adsorção de Gly sobre Co. Isso também é esperado devido aos grupos carboxílicos e amina não interagirem fortemente com superfícies metálicas.

A presença de óxidos na superfície pode permitir a adsorção do aditivo, mas a extensão da oxidação da superfície nos estudos aqui apresentados não é significativa a ponto de interferir com os resultados e, portanto, estudos acerca dessa possibilidade não serão conduzidos. Durante a deposição da liga a passivação é ainda menos intensa, não sendo um importante fator. Com a presença de íons Co<sup>2+</sup>, devido à corrosão inerente ao eletrodo de Co, o gly<sup>-</sup> formado nesses valores de pH complexa. Também é esperado um deslocamento das bandas de glicina na presença de complexos com íons metálicos. Portanto, em um eletrodo de Co, o principal papel da glicina na ausência de íons metálicos é a manutenção do valor do pH, a qual ocorre concomitantemente à diminuição da formação de Co(OH)<sub>2</sub>.

#### 5.3.4 Estudos dos Eletrodos de Ni

Apesar da oscilação no valor da OCP de eletrodos de Ni, é possível trabalhar com tal eletrodo através de saltos de potencial. O eletrodo é removido e refeito para o próximo salto, trabalhando-se com superfícies distintas em cada experimento, o que pode causar diferenças nos resultados observados. Além disso, como o tempo de exposição de cada eletrodo ao ar não é igual a extensão da passivação não pode ser considerada igual.

Apesar dessas diferenças não calculáveis seu efeito sobre o resultado eletroquímico e espectroscópico é pequeno e causa pequenos desvios nos dados obtidos. As curvas de cronoamperometria (Fig. 60) concordam com o esperado, indicando que

diferenças específicas na superfície não afetam o perfil. Observa-se um aumento de corrente com um aumento de potencial e a HER afeta o tempo de estabelecimento do patamar de corrente após o salto inicial, como observado nos estudos com Co.



**Figura 60**. Cronoamperogramas de um banho de  $Na_2SO_4$  0.1 M em meio com pH = 5.8 sobre um eletrodo de Ni em diferentes valores de potencial e com tempo de aplicação de 180 s.

Nos espectros (Fig. 61 e 62), observamos um perfil similar ao observado com eletrodos de Co: nos valores de potenciais aplicados menos negativos há um aumento da banda em 1180 cm<sup>-1</sup>, indicativo de um aumento na concentração de  $SO_4^{2-}$  na interface do eletrodo. O aumento do potencial leva a uma redução dessa banda devido ao carregamento negativo da superfície, o qual causa repulsão eletrostática com os os íons  $SO_4^{2-}$ , que são carregados negativamente. A banda em 3680 cm<sup>-1</sup>, relativa à formação de íons OH<sup>-</sup> apresenta comportamentos distintos nos valores de pH, diminuindo com o aumento de potencial em pH 5, enquanto não é aparente em pH 3.

Ainda não está claro qual a causa dessa diferença de comportamento, mas pode estar relacionado ao fato de a formação de hidróxidos na superfície de Ni ser mais facilitada, o que pode ter gerado íons OH<sup>-</sup> na superfície do eletrodo. Com tais íons na



**Figura 61**. Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4 0.1 M$  em pH = 3.5 sobre um eletrodo de Ni. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. As linhas tracejadas destacam as bandas em 1180 cm<sup>-1</sup> e 3680 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 62**. Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4 0.1$  M em pH = 5.8 sobre um eletrodo de Ni. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. As linhas tracejadas destacam as bandas em 1180 cm<sup>-1</sup> e 3680 cm<sup>-1</sup>.

Na presença de glicina (Fig. 63 e 64), observa-se um perfil semelhante ao observado nos eletrodos de Co: uma redução do valor da OCP e um deslocamento no valor do potencial de formação de bolhas para valores negativos, nos dois valores de pH. Há também a inibição da banda de OH<sup>-</sup> em valores de potencial mais negativos, indicativo de que a Gly mantém o valor do pH interfacial baixo atuando como tampão nesse sistema.



**Figura 63**. Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4 0.1 \text{ M}$ , Gly 50 mM em pH = 3.5 sobre um eletrodo de Ni. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. Em tracejado estão as bandas 1331, 1416 e 1562 cm<sup>-1</sup> da espécie gly<sup>-</sup> e 3680 cm<sup>-1</sup> do estiramento O-H.

Nos eletrodos com Ni as bandas relacionadas à glicina são mais definidas e intensas, se alterando com o potencial de forma semelhante aos eletrodos de Co. Não há indicativos de que haja adsorção de glicina na superfície de Ni. O  $\beta$  de complexação da gly<sup>-</sup> é maior com íons Ni<sup>2+</sup>, sendo esperado um deslocamento maior na posição das bandas quando na presença desses íons. Assim como nos eletrodos de Co, a glicina atua como um agente tamponante quando não complexa com os íons metálicos em solução, o que não ocorre de maneira significativa nesse sistema devido à difícil dissolução do Ni.



**Figura 64**. Espectros FT-IR obtidos durante a aplicação de potencial em uma solução  $Na_2SO_4 0.1 \text{ M}$ , Gly 50 mM em pH = 5.8 sobre um eletrodo de Ni. O espectro obtido corresponde à média de 48 espectros obtidos durante 29 s. Em tracejado estão as bandas 1331, 1416 e 1562 cm<sup>-1</sup> da espécie gly<sup>-</sup> e 3680 cm<sup>-1</sup> do estiramento O-H.

Com tais experimentos consegue-se observar que o papel da glicina, apesar de limitado a agente tamponante neste banho, é fundamental para determinar o estado das espécies perto da superfície, catalisar a HER e reagir com os subprodutos dessa reação. Estudos com espectroscopia FT-IR foram planejados em banhos de eletrodeposição dos metais, mas os ensaios iniciais demostraram que a HER em potenciais mais negativos impede a análise do sistema além de potenciais pouco negativos.

## 5.3.5 Conclusões Parciais

A redução de Co sobre Ni e vice-versa é diferente de quando o substrato utilizado é Au. A diferença pode se originar da energia superficial dos eletrodos desses metais, o que torna o efeito catalítico: é mais fácil depositar esses metais uns sobre os outros do que sobre Au. O filme de Ni sofre algum processo relacionado ao pH do meio e forma espécies na superfície impedindo a redução de Co sobre o eletrodo. A glicina interage com essas espécies de Ni formadas na superfície e permite a redução do Co, mesmo em valores de pH elevados. Com essas informações, e com o papel fundamental que a glicina tem como tampão no meio, propõem-se os seguintes mecanismos para a interação dos eletrodos com o solvente e com a glicina:

Formação da camada de passivação:

$$Ni + 2H_2 0 \rightleftharpoons Ni(0H)_2 + H_2 \tag{Eq. 43}$$

$$Ni + H_2 0 \rightleftharpoons Ni0 + H_2$$
 (Eq. 44)

$$NiO + H_2O \rightleftharpoons NiOOH^- + H^+$$
 (Eq. 45)

Interações com a glicina:

$$Ni(OH)_n^{2-n} + glyH \rightleftharpoons Ni(OH)_{n-1}^{3-n} + H_2O + gly^-$$
 (Eq. 46)

$$NiO + 2glyH \rightleftharpoons Ni^{2+} + H_2O + 2gly^- \rightleftharpoons Nigly_2 + H_2O$$
 (Eq. 47)

$$NiOOH^- + glyH \rightleftharpoons NiO + H_2O + gly^-$$
 (Eq. 48)

$$NiOOH^- + 3glyH \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O + 3gly^- \rightleftharpoons Nigly_3 + 2H_2O \quad (Eq. 49)$$

A glicina, em sua forma zwitterion, pode interagir com as espécies consideradas as principais formadas sobre o eletrodo de Ni, ficando em sua forma aniônica.

Os espectros de cobalto indicam a formação dos hidróxidos, os sinais sendo reduzidos na presença de glicina. Apenas a forma aniônica da glicina, glicinato, é intensa e aparece quando a HER é mais intensa, em meio ácido. No meio mais alcalino a glicina não precisa tamponar o meio e a formação de glicinato é limitada a quando a formação de  $H_2$  impede a continuação dos experimentos.

