



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

**JOSÉ JOELSON PIRES OLIVEIRA**

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO E ÍNDIO EM MEIO DE CLORETO  
DE COLINA E ETILENOGLICOL SOBRE SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO 1020**

**FORTALEZA**

**2020**

JOSÉ JOELSON PIRES OLIVEIRA

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO E ÍNDIO EM MEIO DE CLORETO DE  
COLINA E ETILENOGLICOL SOBRE SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO 1020

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano.

FORTALEZA

2020

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)

---

P745e Pires Oliveira, José Joelson.  
Estudo da eletrodeposição de zinco e índio em meio de cloreto de colina e etilenoglicol sobre superfície de aço carbono 1020 / José Joelson Pires Oliveira. – 2020.  
63 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.  
Orientação: Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano.

1. Eletrodeposição. 2. Solvente eutético. 3. Zinco. 4. Índio. I. Título.

CDD 540

---

JOSÉ JOELSON PIRES OLIVEIRA

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZINCO E ÍNDIO EM MEIO DE CLORETO DE COLINA E ETILENOGLICOL SOBRE SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO 1020

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 25 / 05 / 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano (Orientador)

---

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Adriana Nunes Correia

---

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Walney Silva Araújo

---

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Francisca Teixeira Pires  
Oliveira e José Agripino Oliveira.

Aos meus irmãos, Maria Joelma Pires Oliveira  
e Carlos Joel Pires Oliveira.

A minha namorada Renata Melo de Sousa.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À Universidade Federal do Ceará, pelos suportes intelectual e estrutural.

Ao departamento de Química Analítica e Físico-Química.

Ao Grupo de Eletroquímica e Corrosão.

Ao Professor Doutor Hosilberto Batista de Sant'Ana e ao Laboratório de Equilíbrio de Fases, pelas medidas de massa específica e viscosidade.

Ao Programa de Pós-graduação em Química.

Aos Professores Doutores Paulo Naftali da Silva Casciano, Pedro de Lima Neto, Adriana Nunes Correia e Walney Silva Araújo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas de mestrado, especialmente àqueles da disciplina Físico-Química Avançada I, Anderson Valerio Chaves, David Alves de Assis, José Ribamar Paiva Junior e Samuel Veloso Carneiro, pela parceria e colaboração.

Aos colegas do Grupo de Eletroquímica e Corrosão, especialmente Luís Paulo Mourão dos Santos, Juliermes Carvalho Pereira, Francisco Gilvane Sampaio de Oliveira e Othon Souto Campos, por todas as contribuições e sugestões para este trabalho.

À Central Analítica, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de raios-X.

Ao Laboratório de Raios-X, pelas medidas de Difração de Raios-X.

“Pois tudo posso, naquele que me fortalece.  
Tudo posso, em Jesus Cristo”

## RESUMO

O Zinco e ligas ricas em Zinco são materiais amplamente usados na indústria de revestimentos, sendo objetos de estudo de diversos grupos de pesquisa em eletroquímica. Neste trabalho, são apresentados resultados eletroquímicos, termodinâmicos e estruturais obtidos a partir do estudo da eletrodeposição de Zinco e Índio em meio de solvente eutético, o qual foi formado por uma mistura de razão molar de 1:2 entre cloreto de colina e etileno glicol. Folha de platina, fio de prata revestido com cloreto de prata imerso no próprio solvente eutético e disco de aço carbono foram usados, respectivamente, como eletrodos auxiliar, pseudoreferência e trabalho. Foram realizadas voltametrias cíclicas variando diversos parâmetros, tais como composição do banho eletrolítico, potencial de inversão e velocidade de varredura. O eletrólito foi formado por  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , diferentes concentrações de  $\text{InCl}_3$  (variando de 0 a  $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) e diferentes teores de água (variando de 0 a 10 %). Os valores do coeficiente de difusão das espécies  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{In}^{3+}$  a diferentes temperaturas, assim como os valores de viscosidade e massa específica para os eletrólitos de interesse, foram determinados. Utilizando uma equação do tipo Arrhenius foi possível estimar a energia de ativação para a difusão dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{In}^{3+}$ , a saber  $58,09 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $31,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente a  $-1,2 \text{ V}$  com densidade de carga de  $-3 \text{ C cm}^{-2}$ . Os revestimentos obtidos foram então submetidos à decapagem galvanostática eletroquímica, a qual permitiu estimar a espessura, eficiência faradáica e quantificar os percentuais de Zinco e Índio eletrodepositados, além de permitir a identificação das fases presentes nos eletrodepósitos. Ainda foram feitas caracterizações estruturais quanto à morfologia, composição e estrutura cristalina dos eletrodepósitos, usando respectivamente, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X. Os resultados indicaram favorecimento da eletrodeposição de Zinco com o aumento da temperatura e com o aumento do percentual de água adicionada ao eletrólito. Já a eletrodeposição de Índio foi favorecida com o aumento da concentração de  $\text{In}^{3+}$  no eletrólito e com aumento da velocidade de rotação do eletrodo.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição. Solvente Eutético. Zinco. Índio.

## ABSTRACT

Zinc and Zinc-rich alloys are materials widely used in the coatings industry, being the subject of study by several research groups in electrochemistry. In this work, electrochemical, thermodynamic and structural results obtained from the study of the electrodeposition of Zinc and Indium in eutectic solvent are presented, which was formed by a mixture of 1: 2 molar ratio between choline chloride and ethylene glycol. Platinum sheet, silver wire coated with silver chloride immersed in the eutectic solvent itself and carbon steel disc were used, respectively, as auxiliary electrodes, pseudo-reference and work. Cyclic voltammeters were performed varying several parameters, such as composition of the electrolytic bath, inversion potential and scan rate. The electrolyte was formed by 0.4 mol L<sup>-1</sup> of ZnCl<sub>2</sub>, different concentrations of InCl<sub>3</sub> (from 0 to 50 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) and different water contents (from 0 to 10 %). The values of the diffusion coefficient of the Zn<sup>2+</sup> and In<sup>3+</sup> species at different temperatures, as well as the values of viscosity and specific gravity for the electrolytes of interest, were determined. Using an Arrhenius-type equation, it was possible to estimate the activation energy for the diffusion of Zn<sup>2+</sup> and In<sup>3+</sup> ions, namely 58.09 kJ mol<sup>-1</sup> e 31.31 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. Electrodeposits were obtained potentiostatically at -1.2 V with a charge density of -3 C cm<sup>-2</sup>. The obtained coatings were then subjected to electrochemical galvanostatic stripping, which allowed to estimate the thickness, faradic efficiency and to quantify the percentages of electroplated Zinc and Indium. Structural characterizations were also made regarding the morphology, composition and crystalline structure of the electrodeposits, using, respectively, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction. The results indicated favoring of the zinc electrodeposition with the increase of the working temperature and with the increase of the percentage of water added to the electrolyte. The electrodeposition of Indium was favored by increasing the concentration of In<sup>3+</sup> in the electrolyte and increasing of the rotation rate of the electrode.

**Keywords:** Electrodeposition. Deep Eutectic Solvent. Zinc. Indium.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de eletrodeposição..... 15
- Figura 2 – Parâmetros avaliados nas diferentes soluções de  $ZnCl_2$  e/ou  $InCl_3$  em  $1ChCl:2EG$  nos estudos voltamétricos. Para as seções em vermelho, o parâmetro correspondente foi avaliado em todos os valores. Para as seções em cinza, o parâmetro correspondente não foi variado. Quando a temperatura, potencial de inversão, velocidade de varredura e o teor de água não sofreram variações, os valores utilizados foram respectivamente: 65 °C, -1,5 V, 4 mV s<sup>-1</sup> e 0%..... 25
- Figura 3 – Parâmetros avaliados nas diferentes soluções de  $ZnCl_2$  e/ou  $InCl_3$  em  $1ChCl:2EG$  nos estudos para determinação dos coeficientes de difusão, das viscosidades cinemáticas e das massas específicas. Para as seções em vermelho, o parâmetro correspondente foi avaliado em todos os valores. Para as seções em cinza, o parâmetro correspondente não foi variado. Quando a temperatura e o teor de água não sofreram variações, os valores utilizados foram respectivamente: 65 °C e 0% ..... 26
- Figura 4 – Parâmetros avaliados na obtenção de eletrodepósitos de Zn, In e Zn-In, a partir de diferentes soluções de  $ZnCl_2$  e/ou  $InCl_3$  em  $1ChCl:2EG$ , nos estudos DGE, MEV, EDS e DRX. Para as seções em vermelho, o parâmetro correspondente foi avaliado em todos os valores. Para as seções em cinza, o parâmetro correspondente não foi variado. Quando a temperatura, rotação do eletrodo e o teor de água não sofreram variação (seções cinzas), os valores utilizados foram respectivamente: 65 °C, 0 rpm e 0%..... 28
- Figura 5 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $1ChCl:2EG$  a 4 mV s<sup>-1</sup> nas temperaturas de 23 °C a 80 °C..... 30
- Figura 6 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $ZnCl_2$  0,4 mol L<sup>-1</sup>+ $1ChCl:2EG$  a 4 mV s<sup>-1</sup> nas temperaturas de 23 °C a 80 °C..... 30

Figura 7 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de $\text{InCl}_3$ $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + <i>ICHCl:2EG</i> a $4 \text{ mV s}^{-1}$ nas temperaturas de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	31
Figura 8 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de $\text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{InCl}_3$ $x \text{ mol L}^{-1}$ + <i>ICHCl:2EG</i> a $4 \text{ mV s}^{-1}$ nas temperaturas de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que x: (a) $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	32
Figura 9 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de $\text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{InCl}_3$ $x \text{ mol L}^{-1}$ + <i>ICHCl:2EG</i> a $4 \text{ mV s}^{-1}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$ variando o potencial de inversão de $-0,8 \text{ V}$ a $-1,5 \text{ V}$ . Em que x: (a) 0; (b) $1 \times 10^{-3}$ ; (c) $5 \times 10^{-3}$ ; (d) $25 \times 10^{-3}$ e (e) $50 \times 10^{-3}$ .....	33
Figura 10 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de $\text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{InCl}_3$ $x \text{ mol L}^{-1}$ + <i>ICHCl:2EG</i> a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ variando a velocidade de varredura de 2 a $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Em que x: (a) 0; (b) $1 \times 10^{-3}$ ; (c) $5 \times 10^{-3}$ ; (d) $25 \times 10^{-3}$ e (e) $50 \times 10^{-3}$ .....	36
Figura 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de $\text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{InCl}_3$ $x \text{ mol L}^{-1}$ + <i>ICHCl:2EG</i> a $4 \text{ mV s}^{-1}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que x: (a) 0; (b) $1 \times 10^{-3}$ ; (c) $5 \times 10^{-3}$ ; (d) $25 \times 10^{-3}$ e (e) $50 \times 10^{-3}$ .....	39
Figura 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de (a) $y\% \text{ wt H}_2\text{O}$ + <i>ICHCl:2E</i> ; (b) $\text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{InCl}_3$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + $y\% \text{ wt H}_2\text{O}$ + <i>ICHCl:2EG</i> e (c) $\text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{InCl}_3$ $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + $y\% \text{ wt H}_2\text{O}$ + <i>ICHCl:2EG</i> a $4 \text{ mV s}^{-1}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que y variou de 0 a 10.....	40
Figura 13 – Retas de Cottrell obtidas por cronoamperometria saltando potenciostaticamente de $-0,5 \text{ V}$ para $-1,47 \text{ V}$ sobre aço carbono 1020 no meio de (a) $\text{ZnCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ + <i>ICHCl:2EG</i> e (b) $\text{InCl}_3$ $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + <i>ICHCl:2EG</i> nas temperaturas de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para todas as retas o valor de $R^2 \geq 0,99$ .....	44

- Figura 14 – Relação do logaritmo natural do coeficiente de difusão das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$ , obtidos dos meios  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$  e  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$ , respectivamente, versus o inverso da temperatura. Para ambas as retas os valores de  $R^2 \geq 0,96$ ..... 45
- Figura 15 – Decapagem galvanostática eletroquímica em meio de  $NaCl$   $3,4 \text{ mol L}^{-1} + ZnSO_4$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando densidade de corrente de  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  do (a) aço carbono e dos eletrodepósitos de  $In$  e  $Zn$  obtidos a partir de  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$  e  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$ , (b) dos eletrodepósitos obtidos a partir de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$ , (c) dos eletrodepósitos obtidos a partir de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + 1ChCl:2EG$  e (d) dos eletrodepósitos obtidos a partir de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sobre eletrodo com diferentes rotações. Eletrodepósitos foram obtidos aplicando  $-1,2 \text{ V}$  com  $3 \text{ C cm}^{-2}$ ..... 46
- Figura 16 – Eficiência faradaica (EF) e porcentagens de Índios obtida por DGE e EDS dos eletrodepósitos obtidos sob variação de diferentes parâmetros: Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de  $InCl_3$  na solução  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$ , teor de água (%) em massa na  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + 1ChCl:2EG$  e velocidade de rotação do eletrodo de aço carbono (rpm) em  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$ . Os eletrodepósitos foram obtidos aplicando  $-1,2 \text{ V}$  com  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  e a DGE em  $NaCl$   $3,4 \text{ mol L}^{-1} + ZnSO_4$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$ ..... 49
- Figura 17 – Espessura teórica e espessura real, ambas dadas em  $\mu\text{m}$ , calculadas respectivamente por EDS e DGE dos eletrodepósitos obtidos sob variação de diferentes parâmetros: Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de  $InCl_3$  na solução  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$ , teor de água (%) em massa na  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + 1ChCl:2EG$  e velocidade de rotação do eletrodo de aço carbono (rpm) em  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$ . Os eletrodepósitos foram obtidos aplicando  $-1,2 \text{ V}$  com  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  e a DGE em  $NaCl$   $3,4 \text{ mol L}^{-1} + ZnSO_4$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$ ..... 50

- Figura 18 – Micrografias de eletrodepósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + IChCl:2EG$ , aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C e cm}^{-2}$  nas temperaturas de (a)  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  e (b)  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 52
- Figura 19 – Micrografias de eletrodepósitos de Zn e Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + IChCl:2EG$  aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que x: (a) 0; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$ ..... 53
- Figura 20 – Micrografias de eletrodepósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\%$  wt  $H_2O + IChCl:2EG$  aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que y: (a) 0; (b) 3; (c) 7 e (d) 10..... 54
- Figura 21 – Micrografias de eletrodepósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + IChCl:2EG$ , aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  e diferentes velocidades de rotação do eletrodo de aço carbono: (a) 0 rpm, (b) 250 rpm e (c) 2000 rpm..... 54
- Figura 22 – Difratomogramas de eletrodepósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + y\%$  wt  $H_2O + IChCl:2EG$  aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$ : (a)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $x = 0$ ;  $1 \times 10^{-3}$ ;  $5 \times 10^{-3}$ ;  $25 \times 10^{-3}$  e  $50 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0, 7$  e  $10$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 0 rpm, 250 rpm e 2000 rpm..... 56

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Compostos usados no desenvolvimento da pesquisa e suas respectivas procedências e graus de pureza..... 23
- Tabela 2 – Efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$  em meio de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  + *1ChCl:2EG* e  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + *1ChCl:2EG*, respectivamente, e efeito da temperatura sobre a viscosidade e a massa específica dos meios  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  + y% wt  $H_2O$  + *1ChCl:2EG*. Em que y variou de 0 a 10..... 42

