



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AMANDA DA SILVA CARDOSO URCEZINO

**ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL E LIGAS NÍQUEL-FERRO EM SOLVENTES
EUTÉTICOS BASEADOS EM CLORETO DE COLINA**

FORTALEZA

2017

AMANDA DA SILVA CARDOSO URCEZINO

ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL E LIGAS NÍQUEL-FERRO EM SOLVENTES
EUTÉTICOS BASEADOS EM CLORETO DE COLINA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Química. Área
de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

Coorientadora: Profª. Dra. Adriana Nunes
Correia

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

U67e Urcezino, Amanda da Silva Cardoso.
Eletrodeposição de Níquel e Ligas Níquel-Ferro em Solventes Eutéticos Baseados em Cloreto de Colina /
Amanda da Silva Cardoso Urcezino. – 2017.
115 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

Coorientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.

1. Níquel. 2. Ferro. 3. Eletrodeposição. 4. Solventes eutéticos. 5. Cloreto de colina. I. Título.

CDD 540

AMANDA DA SILVA CARDOSO URCEZINO

ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL E LIGAS NÍQUEL-FERRO EM SOLVENTES
EUTÉTICOS BASEADOS EM CLORETO DE COLINA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Química. Área
de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Coorientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes
Correia

Aprovada em 21/06/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Camila Pinheiro Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Wirley Paulino Ribeiro
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Prof. Dr. Walney Silva Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha super-mãe, Adnair.

Ao meu amável esposo, Fagner.

Aos meus eternos amigos, José, Liduína e
Regina.

AGRADECIMENTOS

A Deus, autor de minha vida, motivo e objetivo maior de tudo que faço.

À minha mãe, Adnair Maria Silva de Araújo, por ser um suporte firme em que sempre encontro amparo.

Ao meu esposo, Fagner Pires Urcezino, por sua paciência e apoio.

Ao Prof. Dr. Pedro de Lima Neto, por sua orientação e conselhos.

À Profa. Dra. Adriana Nunes Correia, minha primeira orientadora, por sua dedicação zelosa e confiança em meu potencial.

Ao Prof. Livre Docente Francisco Belmino Romero, por seu exemplo de entusiasmo científico e de polidez.

Ao Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano, por sua ajuda, não somente neste trabalho, mas no dia a dia do GELCORR.

Ao Prof. Dr. Walney Silva Araújo, por sua solicitude em ajudar, fosse cedendo o espaço do LPC e material de consumo, fosse aconselhando-me.

À Dra. Camila Pinheiro Sousa, por suas valiosas contribuições e sua companhia nas horas de trabalho mais inusitadas.

Ao Prof. Dr. Francisco Wirley Paulino Ribeiro, por seu incentivo à conclusão deste trabalho, bem como sua avaliação.

Ao Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes, pela ajuda na análise dos espectros de UV-Vis.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Central Analítica da UFC, pelas medidas de MEV, EDX e Raman.

Ao Laboratório de Raios-X da UFC, pelas medidas de difração de raios-X.

Ao LAQA e ao LABMA, em especial às Profas. Dras. Helena Becker, Elisane Longhinotti e Maria das Graças Gomes, por cederem espaço para o desenvolvimento deste e de outros trabalhos do GELCORR.

Aos para sempre amigos do GELCORR, GQT e LPC, Wirley, Naftali, Flavinho, Othon, Leandro, Roger, Sanderlir, Gustavo, Rafael, Célia, Nathalie, Djenaine, Vanessa, Luanna, Josenir, Regilany, DeJane, Andressa, Cristiane, Sâmeque, Milton, Moisés, Jefferson, Gerson, Régis, Camila, Kamylla, Leonardo, Avelino, Ramon, Júnior, Adelaide, Carol, Ray, Natália G., Natália V., Lucas, Janmille, Henrique, Raíssa, Jemima, Wagner, Rodolfo, Aurélio, Luis, Uilson, Archimedes, Úrsula, Hillane, Simone, Estefane, Wilman, Jorge, Brasil.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse trabalho.

“Sem experimentos, nada pode ser adequadamente conhecido. Um argumento prova teoricamente, mas não dá a certeza necessária para remover toda a dúvida; nem a mente repousará na visão clara da verdade se não a encontrar pela via do experimento”. Roger Bacon, acerca do conhecimento do mundo físico

“[...] não aceitar as afirmações de outros, ou seja, o que é narrado pelas pessoas, mas as causas que agem por si mesmas na natureza”. Santo Alberto Magno, a respeito do objetivo das ciências naturais

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o estudo da eletrodeposição de Ni e de ligas Ni-Fe sobre Cu, utilizando dois solventes eutéticos baseados em cloreto de colina (*ChCl*, do inglês *choline chloride*), compostos por *ChCl* e etilenoglicol (EG) ou ureia (U), na proporção molar 1*ChCl*:2(EG ou U), em substituição à água. Assim, utilizou-se as técnicas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), voltametria cíclica (VC), cronoamperometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), polarização linear e espectroscopia Raman. Os espectros de UV-Vis mostraram que tanto o níquel como o ferro formaram complexos com os ligantes EG ou U. Os estudos de VC evidenciaram que o *ChCl*:2U foi mais sensível à umidade que o *ChCl*:EG. O aumento da temperatura de 25 °C para 70 °C favoreceu a cinética dos processos eletroquímicos, aumentando os valores de corrente, tanto na ausência como na presença dos metais, além de deslocar os potenciais de redução, de -1,25 V para -0,91 V em *ChCl*:2U e de -1,07 V para -0,92 V em *ChCl*:2EG. Os voltamogramas obtidos na presença de níquel evidenciaram a existência de um processo de catódico associado à sua redução e do laço de nucleação, cujo sobrepotencial diminuiu com o aumento da temperatura, de 0,32 V para 0,21 V em *ChCl*:2U e de 0,38 V para 0,36 V em *ChCl*:2EG. Os voltamogramas obtidos na presença de níquel e ferro em meio de *ChCl*:2U mostraram dois processos, sendo um (-0,90 V) associado à redução do níquel e o outro, à do ferro (-1,12 V). Em meio de *ChCl*:2EG, um terceiro processo definiu-se com o aumento da concentração de ferro, sugerindo que a redução desse metal ocorre em mais de uma etapa. Os coeficientes de difusão do níquel variaram de $2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (25 °C) a $3,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (70 °C) em *ChCl*:2U e de $1,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (25 °C) a $5,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (70 °C) em *ChCl*:2EG. O processo de nucleação e crescimento de níquel sobre cobre foi caracterizado como progressivo em *ChCl*:2U e instantâneo em *ChCl*:2EG, pelo modelo de Scharifker-Hills. Os resultados de MEV e EDX mostraram que houve deposição de filmes de Ni e Ni-Fe em ambos os solventes e que aqueles obtidos em *ChCl*:2U mostraram-se homogêneos, já os obtidos em *ChCl*:2EG apresentaram trincas. O aumento da densidade de corrente levou à diminuição da eficiência de deposição (de 96 % para 61 %, por exemplo). As curvas de polarização mostraram que o aumento da quantidade de ferro de 0 a 43,3 % nos filmes levou à diminuição na resistência à polarização, que variou de 3,0 a 13,8 k $\Omega \text{ cm}^2$.

Palavras-chave: Níquel. Ferro. Eletrodeposição. Solventes eutéticos. Cloreto de colina. Corrosão.

ABSTRACT

The aim of this work was the study of electroplating of Ni and Ni-Fe alloys onto Cu, using two deep eutectic solvents based on choline chloride (ChCl), composed by ChCl and ethylene glycol (EG) or urea (U), in the 1ChCl:2 (EG or U) molar ratio, replacing the water. Thus, they were used the techniques of UV-Vis absorption spectroscopy (UV-Vis), cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry, scanning electron microscopy (SEM) coupled to the dispersive X-ray spectroscopy (EDX), linear polarization and Raman spectroscopy. The UV-Vis spectra showed that both the nickel as iron formed complexes with ligands EG or U. CV studies evidenced that ChCl:2U exhibited greater sensitivity to moisture than ChCl:2EG. The temperature increase from 25 °C to 70 °C favored the electrochemical processes kinetics by increasing the current values, both in the absence such as in the presence of metals, as well as shifted the reduction potentials, from -1.25 V to -0.91 V in ChCl:2U and from -1.07 V to -0.92 V in ChCl:2EG. The voltammograms obtained in the presence of nickel showed the existence of a cathodic process associated with its reduction and a nucleation loop, whose overpotential diminished with increasing temperature, from 0.32 V to 0.21 V in ChCl:2U and from 0.38 V to 0.36 V in ChCl:2EG. The voltammograms obtained in the presence of nickel and iron in ChCl:2U showed two processes, one (-0.90 V) associated with the reduction of nickel and the other, to the iron (-1.12 V). In ChCl:2EG, a third process was defined with increased iron concentration, suggesting that the reduction of this metal occurs in more of a step. The diffusion coefficients of nickel ranged from $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (25° C) to $3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (70° C) in ChCl:2U and $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (25° C) to $5.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (70° C) in ChCl:2EG. The nucleation and growth process of nickel on copper was determined as progressive in ChCl:2U and instantaneous in ChCl:2EG by applying the model of Scharifker and Hills. The results of SEM and EDX showed that there was film deposition of Ni and Ni-Fe in both solvents and that films obtained using ChCl:2U were homogeneous, while those obtained in using ChCl: 2EG presented cracks. The increase of current density led to the decrease in deposition efficiency (from 96 % to 61 %, for example). Polarization curves showed that the increase in the amount of iron in coatings from 0 to 43.3 % caused a decrease in resistance to polarization, whose values ranged from 3.0 to 13.8 k Ω cm².

Keywords: Nickel. Iron. Electrodeposition. Deep eutectic solvents. Choline chloride. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação esquemática das etapas de um processo de eletrocristalização (a) e dos sítios presentes em um substrato não-ideal (b) 19
- Figura 2** – Transiente de corrente genérico (a) e representação esquemática das zonas de difusão formadas durante o fenômeno de nucleação e crescimento segundo o modelo de Scharifker e colaboradores (b) 20
- Figura 3** – Fórmulas estruturais do nitrato de etilamônio (a) e brometo de N-etilpiridínio (b)..... 25
- Figura 4** – Fórmulas estruturais representativas dos grupos de cátions que podem constituir os líquidos iônicos 26
- Figura 5** – Fórmulas estruturais de ânions que podem compor os LI 27
- Figura 6** – Fórmula estrutural do cloreto de colina 31
- Figura 7** – Fórmulas estruturais do etilenoglicol (a) e da ureia (b) 31
- Figura 8** – Organograma dos principais metais e ligas obtidos por eletrodeposição no período de 2010 a 2016 de acordo com a base de dados *Web of Knowledge*, utilizando as palavras *choline* e *eutectic* e *electrodeposition* ou *electroplating*, assim como os *DES*, modos de deposição, substratos e as aplicações principais, além do intervalo abrangendo as temperaturas dos diversos sistemas 39
- Figura 9** – Espectros de UV-Vis obtidos para ambos os *DES* puros e para $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl:2U* e *ChCl:2EG* a $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 57
- Figura 10** – Espectros de UV-Vis obtidos para ambos os *DES* puros e para $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl:2U* e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl:2EG* a $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 59
- Figura 11** – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de cobre em meio de *ChCl:2U* (a) e *ChCl:2EG* (b) puros a 25, 45 e $70 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 60
- Figura 12** – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de cobre em meio de *ChCl:2U* com concentrações de água variando de $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,28 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 61
- Figura 13** – Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de *ChCl:2U* (a) e *ChCl:2EG* (b), nas temperaturas de 25, 45 e $70 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, substrato: Cu..... 62
- Figura 14** – Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e

	NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ em meio de <i>ChCl</i> :2U (a) e <i>ChCl</i> :2EG (b). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, substrato: Cu.	63
Figura 15	– Transientes de corrente obtidos por cronoamperometria a 70 °C na presença de NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ em <i>ChCl</i> :2U (a) e <i>ChCl</i> :2EG (b). Substrato: Cu.....	65
Figura 16	– Comparação dos transientes de corrente adimensionais experimentais com os modelos teóricos para a nucleação tridimensional referentes ao substrato de cobre na presença de NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ em <i>ChCl</i> :2U (a) e <i>ChCl</i> :2EG (b) a 70 °C.....	66
Figura 17	– Imagens de MEV dos depósitos de Ni obtidos sobre substrato de Cu em meio de <i>ChCl</i> :2U a 25 °C (a), 45 °C (b) e 70 °C (c); e em meio de <i>ChCl</i> :2EG a 25 °C (d), 45 °C (e) e 70 °C (f) no modo galvanostático com densidade de corrente de 1 mA cm ⁻²	68
Figura 18	– Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de <i>ChCl</i> :2U a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm ⁻² a partir da solução eletrolítica NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹	75
Figura 19	– Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de <i>ChCl</i> :2U a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm ⁻² a partir da solução eletrolítica NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,1 mol L ⁻¹	76
Figura 20	– Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de <i>ChCl</i> :2U a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm ⁻² a partir da solução eletrolítica NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,02 mol L ⁻¹	77
Figura 21	– Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de <i>ChCl</i> :2EG a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm ⁻² a partir da solução eletrolítica NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹	80
Figura 22	– Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de <i>ChCl</i> :2EG a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm ⁻² a partir da solução eletrolítica NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,1 mol L ⁻¹	81
Figura 23	– Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de	

	<i>ChCl</i> :2EG a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm ⁻² a partir da solução eletrolítica NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,02 mol L ⁻¹	82
Figura 24 –	Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX para a seção transversal do filme de Ni eletrodepositado sobre substrato de Cu, utilizando <i>ChCl</i> :2U como solvente, aplicando densidade de corrente de deposição de 1 mAcm ⁻² por 7200 s, a 70 °C.	88
Figura 25 –	Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX para a seção transversal do filme de Ni-Fe eletrodepositado sobre substrato de Cu, utilizando solução de NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ em <i>ChCl</i> :2U, aplicando densidade de corrente de deposição de 5 mAcm ⁻² por 3600 s, a 70 °C.	89
Figura 26 –	Padrões de DRX para as ligas Ni-Fe obtidas sobre substrato de Cu a partir de soluções de 0,2 mol L ⁻¹ NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ e FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ em <i>ChCl</i> :2U (a) e <i>ChCl</i> :2EG (b) a 70 °C, variando a corrente de eletrodeposição	91
Figura 27 –	Curvas de polarização anódica obtidas em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ a 22 °C para os filmes de Ni e Ni-Fe eletrodepositados sobre substrato de Cu a partir de <i>ChCl</i> :2U a 70 °C, nas densidades de corrente 1 mA cm ⁻² (a), 3 mAcm ⁻² (b) e 5 mAcm ⁻² (c)	93

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Comparação entre os pontos de fusão, viscosidades (25 °C, exceto quando especificado) e condutividades elétricas (25 °C, exceto quando especificado) de alguns líquidos convencionais e líquidos iônicos sob pressão normal 29
- Tabela 2** – Comparação entre os valores de viscosidade dinâmica em diferentes temperaturas para os líquidos iônicos [MMIM][MeSO₄] e [EMIM][B(CN)₄] sob pressão normal..... 29
- Tabela 3** – Comparação entre os pontos de fusão, viscosidades (25 °C, exceto quando especificado) e condutividades elétricas de líquidos convencionais, LI e *DES*..... 32
- Tabela 4** – Valores de viscosidade dinâmica de *DES* formados por *ChCl* e diferentes DLH sob pressão normal..... 34
- Tabela 5** – Comparação entre os valores de viscosidade dinâmica em diferentes temperaturas para os *DES ChCl:2AL* e *ChCl:2EG* sob pressão normal..... 34
- Tabela 6** – Comparação entre os valores de condutividade específica em diferentes temperaturas para o *DES ChCl:2EG* sob pressão normal 35
- Tabela 7** – Descrição dos reagentes químicos utilizados, especificando sua procedência e pureza 53
- Tabela 8** – Coeficientes de difusão calculados a partir da equação de Cottrell para Ni sobre substrato de Cu em meio de *ChCl:2U* e *ChCl:2EG* em diferentes temperaturas 65
- Tabela 9** – Análise dos máximos de densidade de corrente considerando os processos de nucleação de Ni sobre substrato de Cu a 70 °C em *ChCl:2U* e *ChCl:2EG*..... 67
- Tabela 10** – Imagens de MEV dos depósitos de Ni obtidos em meio de *ChCl:2U* e *ChCl:2EG* a 70 °C no modo galvanostático, variando a densidade de corrente aplicada (i) 69
- Tabela 11** – Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas a partir de *ChCl:2U* a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição NiCl₂·6H₂O 0,2 mol L⁻¹ + FeCl₃·6H₂O 0,2 mol L⁻¹ nas densidades de corrente de 1 mA cm⁻², 3 mA cm⁻² e 5 mA cm⁻² 71
- Tabela 12** – Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas a partir de *ChCl:2U* a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição NiCl₂·6H₂O 0,2 mol L⁻¹ + FeCl₃·6H₂O 0,1 mol L⁻¹ nas densidades de corrente de 1 mA cm⁻², 3 mA cm⁻²

	e 5 mA cm ⁻²	72
Tabela 13	– Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas a partir de <i>ChCl:2U</i> a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,02 mol L ⁻¹ nas densidades de corrente de 1 mA cm ⁻² , 3 mA cm ⁻² e 5 mA cm ⁻²	73
Tabela 14	– Composição percentual relativa das ligas Ni-Fe obtidas em meio de <i>ChCl:2U</i> a 70 °C para diferentes concentrações de FeCl ₃ ·6H ₂ O na solução eletrolítica e densidades de corrente, mantendo-se a concentração de NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ fixa.....	78
Tabela 15	– Composição percentual relativa das ligas Ni-Fe obtidas em meio de <i>ChCl:2EG</i> a 70 °C para diferentes concentrações de FeCl ₃ ·6H ₂ O na solução eletrolítica e densidades de corrente, mantendo-se a concentração de NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ fixa.....	83
Tabela 16	– Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas a partir de <i>ChCl:2EG</i> a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ nas densidades de corrente de 3 mA cm ⁻² , 5 mA cm ⁻² e 7 mA cm ⁻²	85
Tabela 17	– Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas a partir de <i>ChCl:2EG</i> a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,1 mol L ⁻¹ nas densidades de corrente de 3 mA cm ⁻² , 5 mA cm ⁻² e 7 mA cm ⁻²	86
Tabela 18	– Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas a partir de <i>ChCl:2EG</i> a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição NiCl ₂ ·6H ₂ O 0,2 mol L ⁻¹ + FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,02 mol L ⁻¹ nas densidades de corrente de 3 mA cm ⁻² , 5 mA cm ⁻² e 7 mA cm ⁻²	87
Tabela 19	– Espessura teórica, espessura experimental e eficiência de deposição dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Fe obtidos em meio de <i>ChCl:2U</i> em função da proporção Ni:Fe em solução e da densidade de corrente de deposição aplicada (i _{dep}).....	90
Tabela 20	– Potencial de corrosão (E _{corr}) e resistência à polarização (R _p) obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 27.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	Ácido levulínico
<i>ChCl</i>	Cloreto de colina
<i>ChCl:2EG</i>	Solvente eutético formado por cloreto de colina e etilenoglicol em proporção molar 1:2
<i>ChCl:2Glicerol</i>	Solvente eutético formado por cloreto de colina e glicerol em proporção molar 1:2
<i>ChCl:2U</i>	Solvente eutético formado por cloreto de colina e ureia em proporção molar 1:2
<i>ChCl:3(1,4-butanodiol)</i>	Solvente eutético formado por cloreto de colina e 1,4-butanodiol em proporção molar 1:3
<i>DES</i>	Solvente(s) eutético(s)
DLH	Doador de ligação de hidrogênio
DRX	Difração de Raios-X
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
EG	Etilenoglicol
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EMIM	Cátion 1-etil-3-metilimidazólio
EtOAc	Acetato de etila
LI	Líquido(s) iônico(s)
Me	Grupo metila
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
MMIM	Cátion 1,3-dimetilimidazólio
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
Ref.	Referência(s)
TfO	Ânion trifluorometanosulfonato
TFSI	Ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida
U	Ureia
UV-vis	Espectrofotometria na Região do UV e do Visível
VC	Voltametria cíclica
<i>XPS</i>	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

e^-	Elétron
I	Corrente elétrica
A	Ampère
t	tempo
s	Segundo
i	Densidade de corrente elétrica
n	Número de elétrons
F	Constante de Faraday (96480 C mol ⁻¹)
π	Constante pi ($\approx 3,14$)
D	Coefficiente de difusão
c	Concentração (mol L ⁻¹)
M	Massa molar
N	Número de núcleos maduros recém-formados por cm ²
ρ	Massa específica
A	Constante de velocidade de nucleação por sítio no estado estacionário
N_∞	Densidade numérica de sítios ativos
i_{\max}	Maior valor de densidade de corrente em um transiente
t_{\max}	Tempo correspondente ao máximo de densidade de corrente em um transiente
exp	Função exponencial
Cat ⁺	Cátion
X ⁻	Haleto
z	Número de moléculas
Y	Molécula de doador de ligação de hidrogênio
C ₂ H ₆ O ₂	Fórmula molecular do etilenoglicol
Ni ^{II}	Centro metálico Ni ²⁺ em um complexo
Abs	Absorbância
u.a.	Unidades arbitrárias
λ	Comprimento de onda
³ A _{2g} (F), ³ T _{2g} (F), ³ T _{1g} (F), ³ T _{1g} (P), ¹ E _g	Termos espectroscópicos para configuração eletrônica d ⁸
Fe ^{III}	Centro metálico Fe ³⁺ em um complexo
E	Potencial elétrico

V	Volt
C_0^∞	Concentração no seio da solução
$-E_{\text{step}}$	Potencial de salto
$[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	Concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em mol L^{-1}
i_{dep}	Densidade de corrente de deposição
2θ	Ângulo do feixe difratado
E_{corr}	Potencial de Corrosão
R_p	Resistência à polarização

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Eletr deposição de metais e ligas	18
1.2	Solventes utilizados em eletr deposição	22
1.2.1	Água	22
1.2.2	Solventes não aquosos	23
1.2.2.1	Solventes orgânicos	23
1.2.2.2	Sais fundidos	24
1.2.2.3	Líquidos iônicos	25
1.2.2.4	Solventes eutéticos	30
1.3	Eletr deposição de metais em DES baseados em ChCl	37
1.3.1	Um olhar mais amplo	37
1.3.2	Um olhar mais específico: Níquel e suas ligas	39
1.3.2.1	Níquel	41
1.3.2.2	Ligas de Níquel	44
1.3.2.2.1	Ligas de Níquel e Ferro	50
2	OBJETIVOS	52
2.1	Objetivo geral	52
2.2	Objetivos específicos	52
3	MATERIAL E MÉTODOS	53
3.1	Reagentes e soluções	53
3.2	Instrumentação	54
3.3	Sistemas eletroquímicos	54
3.4	Metodologia	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	57
4.1.1	Níquel	57
4.1.2	Ferro	59
4.2	Voltametria cíclica	60
4.2.1	Solventes puros	60
4.2.2	Níquel	61
4.2.3	Níquel-Ferro	63

4.3	Cronoamperometria	64
4.4	Caracterização física dos eletrodepósitos	67
4.4.1	<i>Imagens de MEV frontais</i>	67
<i>4.4.1.1</i>	<i>Ni</i>	67
4.4.1.1.1	Efeito da temperatura	67
4.4.1.1.2	Efeito da densidade de corrente	69
<i>4.4.1.2</i>	<i>Ni-Fe</i>	71
4.4.2	<i>Imagens de MEV da seção transversal</i>	87
4.5	Curvas de polarização	92
5	CONCLUSÃO	95
	REFERÊNCIAS	97

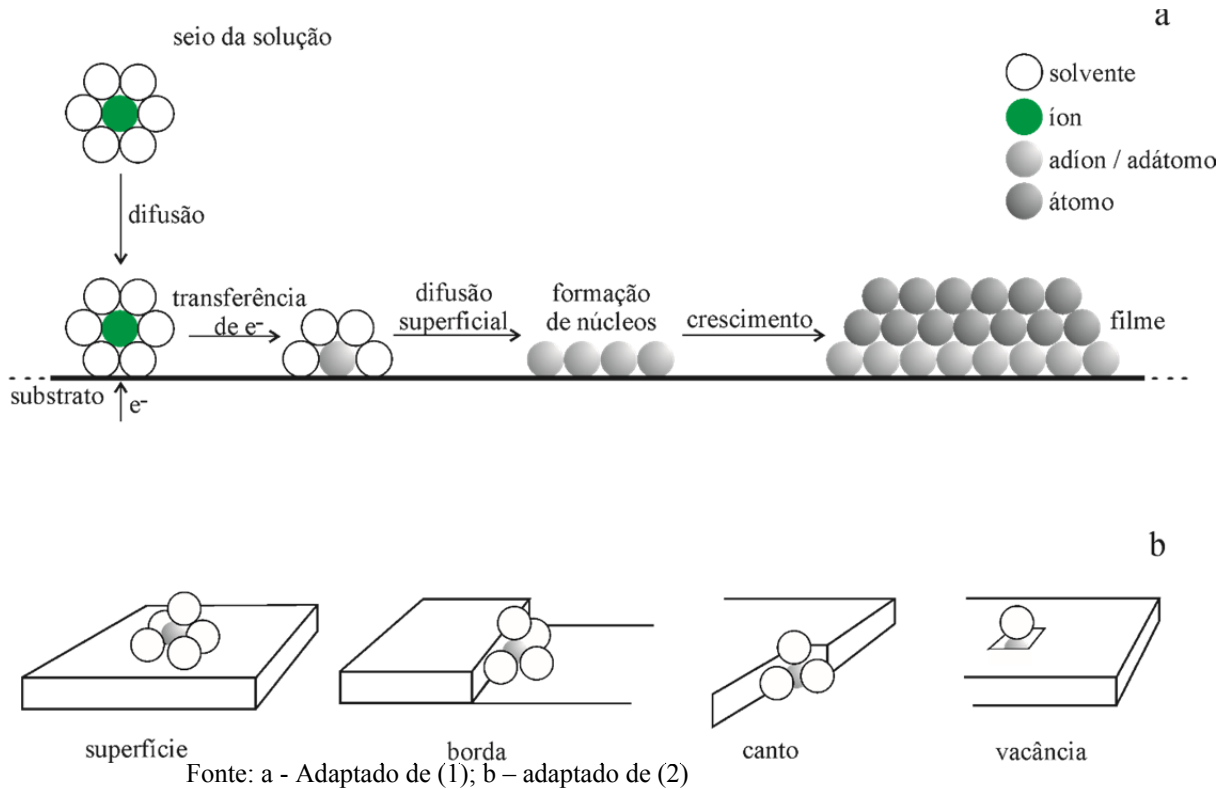
1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletrodeposição de metais e ligas

Fenômenos eletroquímicos nos quais ocorre a formação de uma fase sólida, seja por meio de reações de redução ou oxidação, são denominados pelo termo eletrocristalização. (1) Este processo envolve várias etapas (Figura 1a). Primeiramente, ocorre o transporte de íons do seio da solução até a região de interface com a superfície do substrato, sobre a qual será formada a fase sólida. A etapa seguinte é a reação de transferência de carga, que pode não produzir um átomo neutro, mas uma espécie com algum dipolo residual e que retém parcialmente sua camada de solvatação ao se adsorver ao substrato, denominada adíon. A quantidade de moléculas do solvente retidas na formação do adíon depende da localização do sítio em que ocorre a transferência de carga. (2) Se o sítio estiver em um plano superficial, mais moléculas do solvente podem ficar retidas e a energia de ativação para a transferência de carga é menor. Quanto mais “impedido” for o sítio (Figura 1b), menor a quantidade de moléculas que podem ficar retidas e maior a energia de ativação para que a transferência de carga ocorra, de maneira que a ordem preferencial de sítios de adsorção é plano da superfície > borda > canto > vacâncias, e o crescimento da nova fase em sítios de borda, canto ou vacâncias geralmente envolve a difusão superficial dos adíons. Desse modo, a perda das moléculas de solvente remanescentes tem relação tanto com a ocupação de sítios mais impedidos quanto com a substituição dessas moléculas por demais átomos eletrocristalizados, até que o átomo é incorporado à superfície e se torna indistinguível dos seus vizinhos. (1, 2)

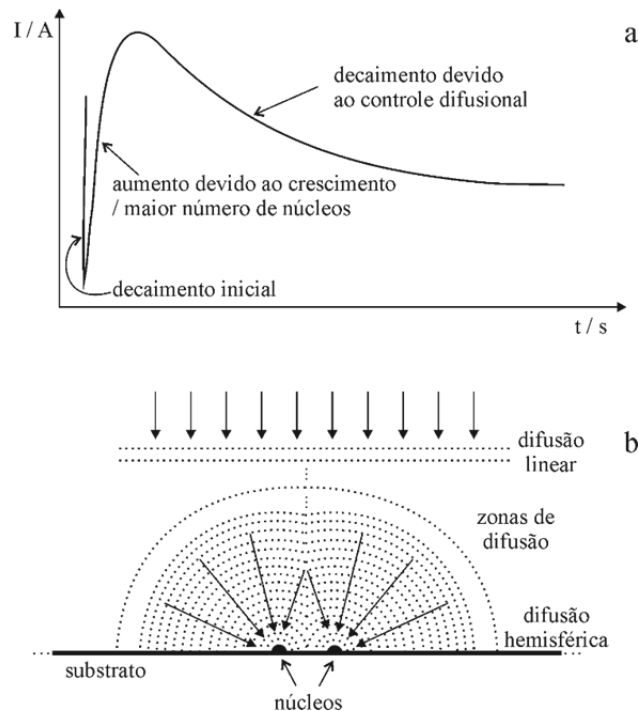
A próxima etapa é a nucleação de centros de crescimento (formação de núcleos), fenômeno que, por sua importância, tem recebido destaque no estudo da formação de fases sólidas por via eletroquímica. Em se tratando do crescimento de uma monocamada, o processo de nucleação e crescimento pode ser entendido como um agrupamento de adátomos, que formam núcleos cilíndricos com espessura de um átomo, os quais crescem pela incorporação de novos adátomos à periferia do cilindro e coalescem para formar um depósito contínuo. Nesse caso, tem-se uma eletrocristalização bidimensional. (1) Para a formação de depósitos com múltiplas camadas, pode-se ter o crescimento de várias monocamadas umas sobre as outras ou a formação de núcleos de crescimento tridimensional, cuja geometria é influenciada pela natureza da interação depósito / substrato e crescem até sobreporem-se lateralmente, dando origem a filmes contínuos. (1, 3–5)

Figura 1 – Representação esquemática das etapas de um processo de electrocristalização (a) e dos sítios presentes em um substrato não-ideal (b)



Scharifker e colaboradores propuseram um modelo matemático para o estudo de fenômenos de nucleação e crescimento tridimensional, por meio do ajuste de transientes de corrente obtidos por saltos potencioestáticos. (5, 6) Para tanto, consideraram a etapa de transferência de carga suficientemente rápida para que o controle do processo de electrocristalização seja por difusão dos íons de interesse em solução até os centros de crescimento na superfície do substrato. Segundo eles, o perfil de um transiente pode ser descrito por uma parte inicial que reflete uma corrente de carregamento da dupla camada que decai durante o processo de nucleação e crescimento, seguida de uma porção ascendente, relacionada ao aumento nos valores de corrente provocado pela ampliação da área eletroativa, seja pelo crescimento em tamanho dos núcleos ou pelo acréscimo do número de núcleos. Durante esse estágio, formam-se zonas de difusão hemisféricas ao redor dos núcleos e, à medida que essas zonas sobrepõem-se, dão lugar a uma superfície planar efetiva, de forma que a difusão passa a ser linear, conforme a Figura 2.

Figura 2 – Transiente de corrente genérico (a) e representação esquemática das zonas de difusão formadas durante o fenômeno de nucleação e crescimento segundo o modelo de Scharifker e colaboradores (b)



Fonte: a - adaptado de (5); b – adaptado de (6)

O processo de nucleação e crescimento pode ser instantâneo, isto é, todos os núcleos formam-se ao mesmo tempo e crescem a uma mesma taxa, ou progressivo, em que novos núcleos vão surgindo continuamente no decorrer do tempo. De acordo com Scharifker e colaboradores, considerando controle difusional e fluxo hemisférico, a Equação 1 descreve a relação entre a densidade de corrente, i , e o tempo, t , em um regime de nucleação e crescimento instantâneo, para um número fixo de cristalitos – núcleos maduros recém-formados – por cm^2 , N , e a Equação 2 descreve a mesma relação para um regime de nucleação e crescimento progressivo, para determinada constante de velocidade de nucleação por sítio no estado estacionário, A , e densidade numérica de sítios ativos, N_∞ . (5, 6)

$$i(t) = \frac{nF\pi(2Dc)^{3/2} M^{1/2} Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1)$$

$$i(t) = \frac{2nF\pi(2Dc)^{3/2} M^{1/2} AN_\infty t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (2)$$

Nas equações 1 e 2, n é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday em C mol^{-1} , D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, c é a concentração da

solução em mol cm^{-3} , M é a massa molar do metal em g mol^{-1} e ρ é a massa específica do metal em g cm^{-3} . Essas equações são úteis no cálculo dos valores de N e do produto AN_{∞} – taxa de nucleação – para um transiente obtido sob determinado sobrepotencial.

Além das equações 1 e 2, o modelo de Scharifker e colaboradores apresenta equações teóricas para transientes apresentados na forma reduzida que podem ser utilizadas para determinar se o regime de nucleação é progressivo (Equação 3) ou instantâneo (Equação 4) – o subscrito “max” nas equações a seguir indica o valor máximo da densidade de corrente, bem como o tempo correspondente a esse máximo, de um transiente. Assim, o referido modelo é útil tanto na obtenção de informações acerca da cinética de nucleação e crescimento como na elucidação de como se dá esse processo para um determinado filme. (5)

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t} \left\{ 1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right] \right\}^2 \quad (3)$$

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t} \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (4)$$

A etapa final do processo de eletrocristalização é o desenvolvimento das características cristalográficas e morfológicas da nova fase sólida por meio do crescimento do filme. Essas características podem ser influenciadas pela composição da solução em que os íons de interesse se encontram, o regime e a cinética de nucleação e crescimento, as condições ambientais, entre outros fatores. (1)

O processo de eletrodeposição de metais e ligas é um tipo de eletrocristalização e consiste no crescimento de um filme metálico produzido por meio da redução eletrolítica de uma ou mais espécies iônicas presentes em um eletrólito sobre um substrato. (1) Essa redução pode ocorrer pela imposição de corrente ou potencial, que pode ser feita de forma contínua, pulsada, sob campo magnético ou ultrassom, entre outras formas. (7–11)

Desde os estudos de Michael Faraday (1791 – 1867) acerca do efeito da corrente elétrica sobre espécies químicas e sua elaboração das leis da eletrólise no século XIX, o interesse pela eletrodeposição tem crescido, principalmente devido à importância industrial que esse processo adquiriu ao longo do tempo. (12–14) Apesar de filmes de diferentes materiais, tais como polímeros condutores (15–18) e materiais compósitos (19–23), poderem

ser obtidos por eletrodeposição, os filmes de metais e ligas metálicas (9, 24–39) ainda apresentam grande importância, devido às inúmeras vantagens que sua obtenção por deposição eletrolítica tem sobre outros métodos, tais como a deposição química ou física à vapor, pulverização térmica e imersão à quente. (14, 40, 41) Entre essas vantagens, destacam-se o baixo custo, as baixas temperaturas utilizadas no processo, a simplicidade do método e a possibilidade do controle da espessura do filme obtido. (12–14)

Nesse âmbito, filmes metálicos têm sido produzidos para diversas aplicações, tais como dispositivos magnéticos e eletrônicos, decoração, eletrocatalise e proteção à corrosão, sendo que esta tem se destacado como principal aplicação de filmes metálicos eletrodepositados, o que se traduz em um grande número de publicações relativas a esse tema. (24, 30, 42–45)

O critério de seleção de metais para a formação de filmes protetivos reside tanto nas características individuais de resistência à corrosão de cada elemento de acordo com o meio corrosivo, quanto nos efeitos de sua utilização conjunta, seja na produção ou no desempenho dos filmes. Entre os metais que intrinsecamente apresentam propriedades anticorrosivas estão Cr, Ni e Zn. Por isso, processos como cromagem, niquelagem e galvanização têm sido largamente utilizados industrialmente. Entretanto, a incessante busca pela melhoria das propriedades dos materiais, melhor relação custo/benefício entre sua produção e aplicação, bem como a necessidade de preservação ambiental levaram ao desenvolvimento de diversos estudos para a obtenção de revestimentos anticorrosivos, cujas propriedades e soluções de deposição atendam a esses quesitos. (7, 46–51)

1.2 Solventes utilizados em eletrodeposição

1.2.1 Água

Para muitos metais e ligas, os filmes eletrodepositados são obtidos a partir de soluções aquosas. De fato, a água apresenta vantagens bastante atrativas, como baixo custo e larga disponibilidade, além de ser o solvente universal, formando soluções eletrolíticas com elevada condutividade, e não apresentar tendência a inflamar-se. (14, 52, 53)

Por outro lado, no contexto dos processos eletroquímicos de redução, a maior desvantagem do uso da água como solvente é a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) decorrente de sua eletrólise, que acaba por limitar o número de sítios disponíveis no substrato para a redução de outras espécies e causa efeitos deletérios nos filmes

eletrodepositados. A eletrodeposição de metais que reduzem na mesma região de potencial da RDH (ou em potenciais mais negativos) apresenta eficiência catódica muito baixa e pode formar filmes pouco aderentes e descontínuos, com defeitos decorrentes do empolamento por hidrogênio, ou, até, nem ocorrer em meio aquoso. Além disso, a volatilidade da água restringe a faixa de temperaturas de trabalho e a necessidade de utilização de aditivos nesses sistemas tem sido frequente, fazendo com que a aplicação dos banhos industriais à base de água provoque uma larga produção de resíduos poluentes. Por conta dessas desvantagens, vários solventes foram ou têm sido desenvolvidos e/ou testados em substituição à água no intuito de aumentar o rendimento dos processos de eletrodeposição e a qualidade dos filmes obtidos, possibilitar um maior intervalo de potencial elétrico de trabalho, bem como atender aos critérios de proteção ambiental. (14, 45, 52–58)

1.2.2 Solventes não aquosos

De uma forma geral, quatro tipos de solventes não aquosos têm sido utilizados em processos de eletrodeposição. São eles: os solventes orgânicos convencionais, ou simplesmente, solventes orgânicos, os sais fundidos, os líquidos iônicos e os solventes eutéticos. (45)

1.2.2.1 Solventes orgânicos

Essa classe de solventes engloba os compostos orgânicos com ponto de fusão menor ou igual a 100 °C, com destaque para os que são líquidos à temperatura ambiente. (58) Geralmente, moléculas polares de baixo peso molecular são preferíveis, para que a solução eletrolítica formada seja fluida e condutora. (52) Contudo, a presença de átomos muito eletronegativos nos compostos polares faz com que eles coordenem fortemente com os metais, dificultando o processo de eletrodeposição. Para evitar isso, pode-se usar solventes apolares, mas, então, cria-se um problema de baixa condutividade. (52) Ademais, esses solventes são voláteis, inflamáveis e causam alto impacto ambiental. (59, 60) Em contrapartida, apresentam como vantagens baixo custo, intervalos de potencial de trabalho maiores que o da água e a possibilidade de obtenção de revestimentos à temperatura ambiente. (52, 58, 59)

Entre os metais eletrodepositados em meio de solventes orgânicos convencionais, pode-se citar os metais alcalinos, como Li, que têm sido eletrodepositados a partir de

solventes apróticos para aplicação em baterias; alguns metais alcalinos terrosos, como Mg, que pode ser obtido a partir de uma solução de um reagente de Grignard (RMgCl , R = Met, Et ou But) em tetrahydrofurano e aplicado como eletrodo negativo em baterias recarregáveis; e Al, que tem grande importância comercial, devido às suas propriedades de proteção à corrosão atmosférica e suas aplicações desde dispositivos eletrônicos a componentes de aeronaves. (58, 59, 61–69)

Nesse contexto, os solventes orgânicos mais utilizados na eletrodeposição do Al são os éteres, como o tetrahydrofurano, os hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno e as sulfonas, como a dimetil-sulfona. (59, 63, 67) O tetrahydrofurano é utilizado no processo comercial de obtenção de Al denominado *REAL*, do inglês *Room-temperature Electroplated Aluminium*, que, em tradução livre, significa Al eletrodepositado à temperatura ambiente. Nesse processo, as fontes de Al são LiAlH_4 e AlCl_3 . (60) Já o tolueno é utilizado no processo *SIGAL* (Siemens-Galvano-Aluminium), realizado a 100 °C, cujas fontes de Al são compostos organometálicos formados entre o metal em questão e grupos alquila. (60)

Diante do exposto, observa-se que, devido aos muitos parâmetros a serem considerados para que o uso dos solventes orgânicos convencionais seja viável, a utilização desses solventes tem permanecido restrita a aplicações extremamente específicas.