Nos filmes de níquel não são observados indícios de hidróxidos em meio ácido, mas esses picos aparecem em pH 5, confirmando que o pH é responsável pela formação de espécies OH na superfície do eletrodo. Na presença de glicina há a formação de glicinato em potenciais elevados em ambos os valores de pH estudados. A formação dos hidróxidos foi neutralizada em pH elevado, o que pode ser explicado pelo mecanismo proposto acima.

#### 5.4 Estudos de Stress

#### 5.4.1 Stress de filmes de Ni

Os estudos de stress permitem que fenômenos físicos da formação dos filmes possam ser analisados e seus resultados aplicados em fenômenos químicos, como mostrado na literatura [74]. Em realidade, isso se apresenta, na opinião do autor, como um problema de desconhecimento dos fenômenos que ocorrem durante a eletrodeposição de um filme.

É difícil prever como um aditivo está afetando o stress pois pouco é sabido de dito aditivo. Os experimentos de stress realizados nesse capítulo têm como objetivo analisar a formação de stress do ponto de vista químico, analisando o efeito de vários aditivos no filme de níquel com o aparecimento de stress. Não foram feitos estudos com filmes de Co pois eles não parecem apresentar nenhum efeito que dependa apenas do pH do meio.

Para esses estudos, banhos de NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O com ácido bórico, brometo e glicina foram analisados. Os estudos de ácido bórico são extensos na literatura e brometo é utilizado em alguns banhos industriais. Os cronoamperogramas dos banhos de Ni com  $B(OH)_3$  e  $Br^-$  (Figura 65) apresentam perfis diferentes quando da presença de cada espécie e de ambas.

O perfil dos cronoamperogramas segue aquele esperado: o salto de corrente devido ao carregamento da dupla camada com o retorno à corrente de equilíbrio consumindo as espécies na vizinhança do eletrodo, no processo de nucleação do filme. A corrente se estabiliza em um valor anódico na fase de crescimento do filme devido ao valor negativo de potencial.

A curva contendo apenas brometo tem um perfil diferente, sem o aparecimento do pico de corrente no início do cronoamperograma, indicando que o ânion está fazendo algum efeito sobre o banho. Quando da presença de ácido bórico, tal efeito é suprimido

e o perfil observado é semelhante àquele do banho contendo apenas  $B(OH)_3$ . A nucleação do filme de níquel com brometo apresenta algum outro processo ocorrendo simultaneamente, logo ao invés do pico observado no início observamos um vale. É possível argumentar que isso se deve a suposta adsorção de brometo sobre o filme, motivo pela qual a espécie foi escolhida, o que compete com o Ni por sítios ativos na superfície, mas não está claro porque a presença de ácido bórico altera esse perfil. Isso sugere que o papel do  $B(OH)_3$  no banho é mais complexo do que imaginado.



**Figura 65**. Cronoamperogramas de banhos de NiSO<sub>4</sub>· $6H_2O$  0.05M em pH 5.0 com diferentes concentrações das espécies B(OH)<sub>3</sub> e Br<sup>-</sup> sob E = -1.0V.

Concomitante a estes experimentos mediu-se o stress através do sistema explicado anteriormente (Figura 66). Nas figuras de medidas de stress observa-se 2 perfis: o do B(OH)<sub>3</sub>, chamado CT (compressão-tensão), onde primeiro há o aparecimento de stress compressivo no início do processo mas este é substituído pelo stress de tensão; e o perfil dos banho com Br<sup>-</sup>, um sistema T (tensão), onde não há o aparecimento, mesmo no início do processo, de stress compressivo.



**Figura 66**. Medidas de stress com relação à largura do eletrodo de banhos de NiSO<sub>4</sub>· $6H_2O$  0.05M e, pH 5.0 com diferentes concentrações das espécies B(OH)<sub>3</sub> e Br<sup>-</sup> sob E = -1.0V por diferentes tempos. No excerto, uma ampliação dos momentos iniciais do processo nos diferentes banhos.

Os perfis CT são os comumente esperados para a eletrodeposição de metais, eles indicam que há presença de stress de desajuste, do contrário nos momentos iniciais seria observado stress de tensão [75]. Em seguida, com o aparecimento do stress de compressão há a transição do cantilever do Au para o Ni, a nucleação e o crescimento do filme. O aumento do stress de tensão à medida que o experimento continua é explicado na literatura [75] através de uma redução da eficiência faradaica do processo. Nos experimentos de microgravimetria de banhos de cobalto em regime potenciostático observou-se que uma mudança muito pequena na eficiência faradaica do processo.

Caso essa mudança cause o aumento com o tempo do stress de tensão então há duas fontes desse fenômeno: a formação de íons  $OH^-$  devido à HER e sua interação com os íons metálicos, formando Ni(OH)<sub>2</sub>, e a absorção de H<sup>+</sup>, também devido à HER. Nos estudos aqui apresentados não se observou a formação de íons OH<sup>-</sup> nos banhos com glicina, ao menos não em tempos longos o suficiente para ser considerado como adsorvido na superfície do eletrodo. Nos banhos de Ni sem o aditivo o perfil observado

através da EQCM é inconclusivo, pois não é possível afirmar quais espécies estão sendo formadas.

Os autores dos estudos com Co [75] sugerem que é a adsorção e entrada de H<sup>+</sup> em vacâncias quem causa os efeitos observados nas curvas de stress. Caso esses resultados estejam corretos ele adiciona uma nova visão sobre a deposição de metais: a presença de hidrogênio na superfície. Esses dados serão discutidos mais a fundo no próximo capítulo.

Os banhos com sistema de stress T sugerem que, diferentemente dos sistemas CT, a passagem de uma superfície (Au) para a outra (Ni), não se dá de forma gradual, a nucleação e o crescimento do filme não são etapas seguidas.Assim, por exemplo, podese supor que haja uma etapa intermediária a esse processo, que é a substituição do brometo adsorvido por novos sítios de níquel. Espera-se algo no seguinte formato:

$$Br^{-} \rightleftharpoons Br_{ads}^{-}(\theta_{Br} \to 1)$$
 (Eq. 50)

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni \ (\theta_{Ni} \to 1 - \theta_{Br})$$
 (Eq. 51)

$$Ni^{2+} + Br_{ads}^{-} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni + Br^{-}(\theta_{Ni} \uparrow, \theta_{Br} \downarrow)$$
 (Eq. 52)

No banho com Br<sup>-</sup> o crescimento do stress de tensão apresenta um coeficiente angular baixo quando comparado com os outros banhos. Esse é um forte indício de que nos estágios iniciais o brometo se adsorve nos sítios ativos da superfície, mas é gradualmente substituído pelo Ni<sup>2+</sup> o qual faz com que o lento aumento do stress se relacione aos processos na superfície do Ni e do crescimento de seu filme.

No banho de brometo com ácido bórico tem-se um perfil de início das curvas de stress semelhante àquelas dos banhos contendo apenas brometo, indicativo de que o brometo deve se adsorver e dissolver na superfície do ouro. Entretanto, com o passar do tempo o perfil se assemelha àquele dos banhos com ácido bórico, o que implica que ou a substituição do brometo por Ni é rápida, auxiliada pelo ácido bórico, ou que a formação das espécies OH<sup>-</sup> e adsorção de H<sup>+</sup> ocorrem na superfície recoberta pelo brometo, também auxiliadas pelo ácido bórico.

Nos banhos com glicina os cronoamperogramas (Fig. 67) apresentam os perfis de corrente esperados da literatura. As curvas de cronoamperometria na presença de glicina apresentam valores bastante semelhantes. Assim, espera-se que a glicina e o ácido bórico tenham papéis semelhantes na formação do stress.



**Figura 67**. Cronoamperogramas de banhos de NiSO<sub>4</sub>· $6H_2O$  0.05M em pH 5.0 com diferentes concentrações das espécies B(OH)<sub>3</sub> e glicina sob E = -1.0V.