## SUMÁRIO

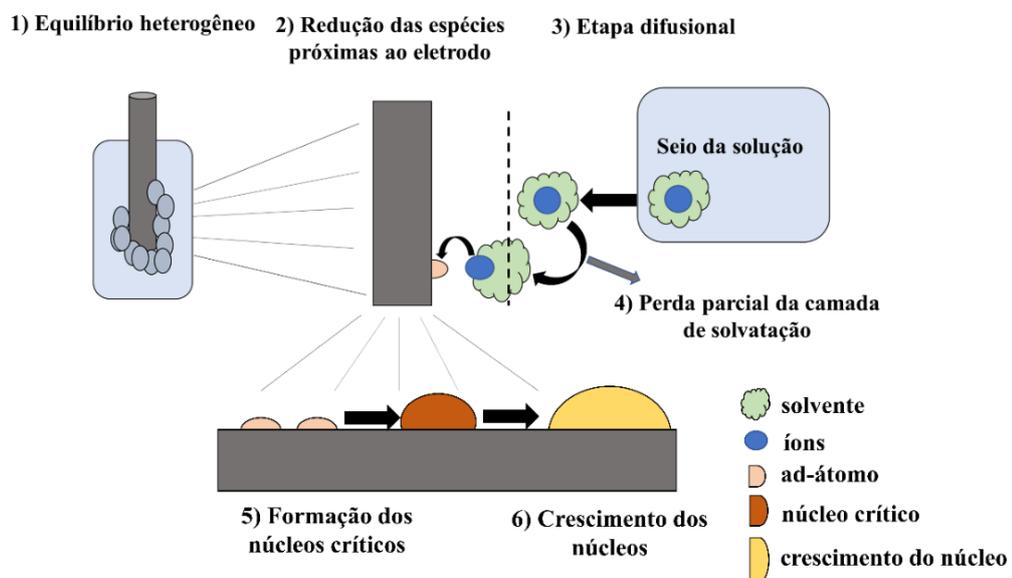
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>1.1</b>	<b>Estado da arte Zn-In</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	22
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	22
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	22
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	23
<b>3.1</b>	<b>Reagentes e soluções</b> .....	23
<b>3.2</b>	<b>Sistemas eletroquímicos</b> .....	24
<b>3.3</b>	<b>Instrumentação</b> .....	24
<b>3.4</b>	<b>Metodologia</b> .....	25
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
<b>4.1</b>	<b>Estudos eletroquímicos e termodinâmicos das soluções</b> .....	29
<b>4.1.1</b>	<i>Voltametrias cíclicas</i> .....	29
<b>4.1.2</b>	<i>Viscosidade, massa específica e coeficiente de difusão</i> .....	41
<b>4.1.3</b>	<i>Decapagem galvanostática eletroquímica</i> .....	46
<b>4.2</b>	<b>Caracterizações físicas dos eletrodepósitos</b> .....	52
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	58
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	59

## 1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é o ramo da Eletroquímica que se destina à obtenção de revestimento metálico sobre substrato condutor. O crescimento desse revestimento se dá a partir da deposição eletroquímica das espécies de interesse presentes em eletrólito aquoso ou não aquoso. (1)

O processo de eletrodeposição é complexo. Ele é dividido em algumas etapas, como mostrado na Figura 1. A primeira etapa consiste da formação de equilíbrio heterogêneo entre o eletrodo e a solução. Na segunda etapa ocorre a redução das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo. A terceira etapa está relacionada ao transporte de massa por difusão devido ao gradiente de concentração, iniciando a difusão das espécies eletroativas do seio da solução à superfície eletródica. O transporte de massa também pode se dar por convecção e/ou por migração. A quarta etapa está associada à perda parcial ou completa da camada de solvatação dos íons próximos ao eletrodo, ocorrendo paralelamente à transferência de carga e formação de átomos adsorvidos, ad-átomos. Na quinta etapa, os ad-átomos difundem sobre a superfície para os sítios energeticamente favoráveis, onde agrupam-se formando os núcleos críticos. Por último, estes núcleos crescem paralelamente ou perpendicularmente à superfície. (2–4) A primeira monocamada determinará a estrutura e a aderência do eletrodepósito. (3)

Figura 1 – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de eletrodeposição



Fonte: próprio autor.

Dentre os diversos tipos de eletrodepósitos que podem ser obtidos por eletrodeposição, destacam-se os revestimentos de Zinco, os quais são amplamente empregados como anodos de sacrifício em sistemas de proteção catódica. Estes revestimentos possuem potencial padrão mais negativo que o aço, são abundantes e possuem baixa toxicidade. (5) Estas características ampliam as aplicações do Zinco, sendo ele considerado um promissor material anódico em baterias. (6,7) No entanto, o Zinco puro vem sendo substituído por ligas ricas em Zinco, as quais possuem melhores propriedades físicas e melhor resistência à corrosão. (8,9)

Os revestimentos de Zinco podem ser obtidos pelas técnicas de galvanização por imersão a quente, na qual a superfície a ser protegida é imersa em banho de sal fundido; metalização de pulverização térmica, em que um material aquecido é pulverizado sobre a superfície a ser protegida; e eletrodeposição. (10) Esta última exhibe vantagens consideráveis como o baixo custo e o controle de parâmetros experimentais como a temperatura, a composição do banho eletrolítico e o potencial elétrico ou corrente elétrica aplicados. (11) Tal controle melhora a performance do processo de eletrodeposição. Comumente, a eletrodeposição de Zinco ocorre em meio aquoso, alcalino ou ácido, na presença de cianetos, tornando o banho eletrolítico tóxico. (12,13)

Entretanto, na última década, tem-se estudado principalmente a eletrodeposição de Zinco e suas ligas a partir de solventes não aquosos, destacando-se os solventes eutéticos, *Deep Eutectic Solvents (DES)*, baseados em cloreto de colina. (13–24) Estes solventes foram descritos inicialmente por Abbott et al. (25) e apresentam características semelhantes aos líquidos iônicos a temperatura ambiente, *Room Temperature Ionic Liquids (RTIL)*: amplo intervalo eletroquímico, elevada estabilidade térmica e baixa pressão de vapor. No entanto, os *DES* são estáveis em condições atmosféricas e são biodegradáveis, diferentemente dos *RTIL*. (26)

Além da eletrodeposição de Zinco, a partir de solventes eutéticos, encontra-se na literatura trabalhos relacionados à eletrodeposição de diversos metais e ligas metálicas, dentre os quais, destaca-se a eletrodeposição de Índio e suas ligas a partir de solventes eutéticos, buscando-se a obtenção de materiais semicondutores com aplicações em células fotovoltaicas. (27–29)

Especificamente, a eletrodeposição de ambos estes metais, Zinco e Índio, sobre uma superfície, foi estudada anteriormente somente em meio aquoso (30,31) visando sua aplicação em anodos de baterias alcalinas. No entanto, a eletrodeposição destes elementos juntos em meio eutético ainda não é retratada na literatura até a presente data de escrita dessa dissertação. Desta forma, justifica-se a importância deste trabalho, no qual busca-se estudar o processo de eletrodeposição de Zinco e Índio sobre superfície de aço carbono 1020 em meio de cloreto de

colina, *Choline Chloride* (*ChCl*), e etilenoglicol, *Ethylene Glycol* (*EG*), em mistura de razão molar 1:2 (*1ChCl:2EG*) e verificar a morfologia, composição e estrutura cristalina dos revestimentos obtidos.

### 1.1. Estado da arte Zn e In

Chung e Lee (32) estudaram o processo de nucleação de Índio sobre superfície de cobre a partir de  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e sob atmosfera controlada de argônio. Os resultados voltamétricos indicaram que a eletrodeposição do Índio pode ocorrer em várias etapas seguindo as equações 1, 2 e 3 abaixo, enquanto os transientes de corrente sofreram influência do potencial aplicado, ajustando-se ao perfil de nucleação progressiva, proposto por Scharifker-Hills (33), nos potenciais de deposição de  $-0,6 \text{ V}$  a  $-0,8 \text{ V}$  em relação a  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-(\text{sat})$ , enquanto em potenciais menores que  $-0,8 \text{ V}$ , os transientes não se ajustaram ao modelo teórico proposto por Scharifker-Hills.



Li e colaboradores (5) eletrodepositaram galvanostaticamente Zinco nanocristalino a partir de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $100 \text{ g L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $20 \text{ g L}^{-1}$  + poliacrilamida  $1 \text{ g L}^{-1}$  em pH entre 1 e 2, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sobre eletrodo de aço carbono. Os autores mostraram que o Zinco nanocristalino possuiu elevada resistência mecânica e estabilidade superficial, o que garantiu resistência à corrosão cerca de 39 vezes maior que eletrodepósitos obtidos em escala micrométrica.

Saidman e Bessone (30) investigaram o comportamento catódico do Al em  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de íons de  $\text{In}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em diferentes concentrações a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados sugeriram a ocorrência de codeposição anômala, em que o metal menos nobre se deposita preferencialmente. (34) No caso, Zinco foi preferencialmente eletrodepositado seguido pela eletrodeposição de Índio, a qual ocorreu sobre o filme de Zinco. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que o aumento da concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  modificou a morfologia dos depósitos, enquanto que as análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, *energy dispersive X-ray spectroscopy* (*EDS*), para solução de 1:1 de íons  $\text{In}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , indicaram um eletrodepósito com 84% de Índio e 16%

de Zinco em massa.

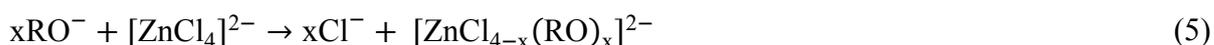
Saidman e colaboradores (31) estudaram o processo de eletrodeposição de Zinco e de Índio sobre Alumínio a partir de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Zn}^{2+}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{In}^{3+}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 3, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A eletrodeposição foi realizada em modo potencioestático, a  $-1,5 \text{ V}$  durante 10 minutos. A reação de desprendimento de hidrogênio foi observada, assim como a consequente alcalinização local com formação de hidróxido de alumínio que, por sua vez, favoreceu a deposição de Zinco e de Índio. Os depósitos obtidos continham 83% de Índio e 17% de Zinco em massa, segundo as análises de *EDS*. Além disso, as micrografias mostraram a formação de plaquetas hexagonais de Zinco, nas quais o Índio foi então depositado. A varredura de potenciais, partindo de  $-1,5 \text{ V}$  a  $0,0 \text{ V}$  em relação ao eletrodo saturado de calomelano, *Saturated Calomel Electrode (SCE)*, apresentou dois processos de oxidação característicos dos metais individuais, Índio e Zinco, sugerindo a não formação de liga In-Zn em meio aquoso.

Alcanfor e colaboradores (27) analisaram a eletrodeposição de Índio sobre eletrodo de cobre a partir de  $\text{InCl}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido na mistura de *1ChCl:2EG*. Os autores observaram, de acordo com resultados voltamétricos, que o aumento da temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  favoreceu o processo de redução do Índio, uma vez que a corrente catódica referente a este processo foi favorecida com a temperatura. Além disso, os transientes de corrente obtidos a partir da cronoamperometria indicaram crescimento tridimensional, que ocorre via nucleação progressiva, baseado no modelo de Scharifker-Hills.

Malaquias e colaboradores (28) estudaram a eletrodeposição de Índio e de Cobre para aplicações fotovoltaicas. Uma mistura de *ChCl* e ureia (U) na razão molar de 1:2, assim como eletrodo de disco rotatório de molibdênio foram usados. Voltametrias cíclicas foram realizadas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  nas seguintes soluções: (a)  $\text{CuCl}_2$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b)  $\text{InCl}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e (c)  $\text{CuCl}_2$   $0,035 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Os voltamogramas obtidos a partir das soluções (a) e (b) apresentaram processos característicos de redução e de oxidação do Cobre e do Índio. No entanto, os voltamogramas obtidos a partir da solução (c) apresentaram diversos processos de redução e oxidação, sugerindo a formação de intermetálicos de In-Cu, os quais foram confirmados por difração de raios-X (DRX).

Whitehead e colaboradores (14) estudaram a eletrodeposição de Zinco sobre superfície de carbono vítreo a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Inicialmente, realizou-se experimentos de voltametria cíclica em eletrodo estacionário a partir de  $\text{ZnCl}_2$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  em *1ChCl:2EG* e  $\text{ZnCl}_2$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  em *EG*. Os resultados voltamétricos mostraram que a solução livre dos íons colina apresentou maior eficiência na redução dos íons Zinco. Os autores associaram este resultado a falta de bloqueio dos sítios ativos do substrato pelos íons colina. Além disso, análises por

voltametria cíclica, usando eletrodo de disco rotatório, foram feitas e mostraram que o aumento da velocidade de rotação do eletrodo diminui o processo de redução dos íons Zinco na varredura inversa. Os autores sugeriram que, na varredura direta, espécies intermediárias dos componentes desprotonados do solvente com os íons  $Zn^{2+}$  são formadas, sendo reduzidas a Zn na varredura inversa, como mostram as equações 4, 5 e 6. O aumento da velocidade de rotação do eletrodo afasta as espécies intermediárias e diminui o processo de redução dos íons Zinco.



Em que: R = - H, -  $CH_2CH_2OH$  ou -  $CH_2CH_2N(CH_3)_3^{3+}$

Vieira e colaboradores (20) investigaram o mecanismo da eletrodeposição de Zinco usando eletrodos de carbono vítreo estacionário e de disco rotatório em solução de  $ZnCl_2$  0,3 mol  $L^{-1}$  em *1ChCl:2EG* a 30 °C. Os resultados voltamétricos foram semelhantes àqueles encontrados por Whitehead e colaboradores (14), indicando que  $Zn^{2+}$  reduz na varredura reversa da voltametria cíclica, de acordo com as equações 4, 5 e 6. Sobre eletrodo de disco rotatório, o aumento da velocidade de rotação de 0 rpm a 5000 rpm afasta as espécies intermediárias  $[ZnCl_{4-x}(RO)_x]^{2-}$  do eletrodo dificultando o processo de redução dos íons de Zinco. Posteriormente, Vieira e colaboradores (21) conseguiram identificar, por espectroscopia Raman, as espécies intermediárias supracitadas presentes no eletrólito, corroborando que a redução dos íons Zinco, em meio de  $ZnCl_2$  0,3 mol  $L^{-1}$  em *1ChCl:2EG*, ocorre de maneira não convencional durante a varredura positiva de potenciais nos experimentos de voltametria cíclica.

Vieira e colaboradores (21) estudaram também o efeito da superfície eletródica na eletrodeposição de Zinco a partir de  $ZnCl_2$  0,3 mol  $L^{-1}$  em *1ChCl:2EG* a 30 °C. Carbono vítreo, aço inoxidável, Ouro, Platina, Cobre e Zinco foram usados como eletrodos de trabalho. O comportamento voltamétrico na superfície de carbono vítreo foi semelhante ao comportamento no aço inoxidável, enquanto em Ouro e Platina, os comportamentos voltamétricos foram semelhantes ao Cobre, apresentando vários processos de oxidação sugerindo formação de intermetálicos entre o Zinco e o substrato. A partir do estudo do potencial de inversão foi proposto que, quanto mais negativo o limite catódico, mais espécies intermediárias de  $Zn^{2+}$  com componentes desprotonados do solvente são formadas e mais favorecida é a redução dos íons

Zinco. Além disso, o estudo da influência da velocidade de varredura mostrou que na superfície de aço inoxidável, a cinética de formação das espécies intermediárias tornou-se cada vez mais desfavorecida com o aumento da velocidade de varredura, diminuindo o processo de redução dos íons Zinco.

Barrado e colaboradores (33) investigaram a eletrodeposição de Índio e a estabilidade de  $\text{InCl}_3$  e de  $\text{InCl}$  em meio de *1ChCl:2EG* sobre superfícies de Tungstênio e de Cobre. Os resultados voltamétricos, sob atmosfera controlada por Nitrogênio gasoso a 70 °C, a partir de  $\text{InCl}_3$  0,0729 mol L<sup>-1</sup> em *1ChCl:2EG* (meio rico em cloretos), sugeriram que o  $\text{InCl}_3$  se encontra na forma de  $\text{InCl}_p^{3-p}$  e sua redução sobre Tungstênio ocorre em única etapa, segundo a equação 7.

Por outro lado, o  $\text{InCl}$  em *1ChCl:2EG* sofre reação de desproporcionamento, formando Índio metálico na solução e fornecendo sinais voltamétricos semelhantes àqueles do  $\text{InCl}_3$  (equação 8). Já sobre eletrodo de Cobre, os voltamogramas exibem mais de um processo de oxidação evidenciando a formação de intermetálicos In-Cu que foram confirmados por DRX.



Rahman e colaboradores (34) estudaram o processo de eletrodeposição do Índio sobre eletrodo de Ouro e de Molibdênio a partir de  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  0,05 mol L<sup>-1</sup> em meio de *1ChCl:2U*. Voltametrias cíclicas realizadas sobre eletrodo de Ouro mostraram que o processo de redução de  $\text{In}^{3+}$  se deslocou para potenciais mais negativos com o aumento da velocidade de varredura, sugerindo que no processo de redução a transferência de carga é lenta. Além disso, experimentos de cronoamperometria foram realizados a 80 °C para estudar o mecanismo de nucleação do Índio sobre ambos os eletrodos. Os resultados mostraram que sobre Molibdênio a eletrodeposição de Índio ocorreu via nucleação instantânea e sobre Ouro a eletrodeposição se deu via nucleação progressiva, de acordo com o modelo de Scharifker-Hills.