1.2.2.2 Sais fundidos

Como o termo sugere, os sais fundidos são solventes constituídos por compostos iônicos liquefeitos. Devido à elevada energia de rede dos compostos iônicos, seus cristais só se liquefazem a altas temperaturas, dando origem a íons com certo grau de mobilidade. (70) Para diminuir as temperaturas de trabalho nas aplicações desses compostos, a combinação de diferentes sais para a formação de misturas eutéticas tem sido factível. (70) Nesse âmbito, os sistemas de sais fundidos mais comuns são LiCl-KCl , NaCl-KCl , LiF-NaF-KF (FLiNaK) e LiF-CaF_2 e as temperaturas médias de trabalho para esses sistemas variam entre 450 e 1025 °C. (45) Entre os revestimentos metálicos que podem ser obtidos utilizando esse tipo de solvente, pode-se citar Ru, Nd, Th, Ti, W, Al e Al-Cu. (36, 58, 71, 72)

As principais vantagens apresentadas pelos sais fundidos são o vasto intervalo de potencial de trabalho e as elevadas condutividade e solubilidade de sais de metais nesses solventes. (52) Contudo, os sais fundidos são altamente corrosivos e as condições de operação para seu uso são difíceis de serem obtidas e limitam a gama de substratos que podem ser usados para eletrodeposição, além do fato dos sistemas serem extremamente complicados

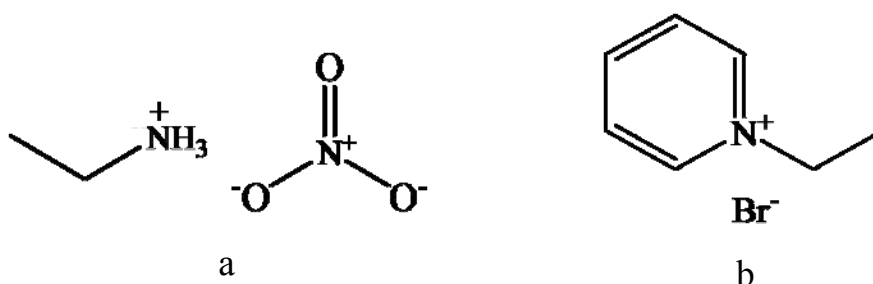
devido ao elevado número de espécies complexas que podem ser formados em solução. (52, 70, 73)

1.2.2.3 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos à temperatura ambiente ou, simplesmente, líquidos iônicos (LI) são frequentemente definidos como materiais iônicos que fundem abaixo de 100 °C e representam um tipo de eletrólito não aquoso que combina propriedades de sistemas líquidos e sólidos. (52, 74) Os LI apresentam vantagens como elevadas estabilidade térmica, química e eletroquímica, com intervalo de potencial de trabalho de até 6 V, elevadas condutividade iônica (em geral) e capacidade calorífica, pressão de vapor negligenciável, sendo, consequentemente, pouco voláteis, além de não serem inflamáveis. (52, 70, 74, 75)

O primeiro trabalho a mencionar os LI foi o de Walden, de 1914, que tratava da síntese do nitrato de etilamônio (Figura 3a). (76) Anos mais tarde, em 1951, Hurley e Wier observaram que uma mistura em proporção eutética de brometo de N-etilpiridínio (Figura 3b) e AlCl_3 liquefazia-se a temperaturas atipicamente baixas. (77) A partir de então, vários trabalhos foram publicados acerca de LI com diferentes composições. (78)

Figura 3 – Fórmulas estruturais do nitrato de etilamônio (a) e brometo de N-etilpiridínio (b)

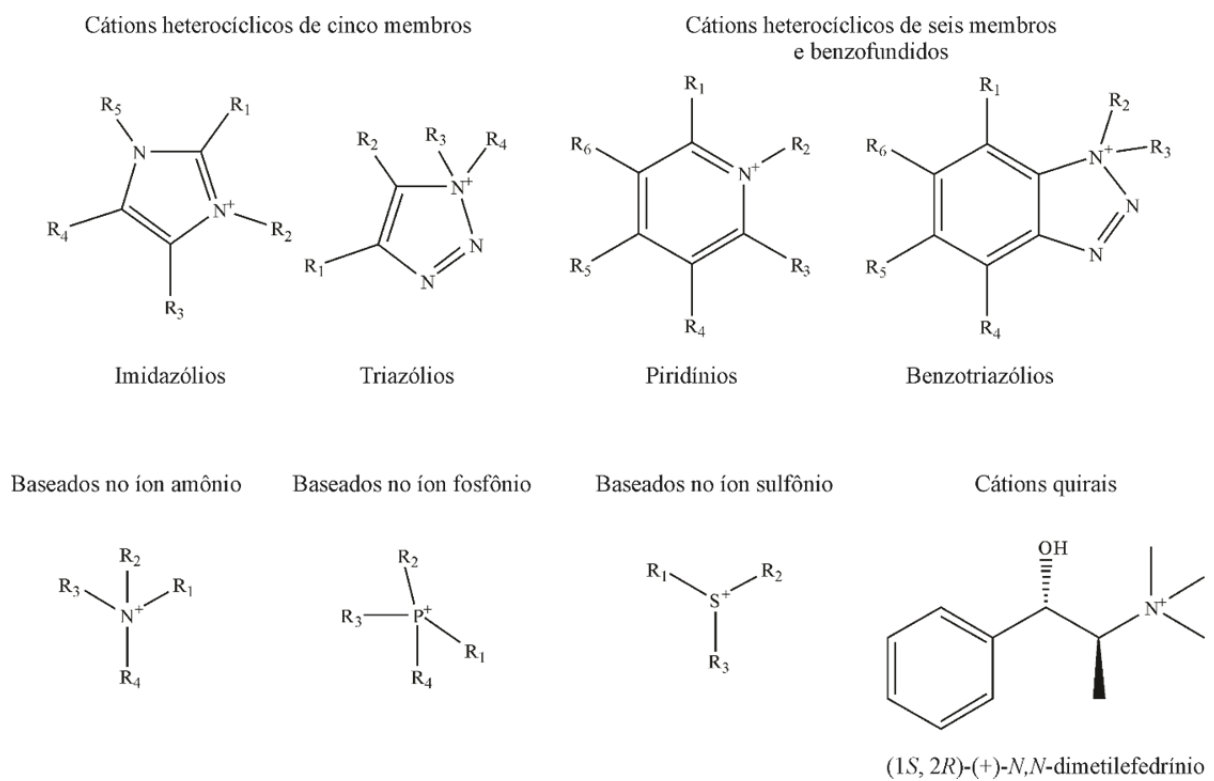


Fonte: Elaborada pela autora

Há uma diversidade de cátions e ânions que podem constituir os LI. Os cátions são, em geral, estruturas orgânicas de baixa simetria, sendo possível distinguir alguns grupos estruturais, tais como os cátions heterocíclicos de cinco membros, os de seis membros e benzofundidos, os baseados nos íons amônio, fosfônio e sulfônio e os cátions quirais. De acordo com a estrutura dos cátions, os LI podem ser classificados como próticos ou apróticos. (52, 79) Os ânions que formam LI são usualmente compostos orgânicos ou inorgânicos com

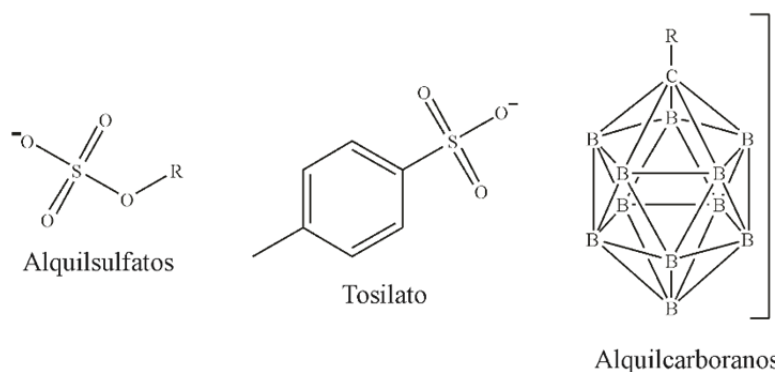
baixa acidez de Lewis e carga negativa difusa ou protegida. Pode-se destacar os baseados em AlCl_3 (ditos LI de primeira geração); PF_6^- , BF_4^- e SbF_6^- (cujos LI são denominados de segunda geração); os baseados em amidetos; aqueles contendo alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos e alquilsulfonatos; os constituídos por mesilatos e tosilatos; os baseados em boratos e carboranos. As Figuras 4 e 5 apresentam fórmulas estruturais representativas de alguns desses cátions e ânions. (52, 79)

Figura 4 – Fórmulas estruturais representativas dos grupos de cátions que podem constituir os líquidos iônicos



Fonte: Adaptado de (79)

Figura 5 – Fórmulas estruturais de ânions que podem compor os LI



Fonte: Adaptado de (79)

A forma de síntese mais comum dos LI pode ser dividida em duas etapas: a formação do cátion desejado e uma reação de metátese para a formação do LI. Em alguns casos, a etapa de obtenção do cátion já produz um LI, como na formação do nitrato de etilamônio de Walden em 1914, que foi obtido pela adição de ácido nítrico concentrado à etilamina, produzindo um sal puro líquido a temperatura ambiente após destilação para remoção de água. Por outro lado, o cátion desejado pode estar disponível comercialmente a um valor razoável, fazendo com que apenas a reação de metátese seja necessária para produção do LI. Em geral, a obtenção dos cátions é feita pela quaternização de imidazóis, alquilaminas ou fosfinas, utilizando, com frequência, haletos de alquila como agentes alquilantes. O haleto do cátion que constituirá o LI, então, reagirá com um ácido ou sal do ânion desejado (geralmente sais de metais alcalinos, amônio ou prata), produzindo, enfim, o LI. (79, 80)

Após a síntese, é necessário um processo de purificação dos LI, que nem sempre é trivial. A impureza mais comum é a água, e a baixa volatilidade dos LI permite que sejam submetidos à vácuo para purificação por um período de tempo que depende da massa da amostra e da área superficial exposta ao vácuo. Em alguns casos, pode ser necessária agitação e, quando a água está fortemente incorporada à estrutura do LI, aquecimento. Contudo, a elevação da temperatura pode levar à decomposição do LI. Neste caso, outras alternativas de purificação são dissolver o LI em solvente com baixo ponto de ebulição e passá-lo por peneiras moleculares ou utilizar sais higroscópicos, como MgCl₂ e MgSO₄, mas estes podem contaminar o LI. Caso, pela natureza química do LI, nenhum processo de purificação seja possível, o LI deve ser sintetizado em atmosfera seca, utilizando reagentes e solventes secos.

Além da água, reagentes de partida e solventes residuais podem ser encontrados como impurezas após a síntese dos LI. (79)

As propriedades dos LI estão fortemente ligadas aos seus componentes catiônicos e aniônicos, sendo possível escolher apropriadamente seus constituintes para a formação de LI com propriedades específicas. Por conta disso, os LI têm sido mencionados como projetáveis, em uma tradução livre do termo em inglês *designable*, e se tem tomado como infinito o número de LI diferentes que podem ser obtidos. (53, 79)

A principal peculiaridade dos LI, isto é, o fato de serem líquidos, apesar de iônicos, pode ser explicada pela assimetria e complexidade dos íons que os compõem, que dificultam o seu empacotamento em uma rede cristalina e diminuem numericamente a energia de rede. De fato, verifica-se que a simetria e o tamanho da cadeia alquílica dos cátions influenciam o ponto de fusão dos LI, de maneira que cadeias N-alquílicas menores e de alta simetria tendem a causar uma elevação no ponto de fusão, o que restringe o intervalo de temperaturas em que esses solventes apresentam-se no estado líquido. Especificamente, cátions de cadeias N-alquílicas contendo de um a três carbonos formam fases cristalinas com elevados pontos de fusão e aqueles com cadeias de quatro a dez carbonos exibem um largo intervalo líquido, com pontos de fusão bastante baixos. (53, 81, 82) Isso significa que, ao projetar a síntese de um LI, deve-se buscar sempre íons de baixa simetria e com cadeias alquílicas de mais de três carbonos para garantir um vasto intervalo líquido, mas observando as implicações da estrutura nas demais propriedades, como viscosidade e condutividade.

As viscosidades dos LI, que são de uma a três ordens de magnitude maiores que as dos solventes convencionais (Tabela 1) sofrem forte influência da natureza do ânion e, por sua vez, influenciam a velocidade do transporte de massa e a condutividade dos LI. Ânions menores, mais leves e mais simétricos levam a LI mais viscosos. Por exemplo, na Tabela 1, o LI [EMIM][BF₄] é mais viscoso que [EMIM][TFSI] a 25 °C, já que o ânion BF₄⁻ é menor que TFSI. Ânions que formam ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals fortes também elevam a viscosidade dos LI. Além da natureza do ânion, a temperatura tem uma forte influência na viscosidade dos LI, com seu aumento tornando-os menos viscosos, conforme a Tabela 2. (81)

Tabela 1 – Comparação entre os pontos de fusão, viscosidades (25 °C, exceto quando especificado) e condutividades elétricas (25 °C, exceto quando especificado) de alguns líquidos convencionais e líquidos iônicos sob pressão normal

Líquido	Ponto de fusão (°C)	Viscosidade (mPa s)	Condutividade (S cm ⁻¹)	Ref.
H ₂ O	0	0,89	4,00 × 10 ⁻⁸	(83, 84)
KCl 0,1 mol L ⁻¹	-	0,90	1,30 × 10 ⁻²	(84)
C ₂ H ₆ O (etanol)	-114	1,07	1,40 × 10 ⁻⁹	(83, 85)
C ₆ H ₆	5,5	0,60	4,40 × 10 ⁻¹⁷	(83, 85)
[EMIM][BF ₄]	14,4	43,0	1,30 × 10 ⁻²	(86, 87)
[EMIM][TFSI]	-25,7	28,0	8,40 × 10 ⁻³	(87, 88)
[EMIM][TfO]	-9	45,0 (20 °C)	8,60 × 10 ⁻³ (20 °C)	(89)
[CH ₃ C ₂ H ₅ (C ₃ H ₇) ₂ N][TFSI]	15 – 29	155 (20 °C)	8,00 × 10 ⁻⁴ (20 °C)	(90)
[(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ (C ₃ H ₇)N][TFSI]	-9	82 (20 °C)	1,40 × 10 ⁻³ (20 °C)	(90)
[(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃)(C ₂ H ₅) ₃ N][TFSI]	20	167	6,70 × 10 ⁻⁴	(91)
[(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃)(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ N][TFSI]	26	595	1,60 × 10 ⁻⁴	(91)

Legenda: EMIM: cátion 1-etil-3-metilimidazólio; TfO: ânion trifluorometanosulfonato; TFSI: ânion bis(trifluorometilsulfonyl)imida

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 2 – Comparação entre os valores de viscosidade dinâmica em diferentes temperaturas para os líquidos iônicos [MMIM][MeSO₄] e [EMIM][B(CN)₄] sob pressão normal

LI	Temperatura (°C)	Viscosidade (mPa s)	Ref.
[MMIM][MeSO ₄]	20	92,76	(92)
[MMIM][MeSO ₄]	30	58,35	(92)
[MMIM][MeSO ₄]	40	39,21	(92)
[MMIM][MeSO ₄]	70	16,01	(92)
[EMIM][B(CN) ₄]	20	21,79	(93)
[EMIM][B(CN) ₄]	30	14,65	(93)
[EMIM][B(CN) ₄]	40	10,09	(93)
[EMIM][B(CN) ₄]	70	4,67	(93)

Legenda: MMIM: cátion 1,3-dimetilimidazólio; EMIM: cátion 1-etil-3-metilimidazólio

Fonte: Elaborada pela autora

A condutividade dos LI pode ser influenciada por fatores, tais como o tamanho e a agregação dos íons, a deslocalização da carga aniônica e, como já mencionado, a viscosidade. Nesse âmbito, a formação de agregados iônicos eletricamente neutros e o aumento da cadeia N-alquílica dos cátions levam a uma diminuição da condutividade dos LI. Na Tabela 1, por exemplo, observa-se que o LI [(*n*-C₆H₁₃)(*n*-C₄H₉)₃N][TFSI] apresenta menor condutividade que [(*n*-C₆H₁₃)(C₂H₅)₃N][TFSI], devido à diferença no tamanho das cadeias alquílicas de seus cátions. (81)

Muitos metais e ligas têm sido eletrodepositados com sucesso em meio de LI. Entre eles, pode-se citar Mg, Ti, Ta, Zn, Mn, Ru, Rh, Co, Al, Ag, Ni, Sn, Cu e as ligas Zn-Mn, Zn-Ni, Pd-Ag, Zn-Fe e Ni-Fe. (45, 75, 94, 95) Nesses estudos, verifica-se que a morfologia dos eletrodepósitos pode ser alterada apenas mudando a composição do LI, não sendo necessário o uso de aditivos.

Apesar de suas muitas vantagens, os LI também apresentam desvantagens. O fato de serem usados íons orgânicos em sua composição confere um certo grau de instabilidade aos LI. Isso acontece porque a degradação está atrelada à estabilidade térmica da ligação covalente mais fraca. Entretanto, a maioria dos LI é estável até temperaturas em torno de 200 a 300 °C. Alguns deles, como os de primeira geração, são instáveis na presença de água (inviabilizando seu uso ao ar) e a maioria dos LI têm custo elevado, reduzida biodegradabilidade e processo de síntese com relevante impacto ambiental. Para superar, em especial, as dificuldades relacionadas ao custo e ao impacto ambiental relativas à síntese dos LI, uma nova classe de solventes, denominados *deep eutectic solvents*, foi introduzida no início dos anos 2000. (53, 96)

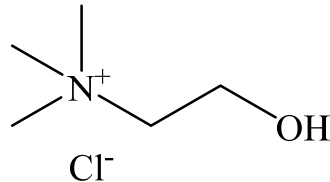
1.2.2.4 Solventes eutéticos

Os *deep eutectic solvents* (*DES*) ou, em tradução literal, solventes profundamente eutéticos, ou, simplesmente, solventes eutéticos são líquidos que resultam da mistura simples de dois compostos capazes de interagirem pela formação de ligações de hidrogênio em proporção molar tal que dão origem um sistema eutético, ou seja, cujo ponto de fusão é mais baixo que dos seus constituintes isolados. (96) Os *DES* podem ser descritos pela fórmula geral Cat^+X^-zY , em que Cat^+ representa o cátion (amônio, fosfônio ou sulfônio); X^- é um haleto, usualmente Cl^- ; Y é um ácido de Bronsted ou de Lewis, denominado doador de ligação de hidrogênio (DLH), em geral, um álcool, ácido carboxílico, aminoácido ou amida, que interage com X^- ; sendo z o número de unidades de Y . A grande maioria dos trabalhos envolvendo *DES* utiliza misturas de cloreto de colina (*ChCl*, do inglês *choline chloride*, Figura 6) com diferentes DLH, principalmente ureia (U) e etilenoglicol (EG) – Figura 7. (52)

O *ChCl* é similar às vitaminas do complexo B, atóxico, biodegradável, pode ser encontrado em biomassa ou ser sintetizado por processos com elevados rendimentos, além de ter um custo relativamente baixo. (96, 97) Na Europa, ele é classificado como uma provitamina e é produzido em escala de milhões de toneladas para suplemento alimentar animal. Já a U e o EG possuem elevada disponibilidade comercial, baixo custo entre os DLH

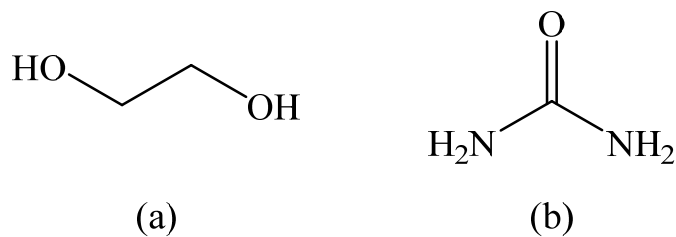
e são vastamente conhecidos como ecologicamente corretos. A mistura de *ChCl* e DLH como U e EG forma *DES* rapidamente. (56, 96–101)

Figura 6 – Fórmula estrutural do cloreto de colina



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 7 – Fórmulas estruturais do etilenoglicol (a) e da ureia (b)



Fonte: Elaborada pela autora

Os *DES* apresentam propriedades semelhantes às dos LI (Tabela 3), sendo considerados uma nova classe de LI por alguns. Contudo, essa consideração é equivocada, pois os LI são compostos exclusivamente por íons e os *DES* têm um componente molecular, que são os DLH. Além disso, há uma grande diferença nos seus processos de obtenção. (96, 102–105) Como visto na seção anterior, a síntese dos LI envolve duas etapas, sendo a primeira a síntese do cátion quaternário e, em seguida, uma reação de metátese para a formação do LI, em que é usada uma grande quantidade de sais e solventes, gerando resíduos poluentes. Além disso, é necessária a purificação do LI, que nem sempre é trivial e também pode gerar resíduos que causam danos ao meio ambiente. Já os *DES* são preparados pela simples mistura de um sal de amônio, fosfônio ou sulfônio e um DLH, ambos com baixa ou nenhuma toxicidade, e sem a necessidade de purificação posterior. Adicionalmente, os *DES* são mais baratos e menos sensíveis à presença de água. (96, 102–105)

Analogamente aos LI, cuja estrutura influencia nas propriedades do solvente, os constituintes dos *DES* também alteram suas propriedades, tais como ponto de fusão,

viscosidade e condutividade. Nesse contexto, Zhang e colaboradores afirmam que *DES* com pontos de fusão abaixo dos 50 °C são mais desejáveis, pois proporcionam sua utilização como solventes seguros e baratos em muitos campos. (96) De fato, ao apresentarem pontos de fusão que podem ser tanto quanto ou mais baixos que a temperatura ambiente (Tabela 3), LI e *DES* possibilitam a utilização de solventes eletricamente condutores, superando os solventes orgânicos convencionais, sem o ônus das altas temperaturas e da complexidade inerentes à utilização de sais fundidos. De acordo com Tang e Row, a viscosidade é um fator importante na aplicação de solventes, de forma que quando eles são muito viscosos, sua utilização é limitada, especialmente em escala industrial. (106) Zhang e colaboradores afirmam que valores de viscosidade dinâmica maiores que 100 mPa s já são considerados altos. (96) Já a condutividade, um parâmetro muito importante para aplicação eletroquímica dos *DES*, tem uma relação estreita com a sua viscosidade, de forma que, ao se projetar um *DES* com baixa viscosidade, verifica-se que este solvente apresenta melhor condutividade frente a outros mais viscosos (Tabela 3). (107)

Tabela 3 – Comparação entre os pontos de fusão, viscosidades (25 °C, exceto quando especificado) e condutividades elétricas de líquidos convencionais, LI e *DES*

	Líquido	Ponto de fusão (°C)	Viscosidade (mPa s)	Condutividade (S cm ⁻¹)	Ref.
Conv.	H ₂ O	0	0,89	4,00 × 10 ⁻⁸ (25 °C)	(83, 84)
	KCl 0,1 mol L ⁻¹	-	0,90	1,30 × 10 ⁻² (25 °C)	(84)
	C ₂ H ₆ O ₂ (EG)	-12,7	16,1	1,07 × 10 ⁻⁶ (20 °C)	(83, 85)
LI	[EMIM][TfO]	-9	45,0 (20 °C)	8,60 × 10 ⁻³ (20 °C)	(89)
	[EMIM][TFSI]	-25,7	28	8,40 × 10 ⁻³ (25 °C)	(87, 88)
<i>DES</i>	<i>ChCl</i> :2EG	-66	37	7,61 × 10 ⁻³ (20 °C)	(96, 105, 108)
	<i>ChCl</i> :2U	12	750	7,50 × 10 ⁻⁴ (20 °C)	(96, 105, 108)
	<i>ChCl</i> :2Glicerol	-36,15	259	1,05 × 10 ⁻³ (20 °C)	(106)
	<i>ChCl</i> :3(1,4-butanodiol)	-32	140 (20 °C)	1,64 × 10 ⁻³ (20 °C)	(106)
	[Me ₃ (EtOAc)NCl]:2U	-14	2.214 (40 °C)	1,70 × 10 ⁻⁵ (40 °C)	(106)

Legenda: EMIM: cátion 1-etil-3-metilimidazólio; N(Tf)₂: ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida
Fonte: Elaborada pela autora

No tocante ao ponto de fusão, de acordo com Abbott e colaboradores, ao se escolher U como DLH, observa-se que a diminuição da simetria de cátions de amônio quaternário levou a uma diminuição no ponto de fusão do *DES* obtido. (107) Ainda segundo esses autores, a variação do DLH mantendo *ChCl* como sal mostra que as amidas com maior tendência à formação de ligações de hidrogênio levaram à obtenção de *DES* com menores pontos de fusão.

O abaixamento do ponto de fusão dos *DES* tem sido explicado pela incorporação das moléculas do DLH na rede do sal, usualmente *ChCl*. Assim, o DLH age como um complexante, formando ligações de hidrogênio com o haleto, aumentando o tamanho efetivo da espécie aniônica, levando a uma menor interação entre este e o cátion e, conseqüentemente, diminuindo as energias de rede e favorecendo a liquefação do sistema. (109)

Sun e colaboradores utilizaram simulações de dinâmica molecular para estudar as características estruturais de misturas entre *ChCl* e U e demonstraram que o aumento da quantidade de U no sistema promoveu um enfraquecimento nas interações de entre os cátions colina e os ânions Cl^- , enquanto favoreceu a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de U e os ânions Cl^- . (110) Além disso, constataram que uma proporção molar de 1:2 entre *ChCl* e U foi necessária para que as ligações de hidrogênio tivessem energia suficiente para manter o baixo ponto de fusão da mistura.

Já Perkins, Painter e Colina utilizaram dinâmica molecular e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para estudar esse mesmo sistema e afirmaram que a interação $\text{NH}_2\text{-Cl}$ é crucial na formação da mistura *ChCl/U*, sendo que o aumento da concentração de U no sentido de atingir a proporção molar eutética (1:2) levou ao desaparecimento do sinal associado ao grupo carbonila isolado, sugerindo a formação de interações do tipo $\text{NH}_2\text{-C=O}$ e OH-C=O , além de $\text{NH}_2\text{-Cl}$. (103) Ademais, o fato de o espectro obtido por eles para o sistema *ChCl:2U* não apresentar sinais correspondentes aos grupos NH, OH e C=O isolados, levou-os a inferirem que, nessas condições, o sistema se organiza de modo a maximizar as ligações de hidrogênio entre todos os grupos possíveis.

Wagle, Baker e Mamontov consideram que a formação de uma rede de ligações de hidrogênio interna ao *DES* é essencial para a formação do sistema eutético, concordando com os trabalhos supracitados. (102) Desse modo, ao escolher os constituintes de um *DES*, deve-se levar em conta tanto o tamanho e a simetria dos íons do sal como a capacidade do DLH de formar ligações de hidrogênio. Adicionalmente, o aumento de entropia decorrente da mistura também contribui para a diminuição da temperatura de fusão.

A viscosidade dos *DES* é outra propriedade que depende da natureza química de seus componentes, além da temperatura à qual estão submetidos. Em geral, entende-se que a elevada viscosidade apresentada pela maioria dos *DES* (Tabela 4) é devida à formação de uma rede extensa de ligações de hidrogênio entre cada componente, diminuindo a mobilidade de espécies livres no *DES*. Além disso, o tamanho dos íons que os compõem e outras interações, como forças de van der Waals e atrações eletrostáticas podem contribuir para as elevadas viscosidades dos *DES*. Já a elevação da temperatura promove a diminuição da sua viscosidade, conforme a Tabela 5. (96)

A condutividade iônica dos *DES* pode ser relativamente baixa em comparação com os LI, devido à sua alta viscosidade. (96, 97) Contudo, eles conduzem melhor que os solventes orgânicos convencionais (Tabela 3). Devido à sua estreita relação com a viscosidade, a condutividade dos *DES* pode ser elevada pelo aumento da temperatura (Tabela 6), uma vez que esta provoca a diminuição da viscosidade, de modo análogo ao que acontece com os LI (Tabela 2).

Tabela 4 – Valores de viscosidade dinâmica de *DES* formados por *ChCl* e diferentes DLH sob pressão normal

DLH	Proporção (<i>ChCl</i> :DLH)	Viscosidade (mPa s)	Referência
Glicose	1:1	34.400 (50 °C)	(96)
Ácido malônico	1:2	1.124 (25 °C)	(96)
Xilitol	1:1	5.230 (30 °C)	(96)
Sorbitol	1:1	12.730 (30 °C)	(96)

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5 – Comparação entre os valores de viscosidade dinâmica em diferentes temperaturas para os *DES ChCl:2AL* e *ChCl:2EG* sob pressão normal

<i>DES</i>	Temperatura (°C)	Viscosidade (mPa s)	Referência
<i>ChCl:2AL</i>	20	365,3	(111)
<i>ChCl:2AL</i>	30	185,5	(111)
<i>ChCl:2AL</i>	40	103,7	(111)
<i>ChCl:2AL</i>	70	28,6	(111)
<i>ChCl:2EG</i>	35	30,9	(112)
<i>ChCl:2EG</i>	40	25,8	(112)
<i>ChCl:2EG</i>	50	18,8	(112)
<i>ChCl:2EG</i>	70	11,0	(112)

Legenda: AL: ácido levulínico

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 6 – Comparação entre os valores de condutividade específica em diferentes temperaturas para o *DES ChCl:2EG* sob pressão normal

Temperatura (°C)	Condutividade ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)	Referência
40	1,29	(112)
50	1,74	(112)
60	2,25	(112)
70	2,84	(112)

Fonte: Elaborada pela autora

O primeiro trabalho a ser publicado acerca da utilização de *ChCl* para a formação de *DES* data de 2003 e tem como autor principal o professor Andrew P. Abbott, da Universidade de Leicester, na Inglaterra. (107) No referido trabalho, eles demonstraram que diferentes misturas de sais de amônio quaternário, como *ChCl*, com uma variedade de amidas na proporção molar 1:2 apresentaram pontos de fusão abaixo de 150 °C e destacaram a mistura de *ChCl* e U, cujo ponto de fusão foi 12 °C. Eles observaram que as propriedades dos *DES* eram fortemente influenciadas pelas ligações de hidrogênio. No caso do *ChCl:2U*, elas incluíam elevada solubilidade de sais praticamente insolúveis em água, como LiCl e AgCl além de ácidos aromáticos e aminoácidos; elevada condutividade, crescente (cerca de $0,6 \text{ mS cm}^{-1}$ a $12,5 \text{ mS cm}^{-1}$) com o aumento da temperatura de 20 a 100 °C, e viscosidade que variou de cerca de 1100 mPa s a em torno de 100 mPa s quando a temperatura aumentou de 20 a 50 °C. Eles também destacaram como vantagens desse tipo de mistura a sustentabilidade, biodegradabilidade e a possibilidade de formação de um grande número de variantes a partir de materiais prontamente disponíveis.

No ano seguinte, Abbott e colaboradores estudaram a influência da utilização de ácidos carboxílicos, tais como os ácidos oxálico, malônico, adípico e cítrico como DLH em *DES* baseados em *ChCl* em propriedades como ponto de fusão, viscosidade e condutividade desses solventes. (113) Eles observaram que essas propriedades foram dependentes no número de grupos carboxila, bem como dos substituintes alquílicos e arílicos e da composição dos *DES*. Eles mostraram que o aumento da fração molar dos ácidos nas misturas de 0,40 a 0,67 levou a diminuições mais significativas em seus pontos de fusão e verificaram uma forte dependência da viscosidade, independentemente do ácido utilizado, com a variação da temperatura e que houve tendência à diminuição da viscosidade com o aumento da fração molar de 0,40 a 0,70 para o ácido oxálico, por exemplo. Eles correlacionaram também a viscosidade e a condutividade, constatando que, quanto menor a viscosidade, maior a condutividade, como já era esperado. Adicionalmente, testaram a solubilidade dos óxidos ZnO, CuO e Fe₃O₄, verificando alta solubilidade desses compostos nos diferentes *DES*, mas

com valores bastante díspares, fazendo-os inferir que há uma influência do DLH na solubilidade dos óxidos nesses solventes.

Na sequência, em 2006, Abbott, Capper e Gray utilizaram a abordagem de Fürth da Teoria dos Buracos para projetarem *DES* com menores viscosidades e, conseqüentemente, maiores condutividades, além de verificarem experimentalmente essas propriedades utilizando *ChCl*, cloreto de etilamônio e os DLH U, acetamida e fluoroacetamida. (114) Eles demonstraram que as condutividades mais baixas e condutividades mais elevadas foram preditas (e constatadas) para cátions menores (no caso, etilamônio) e DLH fluoretado (fluoroacetamida). Ainda em 2006, Abbott e colaboradores testaram a solubilidade de dezessete óxidos metálicos em *DES* baseados em *ChCl* variando os DLH entre U, ácido malônico e EG. (115) Segundo eles, quase nenhuma correlação foi verificada entre os dados obtidos para os *DES* em que utilizaram U e EG. Contudo, citaram que, acordo com seus resultados obtidos anteriormente para os óxidos ZnO, CuO e Fe₃O₄, a solubilidade dos óxidos nos *DES* pode variar significativamente alterando o DLH. Além disso, observaram que a solubilidade dos óxidos foi maior no *DES* contendo ácido malônico em comparação aos preparados com U e EG.