As curvas de stress (Fig. 68) na presença de ácido bórico têm perfil semelhante àqueles observados nos banhos anteriores, apresentando um sistema CT. Novamente, aqui pode-se discutir a influência dos íons  $OH^-$  e da adsorção dos íons  $H^+$  sobre a superfície do eletrodo. O banho apenas com glicina tem um perfil intermediário. Apesar de não ser observado diferenças significativas nas cronoamperometrias, o perfil sugere que a glicina afeta os estágios iniciais da eletrodeposição de Ni. Não foi observado nos estudos com FT-IR a adsorção de glicina sobre Ni em valores de potencial negativos, e em eletrodos de Au a adsorção só foi observada em valores de potencial positivos. Assim como o B(OH)<sub>3</sub>, a glicina é um tampão. Essa diferença nos banhos contendo apenas glicina pode ser explicado através da única propriedade de banho diferente entre o aminoácido e o ácido bórico: a complexação. Em realidade a glicina se adsorve sobre o Au na OCP ou quando o potencial aplicado é negativo, mas sua substituição pelo níquel não é lenta como no caso do brometo, ela é rápida e a espécie de glicina desorvida complexa com os íons de Ni<sup>2+</sup> próximos à superfície, controlando o crescimento do filme de níquel.



**Figura 68**. Medidas de stress com relação à largura do eletrodo de banhos de NiSO<sub>4</sub>· $6H_2O$  0.05M e, pH 5.0 com diferentes concentrações das espécies B(OH)<sub>3</sub> e glicina sob E = -1.0V por diferentes tempos. No excerto, uma ampliação dos momentos iniciais do processo nos diferentes banhos.

## 5.4.2 Conclusões parciais

O filme de níquel e sua interação com o pH do meio e de aditivos se mostra complexa. Em banhos com aditivos tidos na literatura como exclusivamente espécies tamponantes, observa-se o perfil esperado para a eletrodeposição e o crescimento de um filme metálico: nucleação e crescimento.

Quando uma espécie tida na literatura como competidora, com os íons metálicos, por sítios ativos na superfície do eletrodo observa-se o crescimento do filme fora do esperado: nucleação não é imediatamente seguida por crescimento, mas sim pela competição entre a substituição do aditivo complexado ou o crescimento dos núcleos metálicos formados.

Quando no banho há uma espécie complexante com os íons metálicos o começo do processo é semelhante ao da presença do aditivo que se adsorve. Não está claro porque isso ocorre, mas a explicação mais plausível envolve a complexação em valores de pH baixo.

Se qualquer um dos aditivos que se complexam ou se adsorvem estiverem na presença de uma espécie unicamente tamponante esta consegue suavizar ou eliminar o crescimento anômalo causado por estas. Essa observação vai de encontro ao que foi observado anteriormente: o pH do banho é fundamental para estabelecer como está a superfície do níquel.

O H<sup>+</sup> adsorvido na superfície, o que não pode ser detectado através das técnicas utilizadas anteriormente, pode ser uma espécie que interfere no processo. No próximo capítulo estudar-se-á a ocorrência da codeposição anômala de outras ligas com outros aditivos e suas causas e efeitos comparadas com o que foi observado até agora.

# 5.5 <u>Estudos de Outras Ligas</u>

#### 5.5.1 Deposição da Liga Zn-Co na presença de cisteína

Como forma de confirmar a influência de aminoácidos complexantes e tamponantes sobre a codeposição anômala estudos com a liga Zn-Co na presença de cisteína foram realizados. Os estudos realizados anteriormente mostraram que a gly tem grande influência sobre o sistema em questão. Na ausência de íons metálicos, a principal rota de atuação da gly é como agente tamponante. Sabendo de seu papel como agente complexante, é esperado que durante a redução da liga a glicina também complexe com os íons metálicos à medida que tampona o meio. Apesar de ser provável, não há um meio confiável de analisar tal fenômeno durante uma eletrodeposição.

Uma forma de verificar as principais interferências do aditivo é através da comparação do papel da gly com o papel de outro aditivo que atua de forma semelhante. Mas a gly é um agente complexante único: os valores da constante de complexação ( $\beta$ ) com Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> são diferentes o bastante a ponto de permitir uma maior complexação com uma das espécies do que a outra. Não há na literatura nenhuma outra espécie que seja simples como a gly e tenha tal papel.

Mas pode-se observar valores distintos em outras ligas anômalas, como a liga Zn-Co. Nesse caso, não a gly, mas a cisteína (cys) apresenta valores de  $\beta$  diferentes entre as espécies Co<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> [24], apresentado um  $\beta$  maior com Zn<sup>2+</sup>. Esta complexação gera um efeito interessante: o potencial de redução do Zn<sup>2+</sup> (E<sub>red</sub><sup>0</sup> = -0.76V) [10] é mais negativo que o do Co<sup>2+</sup> (E<sup>0</sup> = -0.28V) [10], sendo este o metal que se deposita em maior quantidade. Tal disposição dos metais é a inversa dos metais nos banhos Co-Ni, onde o potencial de redução de Co é o mais negativo. Assim como nos estudos da liga Co-Ni a distribuição de espécies nos banhos da liga Zn-Co será analisada. Os dados para os banhos de Co<sup>2+</sup> são os mesmos apresentados na Tabela 2 e não serão mostrados aqui.

Os banhos **Zn** (Figs. 69 e 70) apresentam um perfil semelhante ao observado nos banhos de Co e Ni: complexos com sulfato em meio ácido e aparecimento de sólido em meio alcalino. Diferentes são a formação de um complexo com dois íons sulfato em meio ácido e a formação do óxido de Zn, ao invés do hidróxido como nos banhos dos outros metais.



**Figura 69.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de ZnSO<sub>4</sub> 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M com a variação de pH. A terminação (Cr) indica que a espécie é um sólido cristalino.

A cisteína apresenta uma cadeia lateral  $-CH_2SH$  com um H<sup>+</sup> que pode ser removido (Fig 71.), diferente da glicina que apresenta uma cadeia lateral simples,  $-CH_3$ . Devido a isso o aminoácido apresenta 3 valores de pKa (Fig. 72) e há na literatura discussões sobre a ordem de desprotonação [89]. Sendo assim, nas curvas de distribuição de espécies se observa todas as formas do aminoácido entre pH 2 e 11, com a forma cysH<sub>2</sub> a predominante nos valores de pH utilizados nos banhos.



**Figura 70.** Fração das espécies de  $Zn^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $ZnSO_4$  0.05M,  $Na_2SO_4$  0.5M. A terminação (cr) indica que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 71**. Equilíbrios de protonação da cisteína, onde  $pK_1 = 1.95$ ,  $pK_A = pK_B = 8.13$  e  $pK_C = pK_D = 10.13$ . Os valores de  $K_A$  e  $K_B$  são considerados semelhantes para o escopo desses trabalho, o mesmo sendo aplicado para os valores de  $K_C$  e  $K_D$ .

A adição de cisteína aos banhos de Co<sup>2+</sup>, **Cocys** (Fig. 73), gera complexos entre as duas espécies, similar aos banhos com glicina: em meio ácido a cisteína está completamente protonada e não forma complexos, o aumento do pH permite o aparecimento dos complexos, os quais, nos banhos com proporção de [Co] 1: 1 [gly], se tornam as principais espécies de Co. Em meio alcalino os complexos com cisteína na proporção citada acima competem com a formação de hidróxidos sólidos.



Figura 72. Fração das espécies de cisteína com a variação de pH em uma solução cisteína 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.



**Figura 73.** Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $\text{CoSO}_4$  0.05M, cisteína 0.05M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M. A terminação (c) indica que a espécie é um sólido cristalino.

Quando a concentração de cisteína é dobrada (Fig. 74) a formação de hidróxidos é suprimida e a partir de pH 6 os complexos com cisteína são as principais espécies no banho. Nos banhos **Zncys** (Fig. 75) o perfil observado é semelhante ao dos banhos de Co: pouca complexação em meio ácido, mas alta complexação em meio alcalino. O

aumento da concentração de cisteína (Fig. 76) limita a formação de ZnO em meio alcalino mantendo os íons Zn na forma complexada  $\text{Zncys}_2^{2^2}$ .