Gutiérrez e colaboradores (22) estudaram o comportamento eletroquímico de  $\text{ZnCl}_2$  0,2 mol Kg<sup>-1</sup> em *1ChCl:2EG*, *1ChCl:2U* e na mistura de cloreto de colina e tiourea, TU, *1ChCl:2TU*, na razão molar de 1:2 sobre eletrodo de aço carbono. Os resultados voltamétricos indicaram que a eficiência coulômbica foi maior para no eletrólito *1ChCl:2EG*, seguindo por *1ChCl:2U* e *1ChCl:2TU*. A mesma tendência foi observada para o coeficiente de difusão

calculado para o  $Zn^{2+}$  nestes eletrólitos, obtendo-se o valor de  $11,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  em *1ChCl:2EG*,  $2,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  em *1ChCl:2U* e  $1,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  em *1ChCl:2TU*. Ambos os resultados foram explicados pelo aumento da viscosidade destes solventes. Além disso, transientes de corrente, obtidos por cronoamperometria, foram analisados junto ao modelo de nucleação de Scharifker-Hills, indicando nucleação progressiva do Zinco em meio de *1ChCl:2U* e nucleação instantânea nos meios de *1ChCl:2EG* e *1ChCl:2TU*. Por fim, curvas de polarização linear potenciodinâmica foram realizadas em meio de NaCl 3% para os filmes de Zinco obtidos a partir de cada eletrólito. Os resultados mostraram que quanto mais viscoso foi o eletrólito usado para a obtenção do filme, maior foi o seu potencial de corrosão, apresentando  $E_{\text{corr}}$  em torno de  $-0,75 \text{ V}$  o eletrodepósito obtido a partir de *1ChCl:2TU*,  $-0,85 \text{ V}$  o eletrodepósito obtido a partir de *1ChCl:2U* e  $-1,2 \text{ V}$  o eletrodepósito obtido a partir de *1ChCl:2EG*, enquanto o aço carbono apresentou  $E_{\text{corr}}$  em torno de  $-0,5 \text{ V}$ . Todos os valores de  $E_{\text{corr}}$  foram medidos em relação a  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^{-}(\text{sat})$ .

Panzeri e colaboradores (35) investigaram a eletrodeposição de Zinco em soluções não-aquosas livres de íons cloretos a  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para isso, preparou-se uma solução de  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  em *EG*. Realizou-se voltametria cíclica sobre eletrodo de Platina e o resultado sugeriu que o processo de redução e de oxidação do Zinco ocorrem em única etapa com transferência de dois elétrons em cada reação redox. Além disso, Zinco foi eletrodepositado sobre eletrodo de Ferro e submetido à curva de polarização linear potenciodinâmica em meio de NaCl 5%, apresentando potencial de corrosão de  $-1,03 \text{ V}$  em relação a  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^{-}(\text{sat})$ .

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar a eletrodeposição de Zinco e de Índio sobre superfície de aço carbono 1020 em solvente eutético formado por uma mistura de razão molar 1:2 entre cloreto de colina e etilenoglicol.

### 2.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento eletroquímico das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$  a partir da técnica de voltametria cíclica, avaliando a composição do banho eletrolítico, a temperatura de trabalho e o efeito da adição de água ao eletrólito;
- Determinar os valores do coeficiente de difusão das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$  em diferentes temperaturas a partir de saltos potencioestáticos e da equação de Cottrell;
- Eletrodepositar potencioestaticamente Zinco e Índio sobre superfície de aço carbono a partir de soluções eutéticas de composições variadas, em diferentes temperaturas e em diferentes velocidades de rotação do eletrodo;
- Realizar estudo termodinâmico das soluções eletrolíticas usadas no processo de eletrodeposição de Zinco e Índio afim de determinar a viscosidade e a massa específica destes fluidos em diferentes temperaturas;
- Usar decapagem galvanostática eletroquímica para calcular o rendimento das eletrodeposições, quantificar o percentual de Zinco e de Índio eletrodepositados e identificar diferentes fases no revestimento;
- Analisar o efeito da composição do banho eletrolítico, da temperatura e da rotação do eletrodo na morfologia, composição química e estrutura cristalina dos eletrodepósitos a partir de MEV, EDX e DRX, respectivamente.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e Soluções

A Tabela 1 exhibe os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 1 – Compostos usados no desenvolvimento da pesquisa e suas respectivas procedências e graus de pureza

Reagente	Procedência	Pureza %
Cloreto de colina	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	≥ 99,0
Etilenoglicol	Fluka <sup>®</sup>	≥ 99,5
Cloreto de Zinco	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	≥ 98
Sulfato de Zinco hexaidratado	Vetec <sup>®</sup>	99,5
Cloreto de índio	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	98
Cloreto de sódio	Vetec <sup>®</sup>	99 - 100
Sílica gel azul	Dinâmica <sup>®</sup>	–
Ácido clorídrico	Labsynth <sup>®</sup>	36,5-38

Fonte: próprio autor.

Cloreto de Colina ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ) e etilenoglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) foram usados sem mais purificações para a preparação do solvente eutético, seguindo Smith e colaboradores. (36) Preparou-se mistura de razão molar de 1:2 entre *ChCl* e *EG* (*1ChCl:2EG*) sob aquecimento a 80 °C até a formação de líquido incolor e homogêneo. Em seguida, como fonte de espécies  $\text{In}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , foram usados respectivamente os sais anidros  $\text{InCl}_3$  e  $\text{ZnCl}_2$  para a preparação das soluções eletrolíticas juntamente com o solvente eutético *1ChCl:2EG*. Para os experimentos eletroquímicos envolvendo Zinco, sua concentração foi constante e igual a 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Por outro lado, nos experimentos envolvendo Índio, a concentração de  $\text{InCl}_3$  foi variada de 0 a  $50 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Ao eletrólito *1ChCl:2EG* contendo  $\text{ZnCl}_2$  0,4 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> foi adicionado  $\text{H}_2\text{O}$  de 0–10 % em massa. Uma solução aquosa de  $\text{NaCl}$  3,4 mol L<sup>-1</sup> e  $\text{ZnSO}_4$  0,6 mol L<sup>-1</sup> foi também preparada e utilizada nos experimentos de decapagem galvanostática eletroquímica (DGE), seguindo a metodologia usada por Lima-Neto e colaboradores. (38)

### 3.2 Sistemas eletroquímicos

Nos estudos voltamétricos e cronoamperométricos foi utilizada célula eletroquímica com capacidade de 30 mL, encamisada e confeccionada em vidro para permitir a visualização do sistema durante os experimentos. Um banho ultratermostático foi conectado à célula eletroquímica para o controle de temperatura. Usou-se um arranjo de três eletrodos com disco de aço carbono 1020 ( $\sim 0,17 \text{ cm}^2$ ), folha de platina ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) e fio de Ag revestido com AgCl imerso em *1ChCl:2EG*, como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e pseudo-referência, respectivamente.

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada durante os experimentos de DGE. Os eletrodepósitos obtidos sobre disco de aço carbono 1020 ( $\sim 0,17 \text{ cm}^2$ ) foram usados como eletrodo de trabalho. Uma folha de platina ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) e fio de Ag revestido com AgCl imerso em solução saturada de KCl foram utilizados, respectivamente, como contra-eletrodo e eletrodo de referência.

Todos os experimentos foram realizados com potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT128N (METROHM) conectado em computador equipado com o programa NOVA 2.1.4.

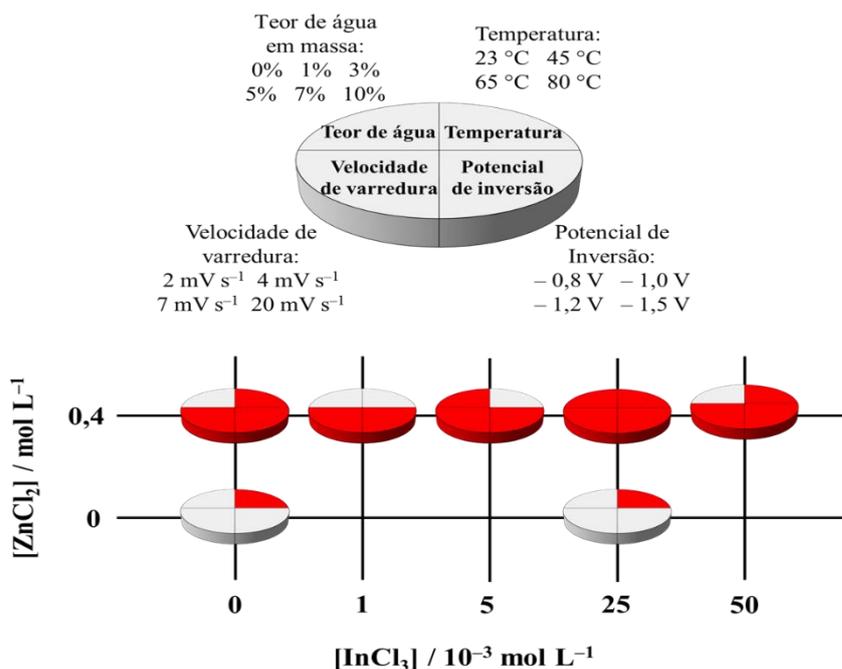
### 3.3 Instrumentação

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados: computador equipado com programa NOVA 2.1.4; potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT128N (METROHM); titulador coulométrico Karl-Fisher 899 (METROHM); banho ultratermostático modelo CE-11016 (CIENLAB); agitador magnético com controle de temperatura Am-10 (BIOMIXER<sup>®</sup>); banho ultrassom modelo Q3350 (QUIMIS<sup>®</sup>); balança analítica TB-215D (DENVER INSTRUMENT GERMANY); purificador de água Milli-Q (MILLIPORE); microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG (FEI<sup>TM</sup>); microscópio óptico DMI 3000 M (LEICA); espectrômetro de energia dispersiva de raios-X INCA X-MAX (OXFORD INSTRUMENTS); difratômetro de raios-X XPert Pro MPD (PANALYTICAL<sup>®</sup>); viscosímetro SVM 3000 (ANTON PAAR); e controlador de rotação CTV 101 (RADIOMETER).

### 3.4 Metodologia

Utilizou-se voltametria cíclica para caracterizar eletroquimicamente a superfície de aço carbono 1020 em diferentes eletrólitos à base *1ChCl:2EG*. As voltametrias cíclicas foram iniciadas em  $-0,5$  V e após o potencial de inversão, quando a corrente tornou-se positiva, as voltametrias foram interrompidas. A Figura 2 apresenta o esquema dos parâmetros avaliados em cada sistema nos estudos voltamétricos. Considere como exemplo o sistema constituído por  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$ . Neste sistema, todos os parâmetros foram avaliados. Entretanto, no sistema  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$ , apenas os parâmetros, potencial de inversão e velocidade de varredura, foram avaliados, enquanto os parâmetros temperatura e teor de água foram mantidos em  $65^\circ\text{C}$  e  $0\%$ , respetivamente. Nos eletrólitos em que não foi adicionado água, os teores de água das soluções recém preparadas, foram mantidos abaixo de  $50$  ppm, valor determinado usando titulador coulométrico Karl–Fisher 899 (METROHM).

Figura 2 – Parâmetros avaliados nas diferentes soluções de  $\text{ZnCl}_2$  e/ou  $\text{InCl}_3$  em *1ChCl:2EG* nos estudos voltamétricos. Para as seções em vermelho, o parâmetro correspondente foi avaliado em todos os valores. Para as seções em cinza, o parâmetro correspondente não foi variado. Quando a temperatura, potencial de inversão, velocidade de varredura e o teor de água não sofreram variações, os valores utilizados foram respectivamente:  $65^\circ\text{C}$ ,  $-1,5$  V,  $4 \text{ mV s}^{-1}$  e  $0\%$

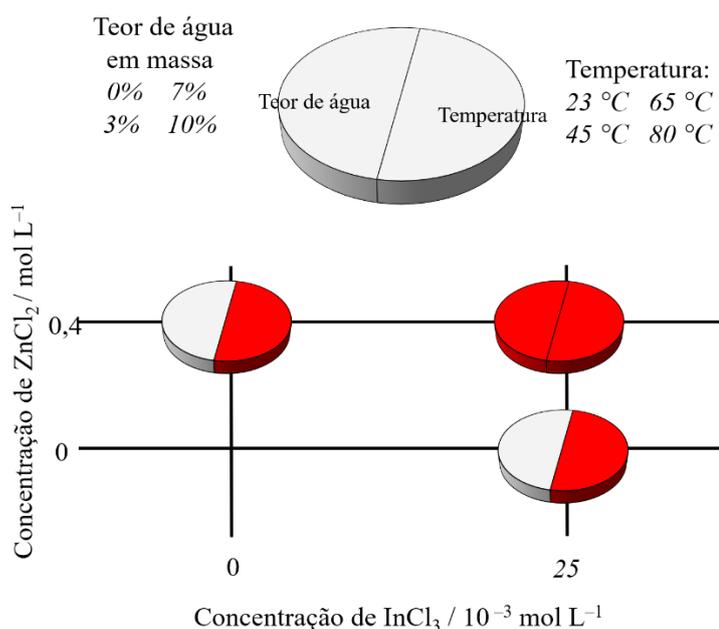


Fonte: próprio autor.

A partir de saltos potencioestáticos de  $-0,5$  V a  $-1,47$  V, nas temperaturas de  $23$  °C,  $45$  °C,  $65$  °C e  $80$  °C, e aplicando a equação de Cottrell, determinou-se os valores do coeficiente de difusão ( $D$ ) das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$  nos eletrólitos  $ZnCl_2$   $0,4$  mol  $L^{-1}$  +  $1ChCl:2EG$  e  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  +  $1ChCl:2EG$ , respectivamente. Os valores de  $D$  foram grafados em função da temperatura para estimar os valores das energias de ativação para o processo de difusão das espécies.

A viscosidade dinâmica e a massa específica das soluções  $ZnCl_2$   $0,4$  mol  $L^{-1}$  +  $1ChCl:2EG$ ,  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  +  $1ChCl:2EG$  e  $ZnCl_2$   $0,4$  mol  $L^{-1}$  +  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  +  $1ChCl:2EG$  foram determinadas no intervalo de temperatura de  $23$  °C a  $80$  °C. Em seguida, na temperatura de  $65$  °C, determinou-se a viscosidade dinâmica e a massa específica para o banho  $ZnCl_2$   $0,4$  mol  $L^{-1}$  +  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  +  $1ChCl:2EG$  variando o conteúdo de  $H_2O$  de  $0$ – $10\%$  em massa. Ambas as determinações de massa específica e viscosidade foram feitas usando viscosímetro SVM 3000 (ANTON PAAR). A Figura 3 apresenta o esquema dos experimentos relacionados a determinação dos coeficientes de difusão, da viscosidade dinâmica e da massa específica nas diferentes soluções.