A partir dos trabalhos de Abbott e colaboradores, o número de publicações utilizando *DES* só tem aumentado. (113–116) De acordo a base de dados *Web of Science*, até 25 de abril de 2017, havia mais 930 trabalhos publicados contendo ambas as palavras *choline* e *eutectic*. A partir de 2003, o número de publicações cresceu de apenas um trabalho (o pioneiro) para 100 em 2013 (somando 275 até o referido ano) e, em 2017, já foram publicados 70 trabalhos.

Segundo esses dados, dentre as publicações utilizando *DES* baseados em *ChCl*, cerca de 23 % são relativos à eletrodeposição (busca refinada pela expressão “*electrodeposition or electroplating*” em 25 de abril de 2017), seja de metais, ligas metálicas ou materiais compósitos. As principais vantagens do uso de *DES* para eletrodeposição, além de relativo baixo custo, composição química ecologicamente correta e preparo simples, são seus reduzidos valores de pressão de vapor, bem como reduzida inflamabilidade, maior intervalo de potencial eletroquímico que o da água, embora possa ser menor que o de alguns LI e a alta solubilidade de compostos metálicos nesses solventes. (105, 117)

A seção a seguir traz um estado da arte das publicações acerca da eletrodeposição de metais e ligas em meio de *DES* baseados em *ChCl*, para que o leitor possa familiarizar-se com esse campo de aplicação dos *DES*, que, conforme dito anteriormente, representa significativos 23 % dos trabalhos publicados.

1.3 Eletrodeposição de metais em *DES* baseados em *ChCl*

1.3.1 *Um olhar mais amplo*

Após a sua série de artigos sobre as propriedades dos *DES* baseados em *ChCl* (2003 – 2006), Abbott e colaboradores publicaram uma seção em um capítulo de livro eletrônico em 2007 acerca do uso de *DES* para eletropolimento do aço inox 316 e para eletrodeposição de Zn, Sn e ligas Zn-Sn no modo galvanostático. (117) No que concerne à eletrodeposição, eles não detalharam muito a parte experimental. Contudo, os autores compararam os depósitos obtidos a partir de *DES* preparados com U (*ChCl:2U*) e EG (*ChCl:2EG*) e observaram que a escolha do *DES* influenciou tanto a morfologia quanto a composição dos depósitos. Enquanto escreviam esta seção, eles tinham submetido um trabalho em que tratavam mais detalhadamente da eletrodeposição de Zn, Sn e ligas Zn-Sn em meio de *ChCl:2U* e *ChCl:2EG*. (118) Os depósitos foram obtidos no modo galvanostático, aplicando 10 mA cm^{-2} , variando o tempo de deposição e a composição das soluções de ZnCl_2 e SnCl_2 em cada *DES*. Em meio de *ChCl:2U*, eles obtiveram depósitos com cristaltos cúbicos e em meio de *ChCl:2EG*, observaram a formação de dendritos no topo dos filmes.

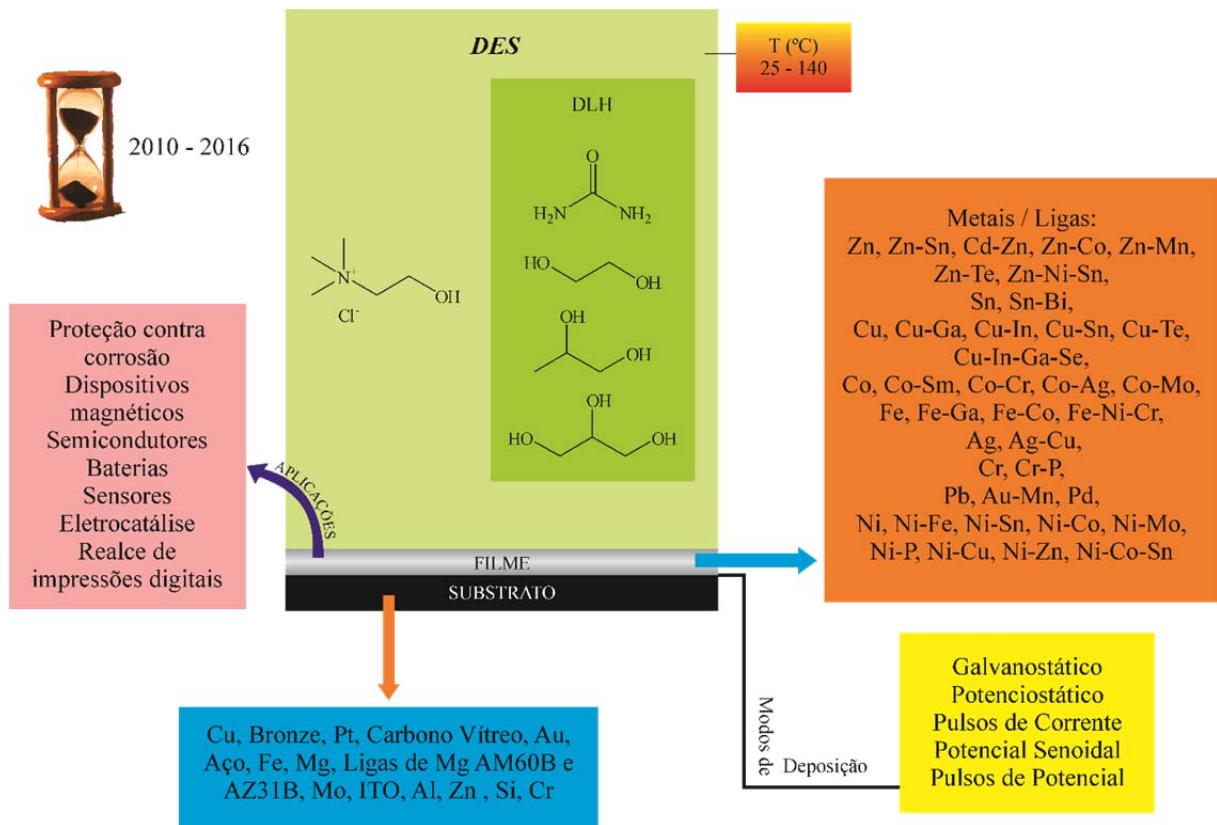
Ainda em 2007, o grupo do Prof. L. M. Peter do Departamento de Química da Universidade de Bath, também localizada na Inglaterra, publicou um estudo acerca da eletrodeposição de Cu-In, Cu-In-Se e Cu-In-Ga-Se sobre substrato de Mo/vidro em meio de *ChCl:2U*, citando com ênfase os então muito recentes trabalhos de Abbott e co-autores ao falarem dos *DES* em sua introdução. (119) Eles utilizaram os sais CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 e SeCl_4 anidros como fonte dos elementos de interesse. Todas as ligas foram obtidas no modo potencioestático, sendo que, para as ligas Cu-In e Cu-In-Se, o potencial aplicado foi $-1,25 \text{ V vs Pt}$ por 60 min a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e, para a liga Cu-In-Ga-Se, $-1,35 \text{ V vs Pt}$ por 70 min a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Todas as ligas apresentaram grãos com tamanho da ordem de $1 \text{ }\mu\text{m}$ e, de acordo com esses autores, foi possível controlar a composição do filme pela escolha do potencial de deposição e variação dos componentes das soluções eletrolíticas. Segundo eles, em potenciais menos negativos que $-1,25 \text{ V}$, os filmes obtidos foram ricos em Cu, mesmo que a concentração de In fosse tão alta quanto $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e a de Cu fosse muito baixa (não especificada). Em relação à concentração, ilustraram a possibilidade do controle da concentração do filme alterando os componentes das soluções afirmando que conseguiram uma razão Cu/In 1:1 no filme quando utilizaram solução contendo $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ e $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ InCl}_3$.

Fechando a década de 2000 no que concerne à eletrodeposição de metais em meio de *DES*, tem-se os trabalhos de Pollet, Hihn e Mason, de 2008, comparando a influência do meio aquoso e de *DES* na sono-eletrodeposição de Cu; e de Golgovici e colaboradores, de 2009, acerca da eletrodeposição de Te, Te-Bi e Te-Sb em meio de *ChCl:2U*. (120, 121) Pollet, Hihn e Mason utilizaram Pt como substrato e utilizaram voltametria linear para avaliar a influência da frequência de ultrassom (20 e 850 kHz) nas correntes limite de redução do Cu a partir de soluções de CuCl_2 anidro em solução aquosa de $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ou *DES* composto por *ChCl* e glicerol a 40 °C. (120) Eles observaram que as correntes limites obtidas em meio aquoso sob ultrassom foram dez vezes maiores que sem ultrassom e, em meio de *DES*, foram cinco vezes maiores e sugeriram que essa diferença seja atribuída às diferentes viscosidades dos solventes.

Já Golgovici e colaboradores utilizaram as técnicas de VC e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para o estudo da redução dos íons Te (TeO_2), Bi (BiO_3) e Sb (SbCl_3) sobre Pt a partir de *ChCl:2U* a 80 °C. (121) De acordo com eles, os voltamogramas obtidos mostraram um par redox associado à deposição e dissolução de Te, Bi-Te ou Sb-Te e o fato de o potencial do processo de redução ser o mesmo para cada sistema foi utilizado para justificar a suposição de que, primeiro tem-se a deposição de Te, seguida da deposição do filme Bi-Te ou Sb-Te. Além disso, constataram que o processo catódico é controlado por difusão, de acordo com os seus dados de VC e EIE. Baseados nesses resultados, sua principal conclusão foi que o *ChCl:2U* mostrou-se um meio adequado para a eletrodeposição de Te, Te-Bi e Te-Sb escolhendo-se as condições mais apropriadas, mas não citaram que condições seriam essas.

De 2010 a 2016, o número de artigos aumentou substancialmente, levando em consideração o uso de *DES* para a eletrodeposição de uma grande variedade de metais e de ligas. A Figura 8 apresenta um organograma que resume os principais metais e ligas eletrodepositados durante esse período, bem como os *DES*, substratos e modos de deposição utilizados, além do intervalo de temperatura e as áreas de aplicação dos filmes. (99, 101, 122–173)

Figura 8 – Organograma dos principais metais e ligas obtidos por eletrodeposição no período de 2010 a 2016 de acordo com a base de dados *Web of Knowledge*, utilizando as palavras *choline* e *eutectic* e *electrodeposition* ou *electroplating*, assim como os *DES*, modos de deposição, substratos e as aplicações principais, além do intervalo abrangendo as temperaturas dos diversos sistemas



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a Figura 8, há uma maior variedade de ligas de Ni obtidas por eletrodeposição em meio de *DES* nesse período. Devido à importância desse metal no campo de estudo da eletrodeposição de metais, por conta da resistência à corrosão desse metal em meio aquoso e em ácidos orgânicos e inorgânicos, a seção a seguir traz um detalhamento dos trabalhos obtidos acerca da eletrodeposição do Ni e de suas ligas nas décadas de 2000 e 2010.

1.3.2 Um olhar mais específico: Níquel e suas ligas

De acordo com Gamburg e Zangari, mais da metade do níquel produzido no mundo é utilizado na forma de revestimentos. (7) As vantagens do uso do níquel em filmes abrangem sua tendência à passivação, conferindo resistência à corrosão, dureza relativamente

elevada, boa ductilidade, propriedade de barreira contra difusão, boa condutividade elétrica e resistência de contato, facilidade de soldagem dos revestimentos deste metal e propriedades magnéticas. (7)

De modo geral, os trabalhos acerca da obtenção de eletrodépósitos de Ni e suas ligas em meio de *DES* utilizam substrato de Cu ou bronze e, com menor frequência, aço e relatam aplicações como proteção à corrosão, eletrocatalise e dispositivos magnéticos. (174–178)

Como para os demais metais, a década de 2000 não apresentou grande quantidade de publicações acerca da eletrodeposição de Ni e suas ligas em meio de *DES*. Em 2007, Bund e Zschippang utilizaram microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) para estudar a eletrodeposição de níquel em meio de *ChCl:2U* contendo NiCl_2 anidro, utilizando o modo potenciostático de deposição, variando a temperatura de 23 a 90 °C. (179) Primeiramente, eles mediram a densidade e a viscosidade do *DES* na ausência e na presença de NiCl_2 (2 a 5 % m/m) e observaram que a adição de NiCl_2 ao *DES* levou a um aumento na viscosidade. Entretanto, devido ao amortecimento nas oscilações do cristal, eles só conseguiram resultados confiáveis com relação à massa de níquel eletrodepositada acima de 60 °C, já que o aumento na temperatura leva a uma diminuição da viscosidade dos *DES*. Constataram, ainda, que o processo de eletrodeposição de níquel em *ChCl:2U* é fortemente dependente do transporte de massa, com eficiência de corrente máxima de 98 % a 100 °C, para a solução contendo 5 % de NiCl_2 .

Em 2008, Abbott e colaboradores avaliaram a influência da natureza dos *DES* *ChCl:2U* e *ChCl:2EG* e dos aditivos etilenodiamina e acetilacetato (não informaram o cátion) na morfologia dos depósitos de Ni obtidos sobre substrato de Cu no modo potenciostático. (180) As técnicas utilizadas foram VC, cronocoulometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). Os perfis voltamétricos obtidos sobre Pt mostraram que a redução do níquel ocorre a partir de $-1,1 \text{ V vs Ag}$. A cronocoulometria foi utilizada para a obtenção dos eletrodépósitos. A caracterização física por MEV e MFA mostrou que a presença dos aditivos levou à formação de depósitos com particulados menores e, conseqüentemente, mais brilhosos.

Já em 2009, Cojocarú e colaboradores estudaram os processos catódicos ao longo da deposição de Ni-Sn sobre chapas comerciais de Cu, aplicando tanto corrente contínua quanto corrente pulsada, a partir de *ChCl:2U* a 70 °C contendo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avaliando a presença dos aditivos ácido láctico, ácido cítrico e EG. (181) Eles utilizaram as técnicas de VC e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) polarizada para o estudo

da redução do Ni sobre Pt e MFA para caracterização dos depósitos. De acordo com os resultados tanto de VC como de EIE, ocorreu a codeposição de níquel e estanho na superfície eletródica. As micrografias de MFA mostraram que os depósitos obtidos na presença de ácido láctico foram menos compactos e menos uniformes que na ausência de aditivos; já a presença de EG levou à formação de depósitos mais rugosos em comparação à ausência de aditivos e à presença de ácido láctico; a presença de ácido cítrico ou EG levou à supressão de reações de desprendimento de gás observadas na superfície do eletrodo tanto na ausência de aditivos quanto na presença de ácido láctico. Além disso, o aumento da densidade de corrente induziu a formação de dendritos e a uma drástica diminuição da aderência dos depósitos. De uma forma geral, eles observaram que há um intervalo muito pequeno tanto de concentrações quanto de densidades de corrente que levou à obtenção de depósitos de Ni-Sn de boa qualidade no *DES* estudado.

Devido ao aumento de publicações na década de 2010, elas foram organizadas em publicações acerca de Ni e de ligas de Ni, com destaque para as ligas de Ni-Fe.

1.3.2.1 Níquel

Em 2011, o grupo de Gu e colaboradores publicou dois artigos acerca da eletrodeposição de filmes de Ni utilizando *ChCl:2EG* como solvente. (182, 183)

No primeiro, eles reportaram a obtenção de um filme de Ni denso, nanocristalino, utilizando o modo de eletrodeposição potenciostático, a $25\text{ °C} \pm 3\text{°C}$. (182) O filme foi caracterizado por MEV aliada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), bem como por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), além da determinação da rugosidade por um perfilador óptico. O revestimento também foi testado quanto a proteção à corrosão por polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3 %. De acordo com as imagens de MEV, o filme obtido sob potencial de 1,0 V apresentou-se bastante compacto, enquanto que aquele aplicando 1,5 V apresentou trincas. Os espectros de EDX confirmaram a presença de 98 % de Ni no eletrodepósito, que apresentou rugosidade semelhante à do substrato. Os resultados de DRX e as imagens de MET corroboraram quanto à presença de grãos na estrutura do filme. Quanto à corrosão, eles afirmaram que a presença do filme promoveu uma proteção anódica de sacrifício em relação ao substrato de bronze.

No outro artigo, estes autores estudaram um procedimento para fabricação de filmes de Ni nanoestruturados via deposição eletroquímica programada (modos de potencial constante, pulso de potencial e pulso reverso de potencial) sobre bronze a partir de *ChCl:2EG*

contendo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol L^{-1} , com temperatura variando de ambiente a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. (183) A caracterização física dos depósitos foi feita por MEV, EDX, DRX e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*XPS*, do termo em inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*).

Os filmes foram submetidos a ensaios de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3 % para avaliação de seu comportamento frente à corrosão. A partir das imagens de MEV, esses autores observaram que os filmes obtidos no modo potencioestático a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ tiveram maior rugosidade que os obtidos a temperatura ambiente, já que a rugosidade superficial média aumentou de $0,066 \text{ }\mu\text{m}$ a $0,171 \text{ }\mu\text{m}$ nesse intervalo de temperatura. Os filmes obtidos a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram nanofolhas de Ni com espessuras de 10 a 20 nm aleatoriamente distribuídas e grãos de Ni medindo 10 a 50 nm, enquanto que os obtidos a temperatura ambiente apresentaram apenas grãos de Ni medindo cerca de 6 nm. Assim, os autores concluíram que o aumento da temperatura alterou tanto a rugosidade quanto a morfologia dos eletrodepósitos. Os espectros de EDX apresentaram picos correspondentes aos elementos Ni (97,56 % m/m), como era esperado e O, o que foi atribuído a uma possível oxidação dos nanocristais de Ni. Os padrões de raios-X e as imagens de MET confirmaram a nanocristalinidade dos filmes. Já as curvas de polarização mostraram um largo intervalo de passivação, sugerindo uma elevada resistência à corrosão para os referidos filmes. (183)

Ainda em 2011, Yang e colaboradores estudaram a influência do ácido nicotínico na eletrodeposição de Ni sobre Cu no modo galvanostático a partir de meio de *ChCl*:2U contendo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. (174) Eles utilizaram VC para observar o perfil voltamétrico de microeletrodo de Cu imerso no *DES*, na ausência e na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ácido nicotínico, bem como fizeram estudos de nucleação e crescimento de filmes de Ni sobre este eletrodo, nas mesmas condições, fazendo o ajuste de seus resultados de cronoamperometria por meio do modelo de Scharifker e colaboradores. Os depósitos foram caracterizados por MEV, EDX e DRX. Por voltametria, os autores determinaram que o intervalo de potencial de trabalho do substrato de Cu em *ChCl*:2U era de $-0,24 \text{ V}$ a $-1,35 \text{ V vs Ni}$, observando uma onda correspondente ao processo redução de níquel iniciando em $-0,67 \text{ V}$ e apresentando um máximo em $-1,2\text{V}$. A adição do ácido nicotínico levou a uma diminuição nos valores de corrente referentes à redução do níquel. O regime de nucleação e crescimento foi determinado como instantâneo. A caracterização física evidenciou a formação de uma fase de níquel puro e uma diminuição da rugosidade dos filmes com o aumento da concentração do ácido nicotínico em solução, o qual se mostrou como um abrillantador efetivo na eletrodeposição de níquel.

Em 2014, Guo e colaboradores obtiveram filme de Ni nanocristalino sobre camada de Cu pré-depositada sobre liga Mg-Nd-Zn-Zr (NZ30K) no modo galvanostático (3 mA cm^{-2}), a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando *ChCl*:2U como solvente e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de Ni. (184) A caracterização física do depósito foi realizada por MEV, EDX, DRX e XPS. O eletrodepósito foi exposto à corrosão em solução aquosa de NaCl 3,5 % e submetido à polarização potenciodinâmica e EIE para avaliação de sua resistência. De acordo com os resultados das técnicas de MEV e EDX, o revestimento apresentou a formação de dendritos e composição majoritária de Ni ($> 95 \%$), com presença de oxigênio devido a alguma oxidação parcial da superfície. Os padrões de DRX foram compatíveis com planos (111), (200) e (220) de Ni com estrutura cúbica de face centrada. Os espectros de XPS evidenciaram a presença de Ni, C e O, bem como a formação de NiO e Ni_2O_3 , que foi atribuída pelos autores à elevada atividade dos nanocristais. As curvas de polarização e os espectros de EIE mostraram que o filme de Ni apresentou resistência muito maior que a da liga NZ30K e que o processo de corrosão envolveu quatro etapas: formação de filme passivo, corrosão localizada, efeito sinérgico do filme de Ni e substrato de Cu, seguido da quebra total do revestimento.

Em 2015, Abbott e colaboradores compararam as características de depósitos de Ni obtidos em meio aquoso e em *ChCl*:2EG. (185) Nesse estudo, lançaram mão das técnicas de VC, MEV, EDX, espectrofotometria na região do UV e do visível (UV-Vis), além de medirem a dureza dos depósitos. A eletrodeposição foi realizada no modo galvanostático, com tempo de 3 a 9 horas de deposição, sobre placas de aço ou níquel, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Em meio de *ChCl*:2EG, nenhum aditivo foi utilizado e a fonte de níquel foi $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em meio aquoso, foram utilizadas duas soluções distintas: um banho de Watts (NiSO_4 , NaCl e ácido bórico) e uma solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os voltamogramas cíclicos obtidos sobre Pt a 25°C evidenciaram a formação do laço de nucleação na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,14 \text{ mol L}^{-1}$. A caracterização física dos revestimentos permitiu que se observasse espessuras semelhantes para filmes obtidos em um mesmo tempo de deposição comparando as três soluções utilizadas, assim como uma menor rugosidade nos depósitos obtidos a partir de *DES*, comparados aos de soluções aquosas, além da formação de filme nanocristalino e de maior dureza a partir de *ChCl*:2EG e microcristalino a partir de meio aquoso. Os espectros de UV-Vis obtidos em diversas temperaturas mostraram que, em temperaturas mais baixas, as bandas foram comparáveis às esperadas para complexos octaédricos; em temperaturas mais altas, a formação de complexos tetraédricos foi mais coerente.

1.3.2.2 Ligas de Níquel

Iniciando a década de 2010, Anicai e colaboradores trabalharam com a eletrodeposição de Ni e as ligas Ni-Mo e Ni-Sn em meio de *DES* baseados em *ChCl* sobre substrato de Cu. (186) Para a eletrodeposição de Ni, eles utilizaram *ChCl:2U* como solvente e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou NiSO_4 como fonte de Ni. Para a obtenção dos depósitos de Ni-Mo, os solventes foram tanto *ChCl:2U* quanto *ChCl:2EG*, ambos contendo ácido cítrico, sendo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as fontes dos metais. No caso do crescimento dos filmes de Ni-Sn, utilizaram soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em cada um dos *DES* citados anteriormente. Os processos de eletrodeposição foram realizados no modo galvanostático, com densidades de corrente variando de $1 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ a $1,5 \times 10^{-1} \text{ A cm}^{-2}$, temperatura, de 25 a 80 °C e tempos de deposição, de 10 a 120 min.

Os revestimentos foram caracterizados por DRX, MFA, MEV e EDX. No caso da eletrodeposição de Ni utilizando solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, observou-se boa aderência ao substrato de Cu, cristalinidade, além da presença de trincas e do aumento do tamanho dos cristalitos com o aumento da densidade de corrente aplicada. A solução de NiSO_4 em *ChCl:2U* foi utilizada para um teste à parte da eletrodeposição de Ni sobre substratos tais como Al e Mg, indicando a formação de depósito aderente, uniforme e poroso. Os depósitos de Ni-Mo obtidos a partir de *ChCl:2U* apresentaram boa aderência ao substrato, morfologia ordenada, mas também uma rede de trincas, tendo os resultados de DRX mostrado a formação de uma fase amorfa sobre o substrato. Já os preparados a partir de *ChCl:2EG* foram caracterizados como mais finos, sendo possível, inclusive, observar ranhuras provenientes do polimento nas imagens de MEV e com morfologia de couve-flor, com alguns espaços remanescentes entre as formações, ou seja, diferente dos obtidos a partir de *ChCl:2U*. Os autores escolheram apresentar apenas os resultados dos revestimentos de Ni-Sn obtidos a partir de *ChCl:2EG*, devido à sua qualidade superior à dos obtidos em meio de *ChCl:2U*. Eles observaram a formação de partículas circulares ordenadas sobre toda a superfície, cujo tamanho aumentou com a elevação da densidade de corrente aplicada. (186)

Em 2012, Yang e colaboradores trabalharam com a eletrodeposição de ligas Ni-Zn sobre Cu, a partir do *DES ChCl:2U* contendo NiCl_2 e SnCl_2 . (187) Os revestimentos foram produzidos a 70 °C, tanto no modo potencioestático (com potenciais variando de $-0,60 \text{ V}$ a $-1,2 \text{ V vs Ag}$) como galvanostático ($0,5$ a $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$), com densidade de carga total fixa de $7,2 \text{ C cm}^{-2}$, de forma a manter a espessura dos depósitos aproximadamente constante. Os autores determinaram que o intervalo de potencial de trabalho determinado por VC para o

substrato de Cu (microeletrodo) em *ChCl*:2U era de $-1,25$ V a $-0,25$ V, correspondentes à decomposição do *DES* e à oxidação do Cu, respectivamente, tendo sido observado um processo de redução iniciando em $-0,42$ V na presença de NiCl_2 e SnCl_2 . Os transientes obtidos por cronoamperometria foram ajustados seguindo o modelo de Scharifker e colaboradores, de maneira que o regime de nucleação e crescimento variou de progressivo a instantâneo, conforme o potencial de salto tornou-se mais negativo.

De acordo com seus resultados de DRX, não houve formação de fases do tipo Ni_xZn_y , levando-os a concluir que o Zn eletrodepositado forma uma solução sólida, substituindo átomos de Ni na rede cúbica de face centrada. Por meio da análise das imagens de MEV e dos espectros de EDX, eles observaram a presença de trincas com a diminuição da quantidade de níquel nos depósitos e concluíram que a morfologia é dependente da composição dos filmes e das condições de deposição. Ao submeter os depósitos a ensaios de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 °C, os autores detectaram que depósitos contendo mais de 87 % de Ni apresentaram maior resistência à corrosão, devido a uma estrutura densa e livre de trincas. (187)

No mesmo ano, You e colaboradores publicaram um trabalho acerca da eletrodeposição de Ni puro e ligas Ni-Co sobre bronze utilizando *ChCl*:2EG. (188) As fontes de Ni e de Co foram $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e os revestimentos foram obtidos no modo potencioestático a 25 °C por um tempo de 2h. A concentração de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nas soluções foi mantida fixa em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que a de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ variou de $0,05$ a $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Por meio da técnica de VC utilizando substrato de Pt, eles determinaram que o processo referente à redução do Ni ocorre em torno de $-0,97$ V vs Ag, enquanto que o referente ao cobalto, em torno de $-1,18$ V.

Segundo os referidos autores, as análises de MEV e EDX mostraram que o aumento da quantidade de Co nos eletrodepósitos levou a uma diminuição da rugosidade desses filmes, cujos grãos apresentaram uniformidade e tamanho médio de 20 nm; além de evidenciarem que a co-deposição de Ni-Co foi do tipo não-anômala. Os padrões de DRX não detectaram a presença de fases de Co nos filmes, contudo o aumento da concentração de Co levou à obtenção de picos alargados nos espectros, tendo os autores associado esse fato à incorporação de átomos de Co à rede de Ni. Por fim, as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em solução aquosa de NaCl 3 % mostraram que o revestimento de Ni teve maior resistência à corrosão que os revestimentos de Ni-Co. (188)

Ainda em 2012, You e colaboradores trabalharam com a eletrodeposição de ligas Ni-P sobre bronze, no modo potencioestático, utilizando *ChCl*:2EG como solvente e

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como fontes de Ni e P, a 30 °C. (189) Os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando microeletrodo de Pt evidenciaram a formação de laço de nucleação no ramo catódico na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O processo de nucleação e crescimento foi estudado por cronoamperometria e a comparação dos transientes de corrente adimensionais experimentais com os previstos pelo modelo de Scharifker e colaboradores mostrou que o regime de nucleação e crescimento dos filmes de Ni-P nas condições estudadas foi do tipo instantâneo.

A avaliação das imagens de MEV e dos espectros de EDX levou os autores a concluir que a morfologia dos depósitos sofreu influência do potencial e do tempo de deposição, bem como da quantidade de P, que foi codepositado com sucesso. Em relação ao potencial de eletrodeposição, eles observaram que, apesar de todos os filmes apresentarem trincas, o aumento do potencial aplicado de $-0,70$ a $-1,00$ V vs Ag, levou ao aparecimento de grãos de Ni-P sobre essas trincas, o que os autores atribuíram à possibilidade dessas trincas fornecerem mais sítios ativos para a eletrodeposição. Já no que concerne ao tempo de deposição, eles perceberam que o aumento do tempo de 10 para 20 min levou à formação de depósitos mais rugosos e, quando o tempo foi de 30 min, houve a formação de trincas nos filmes. O aumento da quantidade de P nos depósitos de 7,4 % para 8,1 %, por sua vez, levou a um aumento da rugosidade dos filmes, bem como do tamanho dos grãos de cerca de 20 nm para em torno de 200 nm. Os autores afirmaram, ainda, que os átomos de P foram introduzidos na matriz de Ni por meio dos resultados de DRX. Além disso, observaram que, quanto maior a quantidade de P nos revestimentos, menor a densidade de corrente de corrosão apresentada nas curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em NaCl 3% a 30 °C. (189)

Vijayakumar e colaboradores, em 2013, produziram revestimentos de Ni-Co-Sn sobre substrato de Cu, no modo galvanostático ($30 - 50 \text{ mA cm}^{-2}$), utilizando $\text{ChCl} : 2\text{EG}$ como solvente, à temperatura ambiente. (177) Para fins de comparação, também produziram eletrodepósitos de Ni-Sn e Co-Sn. As análises de MEV e EDX evidenciaram que a morfologia foi alterada com o aumento da densidade de corrente aplicada, devido a uma variação da composição dos depósitos obtidos. A liga Ni-Sn apresentou grãos muito pequenos e alguns aglomerados nodulares. O aumento da densidade de corrente provocou um aumento no tamanho dos grãos. O revestimento de Co-Sn apresentou morfologia completamente diferente, com a presença de vazios ocasionados pela RDH em elevadas densidades de corrente. Já o filme de Ni-Co-Sn apresentou morfologia similar à do Ni-Sn em densidades de correntes menores, com pequenas alterações com o aumento da densidade de corrente.

Esses autores também observaram diminuição na quantidade de Sn depositado com o aumento da densidade de corrente, atribuída à deposição preferencial de Ni ou de Co. Eles utilizaram a DRX para avaliar a composição das fases e o tamanho dos grãos, observando que as ligas binárias e ternárias de Ni apresentaram padrões da rede deste metal, sendo os demais átomos incorporados a esta e que o tamanho dos cristalitos variou de 7 a 21 nm. Finalmente, notaram que o revestimento ternário apresentou boa atividade electrocatalítica para RDH em meio alcalino, bem como estabilidade nesse meio. (177)

Em 2014, Fashu e colaboradores estudaram a influência das condições de eletrodeposição (temperatura, potencial de deposição e composição) na microestrutura e na resistência à corrosão de ligas Zn-Ni obtidas no modo potenciostático a partir de meio de *ChCl:2U* sobre substrato de Pt. (176) Em seus experimentos de VC, observaram a formação do laço de nucleação, bem como dois processos de redução, atribuindo o menos negativo como sendo referente à eletrodeposição de Ni, além de um deslocamento do potencial de redução do zinco para valores menos negativos (-1,40 V para -1,32 V vs Ag) com o aumento da concentração destes íons em solução e um aumento nas correntes de redução com a elevação da temperatura.

Por meio de MEV e EDX, os autores constataram que todos os filmes de Zn-Ni eram regulares, uniformemente lisos, com morfologia de couve-flor, mas alguns apresentaram trincas. Eles observaram também que o aumento da porcentagem de Ni levou a um aumento no tamanho dos grãos, bem como percentuais mais elevados de zinco sugeriram o refinamento da morfologia dos grãos; já o aumento da temperatura provocou a formação de filmes mais rugosos. Além disso, o aumento do potencial de deposição fez com que o tamanho dos cristais diminuísse, bem como tornou-os aglomerados e favoreceu a deposição de Zn. De acordo com seus resultados de DRX, os autores afirmaram que os depósitos tratavam-se de uma solução sólida de átomos de Zn incorporados na rede de Ni. (176)

Os filmes também foram submetidos a ensaios de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5 %, cujos resultados mostraram que o aumento da porcentagem de zinco nos depósitos gerou um aumento no potencial de corrosão e que o depósito obtido a 55 °C sob potencial de 0,9V vs Ag apresentou maior resistência à corrosão, condição denominada como contendo a quantidade ótima de Zn pelos autores, quando a concentração das soluções eletrolíticas foi o parâmetro de comparação. Considerando temperatura de deposição, a maior resistência foi apresentada pelo revestimento obtido 70 °C sob potencial de 0,8 V vs Ag, o que foi atribuído à estrutura densa, lisa e fina apresentada por este filme. (176)

Já Wang e colaboradores estudaram o mecanismo de eletrodeposição de revestimentos de Ni-Cu sobre cobre no modo galvanostático, utilizando *ChCl*:2U como solvente e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fonte dos metais, a 70 °C. Para tanto, fizeram experimentos de VC, cronoamperometria, MEV, EDX, DRX e polarização potenciodinâmica. (190) Os voltamogramas obtidos utilizando microeletrodo de cobre apresentaram um processo de redução em torno de $-1,28 \text{ V vs Ag}$ e laço de nucleação na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Na presença de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os autores afirmaram que o pequeno aumento nas correntes de redução garante uma fácil deposição de cobre sobre o substrato. Os resultados de cronoamperometria possibilitaram a determinação do regime de nucleação e crescimento de Ni-Cu como sendo instantâneo a 70 °C.

A análise das imagens de MEV e dos espectros de EDX permitiu-lhes observar que a morfologia dos depósitos sofreu grande influência da densidade de corrente aplicada durante a eletrodeposição, de forma que, quando foi de $-0,75 \text{ mA cm}^{-2}$, os depósitos apresentaram uma superfície rugosa com muitas trincas, sendo constituídos de aglomerados de partículas distribuídos de maneira irregular; já para a densidade de corrente de deposição de $-1,5 \text{ mA cm}^{-2}$, os filmes foram relativamente densos e compactos, com, segundo os autores, uma mistura de numerosas partículas e formações em forma de folhas; quando a densidade de corrente aplicada foi de $-3,0 \text{ mA cm}^{-2}$, os revestimentos apresentaram superfícies mais compactas e densas, com muitos *clusters* aglomerados constituídos de partículas finas; além disso, para densidade de corrente de $-6,0 \text{ mA cm}^{-2}$, os autores citaram o crescimento de *clusters* em formato de peteca, constituídos de nano-folhas com contornos cristalinos bem definidos; e, para $-9,0 \text{ mA cm}^{-2}$, houve o crescimento de *clusters* em formato piramidal com tamanhos irregulares. (190)

Em relação à composição dos filmes, os espectros de EDX mostraram a presença majoritária de Ni e de Cu, com alguma quantidade de oxigênio e apresentaram espessura média de cerca de 4,0 μm . Os autores afirmaram que os padrões obtidos por DRX foram coerentes com a formação de uma solução sólida devido à similaridade das redes desses metais, ambas cúbicas de face centrada. E, de acordo com as curvas de polarização que obtiveram, a liga contendo cerca de 18 % de Cu teve maior resistência à corrosão dentre os revestimentos estudados. (190)

Em 2015, Pereira e colaboradores estudaram a influência de aminas na eletrodeposição de ligas Zn-Ni sobre carbono vítreo a partir de solução de ZnCl_2 e NiCl_2 em meio de *ChCl*:2EG. (191) Os revestimentos foram obtidos no modo potencioestático ($-1,6 \text{ V vs Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-/\text{ChCl}_{\text{sat}}$), utilizando etilamina ou etilenodiamina como aditivos, a 40 °C. Por

VC, eles observaram processos de redução para níquel e zinco em torno de $-1,07$ V e $-1,42$ V vs $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-/\text{ChCl}_{\text{sat}}$, respectivamente. Também constataram que a adição de etilamina levou a uma diminuição nas correntes referentes à redução de níquel e um aumento nas de zinco, o que levou esses autores a afirmarem que houve favorecimento da deposição de zinco pelo uso deste aditivo, o que também foi observado pela adição de etilenodiamina. Neste trabalho, estudou-se o mecanismo de nucleação e crescimento por cronoamperometria, tendo sido determinado como instantâneo para a maioria dos sistemas.

A análise das imagens de MEV mostrou que, na ausência de aditivos, o revestimento não recobriu toda a superfície do substrato, sendo constituído por cristalitos pequenos e de forma indefinida; já na presença de aditivos, toda a superfície do substrato foi recoberta por um depósito de Zn-Ni denso e livre de trincas. Os espectros de EDX evidenciaram a formação de depósitos com muito mais zinco que níquel. As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em meio de NaCl 3 % mostraram que os revestimentos eletrodepositados em meio contendo etilenodiamina apresentaram maior resistência à corrosão. (191)

Já Fashu e colaboradores avaliaram o efeito do uso de EDTA e NH_4Cl como aditivos na eletrodeposição de filmes Zn-Ni sobre placas de cobre no modo potenciostático ($-0,90$ V vs Ag), a partir de $\text{ChCl}:2\text{U}$, utilizando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 como fontes dos metais. (192) Nos voltamogramas que obtiveram, os autores observaram que a adição de EDTA levou a uma diminuição das densidades de corrente, enquanto que a de NH_4Cl levou a um aumento das densidades de corrente, bem como a um deslocamento do potencial de redução do zinco para valores mais negativos. De acordo com os transientes de corrente correspondentes aos processos de eletrodeposição e à composição relativa dos filmes obtida por EDX, eles afirmaram que a adição de EDTA levou a uma diminuição da eficiência de corrente catódica e a um aumento na porcentagem de Zn nos revestimentos, enquanto que a adição de NH_4Cl teve um efeito oposto.