Os banhos **ZnCo** (Fig. 77) mostram uma indiferença entre os íons metálicos e a variação das espécies com os valores de pH são mantidas: íons livres em meio ácido e a formação de sólidos insolúveis em meio alcalino.



**Figura 74.** Fração das espécies de  $Co^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $CoSO_4$  0.05M, cisteína 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.



**Figura 75.** Fração das espécies de  $Zn^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $ZnSO_4$  0.05M, cys 0.05M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (cr) indica que a espécie é um sólido cristalino.

Nos banhos **ZnCocys** (Figuras 78, 79 e 80) traz a competição entre os complexos de íons metálicos. Com o  $\beta$  de complexação da glicina sendo maior com o Zn do que com o Co observa-se uma maior quantidade de complexos com Zn, alterando fortemente sua distribuição de espécies.



**Figura 76.** Fração das espécies de  $Zn^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $ZnSO_4$  0.05M, cisteína 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.



**Figura 77.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de  $ZnSO_4$  0.025M,  $CoSO_4$  0.025M e  $Na_2SO_4$  0.5M com a variação de pH. As terminações (c) e (cr) indicam que a espécie é um sólido cristalino.

Em pH 7 a maior parte da cisteína está complexada com o Zn, o que pode ser observado através da distribuição das espécies de cisteína. Ainda assim, na faixa de pH entre 6 e 7, as espécies de Co com cisteína são as dominantes dessa espécie metálica, antes da formação dos complexos com Zn.



**Figura 78.** Variação da concentração das principais espécies nos banhos de  $ZnSO_4$  0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, cisteína 0.05M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M com a variação de pH. As terminações (c) e (cr) indicam que a espécie é um sólido cristalino.



**Figura 79.** Fração das espécies de  $Zn^{2+}$  com a variação de pH em uma solução  $ZnSO_4$  0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, cisteína 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

Com o aumento do pH os complexos de Co com cisteína diminuem e a formação do hidróxido insolúvel aumenta em meio alcalino. Apesar disso, realizar os estudos nesses valores de pH pode acarretar na deposição de filmes de Zn apenas, pois o hidróxido de Co formado irá se precipitar e irá para o fundo da célula eletroquímica sendo que o sistema utilizado nos estudos apresenta eletrodos perpendiculares à superfície.



**Figura 80.** Fração das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  com a variação de pH em uma solução ZnSO<sub>4</sub> 0.025M, CoSO<sub>4</sub> 0.025M, cisteína 0.1M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. A terminação (c) indica um sólido cristalino.

A composição dos filmes (Fig. 81) na presença e ausência de Cys em diferentes concentrações é diferente. Na ausência de Cys, o banho é anômalo ao apresentar uma quantidade maior de Zn, o metal menos nobre, no filme do que banho. Comparando com ligar Co-Ni, a anomalia é mais acentuada nesse banho o que leva muitos autores a acreditar que há 2 diferentes mecanismos para o fenômeno: um para ligas de Fe, Co e Ni apenas e outro para ligas com Zn e Cd [90].

A presença de cisteína, em qualquer concentração, altera esse quadro com composições de filmes semelhantes às composições dos banhos. Em um banho onde [M]:Cys é 1:1, a concentração de Zn no filme é sutilmente mais baixa que sua concentração no banho, enquanto que na proporção de 1:2 a concentração de Zn nos filmes é levemente superior à concentração no banho. Apesar disso, os valores oscilam entre os valores esperados com base na composição do banho.



**Figura 81**. Curva de composição dos filmes ZnCo obtidos a partir de banhos com diferentes proporções entre os metais e na presença e ausência de císteina. Uma linha de Referência de Composição mostra qual a composição esperada em cada filme caso não ocorresse a anomalia.

Dessa forma, pode-se controlar a composição de ligas através do uso de aminoácidos com cadeias laterais simples. Sabendo as constantes de complexação dessas espécies com os íons metálicos presentes na solução é possível prever qual espécie o aminoácido irá se complexar. O papel do aditivo como agente tamponante também é importante, uma vez que permite saber quais são as espécies presentes no banho com a mudança de pH, mesmo quando a mudança de pH se dá devido a uma reação secundária durante a deposição (como a HER). Por fim, o efeito de agentes adsorventes na composição da liga não pode ser obtido com os estudos aqui propostos. O conhecimento do efeito da adsorção sobre a composição das ligas é de extrema importância para compreender como uma espécie orgânica pode afetar um sistema desde a nucleação.

#### 5.5.2 Codeposição Anômala em Outras Ligas

Apesar de não estar em ordem cronológica dos eventos, é de meu interesse discutir brevemente a codeposição anômala em outras ligas metálicas. Apesar desse tópico não estar presente nos estudos do mecanismo do fenômeno, considero de grande importância saber onde ele ocorre para limitar suas causas.

Apesar do que foi introduzido até agora, o qual foi repetido em todos os estudos de codeposição anômala, o fenômeno não está limitado apenas às ligas de Fe, Ni, Co e Zn. Desde os estudos de Dahms e Croll muitas ligas foram depositadas e suas composições analisadas, muitas apresentando o fenômeno. As poucas evidências de concentração do aditivo e sua influência sobre as composições das ligas depositadas sugerem que H<sub>2</sub>O tem um efeito sobre o processo.

A tabela 5 compara todos os metais com potencial de redução entre o  $Ni^{2+}$  e o  $Al^{3+}$ , o calor de adsorção de hidrogênio sobre esse metal e mostra se há a ocorrência do fenômeno de codeposição anômala. Como pode ser observado, entre o níquel e o zinco quase todos os metais apresentam anomalia com algum outro metal da família do ferro.

Mas qual pode ser o motivo de a codeposição anômala ocorrer em algumas ligas mas não em outras? Com os dados de stress sugerindo a adsorção de H<sup>+</sup> sobre o eletrodo, compara-se os valores do calor de adsorção de hidrogênio na superfície de cada metal.

É esperado, a partir das curvas de catálise, que o calor de adsorção de Ni e Co sejam maiores que o de muitos metais, principalmente aqueles com potencial padrão de redução negativos. Em realidade, entre o Ni e o Zn, com a exceção do tântalo e do cromo, o Ni, o Co e o Fe são aquelas espécies que apresentam maiores valor de calor de adsorção de hidrogênio e com grande parte desses metais formam ligas com codeposição anômala.

O tântalo, o tálio, o gálio e o cromo não formam depósitos estáveis ou significantes. Existem, estudos com alguns deles, mas estudos onde não há aditivos ou a composição é facilmente medida não foram encontradas. Pela literatura, a redução de

 $TI^+$  e Ga<sup>+</sup> devem, em banhos sem aditivos devem ser regulares, mas é impossível provar essas afirmações sem testar em banhos, o que não pode ser feito com o tempo disponível. Já a redução de Cr<sup>3+</sup> acredita-se ocorrer através da codeposição induzida, um processo semelhante à codeposição anômala. Já os banhos de tântalo formam tantos compostos insolúveis, devido ao alto valor de potencial de codeposição necessário que não foram obtidos filmes eletroquimicamente dele com metais da família do ferro.

| Íon Metálico     | <i>E</i> <sup>0</sup> <sub><i>R</i></sub> , V<br>[10] | Calor de adsorção<br>de hidrogênio<br>(λ <sub>H</sub> ), kJ mol <sup>-1</sup> [91] | Codeposição                     |
|------------------|---|--|---------------------------------|
| Ni <sup>2+</sup> | -0.25   | 251.9  | Anômala (Co, Fe, Zn)            |
| Co <sup>2+</sup> | -0.28   | 250.3  | Anômala (Ni, Fe, Zn)            |
| Tl <sup>+</sup>  | -0.34   | 231.4  | Regular c/ aditivos (TlNi) [92] |
| In <sup>3+</sup> | -0.34   | 236.5  | Anômala (Co) [93]               |
| $Cd^{2+}$        | -0.40   | 225.6  | Anômala (Ni) [94]               |
| Fe <sup>2+</sup> | -0.44   | 253.2  | Anômalas (Co, Ni, Zn)           |
| Ga <sup>3+</sup> | -0.53   | 236.5  | Regular c/ aditivos (GaFe) [95] |
| Ta <sup>3+</sup> | -0.60   | 287.1  | Sem depósitos significantes     |
| Cr <sup>3+</sup> | -0.74   | 251.5  | Sem depósitos significantes     |
| $Zn^{2+}$        | -0.76   | 229.8  | Anômala (Co, Ni, Fe)            |
| Nb <sup>3+</sup> | -1.10   | 283.3  | Sem depósitos significantes     |
| V <sup>2+</sup>  | -1.13   | 258.3  | Sem depósitos significantes     |
| Mn <sup>2+</sup> | -1.18   | 240.6  | Regular [96]                    |
| Ti <sup>3+</sup> | -1.37   | 255.3  | Sem depósitos significantes     |
| Zr <sup>4+</sup> | -1.45   | ?  | Sem depósitos significantes     |
| Ti <sup>2+</sup> | -1.63   | 255.3  | Sem depósitos significantes     |
| Al <sup>3+</sup> | -1.66   | 242.7  | Sem depósitos significantes     |