Figura 3 – Parâmetros avaliados nas diferentes soluções de  $ZnCl_2$  e/ou  $InCl_3$  em  $1ChCl:2EG$  nos estudos para determinação dos coeficientes de difusão, da viscosidade dinâmica e da massa específica. Para as seções em vermelho, o parâmetro correspondente foi avaliado em todos os valores. Para as seções em cinza, o parâmetro correspondente não foi variado. Quando a temperatura e o teor de água não sofreram variações, os valores utilizados foram respectivamente:  $65$  °C e  $0\%$



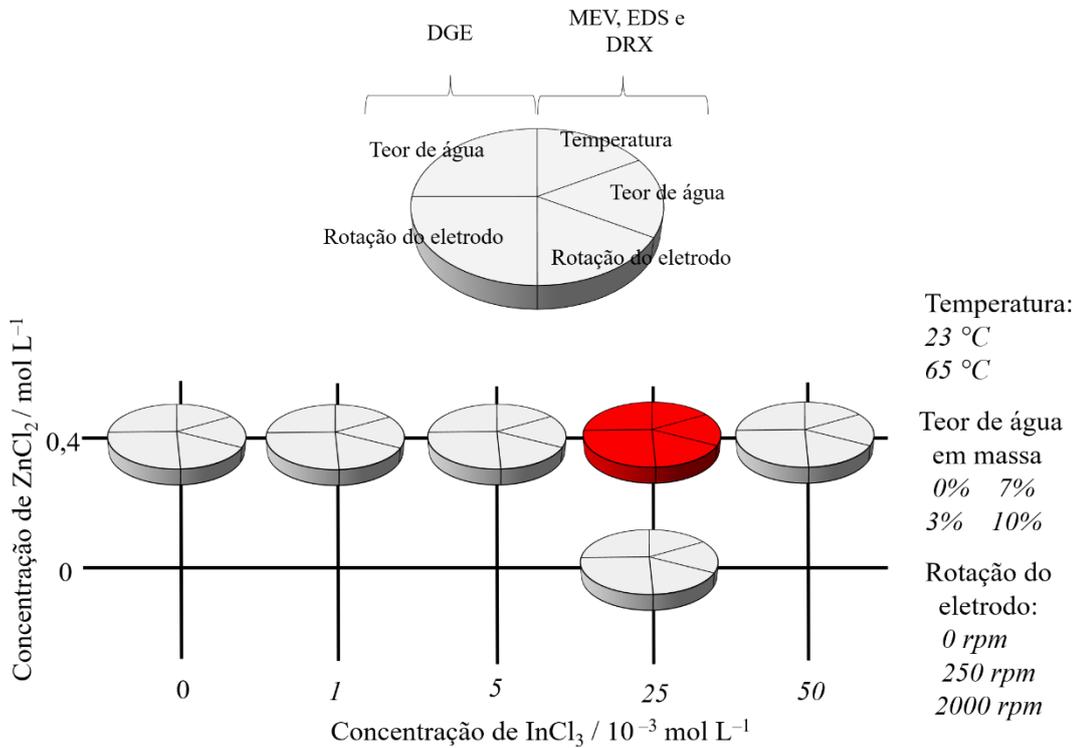
Fonte: próprio autor.

Para a obtenção dos eletrodepósitos usou-se a técnica de cronoamperometria aplicando-se potencial de  $-1,2$  V com densidade de carga de  $-3$  C cm<sup>-2</sup>, condição otimizada empiricamente baseando-se em imagens de microscopia óptica. Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de InCl<sub>3</sub>, os eletrodepósitos foram obtidos a partir do banho ZnCl<sub>2</sub> 0,4 mol L<sup>-1</sup>+InCl<sub>3</sub> x mol L<sup>-1</sup>+*lChCl:2EG*, onde x variou de 0 a  $50 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Eletrodepósitos sobre eletrodos não estacionários também foram obtidos a 65 °C, a partir do banho ZnCl<sub>2</sub> 0,4 mol L<sup>-1</sup>+InCl<sub>3</sub>  $25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>+*lChCl:2EG*. A velocidade de rotação variou de 0 a 2000 rpm. A análise do efeito do conteúdo da água no banho foi verificado. Nesse caso, os eletrodepósitos foram obtidos a partir do banho ZnCl<sub>2</sub> 0,4 mol L<sup>-1</sup>+InCl<sub>3</sub>  $25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>+y% wt H<sub>2</sub>O+*lChCl:2EG*, onde y variou de 0 a 10% em massa de água no banho.

Realizou-se decapagem galvanostática eletroquímica aplicando-se densidade de corrente de 5,88 mA cm<sup>-2</sup> em meio de NaCl 3,4 mol L<sup>-1</sup> e ZnSO<sub>4</sub> 0,6 mol L<sup>-1</sup> para todos os eletrodepósitos obtidos nesta pesquisa, excetuando-se àquele obtido a 23 °C, uma vez que este não foi objeto de estudo por não apresentar mudanças morfológicas em relação àquele obtido a 65 °C. As curvas de potencial vs tempo foram úteis para identificar e quantificar eletroquimicamente as fases presentes nos revestimentos, assim como calcular as eficiências das eletrodeposições e estimar o valor da espessura dos eletrodepósitos.

A morfologia e a composição química dos eletrodepósitos foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (FEG–SEM FEI–Quanta 450) acoplado a espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS, Oxford Instruments INCA X–MAX). A identificação das fases presentes nos eletrodepósitos foi feita usando difratômetro da Panalytical modelo Xpert–PRO MPD utilizando radiação de cobalto ( $k\alpha = 1,788$  Å) no intervalo  $2\theta$  de 30° a 95° com passo de 0,01 ° min<sup>-1</sup>. As análises foram conduzidas à temperatura ambiente e para a identificação das fases cristalinas usou-se o programa Panalytical XpertHighscore Plus versão 3.0.1, usando o banco de dados PDF-2-2004 do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). A Figura 4 apresenta o esquema dos experimentos para obtenção dos eletrodepósitos, com variação de parâmetros, e seus estudos na decapagem galvanostática eletroquímica (DGE) e das caracterizações físico-químicas, MEV, EDS e DRX dos eletrodepósitos obtidos a partir diferentes soluções.

Figura 4 – Parâmetros avaliados na obtenção de eletrodepósitos de Zn, In e Zn-In, a partir de diferentes soluções de  $ZnCl_2$  e/ou  $InCl_3$  em  $1ChCl:2EG$ , nos estudos DGE, MEV, EDS e DRX. Para as seções em vermelho, o parâmetro correspondente foi avaliado em todos os valores. Para as seções em cinza, o parâmetro correspondente não foi variado. Quando a temperatura, rotação do eletrodo e o teor de água não sofreram variação (seções cinzas), os valores utilizados foram respectivamente: 65 °C, 0 rpm e 0%



Fonte: próprio autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

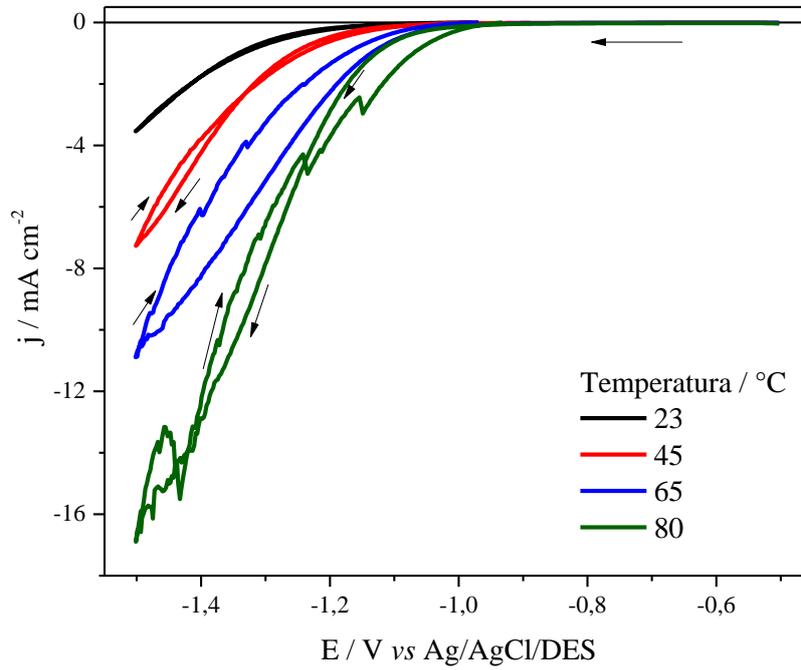
### 4.1. Estudos eletroquímicos e termodinâmicos das soluções

#### 4.1.1. Voltametrias cíclicas

A Figura 5 exibe os voltamogramas cíclicos, a 23 °C, obtidos a partir de *1ChCl:2EG*, sobre superfície de aço carbono no intervalo de potencial de -0,5 a -1,5 V. Ao fazer a varredura direta, a potenciais mais negativos, observou-se um processo de redução iniciado em torno de -1,1 V, que foi deslocado para -1,0 V em 45 °C, -0,95 V em 65 °C e -0,93 V em 80 °C. Este processo de redução está associado ao fenômeno de descarga do solvente, que envolve a redução dos grupos hidroxila do etilenoglicol, íons catiônicos do cloreto de colina e traços de água. (37) Whitehead e colaboradores (14) estudaram a eletrodeposição de Zinco em *1ChCl:2EG* sobre superfície de carbono vítreo. Eles propuseram que a redução do etilenoglicol e dos íons colina, assim como a adsorção de hidrogênio sobre a superfície eletródica, bloqueiam os sítios ativos para a deposição do Zinco. Segundo os autores, a descarga do solvente se dá pela equação 4.

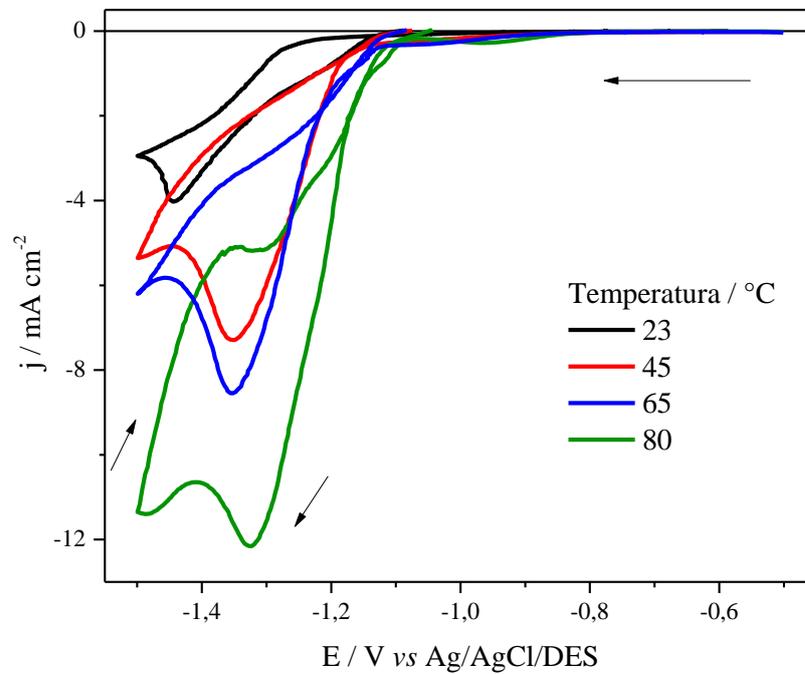
A Figura 6 apresenta os voltamogramas cíclicos para o aço carbono imerso em  $\text{ZnCl}_2$  0,4 mol L<sup>-1</sup> em *1ChCl:2EG*. O parâmetro inicial avaliado, sobre os processos eletroquímicos, foi a temperatura. Ela foi variada de 23 °C a 80 °C. A partir da Figura 6, observa-se processo de redução iniciado em -1,15 V a 23 °C, o qual é deslocado a valores mais positivos de potencial com o aumento da temperatura. Este processo está associado à redução  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . (35,38), sugerindo que a redução das espécies  $\text{Zn}^{2+}$  ocorre junto à descarga do solvente. Resultado semelhante foi encontrado por Panzeri e colaboradores (35) ao realizarem voltametrias cíclicas sobre eletrodo de Platina em etilenoglicol e sais de acetato. Os autores destacam que tanto a redução como a oxidação do Zinco ocorrem em única etapa com transferência de dois elétrons. Além disso, ainda de acordo com a Figura 6, observa-se o cruzamento entre as correntes direta e reversa, indicando que a eletrodeposição de Zinco sobre aço requer sobrepotencial considerável para iniciar a nucleação, mas menor sobrepotencial para o crescimento do núcleo (14).

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $1ChCl:2EG$  a  $4\text{ mV s}^{-1}$  nas temperaturas de  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$



Fonte: próprio autor.

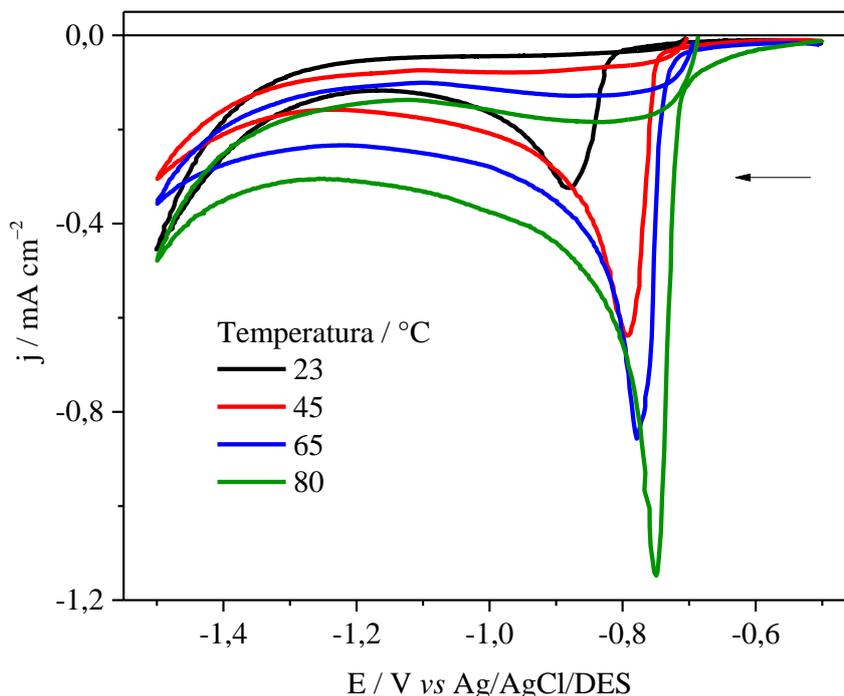
Figura 6 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $ZnCl_2\ 0,4\text{ mol L}^{-1}+1ChCl:2EG$  a  $4\text{ mV s}^{-1}$  nas temperaturas de  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$



Fonte: próprio autor.

Voltametrias cíclicas sobre aço carbono em  $\text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  também foram obtidas, Figura 7. É possível observar processo eletroquímico iniciado em  $-0,81 \text{ V}$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo deslocado para valores mais positivos de potencial com o aumento da temperatura; este processo está relacionado à redução  $\text{In}^{3+}/\text{In}$ . (31,33) Alcanfor e colaboradores (31) encontraram deslocamentos semelhantes de potencial ao realizarem voltametrias cíclicas sobre eletrodo de Cobre a partir de  $\text{InCl}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido na mistura de  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ , variando a temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores associaram o deslocamento do potencial ao aumento da difusão dos íons com o aumento da temperatura. Porém, é interessante destacar que os deslocamentos de potencial observados neste trabalho, também podem estar relacionados ao efeito da temperatura sobre o eletrodo de referência. Ainda de acordo com a Figura 7, é notório o aparecimento do laço entre as correntes catódicas, caracterizando mecanismo de nucleação e crescimento. (32)

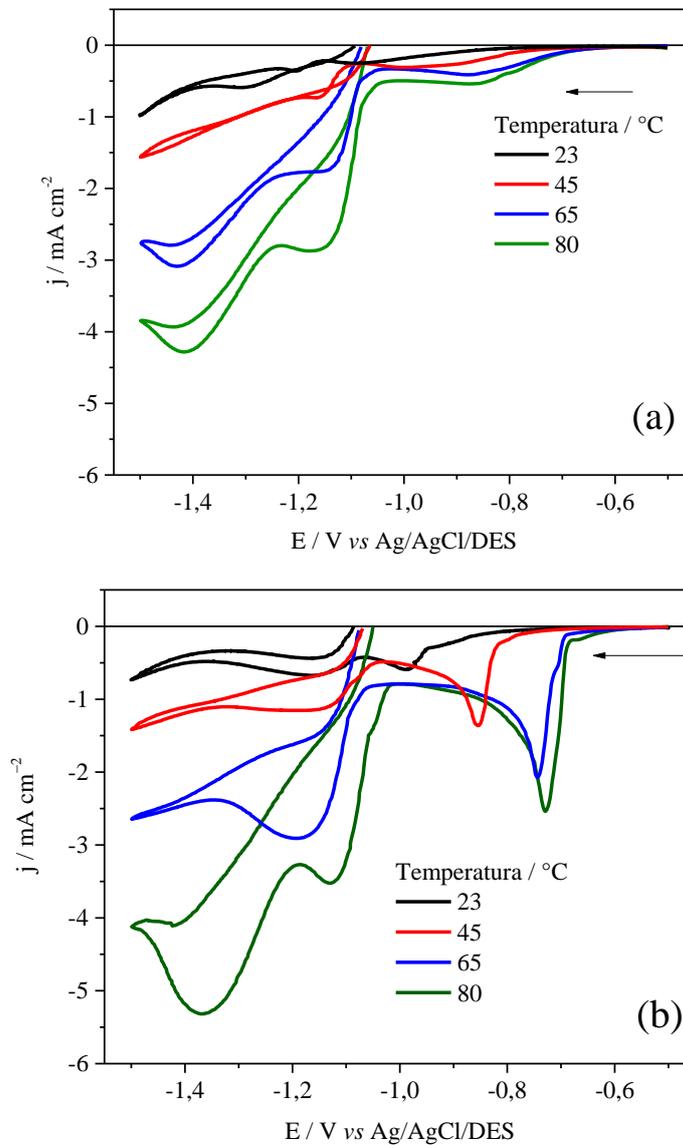
Figura 7 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  nas temperaturas de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: próprio autor.