Já com relação à morfologia, esses autores observaram que tanto a adição de EDTA como de NH_4Cl levou à formação de grãos mais finos e que, com o aumento da concentração de EDTA, alguns grãos aglomeraram-se para a formação de *clusters*. Além disso, eles afirmaram que os depósitos obtidos apresentaram estrutura de solução sólida de Zn na matriz de Ni, segundo seus resultados de DRX. Além disso, as curvas de polarização que obtiveram em meio de NaCl 3,5 % à temperatura ambiente permitiram concluir que os filmes obtidos na presença dos aditivos exibiram maior resistência à corrosão e que, entre EDTA e NH_4Cl , este último levou à produção de filmes mais resistentes. (192)

1.3.2.2.1 Ligas de Níquel e Ferro

No contexto das ligas de Ni, a liga Ni-Fe comercial, chamada *Permalloy*, foi, historicamente, o primeiro material a ser utilizado na fabricação de cabeças magnéticas. (7) Ela é produzida tradicionalmente a partir de um banho contendo FeSO_4 ou FeCl_2 , NiSO_4 ou NiCl_2 , ácido bórico, com pH entre 2,5 e 3, em que se utiliza o modo galvanostático com densidade de corrente entre 4 e 6 mA cm^{-2} . (7) Como o meio é aquoso, a adição do agente tamponante, no caso, ácido bórico, faz-se necessária para limitar o aumento do pH na interface causado pelo consumo de íons H^+ na RDH. (7) A eletrodeposição de ligas mútuas dos elementos Ni, Fe e Co envolve o fenômeno da deposição anômala, em que o elemento menos nobre deposita-se preferencialmente em relação ao mais nobre, fazendo com que a concentração deste tenha que ser consideravelmente mais alta que a daquele, e aumentando o custo da obtenção desses materiais. (193)

Na literatura, há apenas um trabalho em meio de *DES* baseados em *ChCl* relacionado à eletrodeposição de Ni-Fe. Nele, Yanai e colaboradores estudaram a eletrodeposição de ligas Ni-Fe produzidas em meio de *ChCl:2EG* sobre substrato de cobre, no modo galvanostático, para aplicação em dispositivos magnéticos. (178) Eles perceberam que a quantidade de Fe presente nos depósitos, determinada por EDX, era dependente da quantidade de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em solução e que a adição de Fe tornara os depósitos menos rugosos comparados a um depósito de Ni puro, de acordo com as imagens de MEV, favorecendo as propriedades magnéticas do material. A caracterização por DRX mostrou a presença de fases de Ni-Fe cúbica de face centrada e cúbica de corpo centrado, sendo esta última favorecida com o aumento da quantidade de Fe nos revestimentos.

Essa revisão da literatura mostra que o interesse dos pesquisadores em relação à eletrodeposição em meio de solventes eutéticos baseados em *ChCl* tem, de fato, crescido nas últimas décadas. Contudo, devido à infinitude de sistemas com que se pode trabalhar, ainda há muitas lacunas a serem preenchidas. No que concerne aos depósitos de Ni, por exemplo, apesar de ser possível obtê-los sobre substrato de Cu ou de bronze, muitos autores realizaram estudos de voltametria sobre Pt ou sobre microeletrodos, o que deixa uma indagação quanto ao comportamento voltamétrico sobre o substrato de interesse. Além disso, um estudo comparativo do processo de nucleação e crescimento de níquel sobre substrato de Cu em diferentes *DES* não foi ainda apresentado na literatura. Em relação às ligas Ni-Fe, ainda há muito a percorrer, principalmente na área de Química, visto que a única publicação utilizando *DES* é de um periódico na área de Física. Assim, há a necessidade de estudo da química de

coordenação desses íons nesses solventes, bem como um estudo sistemático do comportamento eletroquímico dos íons níquel e ferro quando juntos em solução em meio de *DES*, além da influência tanto do solvente quanto da densidade de corrente aplicada nas características físicas e químicas dos revestimentos, bem como a aplicação de revestimentos de Ni-Fe para outras finalidades, que não a utilização em dispositivos magnéticos, como para a proteção à corrosão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho foi o estudo da eletrodeposição de Ni e de ligas Ni-Fe em meio de *ChCl:2EG* e *ChCl:2U* sobre substrato de Cu e a caracterização física dos depósitos obtidos.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o comportamento eletroquímico de Ni na ausência e na presença de Fe sobre Cu em meio de solventes eutéticos;
- Estudar o processo de nucleação e crescimento de Ni sobre Cu pela técnica de cronoamperometria;
- Avaliar a influência da temperatura e da densidade de corrente nos revestimentos de Ni e Ni-Fe por MEV e EDX;
- Utilizar a condição otimizada de deposição de Ni para obter eletrodepósitos de Ni-Fe sobre Cu em meio de solventes eutéticos;
- Analisar a estrutura cristalina dos revestimentos de Ni-Fe obtidos em ambos os *DES* por DRX;
- Avaliar os depósitos de Ni e de Ni-Fe quanto à proteção à corrosão por polarização linear potenciodinâmica (PLP) em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

A Tabela 7 mostra os reagentes utilizados, especificando sua procedência e pureza, quando informada pelo fabricante.

Tabela 7 – Descrição dos reagentes químicos utilizados, especificando sua procedência e pureza

Reagente	Procedência	Pureza
Cloreto de colina	Sigma-Aldrich [®]	≥ 98 %
Ureia P. A.	Sigma-Aldrich [®]	≥ 99,5 %
Etilenoglicol P. A.	Fluka [®]	≥ 99,5 %
NiCl ₂ ·6H ₂ O P. A.	VETEC [®]	97 %
FeCl ₃ ·6H ₂ O P. A.	VETEC [®]	98 %
NaCl P. A.	VETEC [®]	-
HCl P. A.	VETEC [®]	-
NaOH P. A. (lentilhas)	VETEC [®]	97 %

Fonte: elaborada pela autora

Cloreto de colina, ureia e etilenoglicol foram utilizados como recebidos. Os solventes eutéticos foram formados pela mistura de dois componentes na proporção molar de 1*ChCl*:2U ou 1*ChCl*:2EG a 80 °C até obter um líquido homogêneo, incolor e transparente.

Os experimentos espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) foram feitos para cada *DES* puro e para soluções contendo 5×10^{-3} mol L⁻¹ de NiCl₂·6H₂O em ambos os *DES*, $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de FeCl₃·6H₂O em *ChCl*:2U e $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ FeCl₃·6H₂O em *ChCl*:2EG. A temperatura dos experimentos foi de 22 °C ± 1 °C.

As soluções contendo Ni utilizadas nos estudos voltamétricos e na eletrodeposição foram preparadas pela adição de uma massa adequada de NiCl₂·6H₂O para obter um líquido homogêneo verde com uma concentração de Ni de 0,2 mol L⁻¹ em cada *DES*. As soluções contendo Ni e Fe foram preparadas pela adição de NiCl₂·6H₂O e FeCl₃·6H₂O a cada *DES*, de forma a obter soluções com concentração fixa de Ni 0,2 mol L⁻¹, variando a concentração de Fe de 0,02 a 0,2 mol L⁻¹, cuja coloração variava de tons de marrom, para concentrações mais altas de ferro, para verde ou verde amarelado, quando as concentrações de ferro eram mais baixas.

O teor de água dos *DES* puros e das soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em cada *DES* foi determinado pelo método Karl-Fischer. Todos os valores foram menores do que 1 %.

Para os estudos de corrosão, utilizou-se solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em água Milli-Q[®].

3.2 Instrumentação

As medidas de UV-Vis foram realizadas utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer modelo Lambda 25 células de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando potenciostato/galvanostato Autolab[®] modelo PGSTAT 128N, controlado pelo programa NOVA[®].

Para os estudos de morfologia e composição, realizou-se medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio FEI-Quanta 450 FEG de canhão de emissão de campo de alta resolução acoplado a espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) Oxford Instruments modelo INCA X-MAX. Além disso, utilizou-se um difratômetro X-Pert PRO MPD-Panalytical com radiação de cobalto ($\text{Co K}\alpha_1$, $\lambda = 1.78887 \text{ \AA}$) para realizar medidas de difração de raios-X (DRX). Os ensaios foram feitos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com intervalo entre 40° e 100° , com degrau de $0.01^\circ/\text{min}$. Para a identificação das fases cristalinas, foi utilizado o *software* X-pert HighScore Plus versão 3.0.4 da Panalytical, com a base de dados PDF22004 (*The International Center for Diffraction Data*).

A balança utilizada na pesagem dos reagentes foi da marca Denver Instrument, modelo TB-215D, com precisão de $\pm 0,01 \text{ mg}$.

No preparo das soluções de *DES*, utilizou-se chapa aquecedora Biomixer, modelo AM-10.

Para a determinação do teor de água dos *DES* puros e das soluções em *DES*, foi utilizado um titulador Karl-Fischer coulométrico 831 KF da Metrohm[®].

3.3 Sistemas eletroquímicos

Para controle da temperatura, os experimentos eletroquímicos em meio de *DES* foram realizados em célula de vidro com tampa de Teflon[®] com camisa para circulação de água com capacidade de 30 mL e com arranjo convencional de três eletrodos, acoplada a um

banho ultratermostático CIENLAB modelo CE-110/6. Os estudos em meio aquoso foram realizados em uma célula eletroquímica convencional confeccionada em vidro com tampa em Teflon[®] com capacidade de 80 mL e orifícios para posicionamento dos eletrodos.

Para os estudos de voltametria cíclica e de cronoamperometria, o eletrodo de trabalho foi um disco de Cu comprado no comércio local com área geométrica de $0,03 \text{ cm}^2$. O eletrodo auxiliar foi uma rede de Pt (99,5 %, Heraues Vectra do Brasil Ltda.) e um fio de Ag (99,5 %, Heraues Vectra do Brasil Ltda.) recoberto com filme de AgCl imerso no mesmo *DES* em que seria realizado o experimento foi usado como eletrodo de referência.

Os depósitos de Ni e de Ni-Fe utilizados em todas as análises foram obtidos sobre disco de Cu adquirido no comércio local com $0,2 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Os eletrodos auxiliar e de referência foram os mesmos descritos anteriormente.

Para os estudos de corrosão, os eletrodepósitos de Ni e Ni-Fe sobre Cu, obtidos a partir de *ChCl*:2U, foram utilizados como eletrodos de trabalho. O eletrodo auxiliar foi uma rede de Pt (99,5 %, Heraues Vectra do Brasil Ltda.) e o de referência, Ag/AgCl/Cl⁻(KCl_{sat}).

3.4 Metodologia

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados de duas maneiras. Para avaliar a influência da velocidade de varredura, esta foi variada de 5 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1} , a 70 °C , em um intervalo de potencial de $-0,40 \text{ V}$ a $-1,50 \text{ V}$ para evitar a oxidação do substrato de Cu na varredura anódica, na presença de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (194) Para avaliar a influência da temperatura, a velocidade de varredura foi fixada em 10 mV s^{-1} e os voltamogramas foram obtidos a 25 °C , 45 °C e 70 °C . Na ausência de níquel, o intervalo de potencial foi de $-0,40 \text{ V}$ a $-1,50 \text{ V}$. Na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, as varreduras iniciaram em $-0,40 \text{ V}$ e foram invertidas tão logo a onda de redução terminasse de se formar, para evidenciar o laço de nucleação.

Transientes de corrente foram obtidos por cronoamperometria a 70 °C para estudos de nucleação e crescimento e a 25 °C , 45 °C e 70 °C para calcular o coeficiente de difusão do níquel em ambos os *DES* pela equação de Cottrell. (1)

Para estudos de morfologia, os depósitos de Ni foram obtidos no modo galvanostático, com densidades de corrente de 1, 3 e 5 mA cm^{-2} aplicadas por 3600 s a 25 °C , 45 °C e 70 °C em ambos os *DES*.

Os depósitos de Ni-Fe foram obtidos sobre eletrodos de disco de Cu com $0,2 \text{ cm}^2$ de área geométrica a 70 °C no modo galvanostático, com tempo de 3600 s. As densidades de

corrente aplicadas para a deposição de Ni-Fe em *ChCl:2EG* foram 3 mA cm^{-2} , 5 mA cm^{-2} e 7 mA cm^{-2} , enquanto que em *ChCl:2U* foram 1 mA cm^{-2} , 3 mA cm^{-2} e 5 mA cm^{-2} .

Antes dos experimentos, os eletrodos foram lixados em lixas de SiC até 1200, desengraxadas com solução aquosa de NaOH 10%, ativadas com HCl 10 %, lavadas e secas com fluxo de ar frio.

As curvas de polarização linear foram obtidas em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ após 3600 s de estabilização de potencial de circuito aberto utilizando eletrodos de disco de Cu com $0,2 \text{ cm}^2$ de área geométrica recobertos com os eletrodepósitos de Ni ou Ni-Fe obtidos em *ChCl:2U* no modo galvanostático. A velocidade de varredura foi de 1 mV s^{-1} .

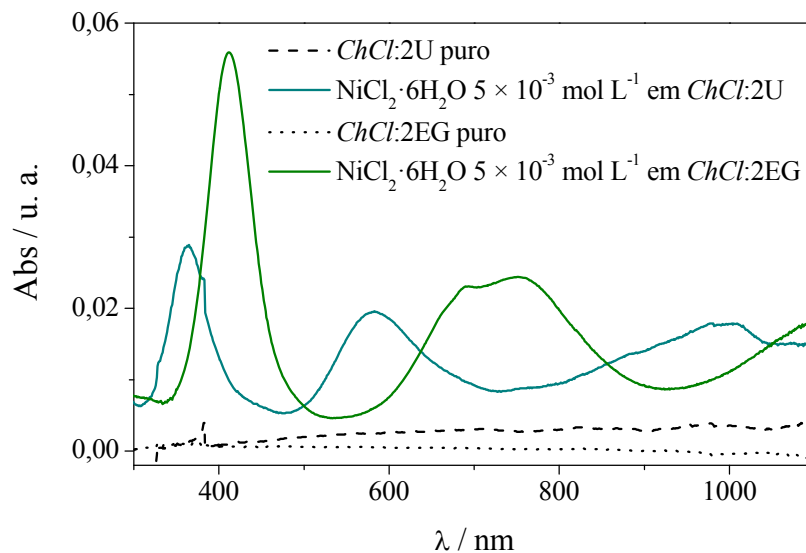
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

4.1.1 Níquel

A Figura 9 mostra os espectros de UV-Vis obtidos para *ChCl*:2U e *ChCl*:2EG puros e para soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em cada *DES*.

Figura 9 – Espectros de UV-Vis obtidos para ambos os *DES* puros e para $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl*:2U e *ChCl*:2EG a $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pela autora

De acordo com a Figura 9, não há bandas de absorção nos espectros obtidos para ambos os *DES* puros. Já na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, é possível observar três bandas centralizadas em 412, 690 e 750 nm em meio de *ChCl*:2EG e duas bandas, centralizadas em 360 e 580 nm em meio de *ChCl*:2U.

Abbott e colaboradores reportaram bandas centralizadas em 425 e 655 – 715 nm para $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em *ChCl*:2EG que corroboram com os resultados apresentados na Figura 9. (195) Gu e Tu, estudando o comportamento termocrômico de espécies cloro-níquel(II) em meio de *DES*, obtiveram espectros UV-Vis com uma banda em aproximadamente 420 nm e pelo menos três bandas no intervalo de 600-800 nm para soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em *ChCl*:2EG, com temperaturas variando de 30 a 70 $^\circ\text{C}$. Em *ChCl*:2U, estes autores observaram uma banda em torno de 400 nm e duas bandas no intervalo de

600-850 nm, variando a temperatura de 29 a 72 °C. (196) Zhang e colaboradores observaram bandas nas regiões de 350-500 nm e 600-800nm para espectros de absorção de NiCl₂ em meio aquoso. (197) Além deles, outros grupos obtiveram espectros similares para complexos de Ni^{II} com diferentes ligantes e/ou solventes. Pode-se destacar, por exemplo, complexo de Ni^{II} com NO₃⁻ em meio de líquido iônico, complexo com o ligante 5,7,12,14-tetrametildibenzo-[*b,i*][1,4,8,11]tetraazaciclotetradecahexenato em meio de clorofórmio e vários complexos de Ni^{II} em soluções aquosas. (198–203)

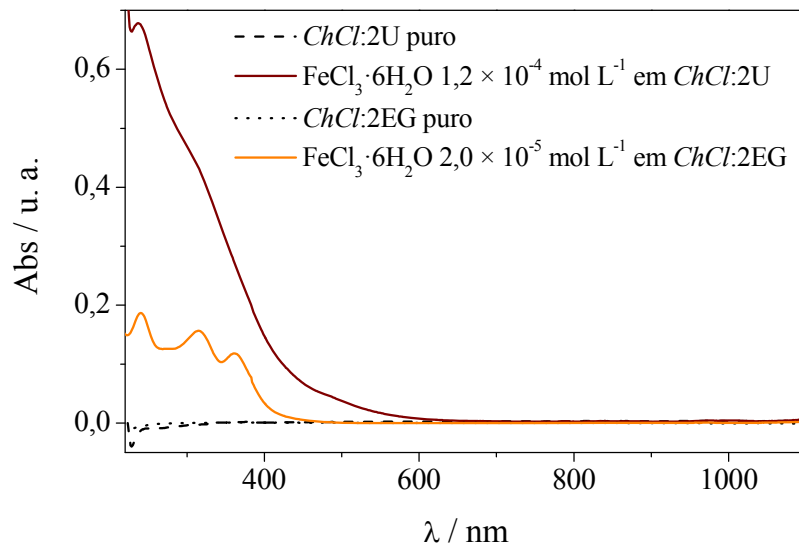
As bandas observadas nos espectros tem sido explicadas pela teoria do campo ligante e tem sido atribuídas como transições d-d características do Ni^{II}, uma vez que esta espécie forma complexos d⁸. (197, 202, 204–207) Os diagramas de Tanabe-Sugano para configuração eletrônica d⁸ no campo ligante octaédrico podem ser utilizados para prever as transições permitidas para os complexos em estudo. De acordo com eles, há três transições permitidas, sendo elas ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ e ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, que levam à previsão de até três bandas no espectro de UV-Vis para os complexos de Ni^{II}. (204, 208) As bandas observadas em 412 nm em meio de *ChCl*:2EG e em 360 nm em meio de *ChCl*:2U podem ser atribuídas à transição ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, já as bandas observadas na região de 550-800 nm podem ser atribuídas à transição ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$. (197, 202, 204, 208) Adicionalmente, nessa região, pode ocorrer um desdobramento da banda devido a um acoplamento spin-órbita que mistura os estados ${}^3T_{1g}(F)$ e 1E_g . (197, 202) No presente trabalho, esse desdobramento foi observado apenas em meio de *ChCl*:2EG.

Por último, a diferença nos comprimentos de onda das bandas observadas em cada *DES* indica que as transições que ocorrem meio de *ChCl*:2U envolvem mais energia que as que ocorrem em meio de *ChCl*:2EG, o que pode ser confirmado pelos tons de verde das soluções, sendo verde claro em *ChCl*:2EG e um verde mais intenso em *ChCl*:2U. Griffiths e Scarrow reportaram a formação de complexos do tipo Ni(EG)_x²⁺, NiCl(EG)_y⁺ e NiCl₄²⁻ utilizando etilenoglicol como solvente e adicionando Cl⁻ com diferentes sais. (209) De acordo com eles, x é um número entre 3 e 6 e y está entre 3 e 5, uma vez que o etilenoglicol pode atuar como um ligante bidentado. (209) Sharma e colaboradores sintetizaram complexos do tipo [Ni(U)₆]SO₄·H₂O e [[Ni(U)₆]NO₃·H₂O]⁻ adicionando uma solução aquosa de ureia a outra de íons Ni²⁺. (210) Assim, as bandas observadas na Figura 9 podem ser relacionadas com a formação de complexos de Ni²⁺ com etilenoglicol e ureia, com participação ou não de Cl⁻ na estrutura, para cada *DES* correspondente.

4.1.2 Ferro

Na Figura 10, os espectros de UV-Vis obtidos para ambos os *DES* puros e para soluções contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl*:2U e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl*:2EG são apresentados.

Figura 10 – Espectros de UV-Vis obtidos para ambos os *DES* puros e para $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl*:2U e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl*:2EG a $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pela autora

De acordo com a Figura 10, há três bandas bem definidas centralizadas em 240, 315 e 361 nm em *ChCl*:2EG. Já em meio de *ChCl*:2U, há uma banda muito intensa em 240 nm e uma banda não definida em 315 nm. O Fe^{III} forma complexos d^5 e o diagrama de Tanabe-Sugano para essa configuração não prevê transições d-d permitidas. Contudo, é sabido que podem ocorrer transferências de carga em complexos de ferro. (211) De fato, Gurgul e colaboradores observaram três bandas para espécies de ferro em zeólitas em atmosfera ambiente e atribuíram-nas a transferência de carga do ligante para o Fe^{III} . (212) Já Mendes e colaboradores observaram bandas na região de 240-360 nm para espectro de UV-Vis de complexos de ferro contendo ligantes diazociclo-bis(di-tert-butil-fenol) eletroquimicamente ativos e atribuíram-nas a transferências de carga intraligante e ligante – metal. (213) Comparando os dados que constam na literatura com os obtidos neste trabalho, pode-se dizer que as bandas observadas nos espectros da Figura 10 são consistentes com

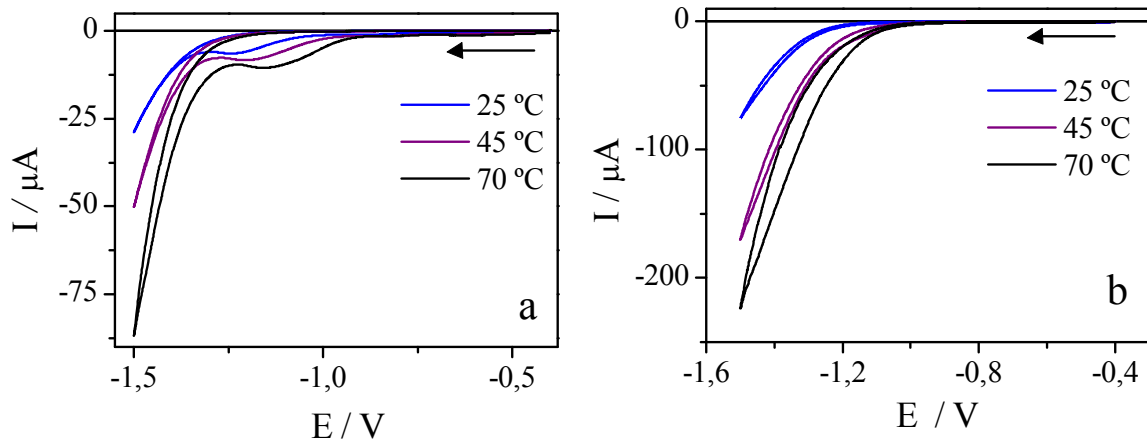
transferências de carga para complexos de Fe^{III} . Dessa forma, é possível afirmar que o Fe^{III} , assim como o Ni^{II} , forma complexos tanto com EG como com U.

4.2 Voltametria cíclica

4.2.1 Solventes puros

A Figura 11 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para ambos os *DES* puros em diferentes temperaturas.

Figura 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de cobre em meio de *ChCl*:2U (a) e *ChCl*:2EG (b) puros a 25, 45 e 70 °C. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

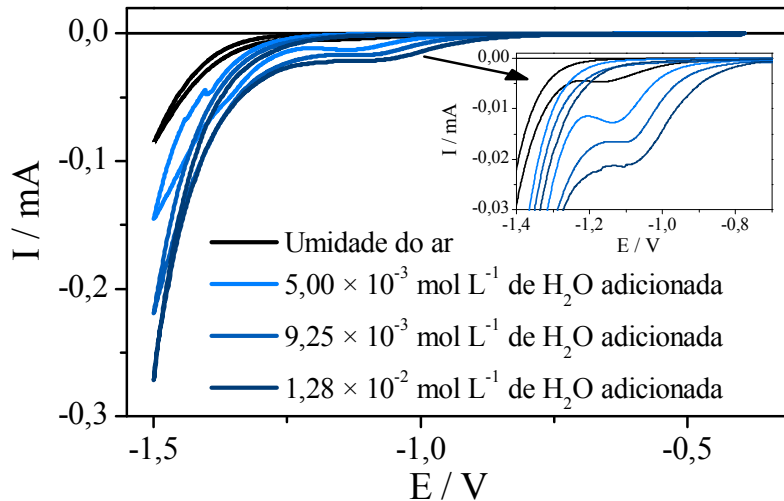


Fonte: elaborada pela autora

Para ambos os *DES*, ocorreu um aumento pronunciado na corrente catódica em potenciais mais negativos que $-1,0 \text{ V}$, sendo que o potencial de início da descarga de cada solvente diminuiu com o aumento da temperatura. Além disso, observou-se a formação de um processo catódico bem definido em todos os voltamogramas obtidos em meio de *ChCl*:2U, o que não ocorreu em meio de *ChCl*:2EG. Resultado análogo foi obtido por Yue e colaboradores ao estudar o comportamento eletroquímico do *ChCl*:2U. (214) Eles demonstraram que esse processo pode ser associado à decomposição do cátion colina, formando trietilamina ($-1,2 \text{ V}$, 100 °C) e hidrogênio ($-1,4 \text{ V}$, 100 °C). (214) Contudo, o referido processo é muito pouco pronunciado para ser atribuído à decomposição do cátion colina, já que a concentração desta espécie é alta. Assim, a hipótese de que esse processo poderia estar relacionado à presença de água no *ChCl*:2U foi testada pela adição de

quantidades conhecidas de água a esse *DES* a 70 °C. Estes resultados encontram-se na Figura 12.

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de cobre em meio de *ChCl*:2U com concentrações de água variando de $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,28 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a 70 ° C. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$



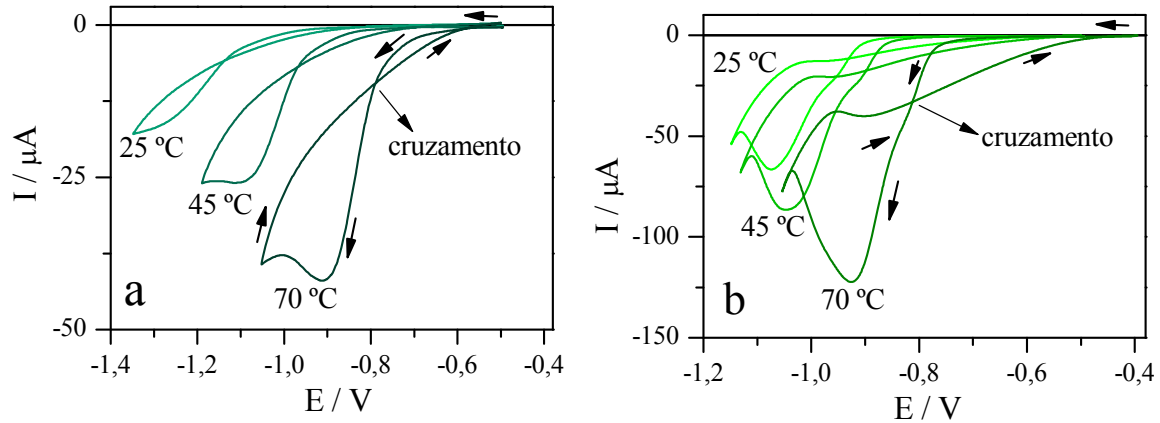
Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com a Figura 12, pode-se observar que o aumento na quantidade de água adicionada ao *ChCl*:2U levou a um aumento nas correntes do processo mencionado anteriormente. Contudo, esse aumento é relativamente baixo comparado à quantidade de água adicionada, indicando uma pequena influência nas correntes com o aumento do teor de água no *DES*. De fato, Shah e Mjalli concluíram que quantidades de água menores que 5 % não influenciam as propriedades físicas do *ChCl*:2U, tais como o ponto de fusão e a viscosidade. (215) Assim, uma vez que o teor de água determinado para todas as soluções deste trabalho foi menor que 1 %, é possível assegurar que a água presente não interfere nas propriedades físicas destas soluções. Além disso, a similaridade da morfologia dos depósitos obtidos com os dados publicados na literatura para estes revestimentos de Ni e Ni-Fe eletrodepositados a partir de *DES* ou líquidos iônicos mostra que nenhuma influência dessa água foi detectada nos depósitos. (180, 216)

4.2.2 Níquel

A Figura 13 apresenta os voltamogramas obtidos na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para ambos os *DES* em diferentes temperaturas.

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de *ChCl:2U* (a) e *ChCl:2EG* (b), nas temperaturas de 25, 45 e 70 °C. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, substrato: Cu.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a Figura 13, observa-se que, na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ocorre a formação do vastamente conhecido laço de nucleação em ambos os *DES* em todas as temperaturas estudadas. (217) Isso indica que a eletrodeposição do níquel sobre cobre precisa de um determinado sobrepotencial para que o processo de nucleação e crescimento inicie. (65) Em meio de *ChCl:2U* (Figura 13a), o sobrepotencial de nucleação diminuiu de cerca de 320 mV para 210 mV com o aumento da temperatura de 25 para 70 °C. Já em meio de *ChCl:2EG* (Figura 13b), esses valores variaram de 380 para 360 mV no mesmo intervalo de temperatura. Uma vez que o aumento da temperatura levou a uma diminuição no sobrepotencial de nucleação, pode-se dizer que o processo de nucleação e crescimento de níquel sobre cobre é favorecido com o aumento da temperatura. Além disso, comparando o sobrepotencial de nucleação para cada *DES*, observa-se que os valores obtidos em meio de *ChCl:2U* são sempre menores que em *ChCl:2EG*, indicando que o início do processo de nucleação e crescimento é mais favorável em *ChCl:2U* que em *ChCl:2EG*.

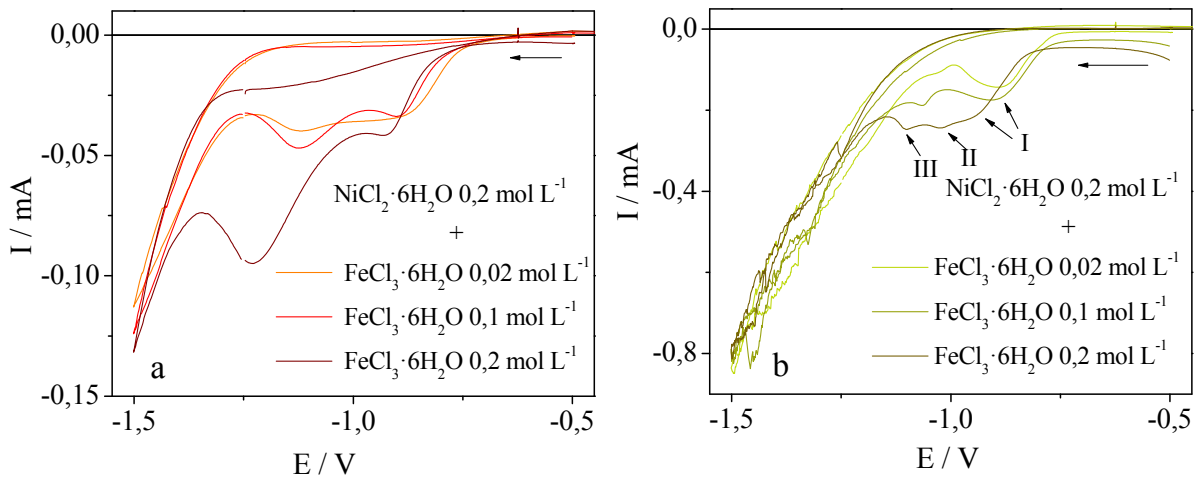
Também pode-se observar que, quanto maior a temperatura, menor o potencial necessário para que a onda referente ao processo de redução do níquel comece a se formar no voltamograma, o que confirma que o fornecimento de energia térmica diminui o potencial necessário para que a redução do níquel ocorra. E, ainda na Figura 13, pode-se observar que, para a mesma concentração de níquel, área de eletrodo e temperatura, os valores de corrente obtidos em meio de *ChCl:2EG* são sempre maiores que em meio de *ChCl:2U*. Isso pode ser atribuído à diferença de viscosidade que há entre esses solventes. Enquanto as viscosidades do *ChCl:2U* variam de 750 mPa s a 25 °C a 42 mPa s a 70 °C, o intervalo para o *ChCl:2EG* é

bem menor, ficando entre 37 mPa s a 25 °C e 10 mPa s a 70 °C. (108, 218, 219) Assim, os transportes de carga e de massa são muito mais difíceis em meio de *ChCl:2U* que em meio de *ChCl:2EG*, fazendo com que as correntes observadas em meio de *ChCl:2U* sejam sempre menores que em meio de *ChCl:2EG*.

4.2.3 Níquel-Ferro

A Figura 14 mostra os voltamogramas obtidos para soluções contendo concentração fixa de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, variando a concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de $0,02$ a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em ambos os *DES*.

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de *ChCl:2U* (a) e *ChCl:2EG* (b). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, substrato: Cu.



Fonte: Elbaorada pela autora.

Na Figura 14, observa-se pelo menos dois processos de redução na varredura direta e nenhum processo de dissolução anódica na varredura reversa para ambos os *DES*. Comparando a Figura 14 com a Figura 13, pode-se afirmar que o processo que se dá em torno de $-0,9 \text{ V}$ é referente à deposição de níquel e os processos que ocorrem em potenciais mais negativos são referentes à deposição de ferro. Na Figura 14a, observa-se que os processos de redução do níquel e do ferro em meio de *ChCl:2U* correm em potenciais mais distintos, enquanto que, em meio de *ChCl:2EG* (Figura 14b), eles aparecem quase justapostos. Além disso, na Figura 14b, com o aumento da concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em meio de *ChCl:2EG*,

observa-se a formação de duas ondas referentes à redução do ferro no voltamograma, o que não foi observado em meio de *ChCl:2U* (Figura 14a).

Endres e colaboradores reportaram a existência de vários processos de redução nos voltamogramas cíclicos quando estudaram a eletrodeposição de Fe e Fe-Al em meio de líquido iônico. Eles consideraram que a redução do Fe^{III} a Fe metálico ocorre de modo que, primeiro, os íons Fe^{III} são reduzidos a Fe^{II} e, posteriormente, os íons Fe^{II} são reduzidos a Fe metálico. (220) Assim, de acordo com a evidência experimental mostrada na Figura 14b e as considerações de Endres e colaboradores, pode-se afirmar que, em meio de *ChCl:2EG*, a redução do Fe^{III} ocorre de maneira análoga à descrita acima. Portanto, na Figura 14b, o processo assinalado como I corresponde à redução de Ni^{II} a Ni, o processo II, Fe^{III} a Fe^{II} e o processo III, Fe^{II} a Fe. Adicionalmente, como observado na Figura 13, as correntes observadas em meio de *ChCl:2U* também foram consideravelmente menores que em meio de *ChCl:2EG* nos voltamogramas da Figura 14. Cabe aqui a mesma explicação em relação à diferença de viscosidade entre os *DES*.

4.3 Cronoamperometria

Para um estudo mais aprofundado da difusão do níquel em *ChCl:2U* e *ChCl:2EG*, os dados de cronoamperometria a 25 °C, 45 °C e 70 °C foram aplicados na Equação de Cottrell (Equação 5) para calcular os coeficientes de difusão que se encontram na Tabela 8.

(1)

$$|i| = \frac{nFD^{1/2}C_o^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (5)$$

Na Equação 5, i é a densidade de corrente, n é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday em C mol^{-1} , D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C_o^∞ é a concentração da solução em mol cm^{-3} e t é o tempo em segundos.