Tabela 9. Relação entre os íon metálicos, seu potencial padrão de redução, o calor de adsorção de hidrogênio sobre ele e o tipo de codeposição apresentada em banhos com Co, Ni e Fe. Em azul as espécies com

Frente à essas limitações, levanto a hipótese de que a codeposição anômala depende da adsorção de H<sup>+</sup> na superfície dos metais depositados e do potencial de redução das espécies. A formação de, ou falta de, hidróxidos também é importante, principalmente para o Zn. Mesmos ligas sem metais da família do ferro apresentam a anomalia, como é o caso da liga BiTe [97] e NiW/NiW<sub>2</sub> [98].

O Ni, o Co e o Fe, por apresentarem  $\lambda_H$  maiores que os outros metais atuam como catalisadores da HER em sua superfície. A adsorção de H<sup>+</sup> para a formação de H<sub>2</sub>

bloqueia os sítios ativos de redução sobre esses metais. Como observado nas voltametrias cíclicas, é mais fácil reduzir esses metais sobre eles mesmos do que sobre Au. Bloqueando a superfície do Ni, por exemplo, com  $H_{ads}$ , faz com que a redução do metal com a qual ele se deposita se torne mais intensa.

A partir de um dado momento, o filme depositado apresenta mais do outro metal do que Ni, e esse padrão se mantém durante toda a eletrodeposição, com a HER ocupando os sítios ativos do metal com maior calor de adsorção. O mecanismo para um sistema onde  $E_{R, M_1}^0 > E_{R, M_2}^0$  o mecanismo proposto é:

Momentos iniciais:

$$M_1^{n+} + ne^{-} \xrightarrow{eletrodo} M_1(\theta_{M_1} \to 1)$$
 (Eq. 53)

$$M_2^{n+} + ne^- \xrightarrow{eletrodo} M_2(\theta_{M_2} \to 1 - \theta_{M_1})$$
 (Eq. 54)

$$2H^+ + 2e^- \xrightarrow{eletrodo} H_2 \tag{Eq. 55}$$

Formação da monocamada e catálise da HER no filme:

$$H^+ + e^- \xrightarrow{M_1} H_{ads_{M_1}}(\theta_{H_{ads_{M_1}}} \to 1)$$
 (Eq. 56)

$$H_{ads_{M_1}} + H^+ + e^- \xrightarrow{M_1} H_2 \tag{Eq. 57}$$

Redução sobre M<sub>1</sub>:

$$M_1^{n+} + ne^{-} \xrightarrow{k_1} M_1\left(\theta_{M_1}^{M_1} \to 0 \text{ pois } \theta_{H_{ads_{M_1}}} \to 1\right)$$
(Eq. 58)

$$M_2^{n+} + ne^{- \xrightarrow{k_2}} M_2(\theta_{M_1}^{M_2} \to 0 \text{ pois } \theta_{H_{ads_{M_1}}} \to 1)$$
 (Eq. 59)

Redução sobre M<sub>2</sub>:

$$M_1^{n+} + ne^{-\frac{\kappa_3}{2}} M_1(\theta_{M_2}^{M_1} \to 1 - \theta_M)$$
 (Eq. 60)

$$M_2^{n+} + ne^{-k_4} M_2 \left( \theta_{M_2}^{M_2} \to 1 \right)$$
 (Eq. 61)

No estado estacionário:

$$M_1^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M_1(\theta_{M_1} \to 1 - \theta_{M_2})$$
 (Eq. 62)

$$M_2^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M_2(\theta_{M_2} \to 1) \tag{Eq. 63}$$

A formação das espécies com hidróxido também deve influenciar o sistema, mas sua presença é pequena, como observado nos experimentos de EQCM.

# 5.5.3 Conclusões Parciais

O efeito de cisteína sobre a composição da liga ZnCo é inversa ao efeito da glicina sobre a composição da liga CoNi. Considerando que a cadeia lateral CH<sub>2</sub>SH é inerte, a única diferença entre as espécies é a complexação delas com os íons metálicos. A cisteína, que se complexa mais com o Zn<sup>2+</sup>, espécie favorecida na codeposição anômala da liga ZnCo, limita a redução do mesmo e faz com a composição da liga seja próxima àquela esperada a partir da composição dos banhos.

Como a glicina, a explicação para isto está no efeito tamponante e complexante da císteina nos equilíbrios do banho mais do que em sua intrusão no mecanismo da codeposição anômala, visto que o motivo de sua escolha foi a constante de complexação alta com o Zn. Apesar desses estudos serem interessantes em seu próprio escopo, pouco foi aprendido sobre a codeposição anômala. Sabe-se, agora, que o fenômeno da codeposição anômala acontece depois da aproximação dos complexos na superfície e que a água, o meio, tem papel importante no processo, pois ele não ocorre em meios não aquosos: a razão da codeposição anômala parece relacionada à ocorrência da HER.

Entretanto, apenas a formação de OH<sup>-</sup> foi considerada influente no processo. Com uma breve visita à literatura, mostrou-se que o hidrogênio também pode apresentar um papel importante no processo, além de permitir explicar porque o processo ocorre em ligas de metais da família do ferro. Um mecanismo de competição de adsorção de hidrogênio na superfície dos metais foi proposto.

# 6 CONCLUSÕES

# 6.1.1 Papel dos Aditivos

A presença de glicina nos banhos de Co, Ni e CoNi e seu efeitos nos filmes foi realizada de modo a se conhecer a influência do aditivo em três esferas possíveis para uma espécie inerte nesses banhos: como tampão, como agente complexante e como adsorvato.

O papel dela como tampão pode ser compreendido a partir dos dados de pKa da literatura. Seu efeito nos banhos foi profundo: o tampão atua como um catalisador da HER, o que pode permitir que o pH na vizinhança da superfície seja mantido constante durante um longo período de tempo. Quanto maior o efeito tamponante, principalmente em meios ácidos, maior a quantidade de glicinato formato, permitindo que o aditivo se complexe com os íons metálicos.

A complexação dos aditivos, segundo ponto estudado, com os íons metálicos depende fortemente do pH, e é a maior influência que esse aditivo apresentou sobre a composição da liga CoNi. Apesar disso, a complexação atuou apenas como um empecilho para o transporte de massa da solução, ou da região vizinha à interface, para a superfície. O efeito do aditivo não foi observado após esse fenômeno, o que poderia causar sua adsorção na superfície.

A adsorção dos aditivos na superfície, última forma de interação da glicina com o meio, foi analisada, mas nada foi encontrado. Em realidade, na presença de aditivo o banho da liga CoNi apresentou massa maior do que a de seus metais separados. Com isso, foi possível afirmar que a glicina atuava como tampão, contendo o aumento do pH da vizinhança da interface devido à HER, ao mesmo tempo que se desprotona e forma complexos com os íons metálicos, de acordo com suas constantes de complexação. Um mecanismo de atuação da glicina no banho pode ser escrito da seguinte forma:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2H_2O \tag{Eq. 64}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^- \tag{Eq. 65}$$

$$0H^- + glyH \rightleftharpoons H_2O + gly^-$$
(Eq. 66)

$$gly^- + M^{n+} \rightleftharpoons Mgly^{n-1}$$
 (Eq. 67)

Dessa forma, a glicina interage tanto com a HER quanto com os íons metálicos. Sem a adsorção do aminoácido ao eletrodo, sua contribuição se limita a atuar na solução

Para verificar se isso ocorre com outros aditivos utilizou-se um aditivo semelhante, cisteína, em um banho diferente, onde o aditivo deve, baseado em suas constantes de equilíbrio, diminuir a diferença de composição da liga, tornando-a "menos anômala". A cisteína afetou a composição da forma esperada, indicando que os papéis desses aditivos se limita à complexação e efeito tamponante.