Realizado o estudo voltamétrico dos metais individualmente, o estudo dos processos eletroquímicos sobre a superfície do aço carbono, em solução de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ambos em  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ , foi feito para as quatro temperaturas de trabalho, Figura 8.

Figura 8 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  nas temperaturas de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que x: (a)  $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: próprio autor.

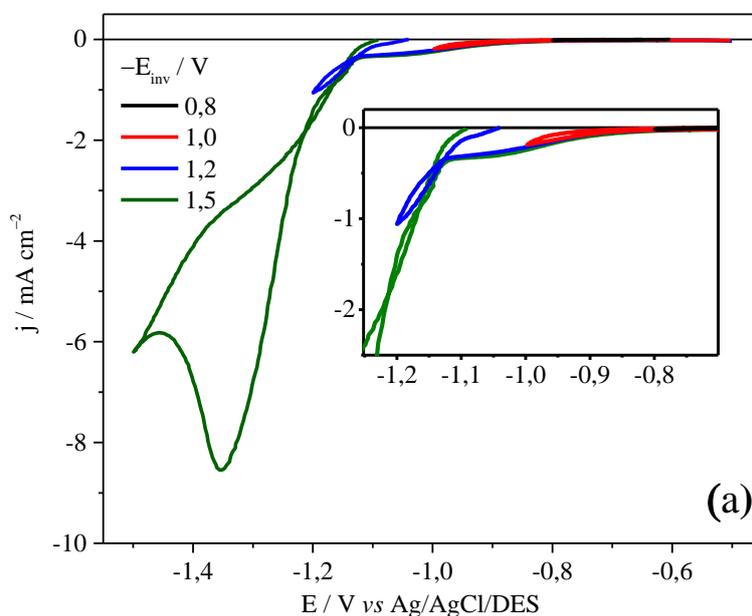
Na Figura 8a observa-se três processos de redução centrados próximos de  $-0,95 \text{ V}$ ,  $-1,15 \text{ V}$  e  $-1,40 \text{ V}$ , que são melhor definidos com o aumento da temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . O primeiro processo está associado à redução  $\text{In}^{3+}/\text{In}$  e os dois últimos processos estão relacionados com a redução de diferentes fases de Zinco. (16) Na Figura 8b são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos a partir de uma solução em que se manteve fixa a concentração de  $\text{ZnCl}_2$  em  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , mas dobrou-se a concentração de  $\text{InCl}_3$ . Este aumento na concentração dos íons  $\text{In}^{3+}$  favoreceu seu processo de redução, visto na Figura 8a, o qual tornou-se mais evidente na Figura 8b, apresentando também deslocamento do potencial de pico

com o aumento da temperatura, saindo de  $-0,98$  V a  $23$  °C para  $-0,85$  V a  $45$  °C,  $-0,74$  V a  $65$  °C e  $-0,72$  V a  $80$  °C. Estes deslocamentos de potencial, como já discutidos, podem estar relacionados ao aumento da difusão das espécies eletroativas ou podem ser consequência do efeito da temperatura sobre o eletrodo de referência.

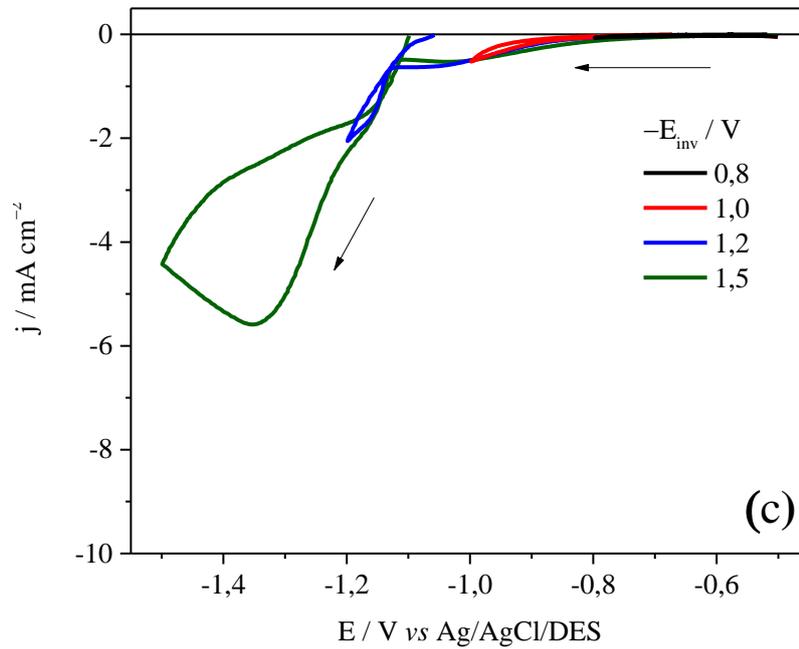
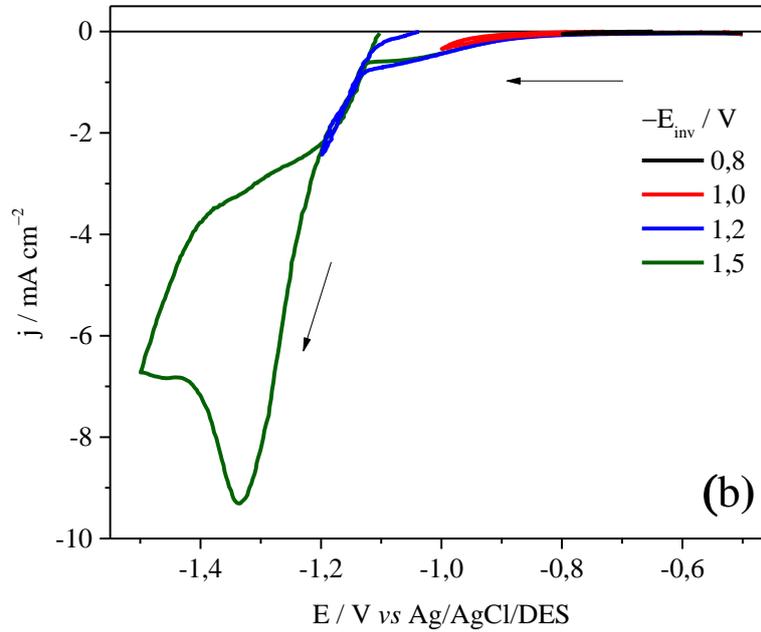
Continuando os estudos voltamétricos, fixou-se a temperatura em  $65$  °C e voltametrias cíclicas, com diferentes potenciais de inversão, foram realizadas para diferentes banhos eletrolíticos, mantendo-se fixa a concentração de  $\text{ZnCl}_2$  em  $0,4$  mol  $\text{L}^{-1}$  e variando a concentração do  $\text{InCl}_3$  de  $0$  a  $50 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Os voltamogramas podem ser observados na Figura 9.

A Figura 9a mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o aço carbono a partir de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Nota-se que somente a partir de  $-1,20$  V ocorre a eletrodeposição de Zinco sobre aço. Quando o potencial de inversão foi igual a  $-1,5$  V, observa-se cruzamento entre as correntes catódicas caracterizando mecanismo de nucleação e crescimento. (32)

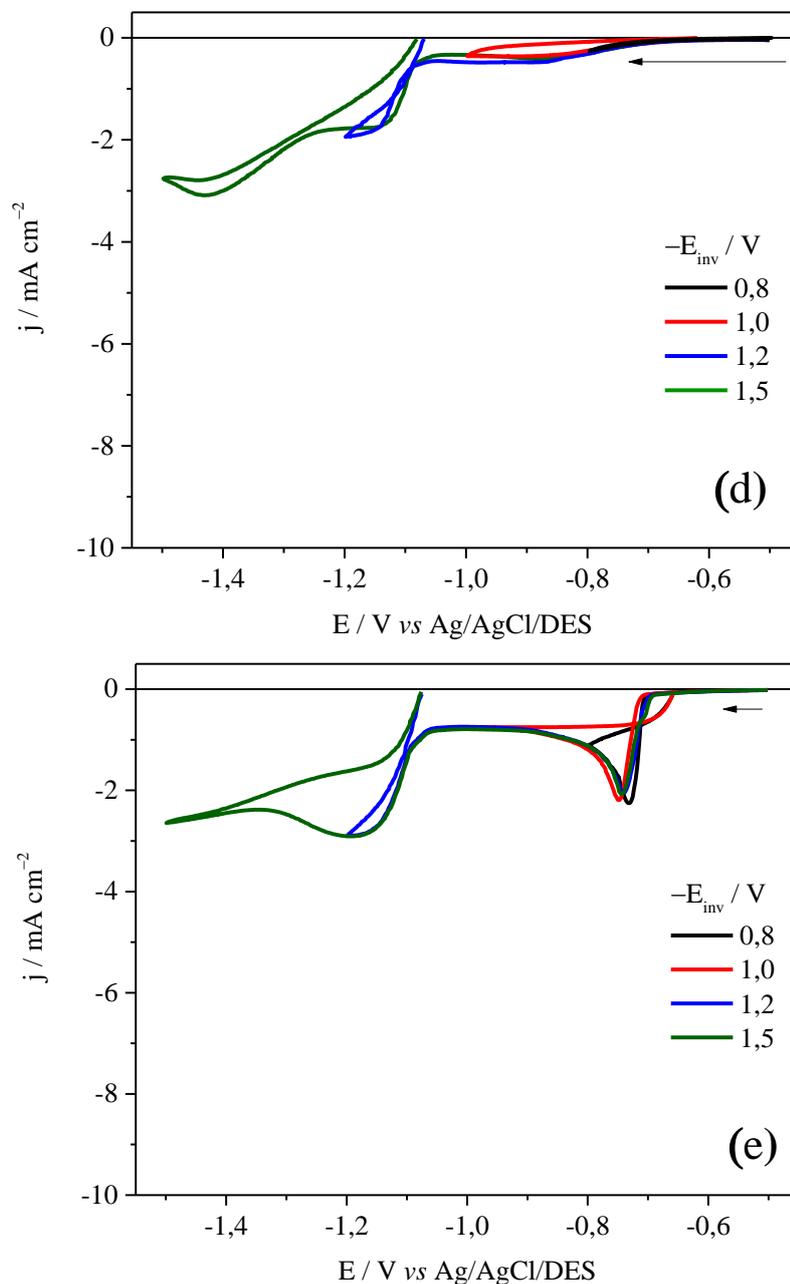
Figura 9 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4$  mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x$  mol  $\text{L}^{-1}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $4$   $\text{mV s}^{-1}$  e  $65$  °C variando o potencial de inversão de  $-0,8$  V a  $-1,5$  V. Em que x: (a)  $0$ ; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$



Continuação: Figura 9 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  e  $65^\circ \text{C}$  variando o potencial de inversão de  $-0,8 \text{ V}$  a  $-1,5 \text{ V}$ . Em que x: (a) 0; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$



Continuação: Figura 9 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  e  $65^\circ \text{C}$  variando o potencial de inversão de  $-0,8 \text{ V}$  a  $-1,5 \text{ V}$ . Em que x: (a) 0; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$



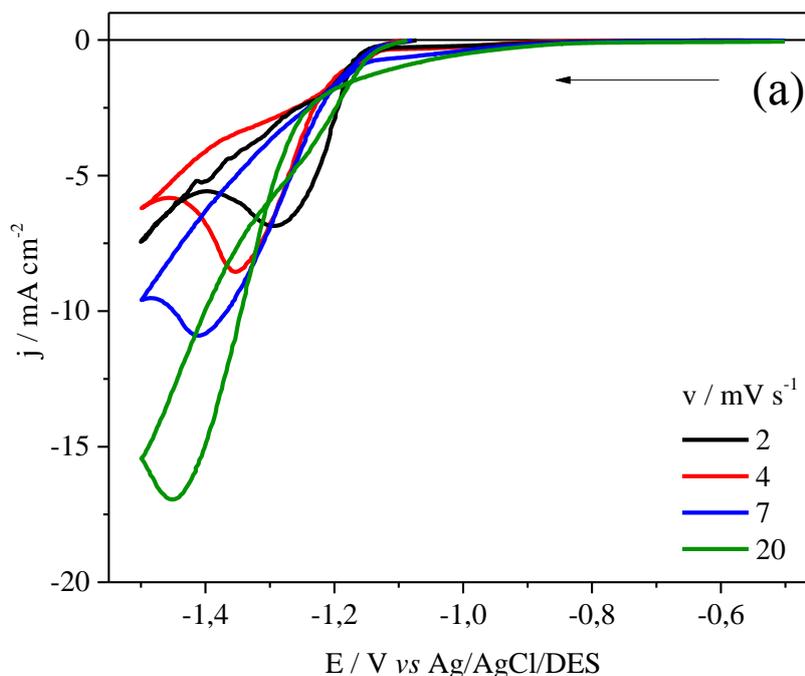
Fonte: próprio autor.

As Figuras 9b e 9c exibiram comportamento semelhante à Figura 9a. A partir da Figura 9d, nota-se aumento na densidade de corrente catódica em  $-1,08 \text{ V}$  quando o potencial de inversão é igual a  $-1,2 \text{ V}$ , indicando processo de redução. Quando o potencial de inversão foi  $-1,5 \text{ V}$ , mais dois processos de redução atribuídos aos íons  $\text{Zn}^{2+}$  tornam-se evidentes. Vieira e colaboradores (22) obtiveram resultados semelhantes quando realizaram estudo do potencial

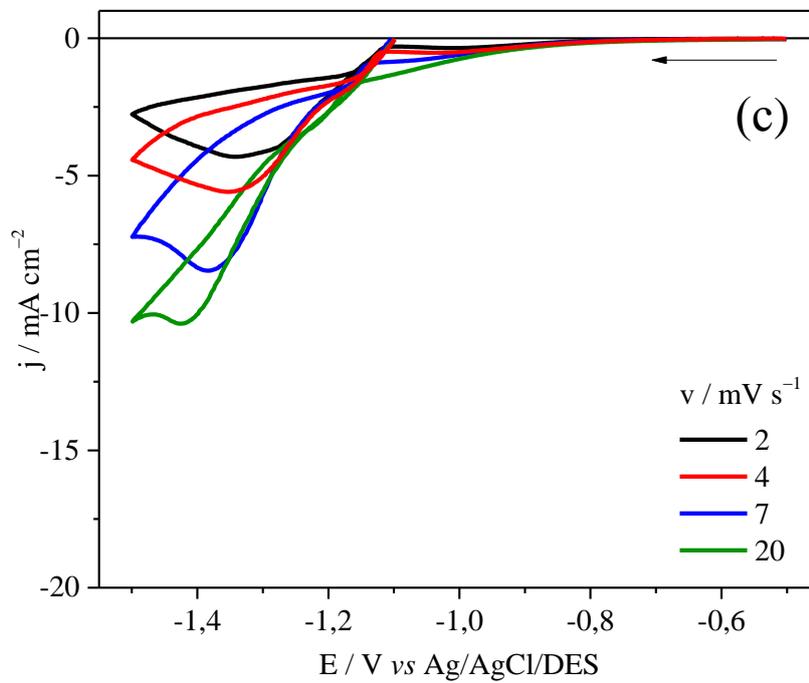
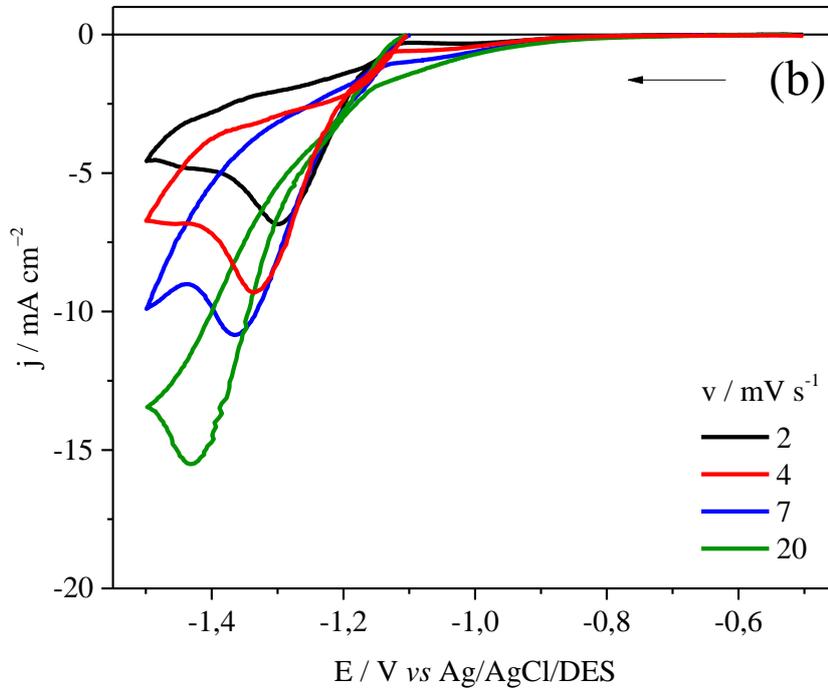
de inversão sobre superfície de carbono vítreo em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  em  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ . Os autores observaram que a eletrorredução dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  é favorecida em potenciais mais negativos. Na Figura 9e, quando o potencial de inversão foi  $-0,8 \text{ V}$ , o processo de redução característico dos íons  $\text{In}^{3+}$ , em  $-0,74 \text{ V}$ , é evidenciado. Deslocando o potencial de inversão para  $-1,2 \text{ V}$  e  $-1,5 \text{ V}$  torna-se possível a visualização do processo de redução atribuído aos íons  $\text{Zn}^{2+}$ .