Tabela 8 – Coeficientes de difusão calculados a partir da equação de Cottrell para Ni sobre substrato de Cu em meio de *ChCl:2U* e *ChCl:2EG* em diferentes temperaturas

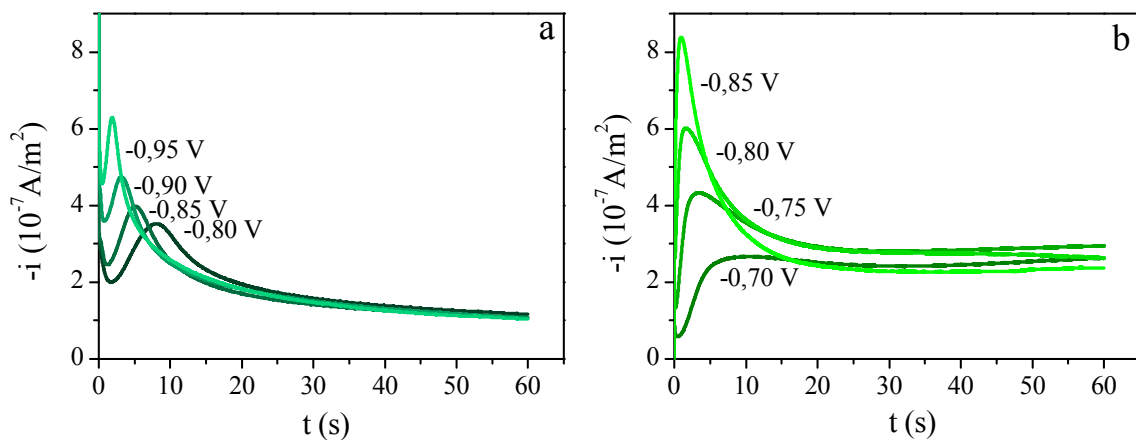
T / °C	D / cm ² s ⁻¹	
	<i>ChCl:2U</i>	<i>ChCl:2EG</i>
25	$2,2 \times 10^{-9} \pm 0,2 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-8} \pm 0,1 \times 10^{-8}$
45	$1,5 \times 10^{-8} \pm 0,2 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-8} \pm 0,2 \times 10^{-8}$
70	$3,7 \times 10^{-8} \pm 0,8 \times 10^{-8}$	$5,8 \times 10^{-8} \pm 0,6 \times 10^{-8}$

Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com a Tabela 8, pode-se perceber um aumento nos coeficientes de difusão com o aumento da temperatura para ambos os *DES*, o que está em conformidade com a diminuição da viscosidade do solvente. A uma mesma temperatura, os coeficientes de difusão referentes ao níquel em meio de *ChCl:2EG* são sempre maiores que em *ChCl:2U*, o que já era esperado, conforme explicação anterior.

O processo de nucleação e crescimento de níquel sobre substrato de Cu foi estudado por cronoamperometria a 70 °C. Os transientes de corrente estão apresentados na Figura 15 para *ChCl:2U* (a) e *ChCl:2EG* (b).

Figura 15 – Transientes de corrente obtidos por cronoamperometria a 70 °C na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L⁻¹ em *ChCl:2U* (a) e *ChCl:2EG* (b). Substrato: Cu.

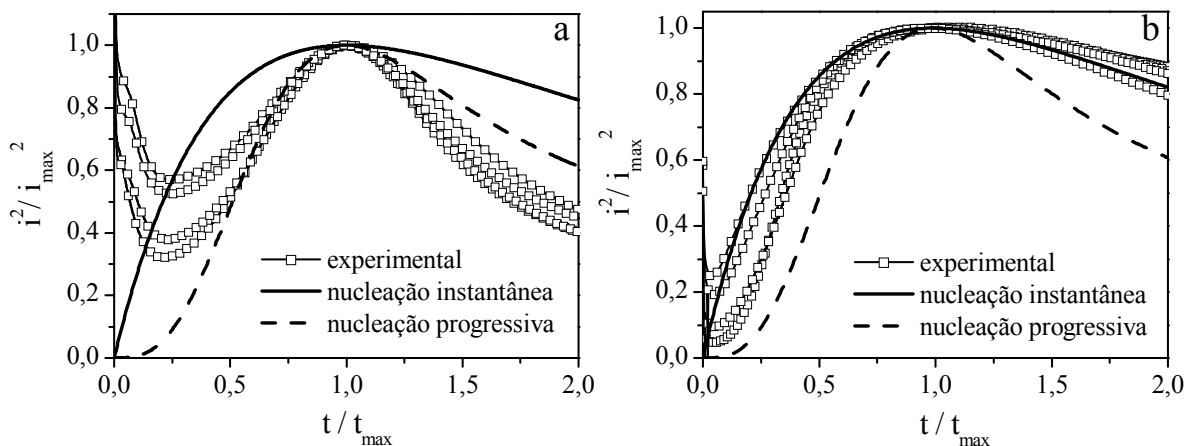


Fonte: Elaborada pela autora

Para ambos os sistemas, houve notória redução do tempo para que a nucleação fosse iniciada e um aumento significativo nas densidades de corrente quanto mais negativos foram os potenciais, seguido de um decaimento cottrelliano. Potenciais mais negativos se traduzem em mais energia para que a redução ocorra, o que pode diminuir a barreira de energia para a reação de redução e levar a uma cinética de nucleação de Ni mais rápida. Neste âmbito, os resultados obtidos estão dentro das expectativas teóricas.

A Figura 16 apresenta as coordenadas normalizadas para os transientes de corrente experimentais, bem como as curvas teóricas para nucleação progressiva e instantânea, de acordo com o modelo de Scharifker e colaboradores, em meio de *ChCl:2U* (a) e *ChCl:2EG* (b). (4–6)

Figura 16 – Comparação dos transientes de corrente adimensionais experimentais com os modelos teóricos para a nucleação tridimensional referentes ao substrato de cobre na presença de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl:2U* (a) e *ChCl:2EG* (b) a 70°C



Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser visto na Figura 16, as curvas experimentais se adequaram bem aos perfis teóricos para a nucleação progressiva em meio de *ChCl:2U* e para a nucleação instantânea em meio de *ChCl:2EG*. Sendo assim, a taxa de nucleação, AN_{∞} , e número de núcleos formados por cm^2 , N , foram calculados utilizando as Equações 1 e 2 e encontram-se na Tabela 9. (5, 6)

Tabela 9 – Análise dos máximos de densidade de corrente considerando os processos de nucleação de Ni sobre substrato de Cu a 70 °C em *ChCl:2U* e *ChCl:2EG*

Sistema	t_{\max} / s	$-E_{\text{step}} / \text{V}$	$-10^3 i_{\max} / \text{A cm}^{-2}$	$10^{-6} AN_{\infty} / \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$10^{-6} N / \text{cm}^{-2}$
<i>ChCl:2U</i>	7,99	0,80	3,52	3,48	–
	5,12	0,85	3,98	4,50	-
	3,13	0,90	4,75	4,63	-
	1,88	0,95	6,29	8,85	-
<i>ChCl:2EG</i>	10,44	0,70	2,67	-	1,40
	3,43	0,75	4,33	-	2,88
	1,64	0,80	6,01	-	4,18
	0,99	0,85	8,39	-	6,52

Fonte: Elaborada pela autora

Segundo a Tabela 9, quanto maior o potencial, maior a taxa de nucleação (*ChCl:2U*) e maior o número de núcleos formados por cm^2 (*ChCl:2EG*). Mais uma vez, os dados experimentais estão coerentes como o previsto teoricamente.

4.4 Caracterização física dos eletrodepósitos

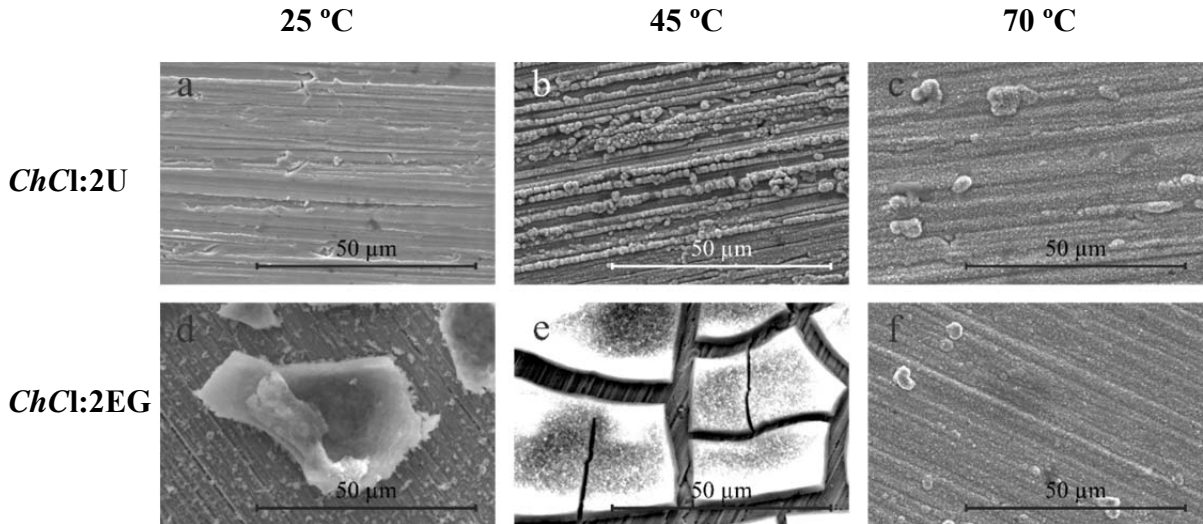
4.4.1 Imagens de MEV frontais

4.4.1.1 Ni

4.4.1.1.1 Efeito da temperatura

A Figura 17 apresenta as imagens de MEV dos depósitos de Ni obtidos no modo galvanostático com densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} a partir de meio de *ChCl:2U* (Figura 17a – c) e *ChCl:2EG* (Figura 17d – f) a 25, 45 e 70 °C. Com relação aos filmes obtidos em meio de *ChCl:2U*, pode-se observar que, para todas as temperaturas, os filmes obtidos exibiram morfologia característica de filmes finos de Ni eletrodepositados, apresentando-se como densos e aderentes, como em trabalhos anteriores. (174, 221) A 25 °C, não se visualizou a formação de nódulos, sugerindo a formação de um filme muito fino.

Figura 17 – Imagens de MEV dos depósitos de Ni obtidos sobre substrato de Cu em meio de *ChCl:2U* a 25 °C (a), 45 °C (b) e 70 °C (c); e em meio de *ChCl:2EG* a 25 °C (d), 45 °C (e) e 70 °C (f) no modo galvanostático com densidade de corrente de 1 mA cm^{-2}



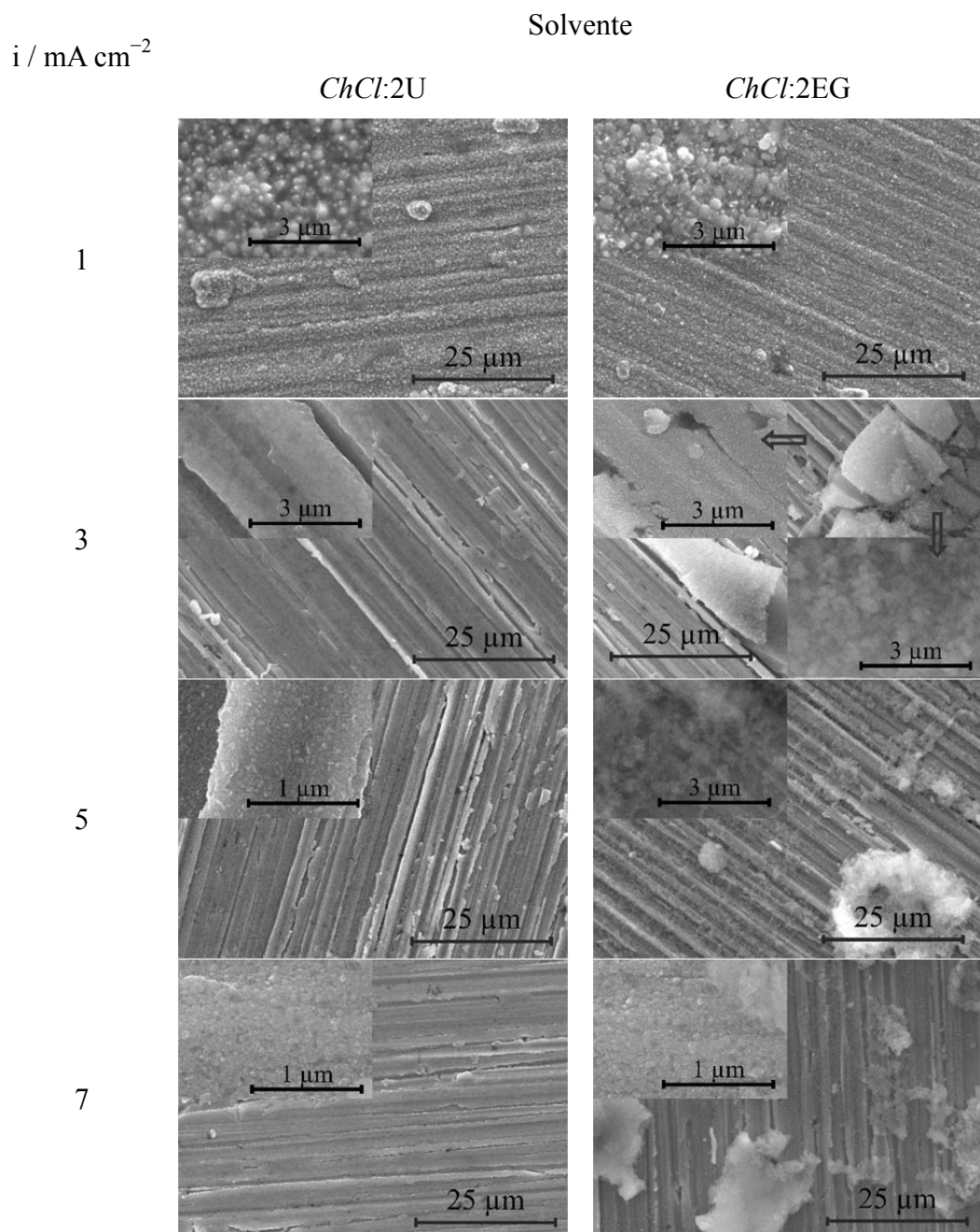
Fonte: Elaborada pela autora.

A 45 °C, revelou-se uma morfologia nodular e, a 70°C, essa morfologia manteve-se, mas o tamanho dos nódulos foi consideravelmente menor que os observados a 45 °C. Essas mudanças na morfologia indicam que o aumento da temperatura favoreceu a nucleação do níquel sobre o substrato de cobre e que o revestimento foi mais homogeneamente distribuído quando obtido a 70 °C. Quando o solvente foi alterado para *ChCl:2EG*, houve uma mudança significativa na morfologia dos filmes de Ni obtidos a 25 e 45 °C, mas, não, a 70 °C. A 25 °C, foi obtido um filme heterogêneo com diferentes morfologias. A 45 °C, o filme apresentou trincas com morfologia de barro rachado. De acordo com Gu e colaboradores, essa formação de trincas em filmes de Ni pode ser induzida por um *stress* interno devido à rápida nucleação durante a formação do filme. (182) Já a 70 °C, houve uma distribuição homogênea do revestimento sobre o substrato, sem formação de trincas, semelhante aos eletrodepósitos obtidos em meio de *ChCl:2U*.

Como o aumento da temperatura levou à formação de depósitos mais homogêneos, selecionou-se a temperatura de 70 °C para os demais estudos.

4.4.1.1.2 Efeito da densidade de corrente

Tabela 10 – Imagens de MEV dos depósitos de Ni obtidos sobre substrato de Cu em meio de *ChCl*:2U e *ChCl*:2EG a 70 °C no modo galvanostático, variando a densidade de corrente aplicada (i)



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com a Tabela 10, é possível observar que, enquanto em meio de *ChCl*:2U, os depósitos obtidos mostraram-se homogêneos para todo o intervalo de densidades de corrente estudado, em meio de *ChCl*:2EG, os filmes apresentaram heterogeneidades ao serem aplicadas densidades de corrente maiores que 1 mA cm⁻². Além disso, para ambos os

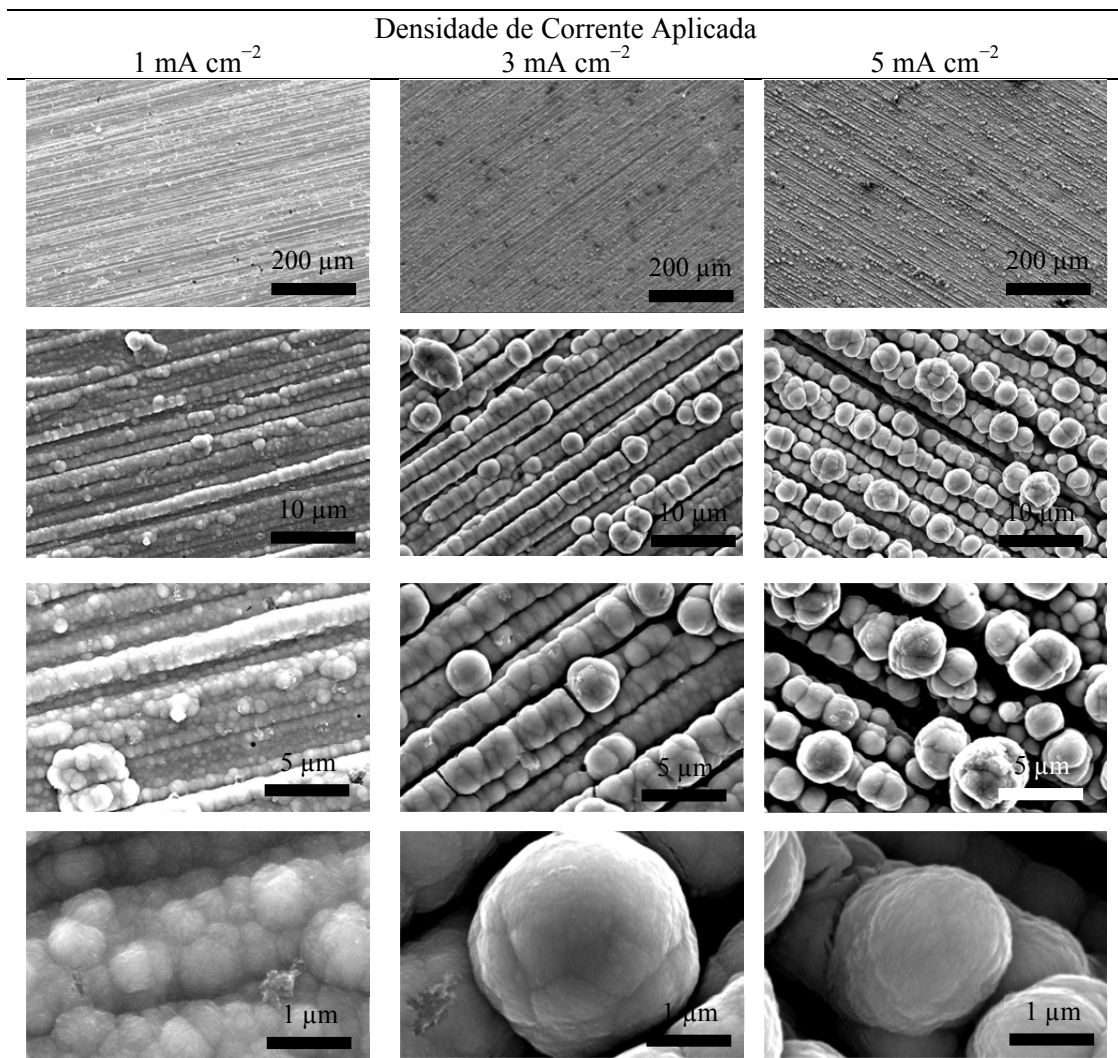
DES, apenas os depósitos obtidos aplicando 1 mA cm^{-2} apresentaram morfologia nodular, sendo que, em meio de *ChCl:2U*, os nódulos apresentaram-se coalescentes. Assim, pode-se inferir que o aumento na densidade de corrente teve um efeito negativo na deposição de níquel sobre cobre.

Finalizada a caracterização dos eletrodepósitos de Ni, passou-se ao estudo dos depósitos de Ni-Fe, fixando a temperatura em $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e avaliando a influência da densidade de corrente na morfologia e composição dos filmes.

4.4.1.2 Ni-Fe

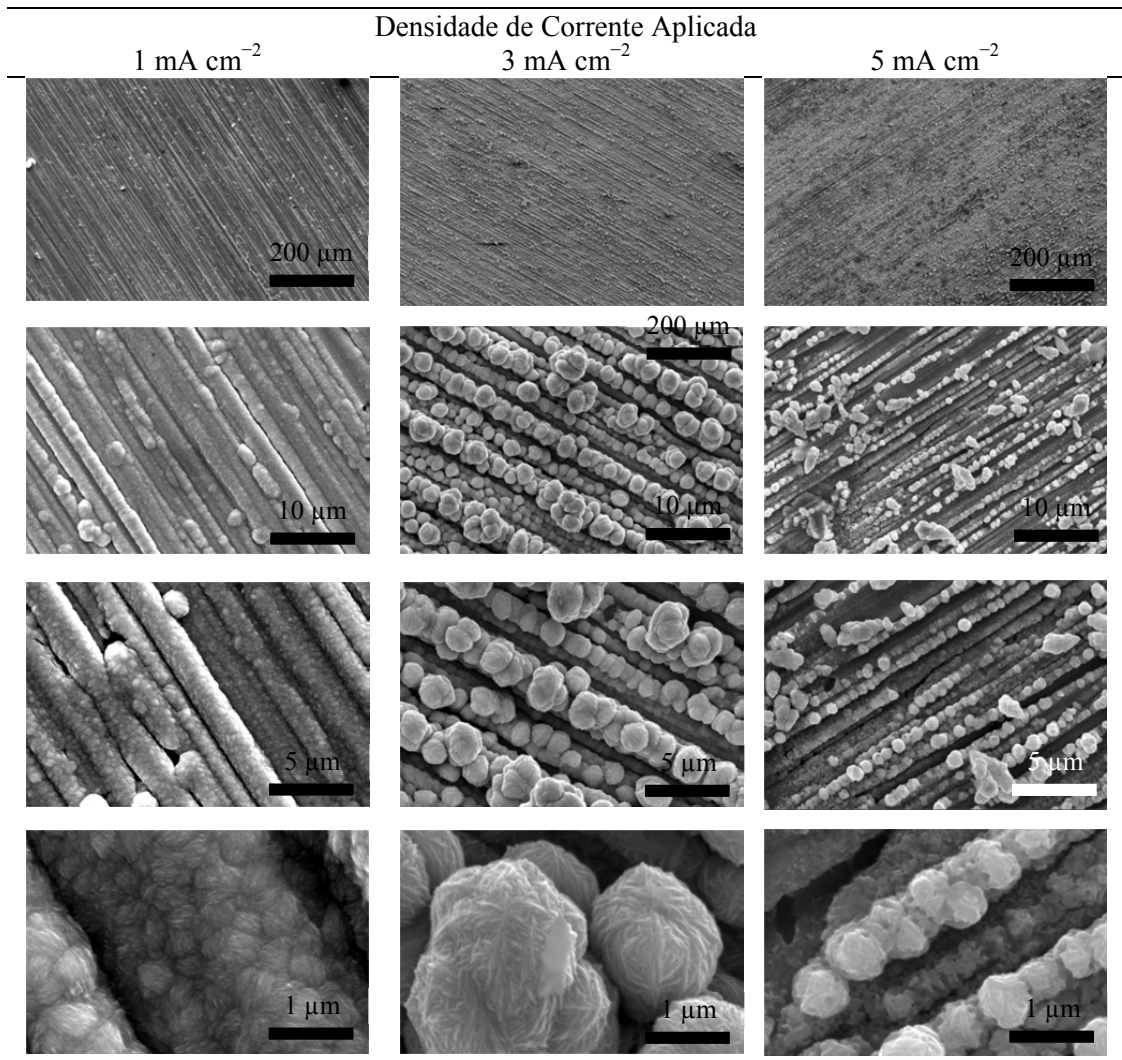
As Tabelas 11 a 13 apresentam as imagens de MEV dos depósitos de Ni-Fe obtidos em meio de *ChCl:2U* a 70 °C para diferentes concentrações de ferro e densidades de corrente.

Tabela 11 – Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas sobre substrato de Cu a partir de *ChCl:2U* a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ nas densidades de corrente de 1 mA cm^{-2} , 3 mA cm^{-2} e 5 mA cm^{-2}



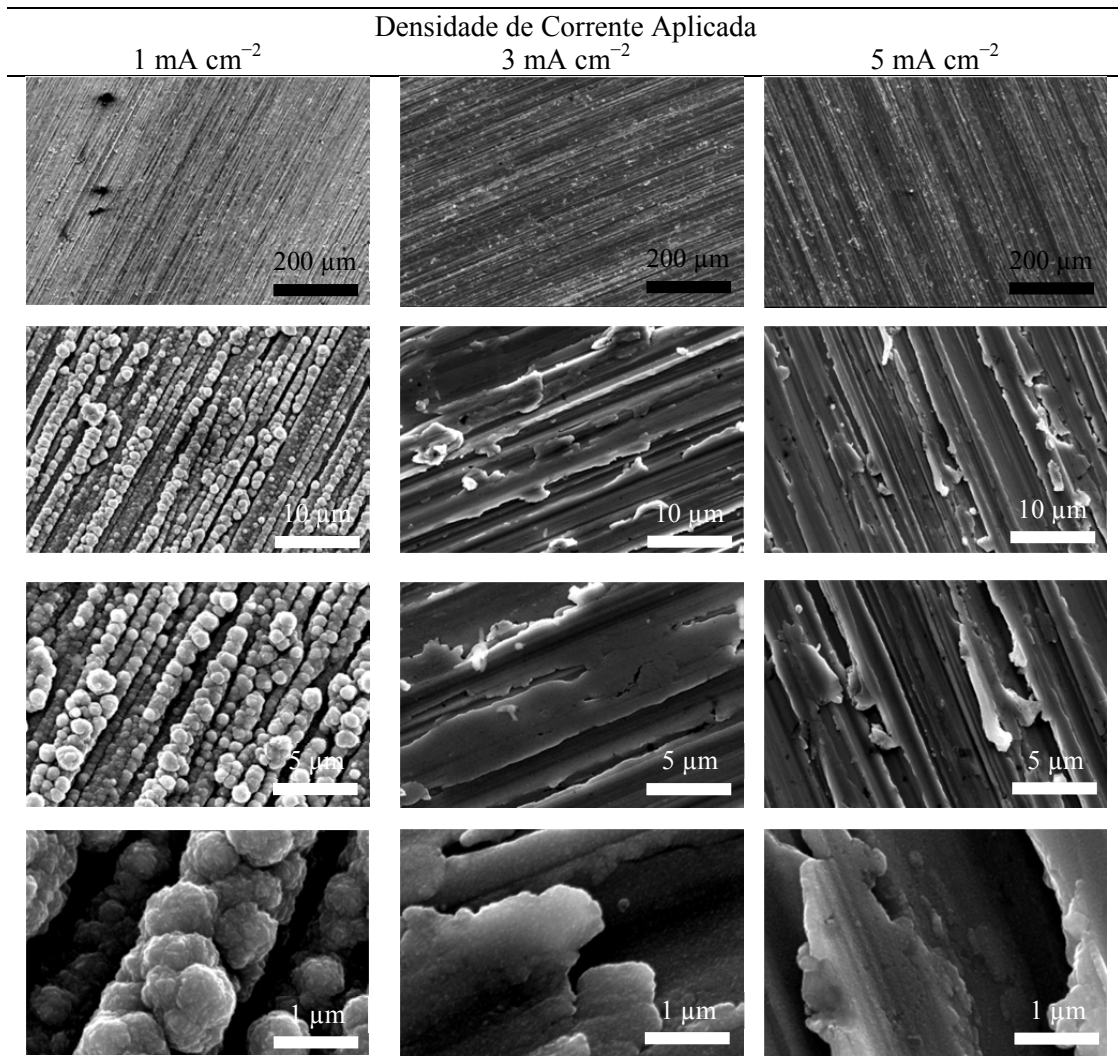
Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 12 – Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas sobre substrato de Cu a partir de *ChCl*:2U a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nas densidades de corrente de 1 mA cm^{-2} , 3 mA cm^{-2} e 5 mA cm^{-2}



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 13 – Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas sobre substrato de Cu a partir de *ChCl:2U* a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ nas densidades de corrente de 1 mA cm^{-2} , 3 mA cm^{-2} e 5 mA cm^{-2}



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a Tabela 11, observou-se morfologia nodular que se define em maiores valores de densidades de corrente. Em 1 mA cm^{-2} , os nódulos estão como que fundidos em cordões e, com o aumento da densidade de corrente aplicada, eles ficaram mais definidos e maiores. Para todas as densidades de corrente, o depósito mostrou-se uniforme sobre o substrato, tendo uma deposição preferencial ao longo das ranhuras do lixamento, apresentando excelente aderência. Além disso, observou-se que, quanto maior a densidade de corrente, maiores os nódulos dos depósitos obtidos a partir da solução $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, o que levou à inferência de que houve um aumento da rugosidade dos depósitos com o aumento da densidade de corrente.

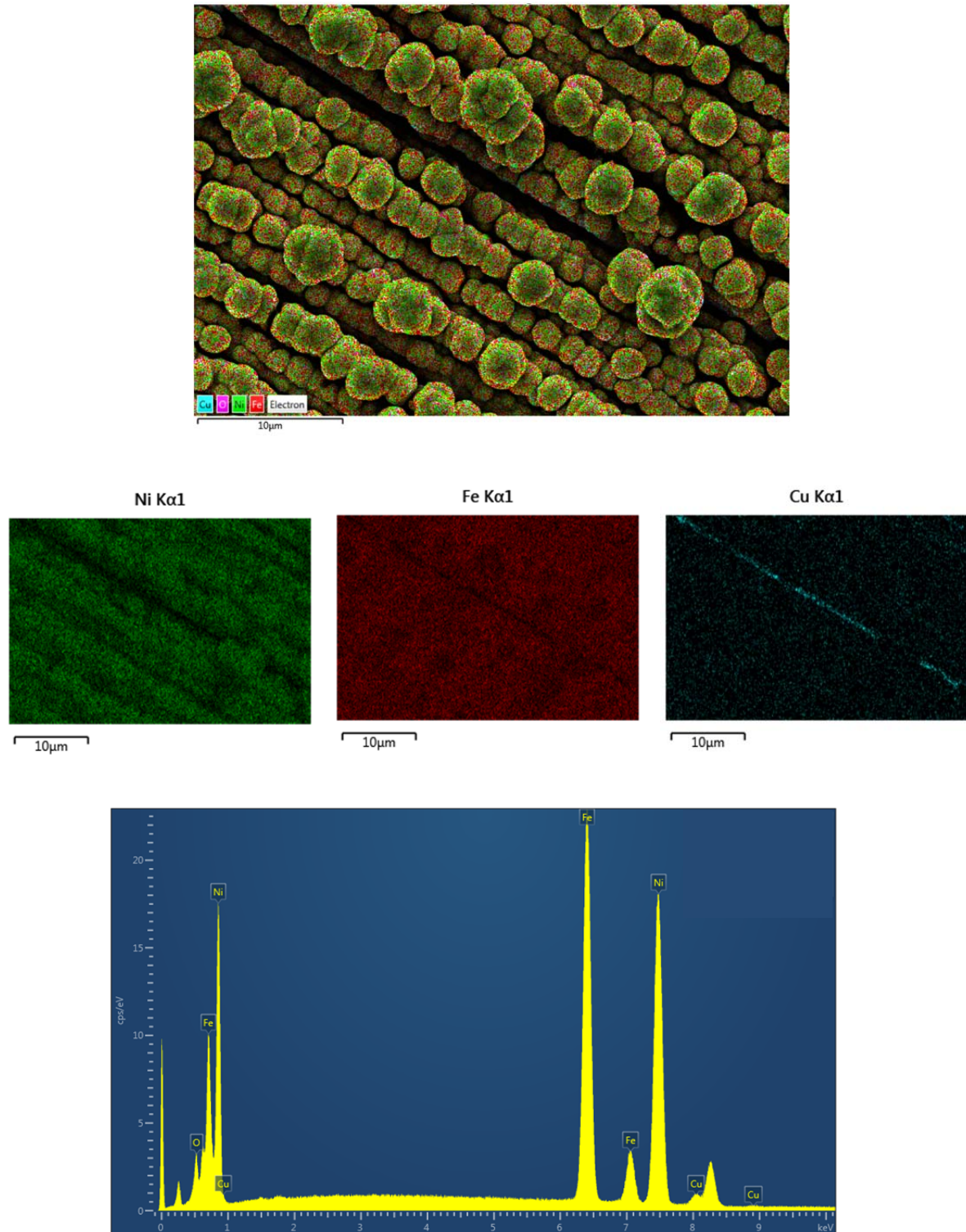
Kuru e colaboradores constataram um comportamento análogo para a deposição

de ligas Ni-Fe em meio aquoso, observando um aumento da rugosidade dos depósitos com o aumento do potencial de deposição. (222) Lo e colaboradores também observaram morfologia nodular em seus depósitos de Ni-Fe obtidos em meio de 1-butil-1-metilpirrolidínio dicianamida sob um potencial de $-1,3 \text{ V vs Ag/AgCl/Cl}^-_{(L)}$, mas seus depósitos apresentaram trincas. (223) Nas imagens de MEV da Tabela 12, observou-se comportamento semelhante ao constatado nas imagens da Tabela 11 para as densidades de corrente de 1 mA cm^{-2} e 3 mA cm^{-2} em relação à morfologia dos depósitos. Entretanto, para a densidade de 5 mA cm^{-2} , a morfologia sofreu completa alteração, além de ter havido perda na uniformidade do depósito.

A partir da Tabela 13, observou-se que a morfologia dos depósitos obtidos a 1 mA cm^{-2} foi semelhante à das duas soluções eletrolíticas anteriores. Contudo, com o aumento da densidade de corrente, houve alteração drástica na morfologia, de modo que não se observou a formação de nódulos. Zhu e colaboradores, em seu trabalho acerca da eletrodeposição de Ni-Fe a partir do líquido iônico 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)amida (BMPTFSA), variaram o potencial de deposição de $-1,9 \text{ V}$ a $-2,6 \text{ V vs}$ eletrodo de Ag imerso em AgCF_3SO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em BMPTFSA (ponta porosa) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e observaram que o aumento do potencial de deposição levou a um aumento na densidade de corrente e da velocidade do processo de nucleação e crescimento, levando à produção de filmes com menor aderência com o aumento do potencial e a alterações na morfologia dos depósitos, o que corrobora com os resultados obtidos no presente trabalho. (95) Comparando as Tabelas 11, 12 e 13, nota-se que, quanto menor a concentração de Fe na solução eletrolítica, maior a influência da densidade de corrente na morfologia dos depósitos.

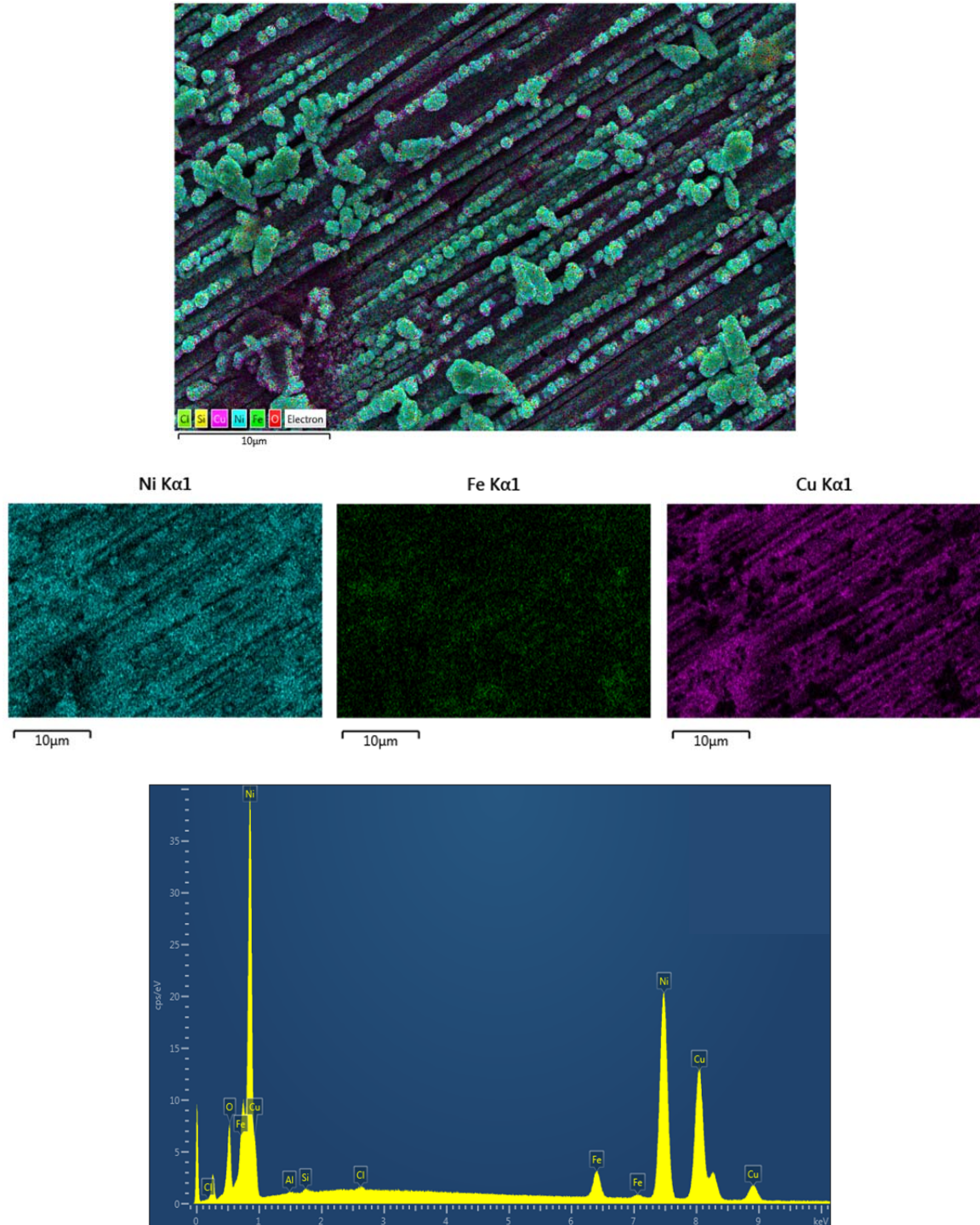
As Figuras 18 a 20 apresentam as imagens de MEV correspondentes ao mapeamento realizado por EDX, bem como os respectivos espectros para as ligas obtidas em meio de *ChCl*:2U a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ com densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} a partir das soluções eletrolíticas $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 18), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 19) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 20).