Para estudos futuros, seria de interesse estudar o efeito de aditivos que só atuam como agentes complexantes sobre a composição de banhos, bem como aditivos que só atuam como tampão (B(OH)<sub>3</sub>) é um ótimo exemplo da literatura. Também, com relação aos aditivos, tentar observar se há alguma relação matemática entre a concentração da espécie e a composição final do banho (o deslocamento nos valores das composições). Esse tipo de estudo permitiria não apenas entender melhor o papel de aditivo como compreender melhor o transporte de massa de espécies complexadas até o eletrodo.

# 6.1.2 Mecanismo da Codeposição Anômala

O papel dos aditivos, do qual esperava-se tirar informações sobre o mecanismo da codeposição anômala, não forneceu, diretamente, informações sobre isso. Tem-se informações indiretas, como: a HER está realmente tendo um efeito sobre o banho, principalmente nos equilíbrios próximos à superfície; o fenômeno não ocorre exclusivamente no banho e nem exclusivamente na superfície, ele se deve a um (des)equilíbrio entre processos nos dois lugares; e há diferenças entre aditivos que afetam a composição final da liga e aditivos que afetam a codeposição anômala.

Infelizmente a literatura está cheia de estudos de banhos contendo mais de um aditivo o qual espera-se só atuar de uma forma. Mas como mostrado aqui, mesmo um aditivo relativamente simples como a glicina afeta o processo de tal maneira que, sem analisar o papel dela no banho, é impossível dizer com certeza porque existem diferenças nas composições medidas.

Considerar o efeito do H<sup>+</sup> na codeposição anômala permite ampliar a gama de possibilidades de estudo e de mecanismos do processo. O mecanismo fornecido ao final dos estudos em outras ligas é bastante simples e serve apenas para exemplificar que é possível que o H<sup>+</sup> também tenha um efeito no processo, não apenas o OH<sup>-</sup>. Uma questão que tentou-se responder foi: porque a codeposição anômala ocorre em metais da família do ferro? O que eles tem de especial?

Por fim, para compreender as ligas são necessários estudos para entender porque ela só ocorre com alguns metais. Isso pode ser feito estudando as ligas anômalas menos comuns (InCo e CdNi, por exemplo) e analisando o efeito da HER sobre os metais. Além disso, como no caso dos aditivos, compreender melhor a ação de espécies na composição do filme e do banho, através de análises na solução e no eletrodo, são fundamentais para compreender e controlar melhor não só a codeposição anômala como também a eletrodeposição.

# 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. A. Kastner, Single-electron transistor, Rev. Mod. Phys., 64 (1992), 849.
- [2] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*, Nature, 358 (1992), 220.
- [3] A. Fert, L. Piraux, *Magnetic Nanowires*, J. Magn. Magn. Mater., **200** (1999), I-3,
  338.
- [4] W. Schwarzacher, *Electrochem. Soc. Interface*, **15** (2006), n° 1, 32.
- [5] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Papourtè, D. Lincot,
- T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura,
- H. Yanagi, *Electrodeposition of inorganic/organic hybrid thin films*, Adv. Funct. Mater., **19** (2009), 17.
- [6] T. Akiyama, H. Fukushima, *Recent study on the mechanism of the electrodeposition of iron-group metal alloys*, ISIJ Int., **32** (1992), n° 7, 787.
- [7] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol.1 e 2, Academic Press Inc., New York (1963), 103.
- [8] W. O. Freitag, J. S. Mathias, G. DiGuilio, *The Electrodeposition of Nickel-Iron-Phosphorus Thin Films for Computer Memory Use*, J. Elec. Soc., **111** (1964), n° 1, 35.
- [9] R. A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials Structure and Property*, Academic Press Inc., New York (1994), 33.
- [10] G. Inzelt, Standard, Formal and Other Characteristic Potentials of Selected Electrode Reactions, Encyclopedia of Electrochemistry, 7A (2006), A. J. Bard, M. Stratmann, F. Scholz, C. J. Pickett, Eds., Wiley-VCH, 17.
- [11] A. L. Portela, M. L. Teijelo, G. I. Lacconi, *Mechanism of Copper electrodeposition in the presence of picolinic acid*, **51** (2006), n° 16, 3261.

[12] V. Darrort, M. Troyon, J. Ebothe, C. Bissieux, C. Nicollin, *Quantitative study by atomic-force microscopy and spectrophotometry of the roughness and brightness of electrodeposited nickel in the presence of additives*, Thin Solid Films, **265** (1995), 52.

[13] C. Julien, L. El-Farh, S. Rangan, M. Massot, Studies of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material Prepared by the Citric Acid-Assisted Sol-Gel Method for Lithium Batteries, 15 (1999), 63.

[14] D. Grujicic, B. Pesic, Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon, 50 (2005), n° 22, 4426.

[15] K. M. Yin, B. T. Lin, *Effecvts of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel*, **78** (1996), 205.

[16] D. Gangasingh, J. Talbot, J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 3065.

[17] "Charles-Edouard Guillaume - Nobel Lecture". Nobelprize.org. 10 Fev 2017.

[18] J. L. McCrea, G. Palumbo, G. D. Hibbard, U. Erb, *Porperties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys*, Rev. Adv. Mater. Sci., **5** (2003), 252

[19] S. Tateno, K. Hirose, T. Komabayashi, H. Ozawa, Y. Ohishi, *The structure of Fe-Ni alloy in Earth's inner core*, Geophys. Res. Lett., **39** (2012), L12305.

[20] Z. G. Yang, D. M. Paxton, K. S. Weil, J. W. Stevenson, P. Singh, *Materials Properties Database for Selection of High-Temperature Alloys and Concepts of Alloy Design for SOFC Application*, Pacific Northwest National Laboratory, November 2002.

[21] M. Schwartz, *Encyclopedia and Handbook of Materials, Parts and Finishes*, 3<sup>rd</sup> ed.
 (2016), CRC Press, 384.

[22] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol.1 e 2, Academic Press Inc., New York (1963), 84.

[23] P. C. Andricacos, L. T. Romankiw, *Magnetically Soft Materials in Data Storage: Their Properties and Electrochemistry, Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 3 (1994), H. Gerischer, C. W. Tobias, Eds., Wiley-VCH, 276.

[24] A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, NIST Critically slected stability constants of metal complexes database, Version 4.0, Texas A&M University, College Station, 1997.

[25] R. Bottger, *Investigation of Nickel Plating on Metals*, Erdmann's J. Praktische Chemie, **30** (1843), 267.

[26] O. P. Watts, Rapid Nickel Plating, Trans. Am. Electrochem. Soc., 29 (1916), 395.

[27] M. Schlotter, U.S. Patent 1,972,693 (1934).

[28] A. S. DuRose, U.S. Patent 2,635,076 (1953).

[29] L. Cambi and R. Piontelli, Italian Patent 368,824 (1939).

[30] D. J. Evans, *The Structure of nickel electrodeposits in relation to some physical properties*, Trans. Faraday Soc., **58** (1958), 1086.

[31] R. Weil, H. C. Cook, *Electron-Microscopic Observations of the Structure of Electroplated Nickel*, J. Electrochem. Soc., **109** (1962), 295.

[32] E. Heusler, L. Gaiser, *Abscheidung und auflösung von nickel in perchloratlösungen*, Electrochim. Acta, **13** (1968), 59.

[33] J. O'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, *The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron*, Electrochim. Acta, **4** (1961), 325.