A influência da velocidade de varredura sobre os perfis voltamétricos foi avaliada. O intervalo eletroquímico foi fixado de  $-0,5 \text{ V}$  a  $-1,5 \text{ V}$  e a temperatura de trabalho em  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a velocidade de varredura foi variada de  $2$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . A Figura 10 exhibe os resultados obtidos. Nas Figuras 10a, 10b e 10c, o aumento da velocidade de varredura desloca o potencial de pico referente ao processo de redução dos íons Zinco e intensifica a densidade de corrente do processo, o que pode ser explicado pela diminuição da camada de difusão com o aumento da velocidade de varredura. (40) Nas Figura 10d e 10e é possível observar que o processo de redução atribuído aos íons  $\text{In}^{3+}$  foi evidenciado a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  quando as concentrações de  $\text{In}^{3+}$  no eletrólito foram  $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com esta última concentração permitindo a visualização do processo em todas as velocidades de varredura .

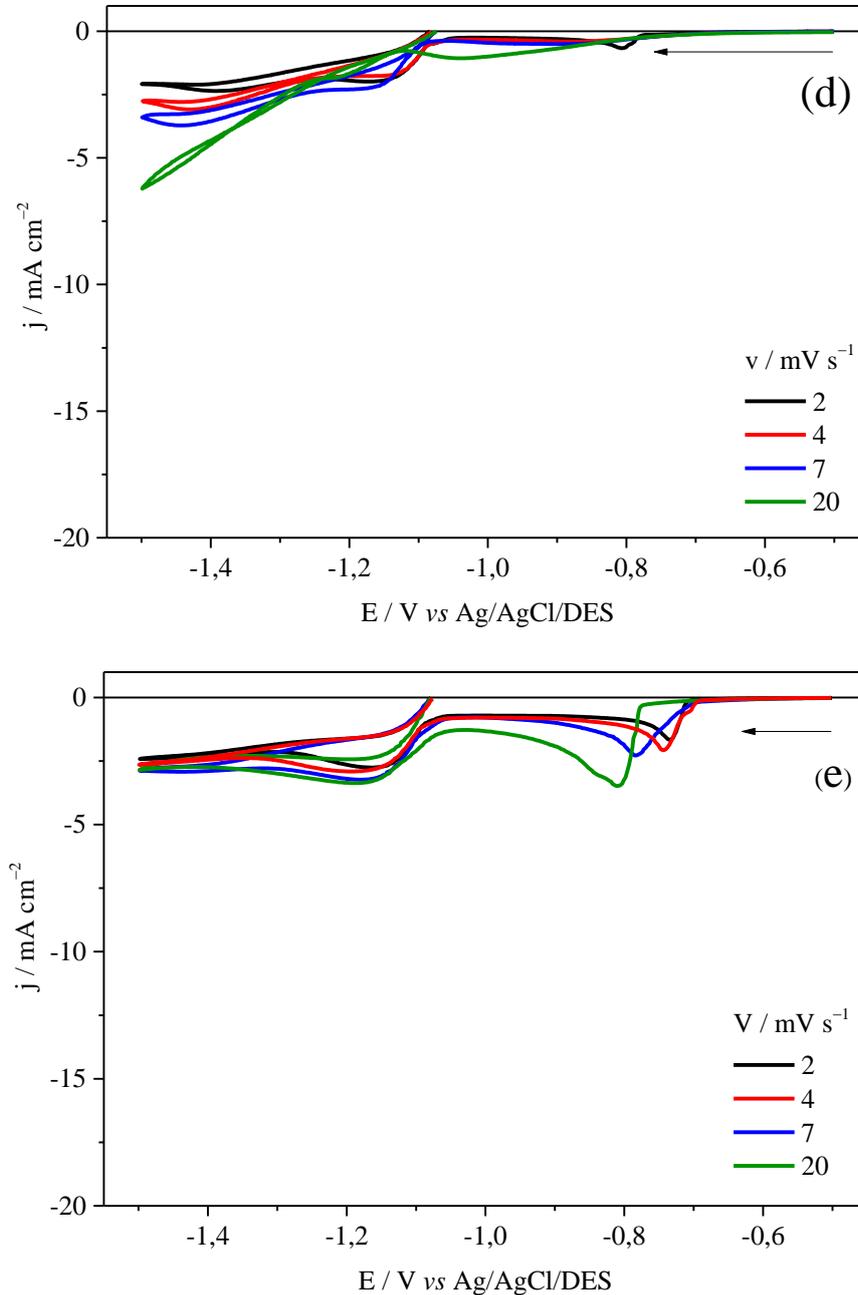
Figura 10 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  variando a velocidade de varredura de  $2$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Em que x: (a)  $0$ ; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$



Continuação: Figura 10 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $65^\circ\text{C}$  variando a velocidade de varredura de 2 a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Em que x: (a) 0; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$



Continuação: Figura 10 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $65^\circ\text{C}$  variando a velocidade de varredura de 2 a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Em que x: (a) 0; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$

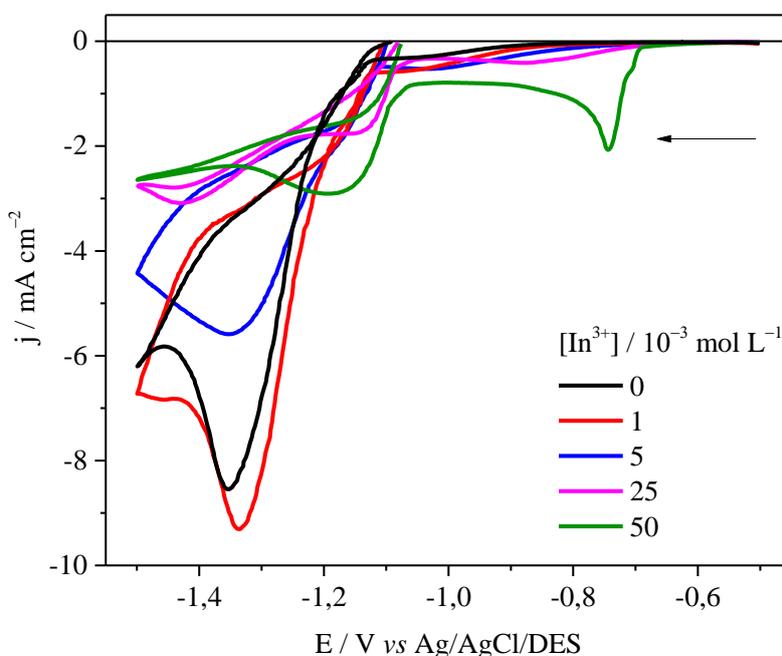


Fonte: próprio autor.

Nas Figuras 10d e 10e, nota-se que o processo de redução dos íons  $\text{Zn}^{2+}$ , junto à descarga do solvente, diminuiu. A partir das Figuras 9 e 10, observa-se que a superfície de Índio, formada na varredura direta de potenciais, promove a inibição do fenômeno de descarga do solvente. Isso afeta diretamente o processo de redução  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , pois o mesmo ocorre de acordo com as Equações 4 a 6. (22,23)

A Figura 11 mostra o efeito da concentração de íons  $\text{In}^{3+}$  sobre os voltamogramas cíclicos obtidos sobre superfície de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  em  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  no intervalo de potencial de  $-0,5 \text{ V}$  a  $-1,5 \text{ V}$  a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  e  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Observou-se, com aumento do teor de  $\text{InCl}_3$ , o processo de redução dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  menos evidente, o qual é iniciado em  $-1,10 \text{ V}$ . Isso está relacionado ao fenômeno de inibição da descarga do solvente promovido pela superfície de Índio eletrodepositada, com processo de redução iniciado em  $-0,71 \text{ V}$ , evidenciado somente quando estão presentes no eletrólito  $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{InCl}_3$ , como mostra a Figura 11.

Figura 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  e  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que x: (a) 0; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$

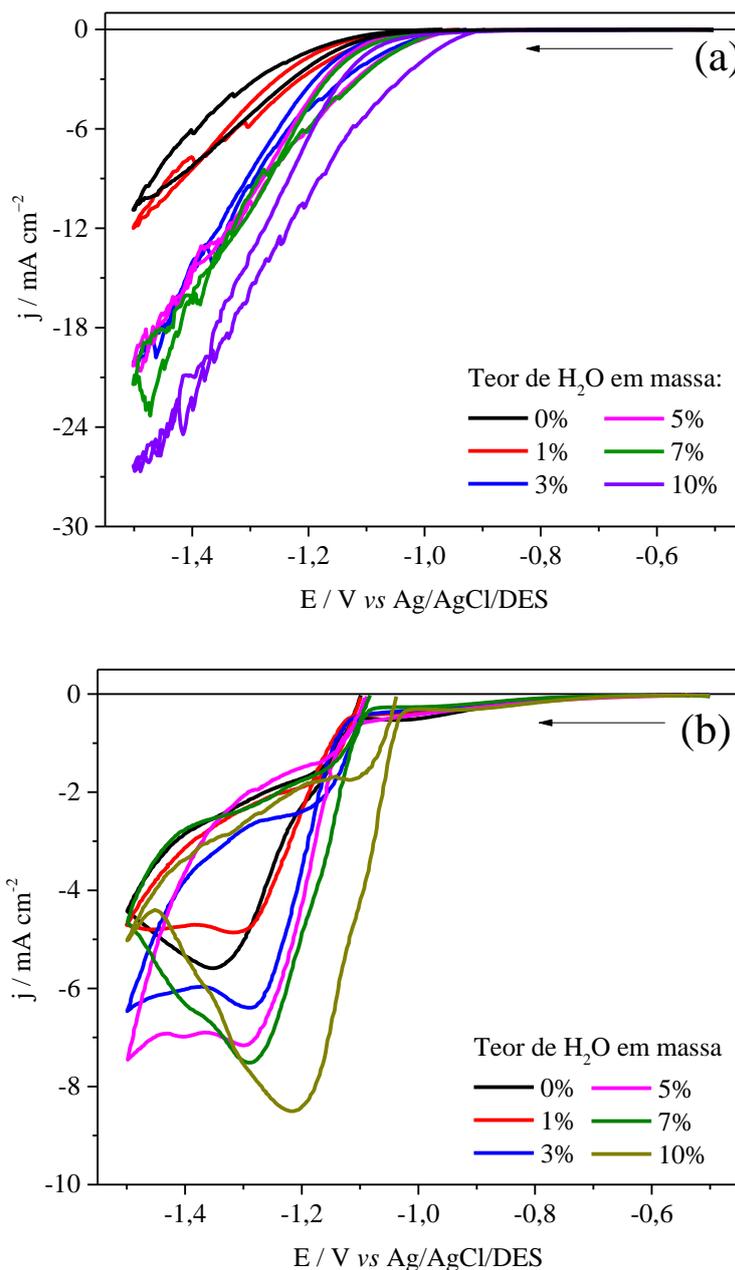


Fonte: próprio autor.

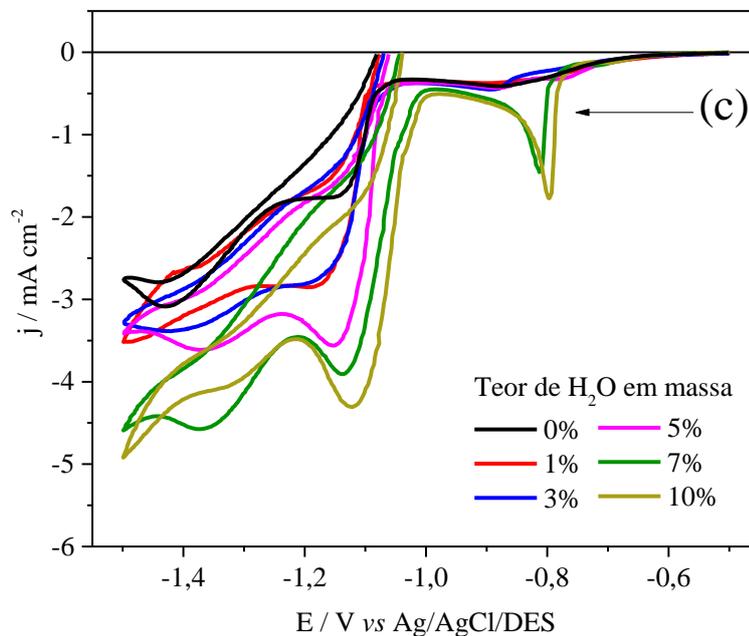
Foi estudado ainda o efeito do teor de água nos eletrólitos  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ ,  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ . Os resultados estão exibidos na Figura 12. De acordo com a Figura 12a percebe-se que o aumento do conteúdo de água no solvente  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  diminuiu o intervalo de estabilidade eletroquímica, deslocando o fenômeno de descarga do solvente a valores mais positivos de potencial, o que está de acordo com a literatura. (41) A Figura 12b mostra que a adição de água desloca progressivamente o potencial de redução dos íons Zinco a valores mais positivos, ao passo que a densidade de corrente catódica também aumenta. Por fim, a Figura 12c exibe

comportamento semelhante a Figura 12b, evidenciando, porém, o processo de redução  $\text{In}^{3+}/\text{In}$  em torno de  $-0,8 \text{ V}$ .

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de (a)  $y\% \text{ wt H}_2\text{O} + 1\text{ChCl}:2\text{E}$ ; (b)  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  e (c)  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  e  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que  $y$  variou de 0 a 10



Continuação: Figura 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o substrato de aço carbono 1020 em meio de (a)  $y\%$  wt  $H_2O+1ChCl:2EG$ ; (b)  $ZnCl_2$   $0,4\text{ mol L}^{-1}+InCl_3$   $5\times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1} + y\%$  wt  $H_2O+1ChCl:2EG$  e (c)  $ZnCl_2$   $0,4\text{ mol L}^{-1}+InCl_3$   $25\times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1} + y\%$  wt  $H_2O+1ChCl:2EG$  a  $4\text{ mV s}^{-1}$  e  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . Em que  $y$  variou de 0 a 10



Fonte: próprio autor.