Figura 18 - Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de *ChCl*:2U a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} a partir da solução eletrolítica $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$



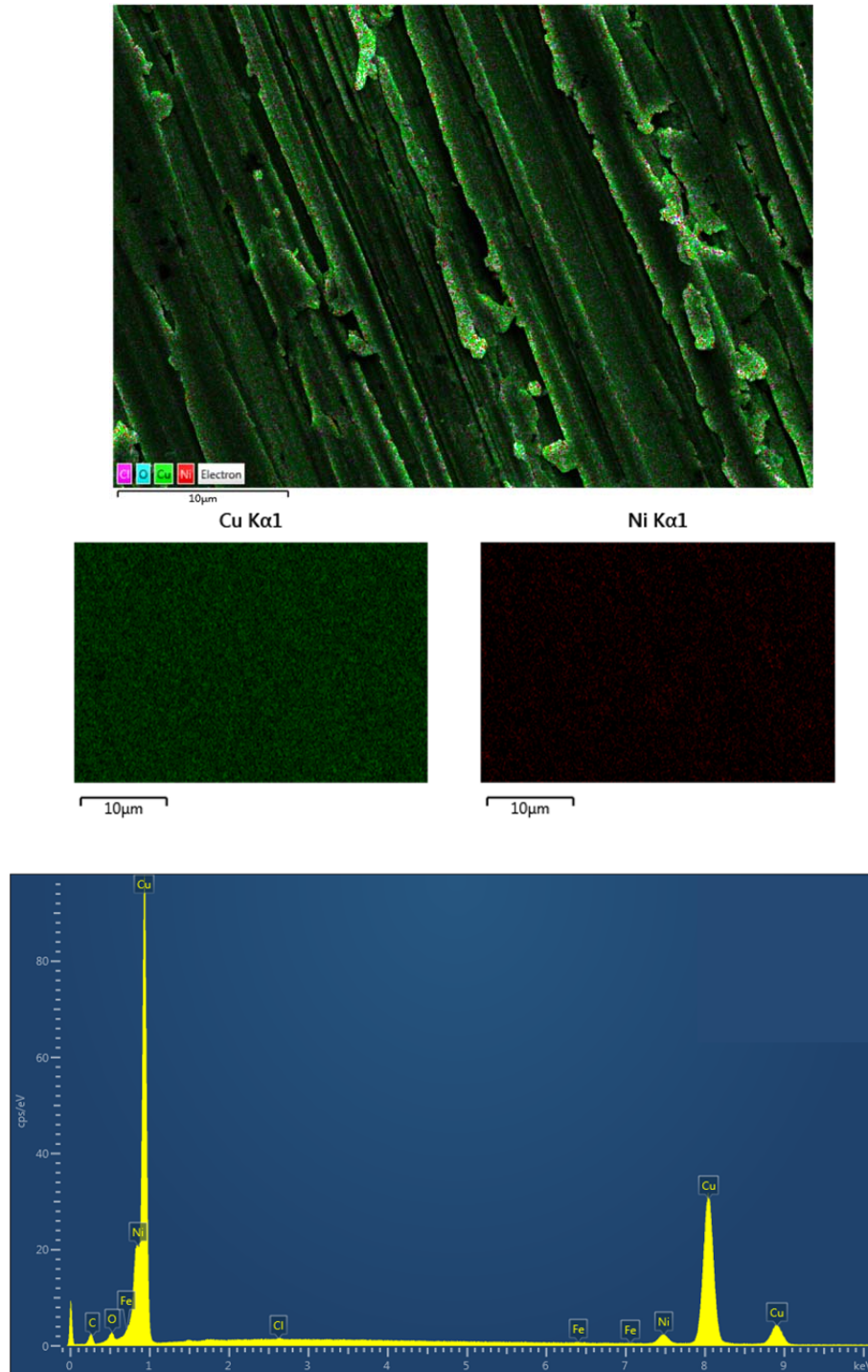
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 19 – Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de *ChCl*:2U a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm⁻² a partir da solução eletrolítica NiCl₂·6H₂O 0,2 mol L⁻¹ + FeCl₃·6H₂O 0,1 mol L⁻¹



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 20 – Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de *ChCl*:2U a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm⁻² a partir da solução eletrolítica NiCl₂·6H₂O 0,2 mol L⁻¹ + FeCl₃·6H₂O 0,02 mol L⁻¹



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a Figura 18, houve distribuição homogênea de Ni (verde) e de Fe (vermelho) no depósito obtido a partir da solução eletrolítica de relação 1:1 Ni:Fe. Além disso, observou-se picos de baixa intensidade relacionados ao substrato nos espectros.

Na Figura 19, cujo depósito foi obtido em solução eletrolítica de relação Ni:Fe 2:1, observou-se distribuição de Ni em toda a superfície, contudo Fe se concentrou preferencialmente nos aglomerados maiores. No espectro correspondente, notou-se que os picos de Fe diminuíram de intensidade, mostrando que a diminuição da concentração de ferro na solução eletrolítica levou a uma diminuição da concentração de Fe no depósito.

A Figura 20 sugere que, para a densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} , o aumento da proporção Ni:Fe de 1:1 para 10:1 levou à não deposição de Fe, além de reduzida deposição de Ni. Observou-se, que no espectro de EDX não surgiram picos correspondentes a Fe, com os picos relativos ao Ni sendo de baixa intensidade e os de Cu sendo bastante intensos.

A Tabela 14 apresenta as composições percentuais relativas em massa determinadas por EDX para os depósitos obtidos em meio de *ChCl*:2U nas diferentes densidades de corrente aplicadas e concentrações de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 14 – Composição percentual relativa das ligas Ni-Fe obtidas em meio de *ChCl*:2U a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para diferentes concentrações de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na solução eletrolítica e densidades de corrente, mantendo-se a concentração de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ fixa

[$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] na solução eletrolítica	Densidade de Corrente					
	1 mA cm^{-2}		3 mA cm^{-2}		5 mA cm^{-2}	
	% Ni	% Fe	% Ni	% Fe	% Ni	% Fe
$0,2 \text{ mol L}^{-1}$	66,3	33,7	59,4	40,6	56,7	43,3
$0,1 \text{ mol L}^{-1}$	83,0	17,0	80,4	19,6	92,8	7,20
$0,02 \text{ mol L}^{-1}$	97,7	2,3	100	-	100	-

Fonte: Elaborada pela autora

Conforme a Tabela 14, para dada densidade de corrente, a diminuição da concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na solução eletrolítica levou à diminuição da concentração de Fe no depósito. Para a solução eletrolítica em que a proporção Ni:Fe era de 1:1, tem-se que, para densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} , a proporção Ni:Fe no depósito foi de 1:0,5, para 3 mA cm^{-2} , 1:0,7 e, para 5 mA cm^{-2} , 1:0,8. Sendo assim, pode-se dizer que uma proporção de Ni:Fe próxima à adicionada à solução eletrolítica só foi observada nos depósitos obtidos nas densidades de corrente de 3 e 5 mA cm^{-2} . Esse fato mostra que, nessas condições, foi possível um controle da composição dos depósitos a partir das soluções eletrolíticas. Nas demais soluções eletrolíticas, a quantidade proporcional depositada de Fe na liga sempre foi abaixo da proporção da solução eletrolítica. Sendo o Fe o metal menos nobre e tendo sua massa

percentual tendo ficado abaixo da do Ni em todos os depósitos, pode-se dizer que não houve deposição anômala nos depósitos obtidos em meio de *ChCl:2U*, ao contrário do que ocorre em meio aquoso.(7) Comportamento semelhante foi encontrado nos trabalhos de Zhu e Lo e colaboradores, que utilizaram líquidos iônicos convencionais para a deposição da liga Ni-Fe (95, 223)

Adicionalmente, pode-se ressaltar que, quando a concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dez vezes menor que a de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na solução eletrolítica, observou-se pouca ou nenhuma deposição de Fe para qualquer densidade de corrente aplicada.

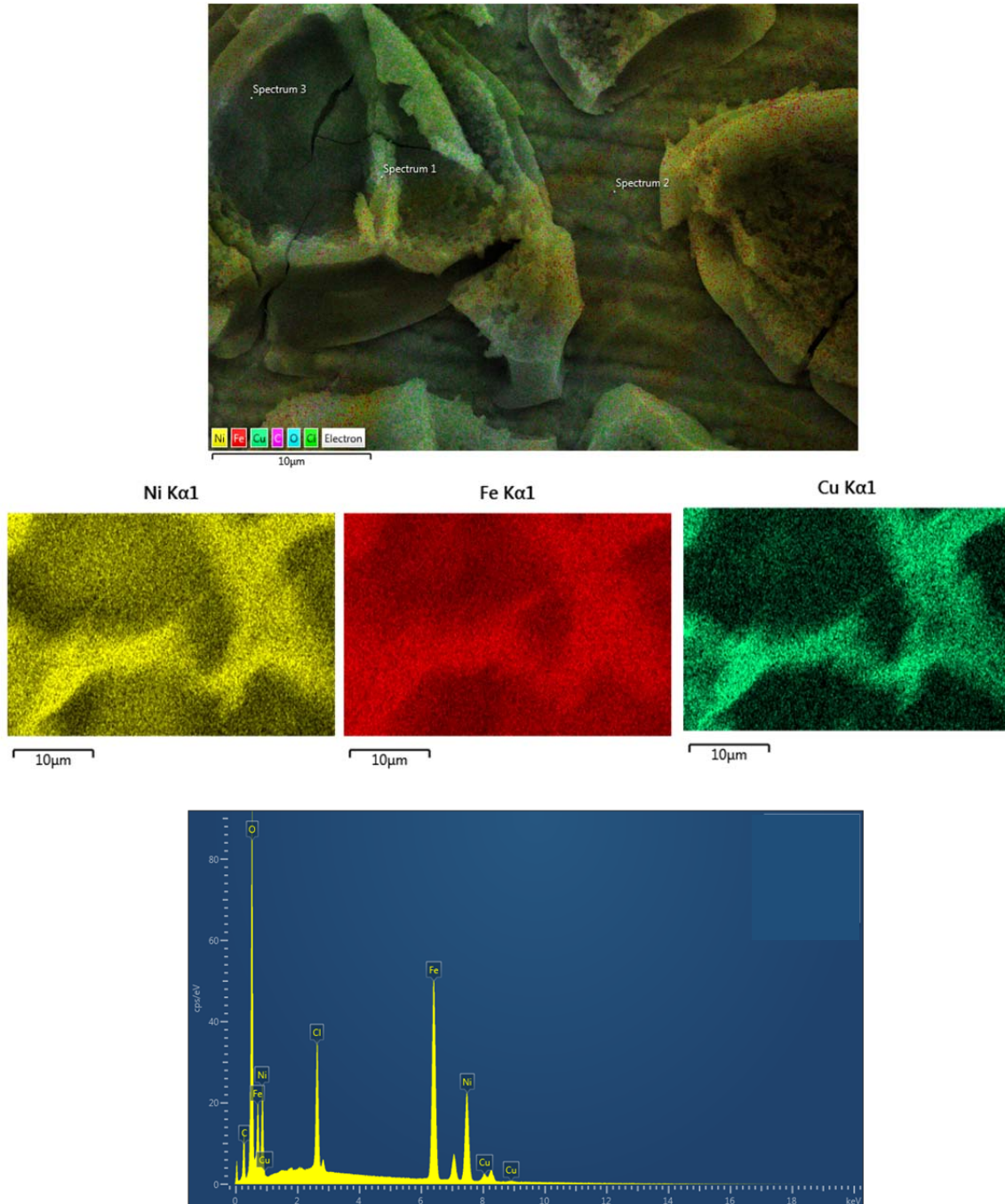
As Figuras 21 a 23 apresentam as imagens de MEV correspondentes ao mapeamento realizado por EDX, bem como os respectivos espectros para as ligas obtidas em meio de *ChCl:2EG* a 70 °C com densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} a partir das soluções eletrolíticas $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 0,2 \text{ mol L}^{-1} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 21), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 0,2 \text{ mol L}^{-1} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 22) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 0,2 \text{ mol L}^{-1} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 23).

De acordo com a Figura 21, observa-se uma camada nodular na parte inferior sobre a qual crescem formações semelhantes a placas. Na camada de nódulos, há uma distribuição uniforme de Ni e Fe. Já nas placas, há uma maior quantidade desses elementos nas bordas.

Na Figura 22, pode-se notar que o revestimento apresentou morfologia de barro rachado com os elementos Ni e Fe uniformemente distribuídos no eletrodepósito. Na Figura 23, os elementos Ni e Fe também apresentam distribuição homogênea ao longo do filme.

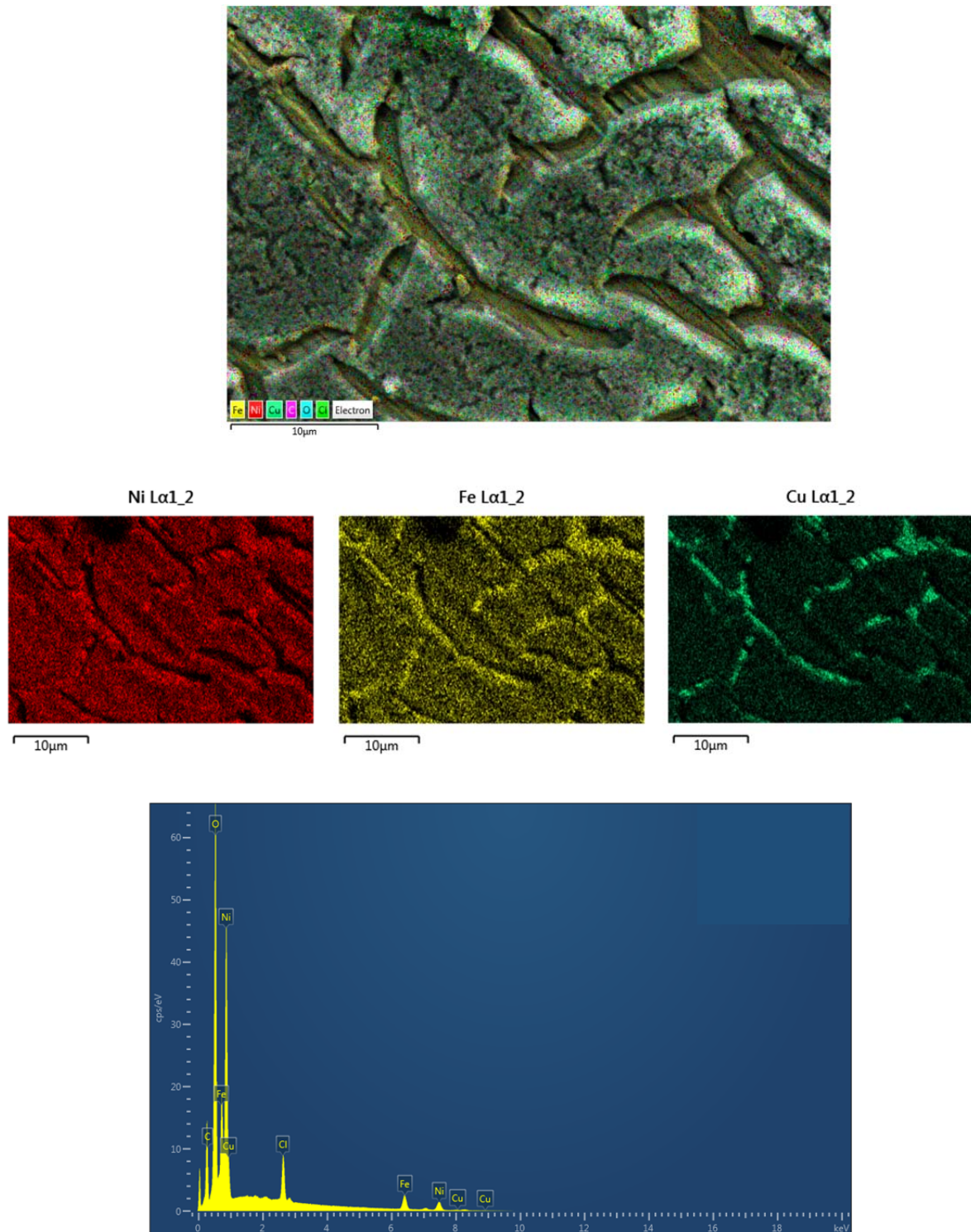
Comparando os espectros das Figuras 21 e 23, tem-se que, conforme a concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi diminuindo na solução eletrolítica, houve uma diminuição na intensidade dos picos referentes ao Fe, o que corrobora com uma menor quantidade desse elemento nos filmes.

Figura 21 - Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de $\text{ChCl}_2\text{:2EG}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$ com densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} a partir da solução eletrolítica $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2\text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2\text{ mol L}^{-1}$



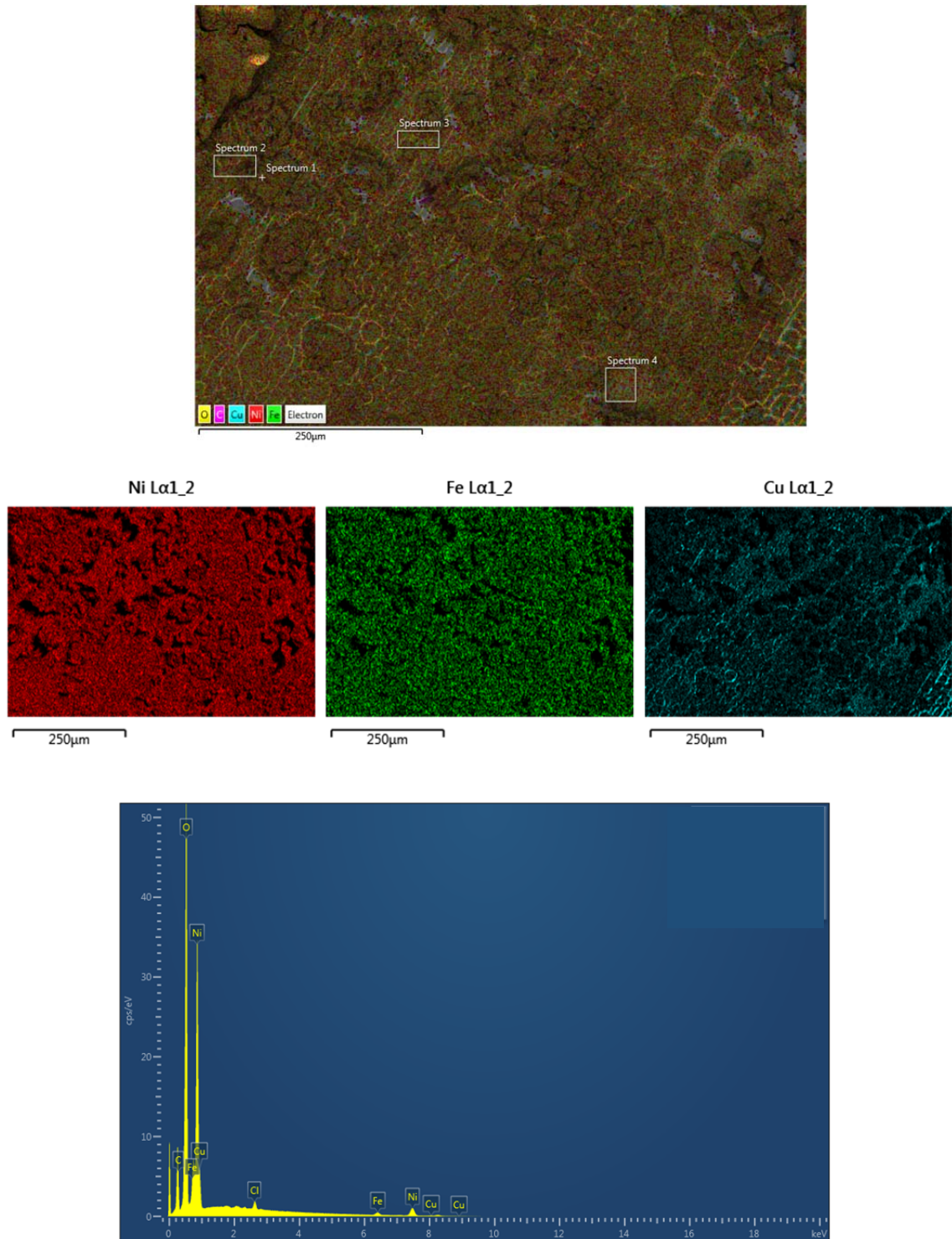
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 22 - Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de ChCl:2EG a $70\text{ }^\circ\text{C}$ com densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} a partir da solução eletrolítica $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2\text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 23 - Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX e o respectivo espectro para a liga Ni-Fe obtida sobre substrato de Cu em meio de $\text{ChCl}_2\cdot 2\text{EG}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$ com densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} a partir da solução eletrolítica $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2\text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,02\text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 15 apresenta as composições percentuais relativas em massa determinadas por EDX para os depósitos obtidos em meio de *ChCl:2EG* nas diferentes densidades de corrente aplicadas e concentrações de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 15 – Composição percentual relativa das ligas Ni-Fe obtidas em meio de *ChCl:2EG* a 70 °C para diferentes concentrações de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na solução eletrolítica e densidades de corrente, mantendo-se a concentração de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L⁻¹ fixa

[$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] na solução eletrolítica	Densidade de Corrente					
	3 mA cm ⁻²		5 mA cm ⁻²		7 mA cm ⁻²	
	% Ni	% Fe	% Ni	% Fe	% Ni	% Fe
0,2 mol L ⁻¹	75,3	24,7	40,7	59,3	30,6	69,3
0,1 mol L ⁻¹	83,2	16,8	70,7	29,3	69,2	30,8
0,02 mol L ⁻¹	93,6	6,40	92,6	7,40	92,7	7,30

Fonte: Elaborada pela autora

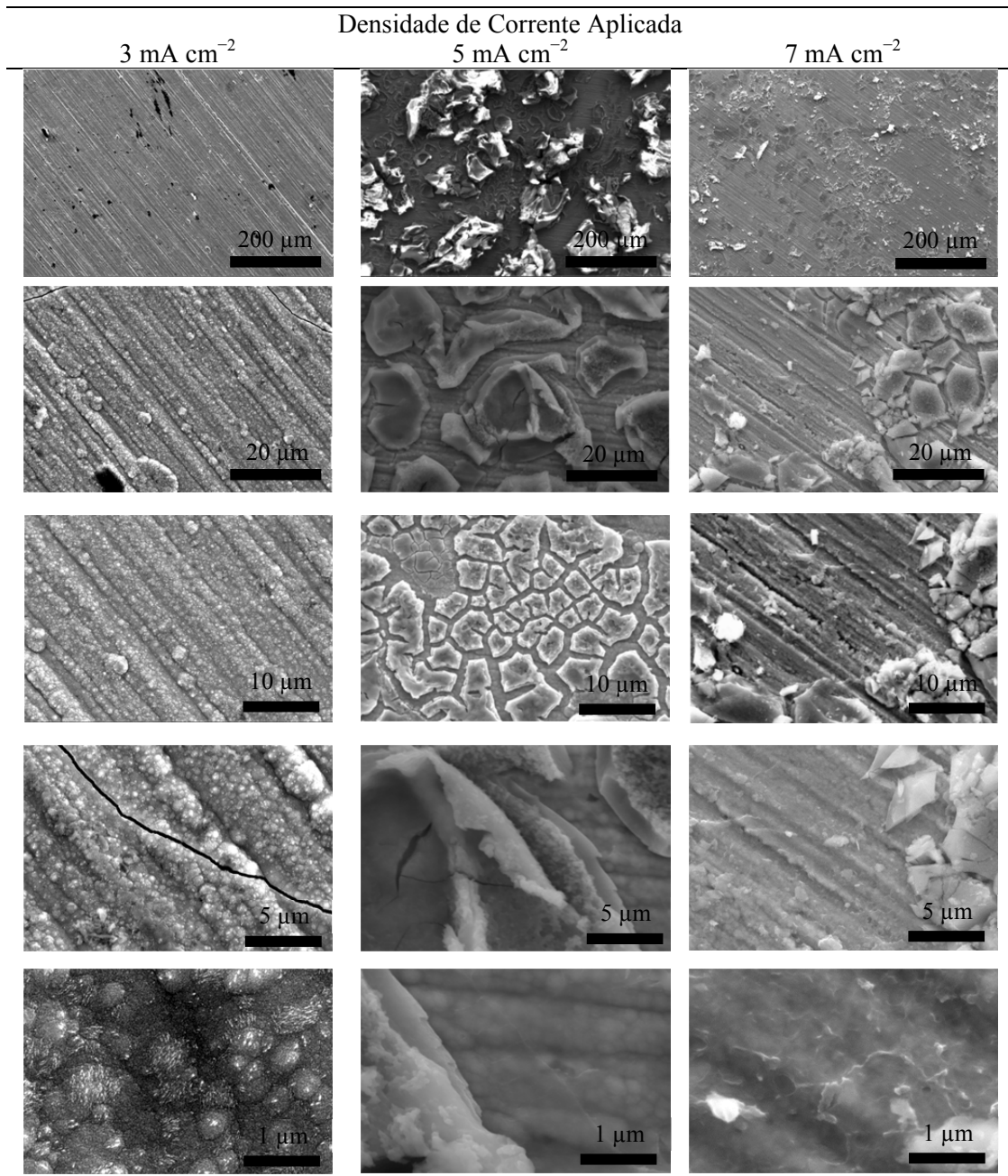
Na Tabela 15, observou-se que, diferentemente do que ocorreu em meio de *ChCl:2U*, houve deposição de Fe a partir de todas as soluções eletrolíticas utilizadas e para todas as densidades de corrente aplicadas em meio de *ChCl:2EG*. Além disso, para a solução eletrolítica $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L⁻¹ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L⁻¹ em meio de *ChCl:2EG*, a quantidade de Fe depositada foi maior que a de Ni para as densidades de corrente de 5 mA cm⁻² e 7 mA cm⁻², o que não ocorreu em meio de *ChCl:2U* para qualquer condição experimental. Isso sugere que, apenas para essas duas condições, houve deposição anômala da liga Ni-Fe, semelhante ao que ocorre em meio aquoso. (7, 224)

Já para a solução eletrolítica $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L⁻¹ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol L⁻¹, a proporção Ni:Fe depositada foi de cerca de 1:0,4 para as densidades de corrente de 5 mA cm⁻² e 7 mA cm⁻², aproximando-se, portanto da proporção adicionada em solução (1:0,5). O fato da concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ter sido menor que a de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tanto nas soluções eletrolíticas quanto nos depósitos para a maior parte das condições estudadas, sugere uma tendência a deposição não anômala de Ni-Fe em meio de *ChCl:2EG*, como ocorrido em meio de *ChCl:2U*. De modo análogo, Yanai e colaboradores observaram uma dependência linear entre a quantidade de Fe^{2+} em solução e a dos depósitos quando estudaram a eletrodeposição da liga Ni-Fe em meio de *ChCl:2EG* a 100 °C. (178)

As Tabelas 16 a 18 apresentam as imagens de MEV dos depósitos de Ni-Fe obtidos em meio de *ChCl:2EG* a 70 °C para diferentes concentrações de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e densidades de corrente. Comparando as três tabelas, observou-se a forte presença de trincas e heterogeneidades nos depósitos obtidos em meio de *ChCl:2EG*, o que não ocorreu em meio de *ChCl:2U*. Nas Tabelas 16 e 17, observou-se a morfologia nodular para os depósitos obtidos

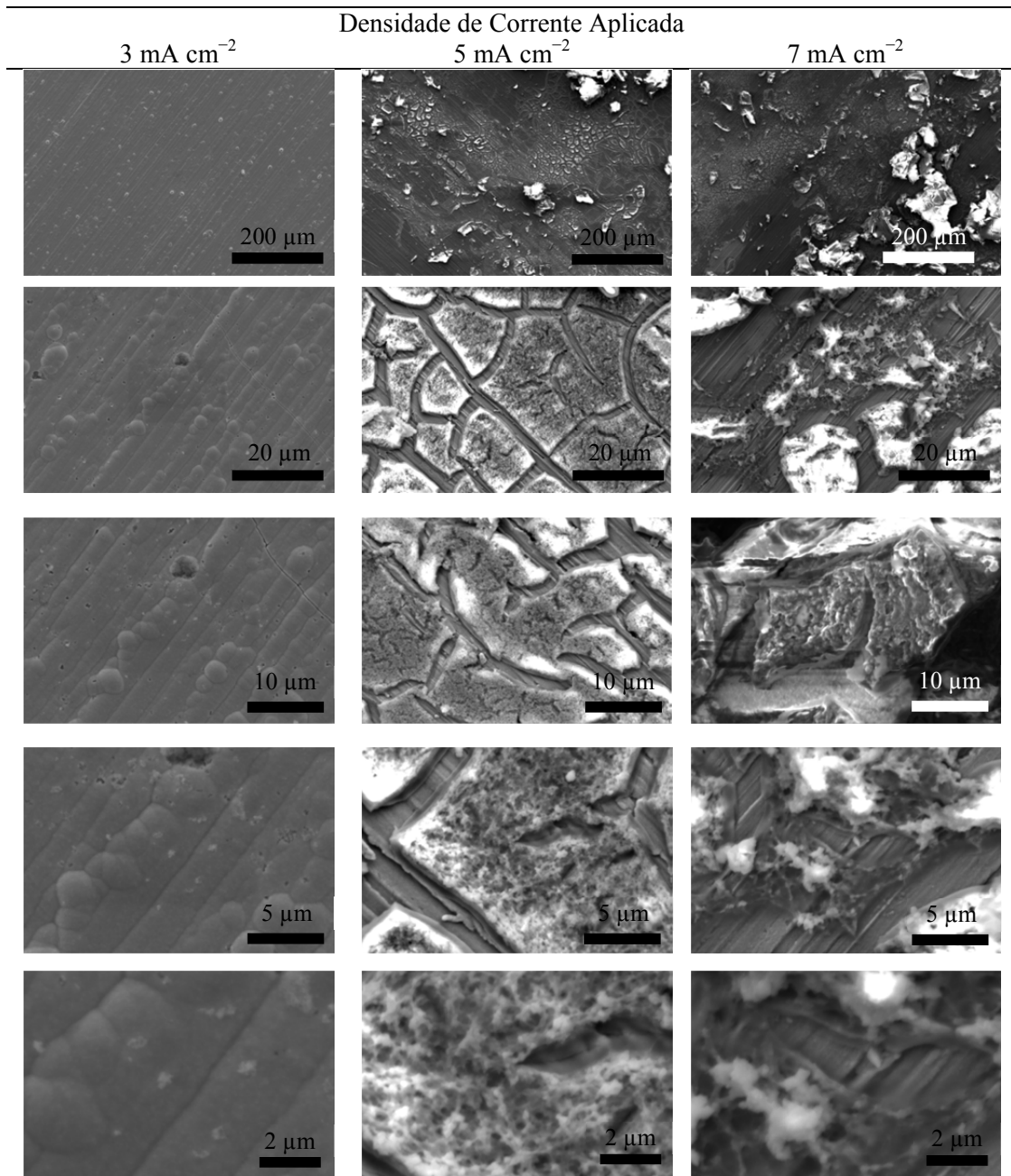
com densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} e barro rachado para os obtidos com densidades de 5 mA cm^{-2} e 7 mA cm^{-2} . Na Tabela 18, que corresponde a $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, observou-se a morfologia de barro rachado para todas as densidades de corrente aplicadas. Yanai e colaboradores, aplicando densidade de corrente de 67 mA cm^{-2} durante 20 min a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ obtiveram morfologia nodular para seus depósitos de Ni-Fe em meio de *ChCl*:2EG. (178) Tanto a morfologia nodular quanto a de barro rachado foram obtidas por Gu e colaboradores em seu trabalho sobre a eletrodeposição de Ni em meio de *ChCl*:2EG. (182)

Tabela 16 – Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas sobre substrato de Cu a partir de *ChCl*:2EG a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ nas densidades de corrente de 3 mA cm^{-2} , 5 mA cm^{-2} e 7 mA cm^{-2}



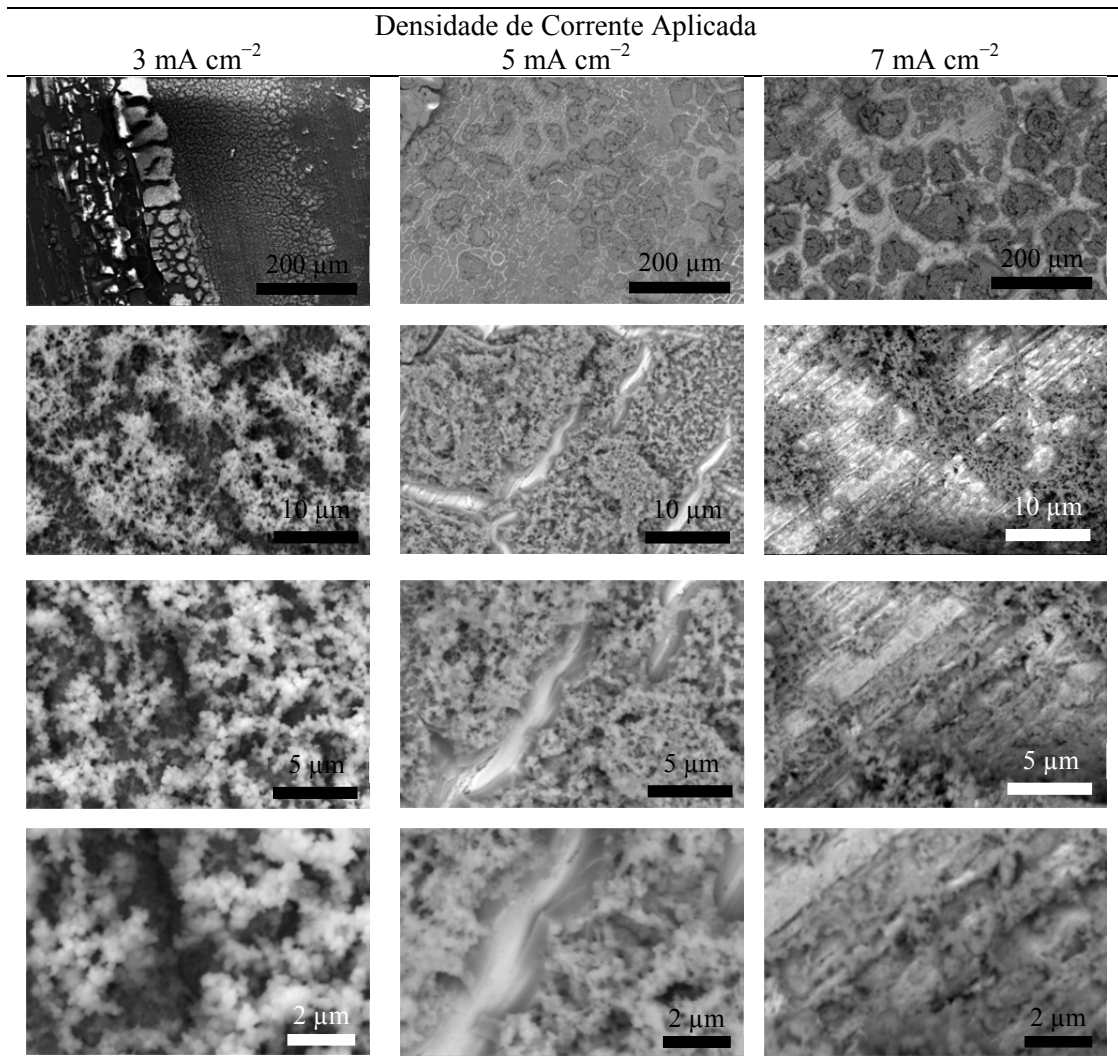
Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 17 – Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas sobre substrato de Cu a partir de *ChCl*:2EG a 70 °C a partir da solução eletrolítica de composição $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L⁻¹ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol L⁻¹ nas densidades de corrente de 3 mA cm⁻², 5 mA cm⁻² e 7 mA cm⁻²



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 18 – Imagens de MEV das ligas Ni-Fe obtidas sobre substrato de Cu a partir de *ChCl*:2EG a 70 °C a partir do solução eletrolítica de composição $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L⁻¹ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,02 mol L⁻¹ nas densidades de corrente de 3 mA cm⁻², 5 mA cm⁻² e 7 mA cm⁻²