[34] I. Epelboin and R. Wiart, *Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution*, J. Electrochem. Soc., **118** (1971) 1577.

[35] I. Epelboin, M. Joussellin, R. Wiart, *Impedance of nickel deposition from sulfate and chloride electrolytes*, J. Electroanal. Chem., **101** (1979) 281.

[36] I. Epelboin, M. Joussellin, R. Wiart, *Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes*, J. Electroanal. Chem., **119** (1981) 61.

[37] M. Froment, R. Wiart, *Quelques recents progres dans les methodes d'etude du depot electrolytique du nickel*, Electrochim. Acta, **8** (1963) 481.

[38] E. Chassaing, M. Joussellin, R. Wiart, *The kinetics of nickel electrodeposition: Inhibition by adsorbed hydrogen and anions*, J. Electroanal. Chem., **157** (1983) 75.

[39] R. Wiart, *Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy*, Electrochim. Acta, **35** (1990) 1587.

[40] A. Saraby-Reintjes and M. Fleischmann, *Kinetics of electrodeposition of nickel from watts baths*, Electrochim. Acta, **29** (1984), 557.

[41] P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel, V. Costa, *Electrodeposition of Co* and Ni/Au (1 1 1) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM ,Surf. Sci., **557** (2004), 41.

[42] G. Davies, *Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide Films Using a Single-Precursor Tetranuclear Copper-Nickel Complex*, **142** (1995), n° 10, 3357.

[43] S. López-Léon, R. Ortega-Borges, G. Brisard, *Nickel Electrodeposition from Protic Ionic Liquids Based on Carboxylate Anions as Electrolyte: II. Electrodeposition from 2hydroxyethyl Ammonium Propionate*, Int. J. Electrochem. Sci., **8** (2013), 1382.

[44] A. Lanchenwitzer, O. Magnussen, *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on the Kinetics of Nickel Monolayer and Multilayer Electrodeposition on (111)-Oriented Gold Films*, J. Phys. Chem. B, **104** (2000), 7424.

[45] Y.-F. Yang, B. Deng, Z.-H. Wen, *Preparation of Ni-Co Alloy Foils by Electrodeposition*, Adv. Chem. Eng. Sci., **1** (2011), 27.

[46] A. Dolati, M. Ghorbani, M. R. Ahmadi, *Na electrochemical study of Au-Ni alloy electrodeposition from cyanide-citrate electrolytes*, J. Electroanal. Chem., **577** (2005),
1.

[47] D. Mockute, G. Bernotiene and R. Vilkaite, *Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in Watts-type electrolyte*, Surf. Coat. Technol., **160** (2002), 152.

[48] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, P. Singh and S.C. Das, *Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions. Part II: Polarization behaviour*, J. Appl.Electrochem., **31** (2001), 579.

[49] D. Mockute, G. Bernotiene, *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** (2000), 42.

[50] M. A. M. Ibrahim, R. M. Al Radadi, *Role of Glycine as a Complexing Agent in Nickel Electrodeposition from Acidic Sulphate Bath*, Int. J. Electrochem. Sci., **10** (2015), 4946.

[51] P. T. Tang, H. Dylmer, U.S. 6,036,833A (2000).

[52] M. I. Jeffrey, W. L. Choo, P. L. Breuer, *The effect of additives and impurities on the cobalt electrowinning process*, Minerals Engineering, **13** (2000), 1231.

[53] J. R. Garcia, D. C. B. do Lago, L. F. de Senna, *Electrodeposition of Cobalt Rich Zn-Co alloy Coatings from Citrate Bath*, Mat. Res., **17** (2014), 947.

[54] P. Juzikis, L. Gudaviciutt, *Ruthenium-Cobalt Alloy Electrodeposition*, **39** (1995),68.

[55] F. Lallemand, L. Ricq, E. Deschaseaux, L. De Vettor, P. Berçot, *Electrodeposition of cobalt-iron alloys in pulsed current from electrolytes containing organic additives*, Suf. Coat. Technol., **197** (2005), 10.
[56] K. R. Marikkannu, G. P. Kalaignan, T. Vasudevan, *The role of additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloy from acetate electrolyte*, **438** (2007), 332.

[57] H. D. Arnold, G. W. Elmen, *Permalloy, an alloy of remarkable magnetic properties, J. Frankl. Inst.*, **195** (1923), 621.

[58] H. Dahms, I. M. Croll, *The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys*, J.Electrochem. Soc., 112 (1965), 771.

[59] S. Hessami, C. W. Tobias, A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode, J. Electrochem. Soc., **136** (1989), 3611.

[60] W. C. Grande, J. B. Talbot, *Electrodeposition of Thin Films of Nickel-Iron*, J.Electrochem. Soc., 140 (1993) 669; 675

[61] M. Matlosz, *Competitive Adsorption Effects on the Electrodeposition of Iron Nickel Alloys*, J. Electrochem. Soc., **140** (1993), 2272.

[62] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, *Rotating cylinder Hull cell study of anomalous codeposition of binary iron-group alloys*, J. Appl. Electrochem., **28** (1998), 1251.

[63] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, Anomalous Codeposition of Iron Group Metals:II. Mathematical Model, J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 2886; 2892.

[64] J-F. Huang, I-W. Sun, Nonanomalous Electrodeposition of Zinc-Iron Alloys in an Acidic Zin Chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid, **151** (2004), c8.

[65] I. Tabakovic, J. Gong, S. Riemer, M. Kautzky, *Influence of Surface Roughness and Current Efficiency on Composition Gradients of Thin NiFe Films Obtained by Electrodeposition*, J. Electrochem. Soc., **162** (2015), D102.

[66] M. Arici, H. Nazir, M. L. Aksu, *Investigation of Sn-Zn electrodeposition from acidic bat on EQCM*, J. Alloy Compd., **509** (2011), 1534.

[67] M. Kemell, H. Saloniemi, M. Ritala, M. Leskelä, *Electrochemical quartz crystal* microbalance study of the electrodeposition of  $Cu_{2-x}Se$  thin films, Electrochim. Acta, **45** (2000), 3737.

[68] C. Eikes, J. Rosemmund, S. Wasle, K. Doblhofer, K. Wang, K. G. Well, *The electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) in the studies of complex electrochemical reactions*, Electrochim. Acta, **45** (2000), 3623.

[69] A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, Electrochim. Acta, 25 (1980), 465.

[70] L. Pan, Z. Zhou, D. Chen, S. Sun, *Electrochemical and In Situ FTIR Studies of Adsorption and Oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Electrode*, Acta Phys-Chim. Sin, **24** (2008), 1739.

[71] M. A. Habib, J. O'M. Bockris, In Situ FT-IR Spectrocopic Study of Electrochemical Adsorption of Phosphoric Acid on Platinum, **130** (1983), 2510.

[72] T. Iwasita, F. C. Nart, *In situ Infrared Spectroscopy at Electrochemical Interfaces*, Progress in Surf. Sci., 55 (1997), n° 4, 271.

[73] T. Brunt, T. Rayment, S. O'Shea, M. Welland, *Measuring the surface stresses in* an electrochemically deposited metal monolayer> Pb on Au (111).,Langmuir, **12** (1996), 5942.

[74] O. Kongstein, U. Bertocci, G. Stafford, *In Situ Stress Measurements during Copper Electrodeposition on (111)-Textured Au*, J. Electrochem. Soc., **152** (2005), C116.

[75] G. Stafford, O. Kongstein, G. Haarberg, *In Situ Measurements During Aluminium Deposition from AlCl-EtMeImCl Ionic Liquid*, J. Electrochem. Soc., **153** (2006), C207.

[76] T. Brunt, T. Rayment, S. O'Shea, M. Welland, *Measuring surface stress induced* by electrode processes using micromechanical sensor, J. Chem. Soc., **92** (1996), 3807.

[77] W. Haiss, Surface stress of clean and adsorbed covered solids, Rep. Prog. Phys.,64 (2001), 591.

[78] M. Seo, M. Yamazaki, *Changes in Surface Stress of gold electrode during underpotential deposition of Pb*, J. Electrochem. Soc., **151** (2004), E276.

[79] R. Koch, *The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films*, J. Phys. Cond. Matter., **6** (1994), 9519.