Os resultados voltamétricos vistos na Figura 12c mostram tendência similar para ambos os processos de redução associados à  $In^{3+}/In$  e à  $Zn^{2+}/Zn$ : o aumento do conteúdo de água no eletrólito promove deslocamento dos potenciais de redução a valores mais positivos e a densidade de corrente de redução aumenta. No entanto, é possível observar que este efeito é mais acentuado para o processo envolvendo o Zinco, indicando que o aumento do teor de água no DES favorece a redução da espécie  $Zn^{2+}$ . (16)

#### 4.1.2. Viscosidade, massa específica e coeficiente de difusão

Afim de melhor entendimento acerca das propriedades de transporte dos íons  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$  no eletrólito, foram determinados os valores de viscosidade, massa específica e coeficiente de difusão das espécies eletroativas em função da temperatura. Os resultados podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 – Efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$  em meio de  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$  e  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1ChCl:2EG$ , respectivamente, e efeito da temperatura sobre a viscosidade dinâmica e a massa específica dos meios  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + 1ChCl:2EG$ . Em que y variou de 0 a 10

Viscosidade $\eta$ / mPa s					
Eletrólito	%H <sub>2</sub> O	Temperatura / °C			
		23	45	65	80
$25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} InCl_3$	0	48,907	21,657	12,149	8,486
$0,4 \text{ mol L}^{-1} ZnCl_2$	0	51,288	22,279	12,366	8,584
$25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} InCl_3 +$	0	47,723	21,006	11,728	8,175
	3			9,9487	
	7			7,873	
$0,4 \text{ mol L}^{-1} ZnCl_2$	10	-	-	6,397	-

Massa específica $\rho$ / g cm <sup>-3</sup>					
Eletrólito	%H <sub>2</sub> O	Temperatura / °C			
		23	45	65	80
$25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} InCl_3$	0	1,1208	1,1085	1,0971	1,0887
$0,4 \text{ mol L}^{-1} ZnCl_2$	0	1,1490	1,1365	1,1251	1,1166
$25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} InCl_3 +$	0	1,1507	1,1394	1,1284	1,1199
	3			1,1241	
	7			1,1231	
$0,4 \text{ mol L}^{-1} ZnCl_2$	10	-	-	1,1201	-

Coeficiente de difusão $D \times 10^8$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>					
Eletrólito		Temperatura / °C			
		23	45	65	80
$25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} InCl_3$		$5,49 \pm 0,45$	$11,7 \pm 3,35$	$28,7 \pm 2,36$	$40,0 \pm 10,9$
$0,4 \text{ mol L}^{-1} ZnCl_2$		$4,37 \pm 1,19$	$44,7 \pm 3,10$	$97,4 \pm 11,6$	$219 \pm 67,7$

Fonte: próprio autor.

O valor de viscosidade para o eletrólito *1ChCl:2EG* encontrado na literatura é por volta de 42 mPa s a 25 °C. (42,43) De acordo com a Tabela 2, a dissolução de íons no eletrólito *1ChCl:2EG* aumentou os valores de viscosidade. Entretanto, o aumento da temperatura promoveu diferença insignificante entre a viscosidade dos eletrólitos e, independentemente do

eletrólito, a viscosidade diminuiu drasticamente quando a temperatura aumentou. A viscosidade está relacionada ao fenômeno de transporte de massa. (44) As moléculas requerem mais espaço livre ao seu redor quando a temperatura é aumentada porque sua velocidade média aumenta com a temperatura. Como resultado, a massa específica diminui e as interações intermoleculares tornam-se mais fracas devido ao aumento da distância entre as moléculas. (45)

A viscosidade também diminuiu com o aumento do teor de água no eletrólito *1ChCl:2EG*. Tomando como exemplo 0 e 10% wt de água, os valores de viscosidade foram 11,728 mPa s e 6,397 mPa s, respectivamente. Este resultado está de acordo com a literatura, que mostra que sistemas eletroquímicos, baseados em solventes eutéticos, apresentam decréscimo na viscosidade com o aumento do conteúdo de água. (46,47) A água afeta a mobilidade dos íons colina aumentando seu coeficiente de difusão, sugerindo interação da água com os íons colina e propriamente com o eletrólito *1ChCl:2EG*. (45,48)

Da mesma forma, a massa específica diminuiu quando a temperatura e o conteúdo de água foram aumentados no eletrólito *1ChCl:2EG* contendo os sais de  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$ . No entanto, a diferença entre os valores está na segunda casa decimal. Sendo a massa específica inversamente proporcional ao volume, a expansão térmica do eletrólito diminuiu os valores de massa específica, assim como, o aumento no volume provocado pela solubilização do conteúdo de água.

Os valores do coeficiente de difusão (D) para as espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$  foram calculados a partir da equação de Cottrell, equação 9. (42,43) Com esse objetivo realizou-se saltos potencioestáticos de -0,5 V para -1,47 V, utilizando cronoamperometria, nas temperaturas de 23 °C, 45 °C, 65 °C e 80 °C. As retas de Cottrell estão apresentadas na Figura 13.

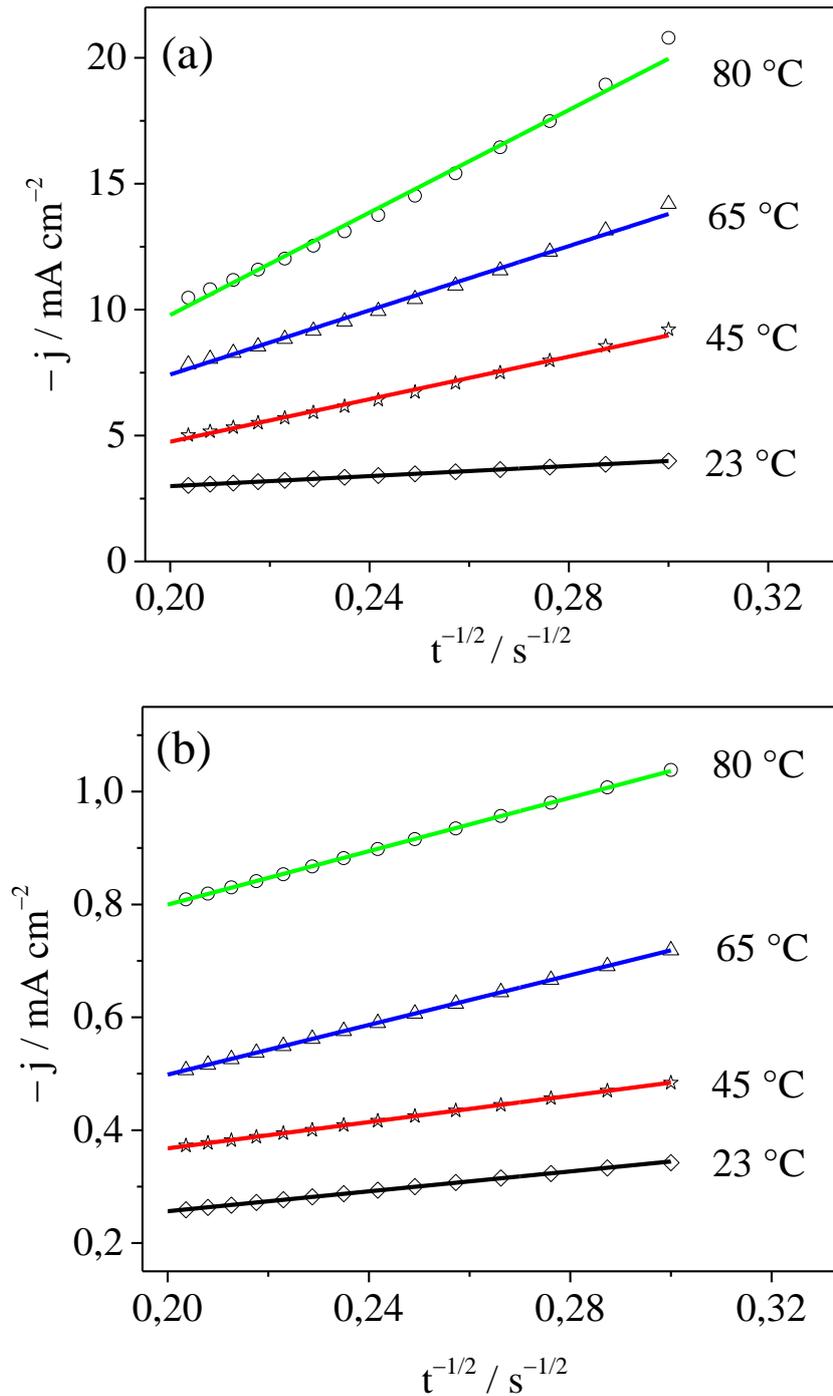
$$I(t) = \frac{ZfAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (9)$$

Em que I é a corrente, z o número de elétrons transferidos no processo, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, D é o coeficiente de difusão, c é a concentração das espécies eletroativas e t é o tempo.

Os valores de D das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$  a diferentes temperaturas em meio de solvente eutético estão apresentados na Tabela 2. Estes valores de D, a 23 °C, são cerca de 100 vezes inferiores àqueles obtidos para as mesmas espécies  $Zn^{2+}$  ( $D = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) (10) e  $In^{3+}$  ( $D = 3,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) (53) em meio aquoso a 25 °C. Além disso, o aumento no coeficiente de difusão com o aumento da temperatura foi observado para todos os sistemas, corroborando com

os resultados encontrados para os valores de viscosidade, os quais diminuem em função do aumento da temperatura. (41)

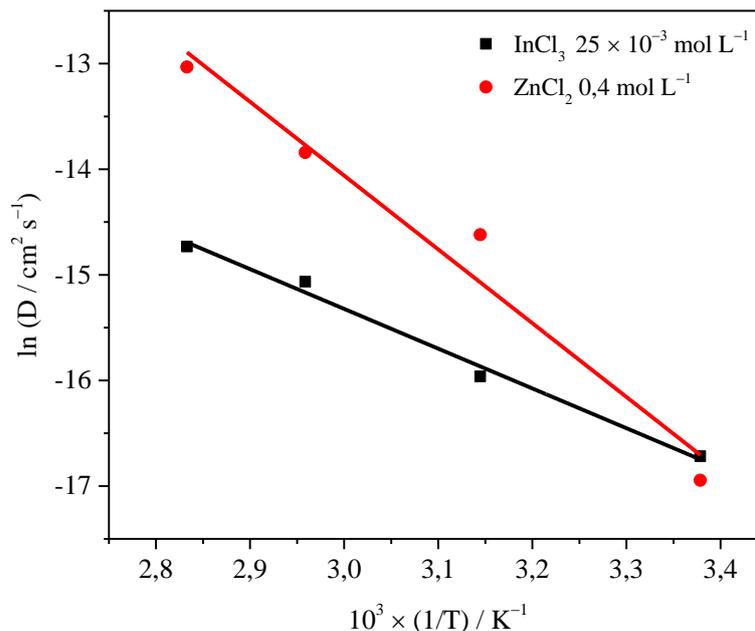
Figura 13 – Retas de Cottrell obtidas por cronoamperometria saltando potenciostaticamente de  $-0,5$  V para  $-1,47$  V sobre aço carbono 1020 no meio de (a)  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  e (b)  $\text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  nas temperaturas de  $23$  °C,  $45$  °C,  $65$  °C e  $80$  °C. Para todas as retas os valores do coeficiente de determinação foram  $\geq 0,99$



Fonte: próprio autor.

Os logaritmos naturais dos coeficientes de difusão mostraram dependência linear com o inverso das temperaturas, Figura 14. (33,51) A linearidade entre esses parâmetros permitiu a utilização de uma equação tipo Arrhenius, equação 10. (52)

Figura 14 – Relação do logaritmo natural do coeficiente de difusão das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$ , obtidos dos meios  $ZnCl_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + IChCl:2EG$  e  $InCl_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + IChCl:2EG$ , respectivamente, *versus* o inverso da temperatura. Para ambas as retas os valores do coeficiente de determinação foram  $\geq 0,96$



Fonte: próprio autor.

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_{at}}{RT} \quad (10)$$

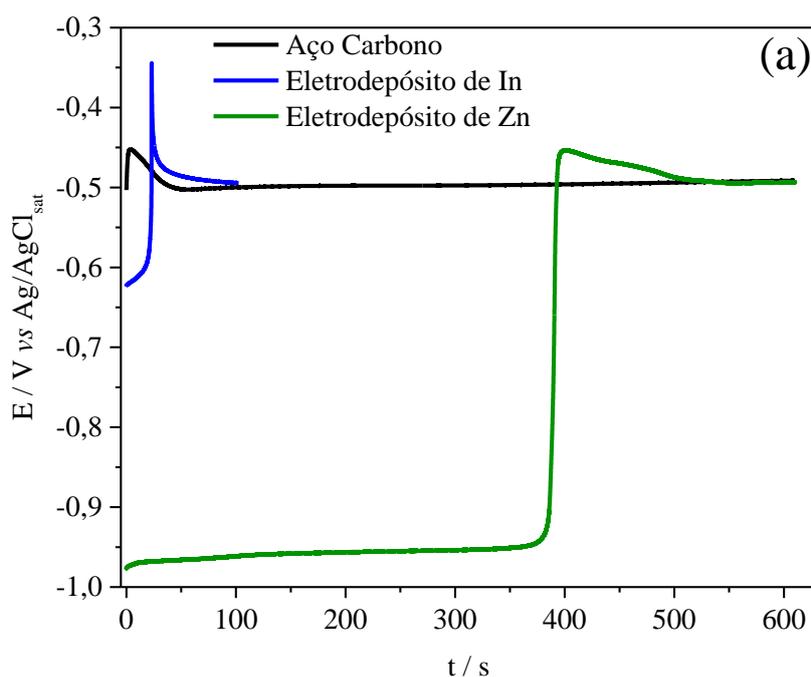
Em que  $D$  é o coeficiente de difusão a uma dada temperatura,  $D_0$  é um valor característico de cada reta que pode ser obtido a partir de extrapolação,  $E_{at}$  é a energia de ativação do processo de difusão,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

A partir da inclinação das retas da Figura 14 foi possível estimar a energia de ativação para a difusão das espécies  $Zn^{2+}$  e  $In^{3+}$ , obtendo-se, respectivamente, os valores de  $58,09 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $31,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A alta energia de ativação para a difusão dos íons Zinco pode estar relacionada a forma como estes íons estão complexados no eletrólito  $IChCl:2EG$ , os quais podem assumir as formas  $[ZnCl_4]^{2-}$  e  $[ZnCl_{4-x}(RO)_x]^{2-}$ . (14)

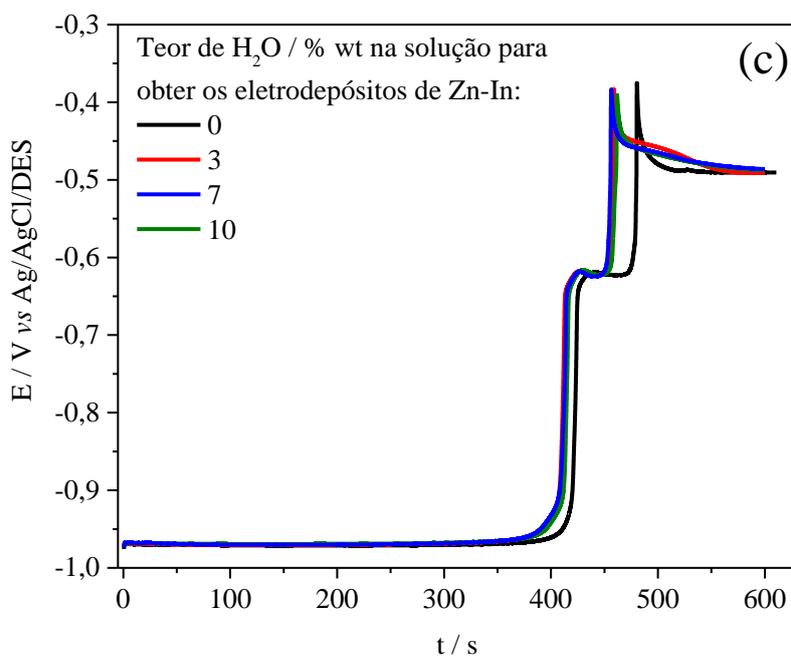
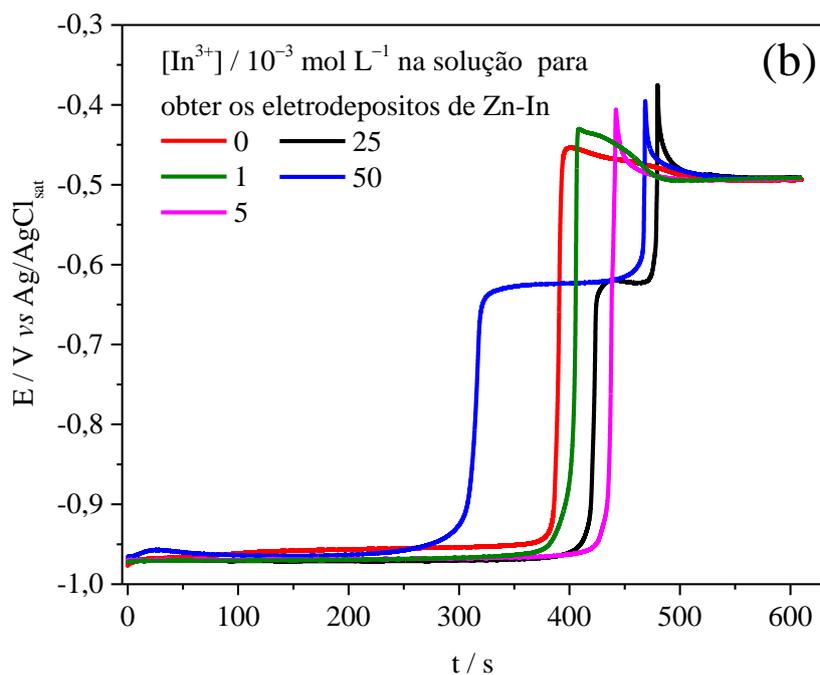
### 4.1.3. Decapagem galvanostática eletroquímica