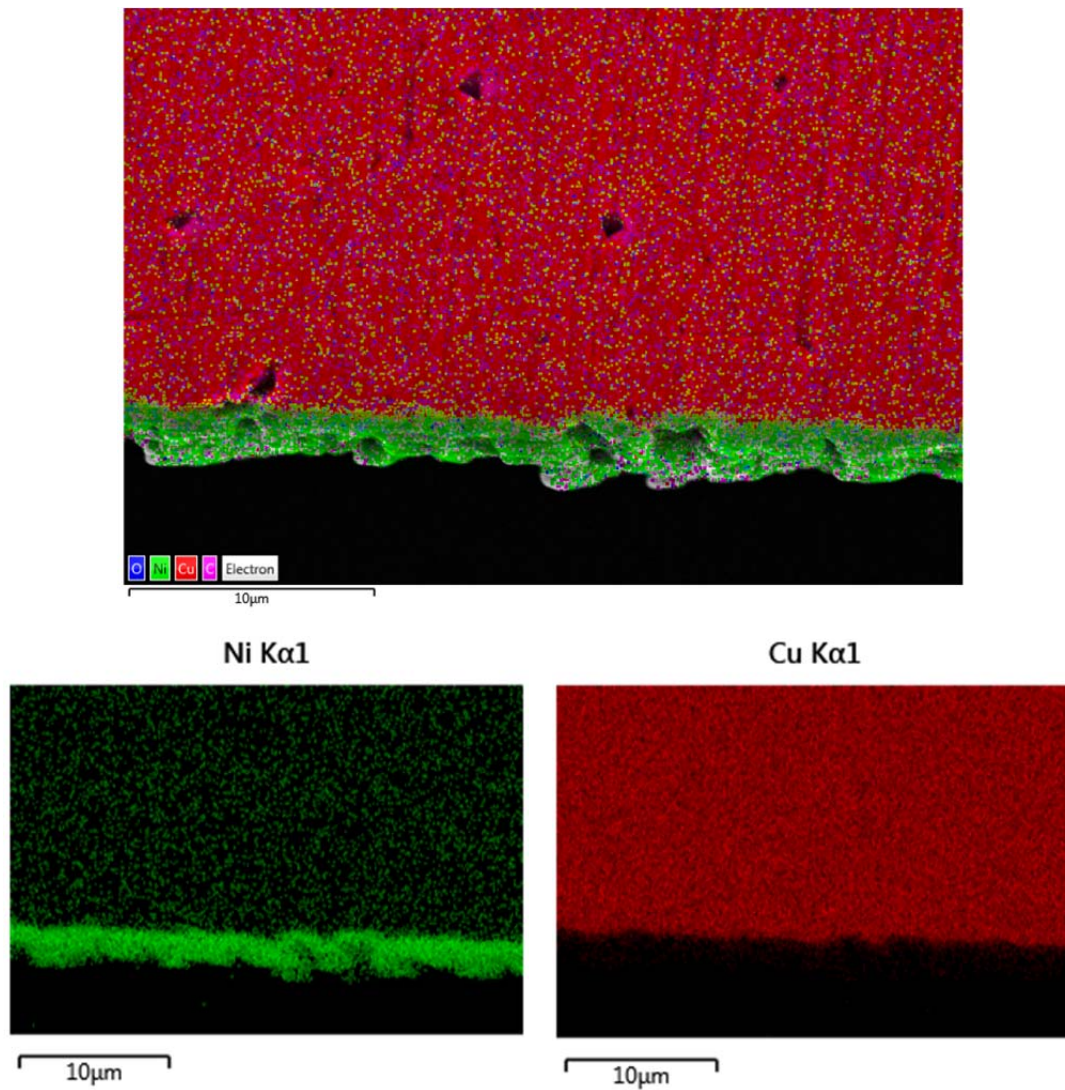
Fonte: Elaborada pela autora

4.4.2 Imagens de MEV da seção transversal

A Figura 24 mostra as imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX para a seção transversal do filme de Ni eletrodepositado sobre Cu utilizando *ChCl*:2U como solvente e aplicando densidade de corrente de deposição de 1 mA cm⁻² durante 7200 s. Já a Figura 25 apresenta imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX para a seção transversal do filme de Ni-Fe eletrodepositado sobre Cu utilizando *ChCl*:2U como solvente e aplicando densidade de corrente de deposição de 5 mA cm⁻² durante 3600 s. A Tabela 13 reúne os dados de espessura experimental obtidos a partir das imagens de MEV das seções transversais dos depósitos de Ni e Ni-Fe obtidos a partir de meio de *ChCl*:2U, bem

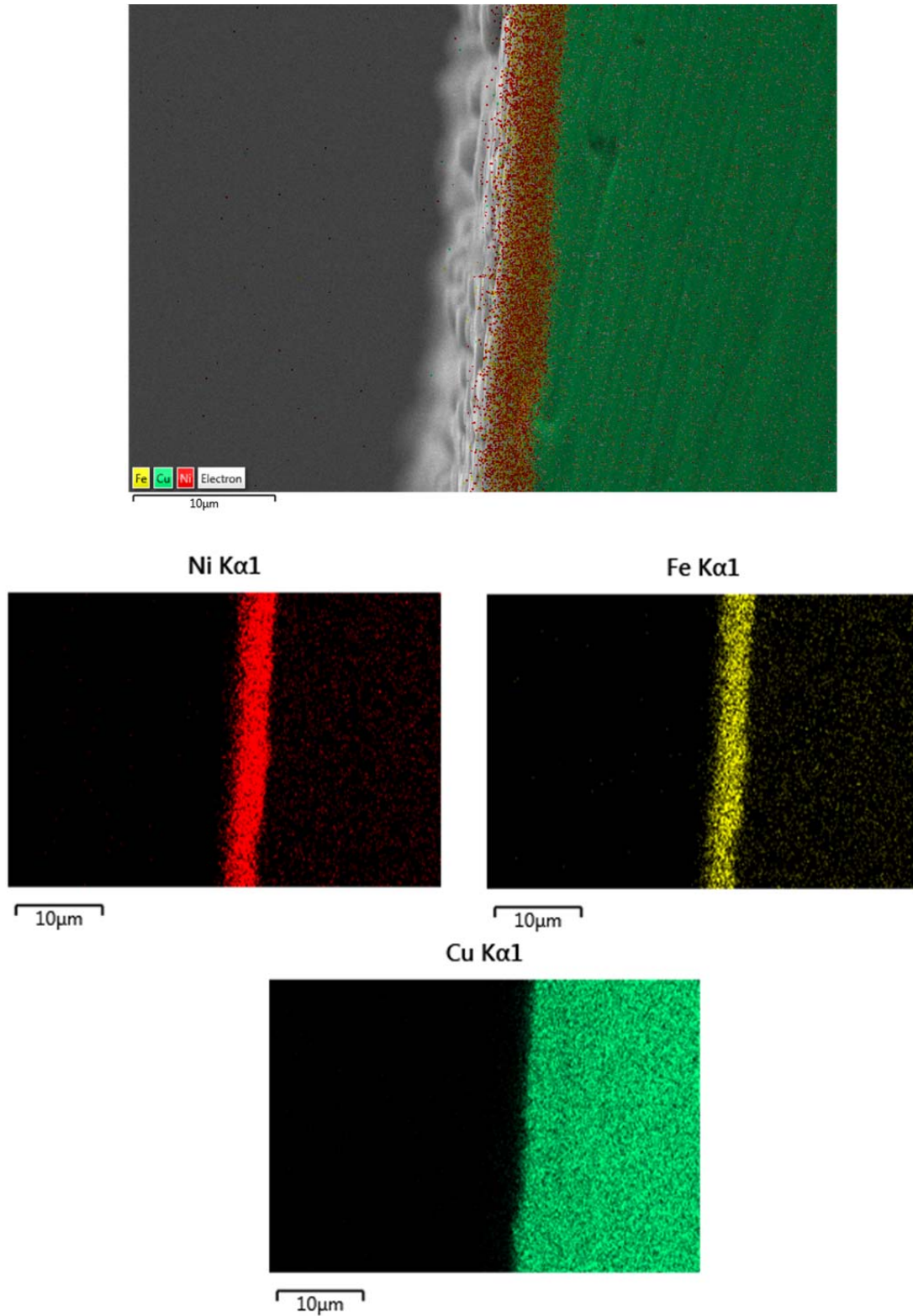
como as espessuras teóricas e a eficiência de deposição calculada, organizados de acordo com as composições das soluções eletrolíticas e as densidades de corrente aplicadas.

Figura 24 – Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX para a seção transversal do filme de Ni eletrodepositado sobre substrato de Cu, utilizando $ChCl:2U$ como solvente, aplicando densidade de corrente de deposição de 1 mAcm^{-2} por 7200 s, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 25 - Imagens de MEV correspondentes ao mapeamento feito por EDX para a seção transversal do filme de Ni-Fe eletrodepositado sobre substrato de Cu, utilizando solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{ChCl}:2\text{U}$, aplicando densidade de corrente de deposição de 5 mAcm^{-2} por 3600 s, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 19 – Espessura teórica, espessura experimental e eficiência de deposição dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Fe obtidos em meio de *ChCl:2U* em função da proporção Ni:Fe em solução e da densidade de corrente de deposição aplicada (i_{dep})

<i>ChCl:2U</i>				
Proporção molar Ni:Fe em solução	$i_{dep} / \text{mA cm}^{-2}$	Espessura teórica / μm	Espessura experimental / μm	Eficiência de deposição / %
1:0	1,0	2,46	$2,58 \pm 0,42$	$104,9 \pm 17,1$
1:0	3,0	7,35	-	-
1:0	5,0	12,29	-	-
10:1	1,0	2,44	$2,49 \pm 0,32$	$102,0 \pm 13,0$
10:1	3,0	7,35	$2,98 \pm 0,32$	$41,1 \pm 4,1$
10:1	5,0	12,29	$0,96 \pm 0,19$	$7,8 \pm 1,5$
2:1	1,0	1,18	$0,8 \pm 0,1$	$68,0 \pm 8,5$
2:1	3,0	3,50	$2,4 \pm 0,4$	$69,0 \pm 11,5$
2:1	5,0	6,03	$2,7 \pm 0,3$	$45,0 \pm 5,0$
1:1	1,0	1,12	$1,08 \pm 0,10$	$96,0 \pm 9,0$
1:1	3,0	3,30	$2,40 \pm 0,17$	$73,0 \pm 5,0$
1:1	5,0	5,43	$3,30 \pm 0,24$	$61,0 \pm 7,0$

Fonte: Elaborada pela autora

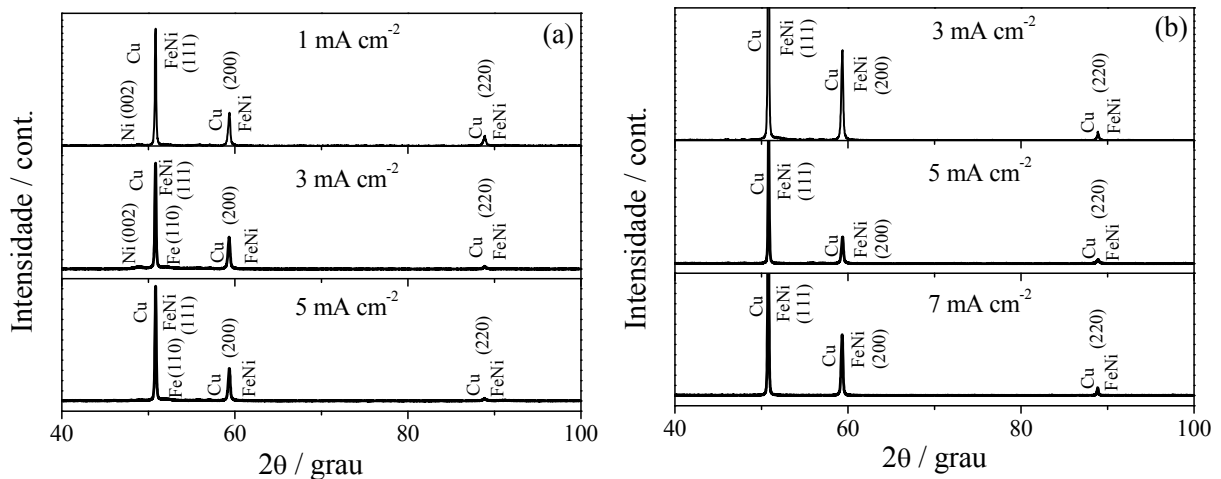
A partir das Figuras 24 e 25, é possível observar nitidamente a divisão entre revestimento e substrato, o que não foi possível por meio da análise das imagens de MEV sem o mapeamento de EDX, devido à natureza química muito semelhante entre o níquel e o cobre e a espessura muito fina dos depósitos. Desse modo, as imagens com mapeamento de EDX foram usadas para medir a espessura experimental dos depósitos de Ni e Ni-Fe obtidos em meio de *ChCl:2U* a 70 °C, variando a densidade de corrente aplicada, conforme a Tabela 19. De um modo geral, pode-se dizer que o aumento da densidade de corrente aplicada levou a uma diminuição da eficiência de deposição em todas as condições estudadas e que os depósitos aplicando 1 mA cm^{-2} apresentaram maior eficiência de deposição (96 – 105 %). Yar-Mukhamedova e colaboradores também observaram uma diminuição na eficiência de deposição com o aumento da densidade de corrente na eletrodeposição de ligas binárias e ternárias de Fe, Mo e W a partir de solução aquosa contendo citrato, obtendo máxima eficiência de 85 %. (39)

4.4.3 Difração de raios-X dos eletrodepósitos de Ni-Fe

A Figura 26 mostra os padrões de difração de raios-X correspondentes às ligas Ni-Fe obtidas a partir de soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em

ChCl:2U (a) e *ChCl*:2EG (b), variando a densidade de corrente de deposição, conforme indicação na própria figura.

Figura 26 – Padrões de DRX para as ligas Ni-Fe obtidas sobre substrato de Cu a partir de soluções de $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl*:2U (a) e *ChCl*:2EG (b) a 70°C , variando a corrente de eletrodeposição



Fonte: elaborada pela autora

Para as ligas obtidas a partir de *ChCl*:2U – Figura 26a – o padrão de DRX referente à liga Ni-Fe electrodepositada aplicando 1 mA cm^{-2} ($\text{Ni}_{66,3}\text{Fe}_{33,7}$) apresenta a evidência de três fases cristalinas, Cu (ICSD n. 43491, $2\theta = 50,86^\circ, 59,32^\circ, 88,84^\circ$), concernente ao substrato, FeNi (ICSD n. 103556, $2\theta = 50,86^\circ, 59,32^\circ, 88,84^\circ$) e Ni (ICSD n. 76668, $2\theta = 48,71^\circ$), relacionadas ao revestimento. Quando a densidade de corrente aplicada durante a eletrodeposição aumentou de 1 para 3 mA cm^{-2} , produzindo a liga $\text{Ni}_{59,4}\text{Fe}_{40,6}$, foi possível observar um ombro referente a uma fase de Fe (ICSD n. 44863, $2\theta = 50,77^\circ$), além das três fases já citadas. Já para a liga $\text{Ni}_{56,7}\text{Fe}_{43,3}$, não foi observada nenhuma fase referente ao Ni puro, mas as fases relacionadas ao substrato, Cu (ICSD n. 43491, $2\theta = 50,86^\circ, 59,32^\circ, 88,84^\circ$), e de FeNi (ICSD n. 103556, $2\theta = 50,86^\circ, 59,32^\circ, 88,84^\circ$) e Fe (ICSD n. 44863, $2\theta = 50,77^\circ$), permaneceram evidentes no espectro. Dessa forma, é possível afirmar que a eletrodeposição de Ni-Fe a partir de *ChCl*:2U levou à formação de ligas cristalinas, além da deposição dos metais Ni e Fe isolados, sendo que o aumento da densidade de corrente favoreceu à deposição de Fe, tanto na forma de FeNi quanto na forma pura. Os padrões de DRX obtidos para as ligas electrodepositadas a partir de *ChCl*:2EG estão apresentados na Figura 26b. Diferentemente das ligas a partir de meio de *ChCl*:2U, não foi observada a formação de fases dos metais puros em qualquer das condições estudadas. As fases

identificadas a partir desses padrões foram Cu (ICSD n. 43491, $2\theta = 50,86^\circ, 59,32^\circ, 88,84^\circ$), inerente ao substrato, e FeNi (ICSD n. 103556, $2\theta = 50,86^\circ, 59,32^\circ, 88,84^\circ$), referente ao revestimento. Assim como nas ligas obtidas a partir de de meio de *ChCl:2U*, os filmes apresentaram cristalinidade e a formação da fase FeNi confirma a obtenção de ligas Ni-Fe. Contudo, para este grupo de revestimentos, não foi possível fazer alguma correlação com a densidade de corrente.

Após a caracterização física dos eletrodepósitos, observou-se que o *DES ChCl:2EG*, devido à facilidade de formação de trincas, não se mostrou adequado para obtenção de depósitos resistentes à corrosão, com exceção do depósito de Ni obtido a 70°C com densidade de 1 mAcm^{-2} . Contudo, em artigo publicado como parte deste trabalho, observou-se que seu comportamento frente à corrosão em meio de NaCl mostrou-se muito próximo à do revestimento obtido em meio de *ChCl:2U* nas mesmas condições. (225) Assim, os estudos que se seguem são referentes apenas aos filmes obtidos em meio de *ChCl:2U*.

4.5 Curvas de polarização

A Figura 27 mostra as curvas de polarização anódica obtidas para os filmes de Ni e Ni-Fe eletrodepositados a partir de meio de *ChCl:2U* variando a densidade de corrente. A partir dessa figura, observa-se que presença do ferro nos depósitos levou a um deslocamento do potencial de corrosão. Contudo, diferente do que se poderia esperar, os materiais que apresentaram menor nobreza foram os filmes com quantidades intermediárias ($\text{Ni}_{83,0}\text{Fe}_{17,0}$, $\text{Ni}_{80,4}\text{Fe}_{19,6}$ e $\text{Ni}_{92,8}\text{Fe}_{7,2}$) e, não maiores, de Fe.

Na Figura 27a, observa-se que, para as ligas $\text{Ni}_{83,0}\text{Fe}_{17,0}$ e $\text{Ni}_{66,3}\text{Fe}_{33,7}$, o perfil apresentado corresponde à dissolução ativa do revestimento. Já para o revestimento de Ni e o $\text{Ni}_{97,7}\text{Fe}_{2,3}$, há uma tendência à passivação no início da curva, evidenciada pelo desvio do comportamento linear de Tafel. Em seguida, a curva assume um perfil correspondente à da dissolução ativa do filme e, posteriormente, do substrato de Cu, evidenciada pelo processo observado em torno de 0,0 V. Nas Figuras 27b–c, observa-se um perfil de dissolução ativa para todos os revestimentos.

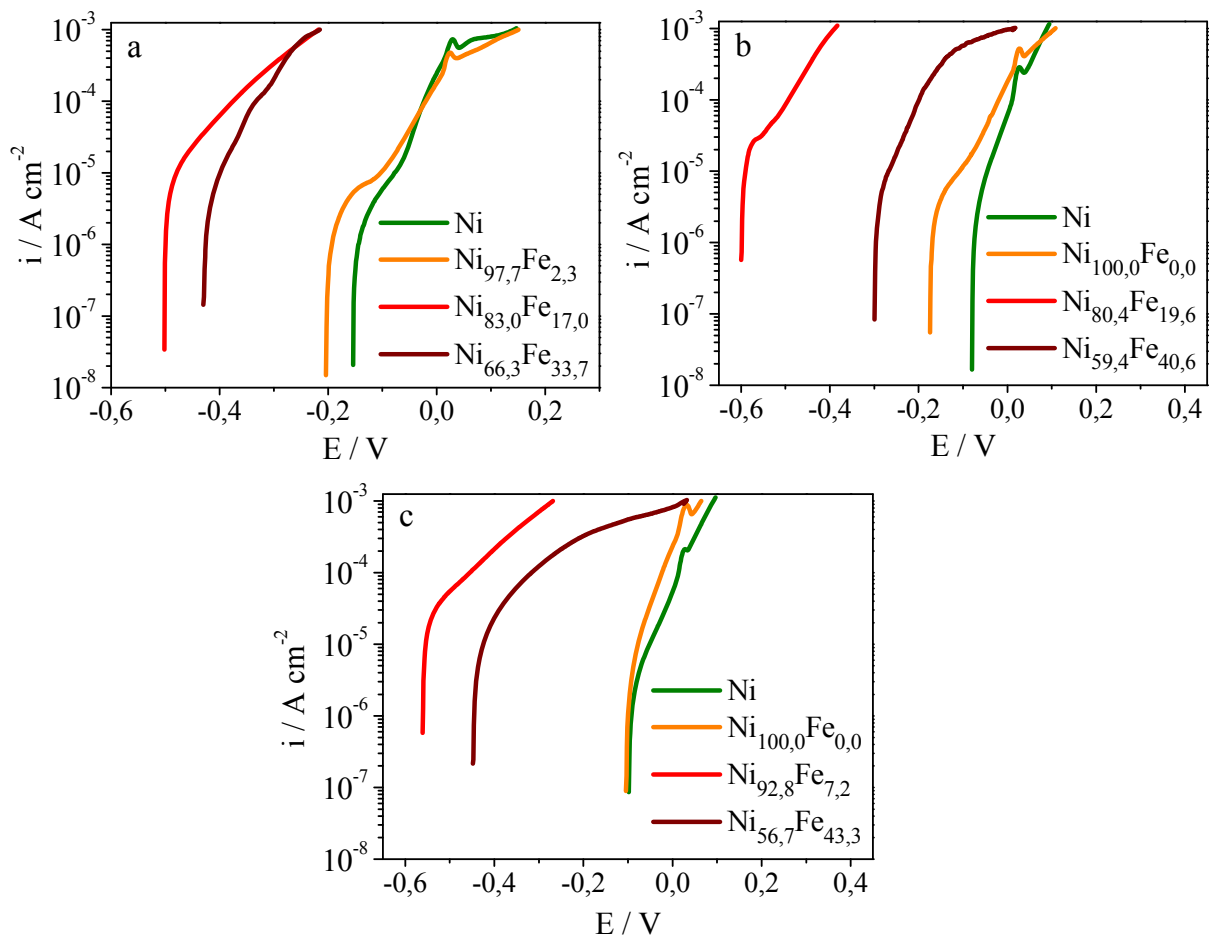
Guo e colaboradores estudaram a corrosão de Ni eletrodepositado sobre camada de Cu no modo galvanostático (3 mA cm^{-2} , 3600 s, 70°C) a partir de solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,6\text{ mol L}^{-1}$ em *ChCl:2U*, em meio de NaCl 3,5 %. (184) Assim como nas curvas da Figura 27, a curva apresentada por estes autores mostrou um pequeno desvio do comportamento de

Tafel, que foi atribuído à passivação, bem como perfil correspondente à dissolução ativa do revestimento com o aumento do potencial aplicado.

A Tabela 14 mostra os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e resistência à polarização (R_p) para cada filme, obtidos a partir das curvas de polarização anódica da Figura 27.

De acordo com a Tabela 14, os maiores valores de R_p foram obtidos para os revestimentos eletrodepositados sob densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} . Esse fato corrobora com a maior homogeneidade observada para esses filmes nas análises de MEV.

Figura 27 – Curvas de polarização anódica obtidas em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ para os filmes de Ni e Ni-Fe eletrodepositados sobre substrato de Cu a partir de ChCl:2U a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, nas densidades de corrente 1 mA cm^{-2} (a), 3 mA cm^{-2} (b) e 5 mA cm^{-2} (c)



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 20 – Potencial de corrosão (E_{corr}) e resistência à polarização (R_p) obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 27

Amostra	i_{dep} (A cm^{-2})	E_{corr} (V)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
Ni	1	-0,154	10504 ± 487
Ni _{66,3} Fe _{33,7}	1	-0,430	4734 ± 223
Ni _{83,0} Fe _{17,0}	1	-0,502	11418 ± 524
Ni _{97,7} Fe _{2,3}	1	-0,204	13836 ± 637
Ni	3	-0,080	5390 ± 246
Ni _{59,4} Fe _{40,6}	3	-0,298	4918 ± 239
Ni _{80,4} Fe _{19,6}	3	-0,600	5539 ± 228
Ni _{100,0} Fe _{0,0}	3	-0,175	6710 ± 309
Ni	5	-0,100	6374 ± 313
Ni _{56,7} Fe _{43,3}	5	-0,448	3005 ± 142
Ni _{92,8} Fe _{7,2}	5	-0,561	5095 ± 241
Ni _{100,0} Fe _{0,0}	5	-0,104	6046 ± 298

Fonte: Elaborada pela autora

5 CONCLUSÃO

A espectroscopia de UV-Vis mostrou bandas referentes a transições d-d nos espectros de níquel e a transferências de carga nos espectros de ferro, indicando que tanto os íons níquel quanto os íons ferro complexam com os DLH de ambos os *DES*.

De acordo com os dados de voltametria cíclica, o aumento da temperatura teve uma influência significativa no perfil voltamétrico, levando a maiores correntes nos solventes puros e tanto maiores correntes como menores potenciais de redução na presença dos íons níquel e ferro. Comparando ambos os *DES* puros, o *ChCl:2U* mostrou-se mais sensível à umidade do que o *ChCl:2EG* e os voltamogramas obtidos em meio de *ChCl:2EG* apresentaram sempre maiores correntes em relação ao *ChCl:2U*, fosse na ausência ou na presença dos íons metálicos, o que pode ser atribuído à diferença de viscosidade entre os *DES*. Os voltamogramas obtidos na presença de níquel mostram um processo catódico, relativo à redução do níquel e a formação do laço de nucleação, cujo sobrepotencial diminuiu com o aumento da temperatura, indicando um favorecimento do processo de nucleação. Na presença de níquel e ferro, observaram-se dois processos em meio de *ChCl:2U*, mas em meio de *ChCl:2EG*, o aumento da concentração de íons ferro levou à formação de um terceiro processo catódico no voltamograma, o que indica que, neste *DES*, a redução do ferro ocorre em mais de uma etapa.

Os valores de coeficientes de difusão calculados para o níquel aplicando os dados de cronoamperometria em alto sobrepotencial na equação de Cottrell aumentaram com a elevação da temperatura e foram sempre maiores em meio de *ChCl:2EG* para cada dada temperatura, evidenciando a diferença de viscosidade dos *DES*. O regime de nucleação de níquel sobre cobre, determinado utilizando o modelo de Scharifker e colaboradores para os transientes de corrente, foi progressivo em meio de *ChCl:2U* e instantâneo em *ChCl:2EG*.

Em meio de *ChCl:2U*, os depósitos de Ni e Ni-Fe mostraram-se homogêneos e, em meio de *ChCl:2EG*, apresentaram trincas, sendo inadequados para aplicação na proteção à corrosão. O aumento da densidade de corrente levou a uma diminuição na eficiência de deposição dos depósitos de Ni-Fe em meio de *ChCl:2U*.

A DRX mostrou a formação de ligas Ni-Fe cristalinas para os revestimentos obtidos de ambos os solventes, contudo, em meio de *ChCl:2U*, ocorreu também a deposição dos metais Ni e Fe isolados.

As curvas de polarização em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos revestimentos de Ni e Ni-Fe eletrodepositados em meio de *ChCl:2U* mostraram que o aumento na quantidade de ferro levou a uma diminuição na resistência à polarização.

REFERÊNCIAS

- 1 GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Nova Iorque: Halsted Press: a division of John Wiley and Sons, 1985.
- 2 BOCKRIS, J. O'M.; RAZUMNEY, G. A. **Fundamental Aspects of Electrocrystallization**. Boston: Springer US, 1967.
- 3 BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J. Electrocrystallization : Nucleation and growth phenomena. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2559–2574, 2000.
- 4 GUNAWARDENA, G.; HILLS, G.; MONTENEGRO, I. Electrochemical nucleation Part II. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 138, n. 2, p. 241–254, 1982.
- 5 SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 7, p. 879–889, 1983.
- 6 GUNAWARDENA, G.; HILLS, G.; MONTENEGRO, I.; SCHARIFKER, B. Electrochemical nucleation - Part I - General considerations. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 138, n. 2, p. 225–239, 1982.
- 7 GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. Nova Iorque: Springer New York, 2011.
- 8 BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. Hoboken: John Wiley and Sons, 2006.
- 9 ALLAHYARZADEH, M.H.; ASHRAFI, A.; GOLGOON, A.; ROOZBEHANI, B. Effect of pulse plating parameters on the structure and properties of electrodeposited NiMo films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 175, p. 215–222, 2016.
- 10 JIANG, F. Effect of cathodic current density on performance of tungsten coatings on molybdenum prepared by electrodeposition in molten salt. **Applied Surface Science**, v. 363, p. 389–394, 2016.
- 11 WASEKAR, N. P.; HARIDOSS, P.; SESHADRI, S. K.; SUNDARARAJAN, G. Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 291, p. 130–140, 2016.
- 12 LIU, F.; DENG, Y.; HAN, X.; HU, W.; ZHONG, C. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 163–170, 2016.
- 13 KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. **Química Geral e Reações Químicas**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

- 14 GILEADI, E. **Physical Electrochemistry - Fundamentals, Techniques and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co., 2011.
- 15 BIALLOZOR, S.; KUPNIEWSKA, A. Conducting polymers electrodeposited on active metals. **Synthetic Metals**, v. 155, n. 3, p. 443–449, 2005.
- 16 ALSHAMMARY, B.; WALSH, F. C.; HERRASTI, P.; PONCE DE LEON, C. Electrodeposited conductive polymers for controlled drug release: polypyrrole. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 839–859, 2016.
- 17 NAUTIYAL, A.; PARIDA, S. Comparison of polyaniline electrodeposition on carbon steel from oxalic acid and salicylate medium. **Progress in Organic Coatings**, v. 94, p. 28–33, 2016.
- 18 HUSSEIN, M. A. Electrodeposition and Corrosion Protection Performance of Polypyrrole Composites on Aluminum. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 3938–3951, 2016.
- 19 GARCÍA-GÓMEZ, A.; EUGÉNIO, S.; DUARTE, R.G.; SILVA, T.M.; CARMEZIM, M.J.; MONTEMOR, M.F. Electrodeposited reduced-graphene oxide/cobalt oxide electrodes for charge storage applications. **Applied Surface Science**, v. 382, p. 34–40, 2016.
- 20 LI, B.; CHEN, Y.; HUANG, W.; YANG, W.; YIN, X.; LIU, Y. Enhanced corrosion resistance of hydroxyapatite/magnesium-phosphate-composite-coated AZ31 alloy co-deposited by electrodeposition method. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p. 13074–13085, 2016.
- 21 ATAIE, S. A.; ZAKERI, A. Improving tribological properties of (Zn–Ni)/nano Al₂O₃ composite coatings produced by ultrasonic assisted pulse plating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 674, p. 315–322, 2016.
- 22 GIANNOPOULOS, F.; CHRONOPOULOU, N.; BAI, J.; ZHAO, H.; PANTELIS, D.I.; PAVLATOU, E.A.; KARANTONIS, A. Nickel/MWCNT-Al₂O₃ electrochemical co-deposition: Structural properties and mechanistic aspects. **Electrochimica Acta**, v. 207, p. 76–86, 2016.
- 23 RAMÍREZ, G.; RECIO, F. J.; HERRASTI, P.; PONCE-DE-LEÓN, C.; SIRÉS, I. Effect of RVC porosity on the performance of PbO₂ composite coatings with titanate nanotubes for the electrochemical oxidation of azo dyes. **Electrochimica Acta**, v. 204, p. 9–17, 2016.
- 24 CASCIANO, P. N. S.; BENEVIDES, R. L.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N. Corrosion resistance of electrodeposited Ni-Mo-W coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 8, p. 4413–4428, 2014.
- 25 CHIA, P.; HASEEB, A.; MANNAN, S. Reactions in Electrodeposited Cu/Sn and Cu/Ni/Sn Nanoscale Multilayers for Interconnects. **Materials**, v. 9, n. 6, p. 430, 2016.
- 26 DOMENICHINI, P.; CONDÓ, A.M.; HABERKORN, N. Structural characterization of

- FePd nanowires grown by electrodeposition using an acid electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 177, p. 164–170, 2016.
- 27 ONIKU, O. D.; QI, B.; ARNOLD, D. P. Electroplated thick-film cobalt platinum permanent magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 416, p. 417–428, 2016.
- 28 GORANOVA, D.; RASHKOV, R.; AVDEEV, G.; TONCHEV, V. Electrodeposition of Ni–Cu alloys at high current densities: details of the elements distribution. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 18, p. 8663–8673, 2016.
- 29 EUGÉNIO, S.; DEMIRCI, U. B.; SILVA, T. M.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 20, p. 8438–8448, 2016.
- 30 KAZIMIERCZAK, H.; HARA, A.; BIGOS, A.; OZGA, P. Electrodeposition of Zn–Mn–Mo layers from citrate-based aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 202, p. 110–121, 2016.
- 31 MEBED, A. M.; ABD-ELNAIEM, A. M.; AL-HOSINY, N. M. Electrochemical fabrication of 2D and 3D nickel nanowires using porous anodic alumina templates. **Applied Physics A**, v. 122, n. 6, p. 565, 2016.
- 32 AN, B. H.; JEON, I. T.; SEO, J. H.; AHN, J. P.; KRAFT, O.; CHOI, I. S.; KIM, Y. K. Ultrahigh Tensile Strength Nanowires with a Ni/Ni–Au Multilayer Nanocrystalline Structure. **Nano Letters**, v. 16, n. 6, p. 3500–3506, 2016.
- 33 XUE, J. R.; ZHONG, H.; WANG, S.; LI, C. X.; WU, F. F. Influence of oxalate anions on manganese electrodeposition in sulfate solution. **Ionics**, v. 22, n. 5, p. 683–693, 2016.
- 34 KOLA, A.; GENG, X.; PODLAHA, E. J. Ag–W electrodeposits with high W content from thiourea–citrate electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 761, p. 125–130, 2016.
- 35 JIANG, F.; ZHANG, Y. Galvanic Electrodeposition of Thick Tungsten Coatings on CuCrZr Alloy. **Journal of Fusion Energy**, v. 35, n. 2, p. 281–288, 2016.
- 36 SUN, N.; LANG, S.; ZHANG, Y.; XU, Y.; LIU, H.; LI, G. Properties of Electrodeposited Tungsten Coatings on Graphite Substrates for Plasma Facing Components. **Journal of Fusion Energy**, v. 35, n. 4, p. 660–665, 2016.
- 37 WINIARSKI, J.; TYLUS, W.; KRAWCZYK, M.S.; SZCZYGIEL, B. The influence of molybdenum on the electrodeposition and properties of ternary Zn–Fe–Mo alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 708–726, 2016.
- 38 NEMLA, F.; CHERRAD, D. Metallic amorphous electrodeposited molybdenum coating from aqueous electrolyte: Structural, electrical and morphological properties under current density. **Applied Surface Science**, v. 375, p. 1–8, 2016.

- 39 YAR-MUKHAMEDOVA, G.; VED, M.; SAKHNENKO, N.; KARAKURKCHI, A.; YERMOLENKO, I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 346–352, 2016.
- 40 UHLIG, H. H.; REVIE, R. W. **Corrosion and corrosion control - An introduction to corrosion science and engineering**. 4. ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2008.
- 41 KANANI, N. **Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice**. Oxford: Elsevier, 2004.
- 42 LIANG, A.; ZHANG, J. Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 17, p. 3614–3618, 2012.
- 43 PAVITHRA, G. P.; HEGDE, A. C. Production of layered coatings of Fe-Ni alloy for enhanced corrosion protection. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 49, n. 3, p. 261–266, 2013.
- 44 ESMAILZADEH, S.; KHORSAND, S.; RAEISSI, K.; ASHRAFIZADEH, F. Microstructural evolution and corrosion resistance of super-hydrophobic electrodeposited nickel films. **Surface and Coatings Technology**, v. 283, p. 337–346, 2015.
- 45 SIMKA, W.; PUSZCZYK, D.; NAWRAT, G. Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 23, p. 5307–5319, 2009.
- 46 OTANI, T.; FUKUNAKA, Y.; HOMMA, T. Effect of lead and tin additives on surface morphology evolution of electrodeposited zinc. **Electrochimica Acta**, v. 242, p. 364–372, 2017.
- 47 LIANG, A.; LI, Y.; LIANG, H.; NI, L.; ZHANG, J. A favorable chromium coating electrodeposited from Cr(III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium. **Materials Letters**, v. 189, p. 221–224, 2017.
- 48 CHEN, X.; YAN, Q.; MA, Q. Influence of the laser pre-quenched substrate on an electroplated chromium coating/steel substrate. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 273–279, 2017.
- 49 CORTES, R.; FROMENT, M.; HUGOT-LE GOFF, A.; JOIRET, S. Characterization of passive films on Ni and Ni alloys. **Corrosion Science**, v. 31, p. 121–127, 1990.
50. LEE, W.J.; LEE, S.J.; KIM, B.J.; KIM, H.C. Relief of residual stress of electrodeposited nickel by amine as additive in sulfamate electrolyte. **Materials Letters**, v. 198, p. 54–56, 2017.
- 51 ORIŇÁKOVÁ, R.; TUROŇOVÁ, A.; KLADEKOVÁ, D.; GÁLOVÁ, M.; SMITH, R. M. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 9, p. 957–972, 2006.
- 52 ABBOTT, A. P.; DALRYMPLE, I.; ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R. Why use

- Ionic Liquids for Electrodeposition? *In*: ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R.; ABBOTT, A. P. (Eds.), **Electrodeposition from Ionic Liquids**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co., 2008. p. 1–13.
- 53 OHNO, H. (Ed.). **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- 54 BABU, B. R.; BHANU, S. U.; MEERA, K. S. Waste Minimization in Electroplating Industries: A Review. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 27, n. 3, p. 155–177, 2009.
- 55 FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.
- 56 ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S.; KÖNIG, U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. **Transactions of the IMF**, v. 86, n. 4, p. 196–204, 2008.
- 57 SMITH, E. L. Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now? **Transactions of the IMF**, v. 91, n. 5, p. 241–248, 2013.
- 58 BRENNER, A. Electrodeposition of Metals from Organic Solutions I: General Survey. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 103, n. 12, p. 652, 1956.
- 59 ENDO, A.; MIYAKE, M.; HIRATO, T. Electrodeposition of Aluminum from 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone/ AlCl_3 baths. **Electrochimica Acta**, v. 137, p. 470–475, 2014.
- 60 LIU, Q. X.; EL ABEDIN, S. Z.; ENDRES, F. Electroplating of mild steel by aluminium in a first generation ionic liquid: A green alternative to commercial Al-plating in organic solvents. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3–4, p. 1352–1356, 2006.
- 61 CONNOR, J. H.; BRENNER, A. Electrodeposition of Metals from Organic Solutions II: Further Studies on the Electrodeposition of Aluminum from a Hydride Bath. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 103, n. 12, p. 657, 1956.
- 62 GÁLOVÁ, M. Electrodeposition of aluminium from organic aprotic solvents. **Surface Technology**, v. 11, n. 5, p. 357–369, 1980.
- 63 ZHAO, Y.; VANDERNOOT, T. J. Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 1, p. 3–13, 1997.
- 64 IZUTSU, K. **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co., 2002.
- 65 ZEIN EL ABEDIN, S.; GIRIDHAR, P.; SCHWAB, P.; ENDRES, F. Electrodeposition of nanocrystalline aluminium from a chloroaluminate ionic liquid. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 8, p. 1084–1086, 2010.