[80] I. Puigdomenech, *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software*, KTH Royal Institute of Technology, 2004.

[81] A. P. Sandoval, J. M Orts, J. M. Feliu, *Adsorption of Glycine on Au(hkl) and Gold Thin Film Electrodes: An In Situ Spectroelectrchemical Study*, J. Phys. Chem. C, **115** (2011), 16439.

[82] J. Santos, F. Trivinho-Strixino, E. C. Pereira, *Investigation of Co(OH)2 formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure Surf. Coat. Tech.*, **205** (2010), 2585.

[83] J. M. Frye, M. W. Schauer, M. J. Pellin, D. M. Gruen, C. A. Melendres, Nickel Passivation in acidic chloride solution using optical second harmonic generation, 2 (1990), 245.

[84] M. Huynh, D. K. Bediako, Y. Liu, D. G. Nocera, Nucleation and Growth Mechanisms of and Electrodeposited Manganese Oxide Oxygen Evolution Catalyst, Phys. Chem. C, 118 (2014), 17142.

[85] R. A. Nyquis, R. O Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, vol. 4, Wiley, 1997, p. 3.

[86] S. Kumar, A. K. Rai, S. B. R. V. B. Singh, Vibrational Spectrum of Glycine, Spectrochim. Acta Parta A, 61(2005), 2741. [87] M. K. Kim, A. E. Martell, *Infrared Spectra of Aqueous Solutions. IV. Glycine and Glycine Peptides*, J. Am. Chem. Soc., **85** (1963), 3080

[88] J. Max, M. Trudel, C. Chapados, *Infrared Titration of Aqueous Glycine*, Appl. Spectroscopy, **52** (1998), 226.

[89] J. C. Evans, G. L. Eliman, *The ionization of cysteine*, Biochim. Biophys. Acta, **33** (1959), 574.

[90] H. Nakano, M. Matsumo, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi, H. Fukushima, Mechanism of Anomalous Type Electrodeposition of Fe-Ni Alloys from Sulfate Solutions, **45** (2004), 3130.

[91] G. C. Bond, Catalysis by Metals, Academic Press, London, 1962, 175.

[92] A. M. Abd El-Halim, R. M. Khalil, *Electrodeposition of catalytically active nickelthallium alloy powders from sulphate baths*, J. Appl. Electrochem., **15** (1985), 217.

[93] S. Nineva, T. S. Dobrovolska, I. Krastev, *Electrodeposition of Sb-In, SbCo and In-Co alloys*, Zastita Materijala, 52 (2011), 80

[94] L. Li, T. Akiyama, H. Fukushima, K. Higashi, *Anomalous Electrodeposition of Ni-Cd Alloys from Sulfate Solutions*, **37** (1986), 22.

[95] E. C. Estrine, M. Hein, W. P. Robbins, B. J. H. Stadler, *Composition and crystallinity in electrochemically deposited magnetostrictive galfenol (FeGa)*, **115** (2014), 17A918.

[96] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 2, Academic Press Inc., New York (1963), 140.

[97] R. Mannam, M. Agarwal, A. Roy, V. Singh, K. Varahramyan, D. Davies, *Electrodeposition oand Thermoelectric Characterization of Bismuth Telluride Nanowires*, J. Electrochem. Soc., **156** (2009), B871.

[98] O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi, *The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel*, Electrochim. Acta, **48** (2003), 2551.

# SÚMULA CURRICULAR

### Ddos Pessoais

Nome: Vinícius Primo Graciano Local e data de nascimento: 25/11/1988

## Educação

→Ensino Médio
 Colégio São Luís, São Paulo/SP (2004 a 2006)
 →Bacharelado e Licenciatura em Química
 Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo (2007 a 2010)

## Ocupação

Bolsista de Iniciação Científica, CNPq-RUSP, 2008-2009 Bolsista de Doutorado, CAPES, de 02/2011 a 02/2015 Bolsista de Doutorad-Sanduíche, CAPES-PDSE, de 05/2015 a 05/2016

## Congresso e Simpósios

Resumos Expandidos publicados em Anais de Congresso

- GRACIANO, V. P., MONTEIRO, L. F., SUMODJO, P. T. A., *Estudo e Síntese de nanofios de Au para síntese de nanotubos de SnO*<sub>2</sub>, Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves, Brasil, 2011.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., *Mecanismo de Codeposição Anômala da liga Fe-Ni*, Anais do XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Campos do Jordão, Brasil, 2013.
- GRACIANO, V. P., GARCIA, T. N., SUMODJO, P. T. A., *Eletrodeposição de Filmes Finos Magnéticos da Liga FeNiMo*, Anais XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Campos do Jordão, Brazil, 2013.

Resumos de Congressos Publicados

- GRACIANO, V. P.,SUMODJO, P. T. A., *Effects of additives in anomalous codeposition of Co-Ni alloys*, 11th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures (EDNANO), Balatonfüred, Hungria, 2015.
- GRACIANO, V. P.,SUMODJO, P. T. A., Co and Ni electrodes: additives and effects on Co and Ni reduction, ISE Satellite Student Regional Symposium "Great Western Electrochemistry Meeting", Bath, Reino Unido, 2015.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., Effect of Additives in the Electrodeposition of Co-based Alloys, 65th Annual Meeting of the ISE, Lausanne, Switzerland, 2014.
- GRACIANO, V. P., FRANK, A. C., SUMODJO, P. T. A., Simulações de Monte Carlo Cinético dos Estágios Iniciais da Eletrodeposição de Cu e Co, 37° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,Natal - Rio Grande do Norte, 2014.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., Estudo da Eletrodeposição de Co, Ni e da liga Co-Ni em Banhos de Sulfato com Glicina Usando EQCM, 37° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,Natal - Rio Grande do Norte, 2014.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A, Co-Ni Electrodeposition Mechanism in a Glycine Bath Using EQCM, 224th ECS Meeting October, San Francisco, CA, EUA, 2013.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A, Estudo da Cinética e Mecanismo da Eletrodeposição de Ligas de Metais do Grupo do Fe (Fe, Ni, Co), 36° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2013
- GRACIANO, V. P., GARCIA, T. N., SUMODJO, P. T. A., *Eletrodeposição de Filmes Finos Magnéticos da Liga FeNiMo*, XIX SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica), Campos do Jordão, SP, 2013.

- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., Estudo do Mecanismo de Codeposição Anômala da Liga Fe-Ni, XIX SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica), Campos do Jordão, SP, 2013.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., *Técnicas de Análises de Processos que Ocorrem na Interface*, Tópicos Avançados de Química, São Paulo, SP, 2012.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., Sobre os Estágios Iniciais da Electrodeposição, II Congresso Institucional do Instituto de Química da USP, Guarujá, SP, 2012.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., Síntese e Caracterização de Nanofios de Au e Nanotubos de SnO<sub>2</sub>, Electrochemistry towards high performance systems: the use of nanomaterials, São Paulo, SP, 2011.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., Síntese de Nanofios de Au para Nanotubos de SnO<sub>2</sub>, XVIII SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica) Bento Gonçalves, RS, 2011.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., Caracterização de Nanotubos de SnO<sub>2</sub>
  Dopados com F<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>, XVIII SIICUSP, São Paulo, SP, 2010.
- GRACIANO, V. P., SUMODJO, P. T. A., Síntese e Caracterização de Nanotubos SnO<sub>2</sub> dopados com F<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>, XVII SIICUSP, São Carlos, SP, 2009.

#### Outros

 Participação no Programa de Estágio de Aperfeiçoamento Didático do Instituto de Química (ESTADIQ) como aluno-monitor de graduação na disciplina QFL 2453 - Físico-Química Experimental sob a supervisão da Profa. Dra. Susana Inés Córdoba Torresi e Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri no 1° semestre de 2010

- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE), da Universidade de São Paulo, como assistente de ensino nas disciplinas QFL 2441 (2011), QFL 2452 (2011) e QFL 2142 (2013).
- Monitor dos experimentos de RDE na São Paulo School of Advanced Science on Electrochemistry, Energy Conversion and Storage, Dezembro 2013.