- 66 MIYAKE, M.; MOTONAMI, H.; HIRATO, T. Iron Aluminide Coatings by Electrodeposition of Aluminum from an Organic Bath and Subsequent Annealing. **ISIJ International**, v. 52, n. 12, p. 2273–2277, 2012.
- 67 MIYAKE, M.; MOTONAMI, H.; SHIOMI, S.; HIRATO, T. Electrodeposition of purified aluminum coatings from dimethylsulfone–AlCl₃ electrolytes with trimethylamine hydrochloride. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19–20, p. 4225–4229, 2012.
- 68 LIEBENOW, C. Reversibility of electrochemical magnesium deposition from Grignard solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 2, p. 221–225, 1997.
- 69 GUMMOW, R. J.; HE, Y. Morphology and Preferred Orientation of Pulse Electrodeposited Magnesium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 4, p. E45, 2010.
- 70 PLIETH, W. **Electrochemistry for Materials Science**. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- 71 SIRELI, G. K. An investigation of ruthenium coating from LiCl–KCl eutectic melt. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 294–301, 2014.
- 72 TANG, H.; PESIC, B. Electrochemistry and the mechanisms of nucleation and growth of neodymium during electroreduction from LiCl–KCl eutectic salts on Mo substrate. **Journal of Nuclear Materials**, v. 458, p. 37–44, 2015.
- 73 ENDRES, F. Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors. **ChemPhysChem**, v. 3, n. 2, p. 144–154, 2002.
- 74 ZENG, X.; WANG, Z.; REHMAN, A. Electrode–Electrolyte Interfacial Processes in Ionic Liquids and Sensor Applications. In : **Electrochemistry in Ionic Liquids**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 7–74.
- 75 ARMAND, M.; ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R.; OHNO, H.; SCROSATI, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. **Nature Materials**, v. 8, n. 8, p. 621–629, 2009.
- 76 WALDEN, P. Über die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze. **Bull. Acad. Imper. Sci.**, v. 8, p. 405–422, 1914.
- 77 HURLEY, F. H.; WIER, T. P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 98, n. 5, p. 203, 1951.
- 78 LU, L.; LIU, T. C.; LI, X. G. Influence of microstructure on the corrosion resistance of Fe–44Ni thin films. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 23, n. 6, p. 691–697, 2016.
- 79 KIRCHNER, B. (Ed.). **Ionic Liquids**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2010. (Topics in Current Chemistry, 290).
- 80 WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. (Eds.). **Ionic Liquids in Synthesis**. Weinheim:

- Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- 81 ZHANG, S.; WANG, J.; LU, X.; ZHOU, Q. (Eds.). **Structures and Interactions of Ionic Liquids**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2014. (Structure and Bonding, 151).
- 82 HAYES, R.; WARR, G. G.; ATKIN, R. At the interface: solvation and designing ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 8, p. 1709, 2010.
- 83 LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 84. ed. [S.I.]: CRC Press, 2003.
- 84 JOHNSON, K. E. What's an Ionic Liquid? **Interface**, v. 16, n. 1, p. 38–41, 2007.
- 85 COMYN, J. Handbook of organic solvent properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 17, n. 2, p. 177, 1997.
- 86 VALKENBURG, M. E.V.; VAUGHN, R. L.; WILLIAMS, M.; WILKES, J. S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. **Thermochimica Acta**, v. 425, n. 1–2, p. 181–188, 2005.
- 87 BUZZEO, M. C.; EVANS, R. G.; COMPTON, R. G. Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review. **ChemPhysChem**, v. 5, n. 8, p. 1106–1120, 2004.
- 88 CHOUDHURY, A. R.; WINTERTON, N.; STEINER, A.; COOPER, A. I.; JOHNSON, K. A. In situ crystallization of ionic liquids with melting points below $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. **CrystEngComm**, v. 8, n. 10, p. 742–745, 2006.
- 89 BONHÔTE, P.; DIAS, A. P.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts? **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 1168–1178, 1996.
- 90 LE, M. L. P.; ALLOIN, F.; STROBEL, P.; LEPRÊTRE, J. C.; PÉREZ DEL VALLE, C.; JUDEINSTEIN, P. Structure–Properties Relationships of Lithium Electrolytes Based on Ionic Liquid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 2, p. 894–903, 2010.
- 91 SUN, J.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D. R. Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 44, p. 8858–8864, 1998.
- 92 PEREIRO, A. B.; SANTAMARTA, F.; TOJO, E.; RODRÍGUEZ, A.; TOJO, J. Temperature Dependence of Physical Properties of Ionic Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 3, p. 952–954, 2006.
- 93 KOLLER, T.; RAUSCH, M. H.; SCHULZ, P. S.; BERGER, M.; WASSERSCHIED, P.; ECONOMOU, I. G.; LEIPERTZ, A.; FRÖBA, A. P. Viscosity, Interfacial Tension, Self-Diffusion Coefficient, Density, and Refractive Index of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate as a Function of Temperature at Atmospheric

- Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 3, p. 828–835, 2012.
- 94 HUANG, J. F.; SUN, I. W. Nonanomalous Electrodeposition of Zinc-Iron Alloys in an Acidic Zinc Chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 1, p. C8, 2004.
- 95 ZHU, Y.- L.; KATAYAMA, Y.; MIURA, T. Electrochemical Co-Deposition of Iron and Nickel from a Hydrophobic Ionic Liquid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, p. D371–D375, 2015.
- 96 ZHANG, Q.; VIGIER, K. O.; ROYER, S.; JÉRÔME, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108, 2012.
- 97 ABO-HAMAD, A.; HAYYAN, M.; ALSAADI, M. A. H.; HASHIM, M. A. Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 551–567, 2015.
- 98 WANG, R.; HUA, Y.; ZHANG, Q. Electrochemical Preparation of Copper Nanoparticles in Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. **ECS Transactions**, v. 59, n. 1, p. 505–511, 2014.
- 99 GHOSH, S.; ROY, S. Characterization of tin films synthesized from ethaline deep eutectic solvent. **Materials Science and Engineering: B**, v. 190, p. 104–110, 2014.
- 100 ZHANG, J. L.; GU, C. D.; FASHU, S.; TONG, Y. Y.; HUANG, M. L.; WANG, X. L.; TU, J. P. Enhanced Corrosion Resistance of Co-Sn Alloy Coating with a Self-Organized Layered Structure Electrodeposited from Deep Eutectic Solvent. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 1, p. D1–D8, 2015.
- 101 CHU, Q.; LIANG, J.; HAO, J. Electrodeposition of zinc-cobalt alloys from choline chloride–urea ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 499–503, 2014.
- 102 WAGLE, D. V.; BAKER, G. A.; MAMONTOV, E. Differential Microscopic Mobility of Components within a Deep Eutectic Solvent. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 15, p. 2924–2928, 2015.
- 103 PERKINS, S. L.; PAINTER, P.; COLINA, C. M. Molecular Dynamic Simulations and Vibrational Analysis of an Ionic Liquid Analogue. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 35, p. 10250–10260, 2013.
- 104 FERREIRA, E. S. C.; VOROSHYLOVA, I. V.; PEREIRA, C. M.; CORDEIRO, M. N. D. S. Improved Force Field Model for the Deep Eutectic Solvent Ethaline: Reliable Physicochemical Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 38, p. 10124–10137, 2016.
- 105 SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 2014.
- 106 TANG, B.; ROW, K. H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical

- sciences. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 144, n. 10, p. 1427–1454, 2013.
- 107 ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, n. 1, p. 70–71, 2003.
- 108 D'AGOSTINO, C.; HARRIS, R. C.; ABBOTT, A. P.; GLADDEN, L. F.; MANTLE, M. D. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ^1H pulsed field gradient NMR spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 48, p. 21383, 2011.
- 109 DURAND, E.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P. Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 4, p. 379–385, 2013.
- 110 SUN, H.; LI, Y.; WU, X.; LI, G. Theoretical study on the structures and properties of mixtures of urea and choline chloride. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 6, p. 2433–2441, 2013.
- 111 SAS, O. G.; FIDALGO, R.; DOMÍNGUEZ, I.; MACEDO, E. A.; GONZÁLEZ, B. Physical Properties of the Pure Deep Eutectic Solvent, $[\text{ChCl}]:[\text{Lev}]$ (1:2) DES, and Its Binary Mixtures with Alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 12, p. 4191–4202, 2016.
- 112 HARIFI-MOOD, A. R.; BUCHNER, R. Density, viscosity, and conductivity of choline chloride + ethylene glycol as a deep eutectic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 689–695, 2017.
- 113 ABBOTT, A. P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.
- 114 ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; GRAY, S. Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 4, p. 803–806, 2006.
- 115 ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; MCKENZIE, K. J.; OBI, S. U. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 4, p. 1280–1282, 2006.
- 116 ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K. Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 15, p. 3769–3774, 2004.
- 117 ABBOTT, A. P.; MCKENZIE, K. J.; RYDER, K. S. **Electropolishing and Electroplating of Metals Using Ionic Liquids Based on Choline Chloride**. American Chemical Society, 2007. p. 186–197. (ACS Symposium Series, 975)
- 118 ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; MCKENZIE, K. J.; RYDER, K. S. Electrodeposition

- of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 599, n. 2, p. 288–294, 2007.
- 119 SHIVAGAN, D. D.; DALE, P. J.; SAMANTILLEKE, A. P.; PETER, L. M. Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 15, p. 5899–5903, 2007.
- 120 POLLET, B. G.; HIHN, J. Y.; MASON, T. J. Sono-electrodeposition (20 and 850kHz) of copper in aqueous and deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4248–4256, 2008.
- 121 GOLGOVICI, F.; COJOCARU, A.; NEDELICU, M.; VISAN, T. Voltammetric and impedance studies of electrodeposition of Te and its binary compounds with Bi and Sb using choline chloride - urea based electrolyte. **Chalcogenide Letters**, v. 6, n. 8, p. 323–333, 2009.
- 122 WHITEHEAD, A. H.; PÖLZLER, M.; GOLLAS, B. Zinc Electrodeposition from a Deep Eutectic System Containing Choline Chloride and Ethylene Glycol. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 6, p. D328–D334, 2010.
- 123 ABBOTT, A. P.; BARRON, J. C.; FRISCH, G.; RYDER, K. S.; SILVA, A. Fernando. The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5272–5279, 2011.
- 124 PEREIRA, N. M.; SALOMÉ, S.; PEREIRA, C. M.; SILVA, A. F. Zn–Sn electrodeposition from deep eutectic solvents containing EDTA, HEDTA, and Idranal VII. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, n. 8, p. 561–571, 2012.
- 125 GAO, Y. S.; HU, W. C.; GAO, X. Q.; DUAN, B. X. Electrodeposition of CdZn coatings based on deep eutectic solvent. **Surface Engineering**, v. 28, n. 8, p. 590–593, 2012.
- 126 CHU, Q.; WANG, W.; LIANG, J.; HAO, J.; ZHEN, Z. Electrodeposition of high Co content nanocrystalline Zn–Co alloys from a choline chloride-based ionic liquid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 142, n. 2–3, p. 539–544, 2013.
- 127 YANG, H.; REDDY, R. G. Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 513–519, 2014.
- 128 YANG, H.; REDDY, R. G. Electrochemical Kinetics of Reduction of Zinc Oxide to Zinc Using 2:1 Urea/ChCl Ionic Liquid. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 617–623, 2015.
- 129 STARYKEVICH, M.; SALAK, A. N.; IVANOU, D. K.; LISENKOV, A. D.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical deposition of zinc from deep eutectic solvent on barrier alumina layers. **Electrochimica Acta**, v. 170, p. 284–291, 2015.
- 130 FASHU, S.; GU, C. D.; ZHANG, J. L.; ZHENG, H.; WANG, X. L.; TU, J. P. Electrodeposition, Morphology, Composition, and Corrosion Performance of Zn–Mn

- Coatings from a Deep Eutectic Solvent. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 1, p. 434–444, 2015.
- 131 FASHU, S.; GU, C. D.; ZHANG, J. L.; BAI, W. Q.; WANG, X. L.; TU, J. P. Electrodeposition and characterization of Zn-Sn alloy coatings from a deep eutectic solvent based on choline chloride for corrosion protection. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 3, p. 403–412, 2015.
- 132 PEREIRA, N. M.; PEREIRA, C. M.; SILVA, A. F. The Effect of Complex Agents on the Electrodeposition of Tin from Deep Eutectic Solvents. **ECS Electrochemistry Letters**, v. 1, n. 2, p. D5–D7, 2012.
- 133 SALOMÉ, S.; PEREIRA, N. M.; FERREIRA, E. S.; PEREIRA, C. M.; SILVA, A. F. Tin electrodeposition from choline chloride based solvent: Influence of the hydrogen bond donors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 80–87, 2013.
- 134 GAO, Y.; HU, W.; GAO, X.; DUAN, B. Electrodeposition of SnBi coatings based on deep eutectic solvent. **Surface Engineering**, v. 30, n. 1, p. 59–63, 2014.
- 135 STEICHEN, M.; THOMASSEY, M.; SIEBENTRITT, S.; DALE, P. J. Controlled electrodeposition of Cu–Ga from a deep eutectic solvent for low cost fabrication of CuGaSe₂ thin film solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 10, p. 4292, 2011.
- 136 MALAQUIAS, J. C.; STEICHEN, M.; THOMASSEY, M.; DALE, P. J. Electrodeposition of Cu–In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications. **Electrochimica Acta**, v. 103, p. 15–22, 2013.
- 137 SEBASTIÁN, P.; VALLÉS, E.; GÓMEZ, E. Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 285–295, 2014.
- 138 ZHANG, Q.; WANG, R.; CHEN, K.; HUA, Y. Electrolysis of solid copper oxide to copper in Choline chloride-EG eutectic melt. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 78–82, 2014.
- 139 ZHANG, Q. B.; HUA, Y. X. Electrochemical synthesis of copper nanoparticles using cuprous oxide as a precursor in choline chloride–urea deep eutectic solvent: nucleation and growth mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 48, p. 27088–27095, 2014.
- 140 NIU, G.; YANG, S.; LI, H.; YI, J.; WANG, M.; LV, X.; ZHONG, J. Electrodeposition of Cu-Ga Precursor Layer from Deep Eutectic Solvent for CuGaS₂ Solar Energy Thin Film. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 6, p. D333–D338, 2014.
- 141 GHOSH, S.; ROY, S. Electrochemical copper deposition from an ethaline-CuCl₂·2H₂O DES. **Surface and Coatings Technology**, v. 238, p. 165–173, 2014.
- 142 GHOSH, S.; ROY, S. Codeposition of Cu-Sn from Ethaline Deep Eutectic Solvent. **Electrochimica Acta**, v. 183, p. 27–36, 2015.

- 143 BERNASCONI, R.; ZEBARJADI, M.; MAGAGNIN, L. Copper electrodeposition from a chloride free deep eutectic solvent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 758, p. 163–169, 2015.
- 144 ZHANG, J.; GU, C.; TONG, Y.; WANG, X.; TU, J. Electrodeposition of Superhydrophobic Cu Film on Active Substrate from Deep Eutectic Solvent. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, p. D313–D319, 2015.
- 145 GÓMEZ, E.; COJOCARU, P.; MAGAGNIN, L.; VALLES, E. Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 658, n. 1–2, p. 18–24, 2011.
- 146 COJOCARU, P.; MAGAGNIN, L.; GOMEZ, E.; VALLÉS, E. Using deep eutectic solvents to electrodeposit CoSm films and nanowires. **Materials Letters**, v. 65, n. 23–24, p. 3597–3600, 2011.
- 147 SARAVANAN, G.; MOHAN, S. Structure, composition and corrosion resistance studies of Co–Cr alloy electrodeposited from deep eutectic solvent (DES). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 522, p. 162–166, 2012.
- 148 LI, M.; WANG, Z.; REDDY, R. G. Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 325–331, 2014.
- 149 COJOCARU, A.; MARES, M. L.; PRIOTEASA, P.; ANICAI, L.; VISAN, T. Study of electrode processes and deposition of cobalt thin films from ionic liquid analogues based on choline chloride. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 4, p. 1001–1014, 2015.
- 150 ZHAO, F.; FRANZ, S.; VICENZO, A.; BESTETTI, M.; VENTURINI, F.; CAVALLOTTI, P. L. Electrodeposition of Fe–Ga thin films from eutectic-based ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 878–888, 2013.
- 151 YANAI, T.; SHIRAISHI, K.; SHIMOKAWA, T.; WATANABE, Y.; OHGAI, T.; NAKANO, M.; SUZUKI, K.; FUKUNAGA, H. Electroplated Fe films prepared from a deep eutectic solvent. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 17, p. 17A344, 2014.
- 152 YANAI, T.; SHIRAISHI, K.; WATANABE, Y.; OHGAI, T.; NAKANO, M.; SUZUKI, K.; FUKUNAGA, H. Magnetic Fe-Co films electroplated in a deep-eutectic-solvent-based plating bath. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 17, p. 17A925, 2015.
- 153 BOZZINI, B.; GIANONCELLI, A.; MELE, C.; KISKINOVA, M. Electrochemical fabrication of nanoporous gold decorated with manganese oxide nanowires from eutectic urea/choline chloride ionic liquid. Part II – Electrodeposition of Au–Mn: A study based on soft X-ray microspectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 889–896, 2013.
- 154 SEBASTIÁN, P.; VALLÉS, E.; GÓMEZ, E. First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 149–158, 2013.

- 155 BÖCK, R.; LANZINGER, G.; FREUDENBERGER, R.; MEHNER, T.; NICKEL, D.; SCHARF, I.; LAMPKE, T. Effect of additive and current mode on surface morphology of palladium films from a non-aqueous deep eutectic solution (DES). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 12, p. 1207–1216, 2013.
- 156 ZHANG, J.; GU, C.; TONG, Y.; GOU, J.; WANG, X.; TU, J. Microstructure and corrosion behavior of Cr and Cr–P alloy coatings electrodeposited from a Crⁱⁱⁱ deep eutectic solvent. **RSC Advances**, v. 5, n. 87, p. 71268–71277, 2015.
- 157 RU, J.; HUA, Y.; XU, C.; LI, J.; LI, Y.; WANG, D.; QI, C.; JIE, Y. Morphology-controlled preparation of lead powders by electrodeposition from different PbO-containing choline chloride-urea deep eutectic solvent. **Applied Surface Science**, v. 335, p. 153–159, 2015.
- 158 RU, J.; HUA, Y.; XU, C.; LI, J.; LI, Y.; WANG, D.; ZHOU, Z.; GONG, K. Preparation of porous lead from shape-controlled PbO bulk by in situ electrochemical reduction in ChCl–EG deep eutectic solvent. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 2094–2102, 2015.
- 159 RU, J.; HUA, Y.; WANG, D.; XU, C.; LI, J.; LI, Y.; ZHOU, Z.; GONG, K. Mechanistic insight of in situ electrochemical reduction of solid PbO to lead in ChCl–EG deep eutectic solvent. **Electrochimica Acta**, v. 186, p. 455–464, 2015.
- 160 HAMMONS, J. A.; USTARROZ, J.; MUSELLE, T.; TORRIERO, A. A. J.; TERRY, H.; SUTHAR, K.; ILAVSKY, J. Supported Silver Nanoparticle and Near-Interface Solution Dynamics in a Deep Eutectic Solvent. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 3, p. 1534–1545, 2016.
- 161 ABBOTT, A. P.; ALHAJI, A. I.; RYDER, K. S.; HORNE, M.; RODOPOULOS, T. Electrodeposition of copper–tin alloys using deep eutectic solvents. **Transactions of the IMF**, v. 94, n. 2, p. 104–113, 2016.
- 162 ZHANG, Y.; ZHANG, M.; WEI, Q.; GAO, Y.; GUO, L.; ZHANG, X. Latent Fingermarks Enhancement in Deep Eutectic Solvent by Co-electrodepositing Silver and Copper Particles on Metallic Substrates. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 437–444, 2016.
- 163 VIEIRA, L.; SCHENNACH, R.; GOLLAS, B. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 344–352, 2016.
- 164 XIE, X.; ZOU, X.; LU, X.; LU, C.; CHENG, H.; XU, Q.; ZHOU, Z. Electrodeposition of Zn and Cu–Zn alloy from ZnO/CuO precursors in deep eutectic solvent. **Applied Surface Science**, v. 385, p. 481–489, 2016.
- 165 CATRANGIU, A. S.; BEREGOI, M.; COJOCARU, A.; ANICAI, L.; COTARTA, A.; VISAN, T. Electrochemical deposition of zinc telluride thin films from ethaline ionic liquid. **Chalcogenide Letters**, v. 13, n. 5, p. 187–199, 2016.
- 166 COJOCARU, A.; SIN, I.; AGAPESCU, C.; COTARTA, A.; VISAN, T. Electrode

- Processes and SEM/EDX Analysis of Selenium Films Electrodeposited from Ionic Liquids Based on Choline Chloride. **Chalcogenide Letters**, v. 13, n. 3, p. 127–138, 2016.
- 167 GOLGOVICI, F.; CATRANGIU, A. S.; STOIAN, A. B.; ANICAI, L.; VISAN, T. Preparation of Copper Telluride Films by Co-Reduction of Cu(I) and Te(IV) Ions in Choline Chloride: Ethylene Glycol Ionic Liquid. **Journal of Electronic Materials**, v. 45, n. 7, p. 3629–3639, 2016.
- 168 KUMARAGURU, S.; PAVULRAJ, R.; VIJAYAKUMAR, J.; MOHAN, S. Electrodeposition of cobalt/silver multilayers from deep eutectic solvent and their giant magnetoresistance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 1143–1149, 2017.
- 169 LIAO, Y. S.; CHEN, P. Y.; SUN, I. W. Electrochemical study and recovery of Pb using 1:2 choline chloride/urea deep eutectic solvent: A variety of Pb species PbSO₄, PbO₂, and PbO exhibits the analogous thermodynamic behavior. **Electrochimica Acta**, v. 214, p. 265–275, 2016.
- 170 SAKITA, A. M. P.; DELLA-NOCE, R.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. On the cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline deep eutectic solvent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 36, p. 25048–25057, 2016.
- 171 YANAI, T.; SHIRAISHI, K.; AKIYOSHI, T.; AZUMA, K.; WATANABE, Y.; OHGAI, T.; MORIMURA, T.; NAKANO, M.; FUKUNAGA, H. Electroplated Fe-Co-Ni films prepared from deep-eutectic-solvent-based plating baths. **AIP Advances**, v. 6, n. 5, p. 55917, 2016.
- 172 BOZZINI, B.; BUSSON, B.; HUMBERT, C.; MELE, C.; TADJEDDINE, A. Electrochemical fabrication of nanoporous gold decorated with manganese oxide nanowires from eutectic urea/choline chloride ionic liquid. Part III – Electrodeposition of Au–Mn: a study based on in situ Sum-Frequency Generation and Raman spectroscopies. **Electrochimica Acta**, v. 218, p. 208–215, 2016.
- 173 IBRAHIM, S.; BAKKAR, A.; AHMED, E.; SELIM, A. Effect of additives and current mode on zinc electrodeposition from deep eutectic ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 191, p. 724–732, 2016.
- 174 YANG, H.; GUO, X.; BIRBILIS, N.; WU, G.; DING, W. Tailoring nickel coatings via electrodeposition from a eutectic-based ionic liquid doped with nicotinic acid. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 21, p. 9094–9102, 2011.
- 175 ANICAI, L.; PETICA, A.; COSTOVICI, S.; PRIOTEASA, P.; VISAN, T. Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 868–877, 2013.
- 176 FASHU, S.; GU, C. D.; WANG, X. L.; TU, J. P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. **Surface and Coatings Technology**, v. 242, p. 34–41, 2014.

- 177 VIJAYAKUMAR, J.; MOHAN, S.; KUMAR, S. A.; SUSEENDIRAN, S. R.; PAVITHRA, S. Electrodeposition of Ni–Co–Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10208–10214, 2013.
- 178 YANAI, T.; SHIRAISHI, K.; WATANABE, Y.; NAKANO, M.; OHGAI, T.; SUZUKI, K.; FUKUNAGA, H. Electroplated Fe-Ni Films Prepared From Deep Eutectic Solvents. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 50, n. 11, p. 1–4, 2014.
- 179 BUND, A.; ZSCHIPPANG, E. Nickel Electrodeposition from a Room Temperature Eutectic Melt. **ECS Transactions**, v. 3, p. 253–261, 2007.
- 180 ABBOTT, A. P.; EL-TTAIB, K.; RYDER, K. S.; SMITH, E. L. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. **Transactions of the IMF**, v. 86, n. 4, p. 234–240, 2008.
- 181 COJOCARU, A.; COSTOVICI, Ș.; ANICĂI, L.; VIȘAN, T. Studies of cathodic processes during nispn alloy deposition using choline chloride based ionic liquids. **Metalurgia International**, v. 14, n. 11, p. 38–46, 2009.
- 182 GU, C. D.; YOU, Y. H.; YU, Y. L.; QU, S. X.; TU, J. P. Microstructure, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from choline chloride–ethylene glycol. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 21–22, p. 4928–4933, 2011.
- 183 GU, C.; TU, J. One-Step Fabrication of Nanostructured Ni Film with Lotus Effect from Deep Eutectic Solvent. **Langmuir**, v. 27, n. 16, p. 10132–10140, 2011.
- 184 GUO, X.; WANG, S.; GONG, J.; GUO, J.; PENG, L.; DING, W. Characterization of highly corrosion-resistant nanocrystalline Ni coating electrodeposited on Mg–Nd–Zn–Zr alloy from a eutectic-based ionic liquid. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 711–719, 2014.
- 185 ZHANG, Q. B.; ABBOTT, A. P.; YANG, C. Electrochemical fabrication of nanoporous copper films in choline chloride–urea deep eutectic solvent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 22, p. 14702–14709, 2015.
- 186 FLOREA, A.; ANICAI, L.; COSTOVICI, S.; GOLGOVICI, F.; VISAN, T. Ni and Ni alloy coatings electrodeposited from choline chloride-based ionic liquids-electrochemical synthesis and characterization. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 6–7, p. 1271–1275, 2010.
- 187 YANG, H. Y.; GUO, X. W.; CHEN, X. B.; WANG, S. H.; WU, G. H.; DING, W. J.; BIRBILIS, N. On the electrodeposition of nickel–zinc alloys from a eutectic-based ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 63, p. 131–138, 2012.
- 188 YOU, Y. H.; GU, C. D.; WANG, X. L.; TU, J. P. Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 17, p. 3632–3638, 2012.

- 189 YOU, Y.; GU, C.; WANG, X.; TU, J. Electrochemical Synthesis and Characterization of Ni-P Alloy Coatings from Eutectic-Based Ionic Liquid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 11, p. D642–D648, 2012.
- 190 WANG, S.; GUO, X.; YANG, H.; DAI, J. C.; ZHU, R.; GONG, J.; PENG, L.; DING, W. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 530–536, 2014.
- 191 PEREIRA, N. M.; PEREIRA, C. M.; ARAUJO, J. P.; SILVA, A. F. Influence of Amines on the Electrodeposition of Zn-Ni Alloy from a Eutectic-Type Ionic Liquid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, p. D325–D330, 2015.
- 192 FASHU, S.; GU, C. D.; ZHANG, J.; HUANG, M.; WANG, X.; TU, J. P. Effect of EDTA and NH₄Cl additives on electrodeposition of Zn–Ni films from choline chloride-based ionic liquid. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 6, p. 2054–2064, 2015.
- 193 CAVALLOTTI, P. L.; BOZZINI, B.; NOBILI, L.; ZANGARI, G. Alloy electrodeposition for electronic applications. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 8–9, p. 1123–1131, 1994.
- 194 ABBOTT, A. P.; EL-TTAIB, K.; FRISCH, G.; MCKENZIE, K. J.; RYDER, K. S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 21, p. 4269, 2009.
- 195 ABBOTT, A. P.; BALLANTYNE, A.; HARRIS, R. C.; JUMA, J. A.; RYDER, K. S.; FORREST, G. A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 718–726, 2015.
- 196 GU, C. D.; TU, J. P. Thermochromic behavior of chloro-nickel(II) in deep eutectic solvents and their application in thermochromic composite films. **RSC Advances**, v. 1, n. 7, p. 1220, 2011.
- 197 ZHANG, N.; BRUGGER, J.; ETSCHMANN, B.; NGOTHAI, Y.; ZENG, D. Thermodynamic Modeling of Poorly Complexing Metals in Concentrated Electrolyte Solutions: An X-Ray Absorption and UV-Vis Spectroscopic Study of Ni(II) in the NiCl₂-MgCl₂-H₂O System. **PLoS ONE**, v. 10, n. 4, p. e0119805, 2015.
- 198 MELCHIOR, A.; GAILLARD, C.; LANAS, S. G.; TOLAZZI, M.; BILLARD, I.; GEORG, S.; SARRASIN, L.; BOLTOEVA, M. Nickel(II) Complexation with Nitrate in Dry [C₄mim][Tf₂N] Ionic Liquid: A Spectroscopic, Microcalorimetric, and Molecular Dynamics Study. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 3498–3507, 2016.
- 199 YING, M.; YUAN, R.; SONG, Y. Q.; LI, Z. Q. Highly Selective Iodide Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a Nickel(II) Tetraazaannulene Macrocyclic Complex. **The Analyst**, v. 122, n. 10, p. 1143–1146, 1997.
- 200 MIZUSHIMA, I. Microstructure of Electrodeposited Cu-Ni Binary Alloy Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 6, p. 1978, 1996.

- 201 WANG, X. C.; CAI, W. B.; WANG, W. J.; LIU, H. T.; YU, Z. Z. Effects of ligands on electroless Ni–P alloy plating from alkaline citrate–ammonia solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 168, n. 2–3, p. 300–306, 2003.
- 202 LIU, W.; MIGDISOV, A.; WILLIAMS-JONES, A. The stability of aqueous nickel(II) chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV–Visible spectroscopic experiments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 94, p. 276–290, 2012.
- 203 ZHANG, N.; ZENG, D.; BRUGGER, J.; ZHOU, Q.; NGOTHAI, Y. Effect of Solvent Activity on Solute Association: The Formation of Aqueous Nickel(II) Chloride Complexes Studied by UV–Vis and EXAFS Spectroscopy. **Journal of Solution Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1320–1338, 2015.
- 204 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Inorganic Chemistry**. 4.ed. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- 205 GOLDCAMP, M. J.; EDISON, S. E.; SQUIRES, L. N.; ROSA, D. T.; VOWELS, N. K.; COKER, N. L.; KRAUSE–BAUER, J. A.; BALDWIN, M. J. Structural and Spectroscopic Studies of Nickel(II) Complexes with a Library of Bis(oxime)amine-Containing Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 717–728, 2003.
- 206 BAHO, N.; ZARGARIAN, D. Syntheses, Structures, Spectroscopy, and Chromotropism of New Complexes Arising from the Reaction of Nickel(II) Nitrate with Diphenyl(dipyrazolyl)methane. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 299–308, 2007.
- 207 ECKERT, N. A.; BONES, E. M.; LACHICOTTE, R. J.; HOLLAND, P. L. Nickel Complexes of a Bulky β -Diketiminato Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 1720–1725, 2003.
- 208 TANABE, Yukito and SUGANO, Satoru. On The Absorption Spectra of Complex Ions (I). **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 5, p. 753–766, 1954.
- 209 GRIFFITHS, T. R.; SCARROW, R. K. Effects of cations upon absorption spectra. Part 4.—Octahedral-tetrahedral equilibria between chloro-nickel(II) complexes in ethylene glycol and glycerol. **Transactions of Faraday Society**, v. 65, p. 3179–3186, 1969.
- 210 SHARMA, P.; BHALE, J.; MISHRA, A.; MALVIYA, P. Synthesis and X-ray diffraction study of some nickel(II) complexes of urea and thiourea. **Journal of Physics**, v. 534, p. 12044, 2014. (Conference Series)
- 211 MIESSLER, G. L.; FISHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. Boston: Pearson, 2014.
- 212 GURGUL, J.; ŁĄTKA, K.; HNAT, I.; RYNKOWSKI, J.; DZWIGAJ, S. Identification of iron species in FeSiBEA by DR UV–vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 1–6, 2013.

- 213 MENDES, L. L.; FERNANDES, C.; FRANCO, R. W. A.; LUBE, L. M.; WEI, S. H.; REIBENSPIES, J. H.; DARENSBOURG, D. J.; HORN–JR., A. Iron Complexes Containing Electrochemically Active Diazocycle-bis(di- tert -butyl-phenol) Ligands. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 6, p. 1050–1061, 2014.
- 214 YUE, D.; JIA, Y.; YAO, Y.; SUN, J.; JING, Y. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea. **Electrochimica Acta**, v. 65, p. 30–36, 2012.
- 215 SHAH, D.; MJALLI, F. S. Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 43, p. 23900–23907, 2014.
- 216 LI, M.; GAO, B.; SHI, Z.; HU, X.; WANG, S.; LI, L.; WANG, Z.; YU, J. Electrochemical study of nickel from urea-acetamide-LiBr low-temperature molten salt. **Electrochimica Acta**, v. 169, p. 82–89, 2015.
217. FLETCHER, S.; HALLIDAY, C. S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T.; NELSON, G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 159, n. 2, p. 267–285, 1983.
- 218 YADAV, A.; PANDEY, S. Densities and Viscosities of (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the Temperature Range 293.15 K to 363.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 7, p. 2221–2229, 2014.
- 219 XING, S.; ZANELLA, C.; DEFLORIAN, F. Effect of pulse current on the electrodeposition of copper from choline chloride-ethylene glycol. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 6, p. 1657–1663, 2014.
- 220 GIRIDHAR, P.; WEIDENFELLER, B.; EL–ABEDIN, S. Z.; ENDRES, F. Electrodeposition of iron and iron–aluminium alloys in an ionic liquid and their magnetic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 20, p. 9317, 2014.
- 221 ALI, M. R.; RAHMAN, M. Z.; SAHA, S. S. Electroless and electrolytic deposition of nickel from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 21, p. 127–133, 2014.
- 222 KURU, H.; KOCKAR, H.; ALPER, M.; KARAAGAC, O. Growth of binary Ni–Fe films: Characterisations at low and high potential levels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 377, p. 59–64, 2015.
- 223 LO, N. C.; CHUNG, P. C.; CHUANG, W. J.; HSU, S. C. N.; SUN, I. W.; CHEN, P. Y. Voltammetric Study and Electrodeposition of Ni(II)/Fe(II) in the Ionic Liquid 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Dicyanamide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 2, p. D9–D16, 2016.
- 224 GANGASINGH, D. Anomalous Electrodeposition of Nickel-Iron. **Journal of The**

- Electrochemical Society**, v. 138, n. 12, p. 3605, 1991.
- 225 URCEZINO, A.; DOS SANTOS, L.; CASCIANO, P.; CORREIA, A.; DE LIMA-NETO, P. Electrodeposition Study of Ni Coatings on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 7, p. 1193–1203, 2017.
- 226 ZHAO, H.; LIU, L.; ZHU, J.; TANG, Y.; HU, W. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nickel prepared from a sulphamate bath. **Materials Letters**, v. 61, n. 7, p. 1605–1608, 2007.