Eletródipositos foram obtidos potenciostaticamente aplicando potencial de  $-1,2$  V com densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$ . A eletrodiposição se deu em eletrodo estacionário e rotatório a partir de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + \text{1ChCl:2EG}$ . O valor de  $x$  variou de 0 a 50, enquanto o valor de  $y$  variou de 0 a 10. Após a obtenção dos revestimentos, estes foram submetidos à decapagem galvanostática eletroquímica (DGE) em meio de  $\text{NaCl}$   $3,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnSO}_4$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando-se densidade de corrente de  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os resultados estão exibidos na Figura 15. Além disso, baseando-se nos resultados de DGE e usando as equações 11, 12, 13 e 14 foram calculadas as eficiências faradáicas e as espessuras dos eletródipositos. A eficiência faradáica e os percentuais de Índio eletródipositado, podem ser vistos na Figura 16, enquanto os valores de espessura dos eletródipositos estão exibidos na Figura 17.

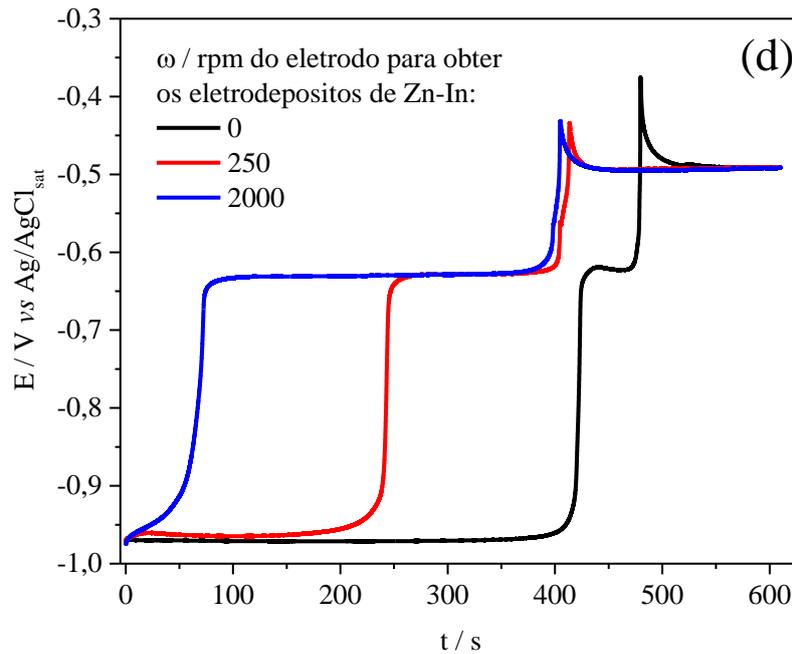
Figura 15 – Decapagem galvanostática eletroquímica em meio de  $\text{NaCl}$   $3,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnSO}_4$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando densidade de corrente de  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $23^\circ \text{C}$  do (a) aço carbono e dos eletródipositos de In e Zn obtidos a partir de  $\text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{1ChCl:2EG}$  e  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{1ChCl:2EG}$ , (b) dos eletródipositos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + \text{1ChCl:2EG}$ , (c) dos eletródipositos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + \text{1ChCl:2EG}$  e (d) dos eletródipositos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sobre eletrodo com diferentes rotações. Eletródipositos foram obtidos aplicando  $-1,2$  V com  $3 \text{ C cm}^{-2}$



Continuação: Figura 15 – Decapagem galvanostática eletroquímica em meio de  $\text{NaCl } 3,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnSO}_4 0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando densidade de corrente de  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  do (a) aço carbono e dos eletrodos de In e Zn obtidos a partir de  $\text{InCl}_3 25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  e  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$ , (b) dos eletrodos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 x \text{ mol L}^{-1} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$ , (c) dos eletrodos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  e (d) dos eletrodos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sobre eletrodo com diferentes rotações. Eletrodos foram obtidos aplicando  $-1,2 \text{ V}$  com  $3 \text{ C cm}^{-2}$



Continuação: Figura 15 – Decapagem galvanostática eletroquímica em meio de  $\text{NaCl } 3,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnSO}_4 0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando densidade de corrente de  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  do (a) aço carbono e dos eletrodos de In e Zn obtidos a partir de  $\text{InCl}_3 25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{1ChCl:2EG}$  e  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{1ChCl:2EG}$ , (b) dos eletrodos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 x \text{ mol L}^{-1} + \text{1ChCl:2EG}$ , (c) dos eletrodos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + \text{1ChCl:2EG}$  e (d) dos eletrodos obtidos a partir de  $\text{ZnCl}_2 0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sobre eletrodo com diferentes rotações. Eletrodos foram obtidos aplicando  $-1,2 \text{ V}$  com  $3 \text{ C cm}^{-2}$



Fonte: próprio autor.

$$EF \% = \frac{Q_{\text{oxidação}}}{|Q_{\text{redução}}|} \times 100\% \quad (11)$$

$$Q_{\text{oxidação}} = I \times t \quad (12)$$

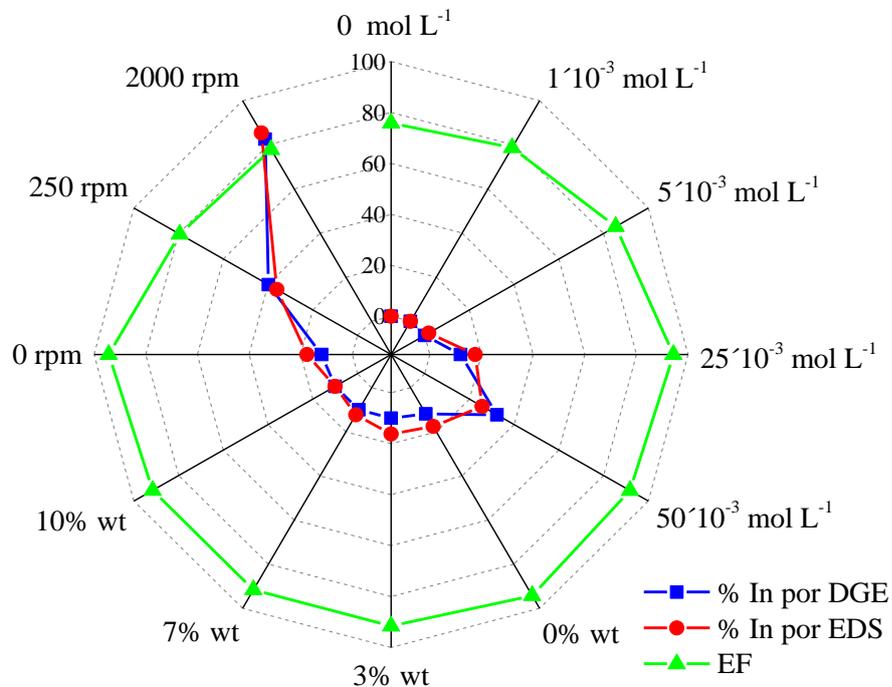
$$E_R = \left( \frac{\%_{\text{In}} E_{g_{\text{In}}}}{\rho_{\text{In}}} + \frac{\%_{\text{Zn}} E_{g_{\text{Zn}}}}{\rho_{\text{Zn}}} \right) \frac{Q_{\text{oxidação}}}{AF} \quad (13)$$

$$E_T = \left( \frac{\%_{\text{In}} E_{g_{\text{In}}}}{\rho_{\text{In}}} + \frac{\%_{\text{Zn}} E_{g_{\text{Zn}}}}{\rho_{\text{Zn}}} \right) \frac{Q_{\text{redução}}}{AF} \quad (14)$$

Em que EF é a eficiência faradáica,  $Q_{\text{redução}}$  é a carga elétrica usada durante a eletrodeposição; I e t são, respectivamente, a corrente elétrica aplicada e o tempo necessário para o potencial característico do aço carbono ser registrado durante a DGE,  $E_R$  é a espessura real,  $\%_{\text{In}}$  é o percentual de Índio eletrodepositado de acordo com DGE (no caso do cálculo de  $E_R$ ) ou com EDS (no caso do cálculo de  $E_T$ ),  $E_{g_{\text{In}}}$  é o equivalente-grama do Índio,  $\rho_{\text{In}}$  é a massa específica

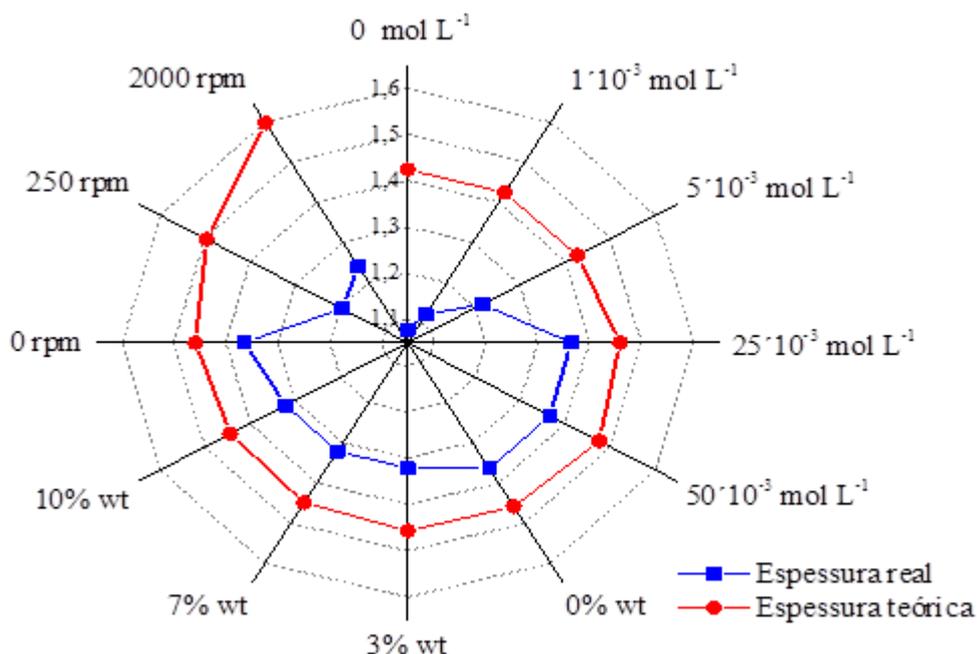
do Índio,  $\%_{Zn}$  é o percentual de Zinco eletrodepositado de acordo com DGE (no caso do cálculo de  $E_R$ ) ou com EDS (no caso do cálculo de  $E_T$ ),  $E_{gZn}$  é o equivalente-grama do Zinco,  $\rho_{Zn}$  é a massa específica do Zinco,  $A$  é a área do eletrodo de trabalho e  $F$  a constante de Faraday.

Figura 16 – Eficiência faradaica (EF) e porcentagens de Índios obtida por DGE e EDS dos eletrodepósitos obtidos sob variação de diferentes parâmetros: Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de  $\text{InCl}_3$  na solução  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + \text{IChCl}:2\text{EG}$ , teor de água (%) em massa na  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + \text{IChCl}:2\text{EG}$  e velocidade de rotação do eletrodo de aço carbono (rpm) em  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{IChCl}:2\text{EG}$ . Os eletrodepósitos foram obtidos aplicando  $-1,2 \text{ V}$  com  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  e a DGE em  $\text{NaCl}$   $3,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnSO}_4$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$



Fonte: próprio autor.

Figura 17 – Espessura teórica e espessura real, ambas dadas em  $\mu\text{m}$ , calculadas respectivamente por EDS e DGE dos eletrodepósitos obtidos sob variação de diferentes parâmetros: Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de  $\text{InCl}_3$  na solução  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1} + \text{IChCl}:2\text{EG}$ , teor de água (%) em massa na  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + y\% \text{ wt H}_2\text{O} + \text{IChCl}:2\text{EG}$  e velocidade de rotação do eletrodo de aço carbono (rpm) em  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{IChCl}:2\text{EG}$ . Os eletrodepósitos foram obtidos aplicando  $-1,2 \text{ V}$  com  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  e a DGE em  $\text{NaCl}$   $3,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnSO}_4$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando  $5,88 \text{ mA cm}^{-2}$



Fonte: próprio autor.

A partir da Figura 15a pode-se observar o potencial de equilíbrio característico para as superfícies de Aço carbono, Índio e Zinco, respectivamente localizados a  $-0,49 \text{ V}$ ,  $-0,65$  e  $-0,97 \text{ V}$ . (53–55) Nenhum outro potencial de equilíbrio, que caracteriza-se algum composto intermetálico de Zinco e Índio, foi observado nas Figuras 15b, 15c e 15d, indicando que as condições experimentais usadas nesta pesquisa não favoreceram a formação de compostos intermetálicos de Zn-In.

De acordo com a Figura 15b, nota-se que o aumento da concentração de  $\text{In}^{3+}$  no eletrólito, modifica o perfil da curva potencial vs tempo, aumentando o tempo de estabilização da fase In, de 40 s para 124 s. Este resultado foi corroborado pelas análises de EDS, as quais indicaram aumento de Índio eletrodepositado quando a concentração de  $\text{In}^{3+}$  no eletrólito foi variada de  $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para  $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , como mostra a Figura 16. Quando a concentração de  $\text{In}^{3+}$  no eletrólito foi igual a  $0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , os percentuais de Índio eletrodepositado, de acordo com análises de EDS, foram

respectivamente, 0% wt, 0% wt e 1,8% wt, podendo-se visualizar na Figura 16. De acordo com a Figura 15b, nenhum potencial de equilíbrio referente à fase In foi observado para estes eletrodepósitos, mesmo aquele que apresentou 1,8% wt de Índio eletrodepositado. Possivelmente isto ocorreu por causa das condições usadas para a obtenção da curva de potencial vs tempo não serem adequadas. (56,57) De acordo com a Figura 16, observou-se que a eficiência faradáica aumentou de 76% para 91% quando a concentração de  $\text{In}^{3+}$  no eletrólito foi aumentada de 0 para  $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , corroborando com os resultados voltamétricos vistos nas Figuras 9 e 10, em que a adição de  $\text{InCl}_3$  ao eletrólito promove a inibição da redução eletroquímica do solvente e conseqüentemente melhora a eficiência faradáica, a qual traz consigo eletrodepósitos mais espessos, como mostra a Figura 17.

A partir da Figura 15c, observou-se que a adição de água ao eletrólito, durante a eletrodeposição, não teve efeitos significativos na curva de potencial vs tempo. Entretanto, o percentual em massa de Índio eletrodepositado diminuiu de 17% para 10% quando adicionou-se 10% wt de água ao banho de eletrodeposição, segundo a análise de EDS, vista na Figura 16. De acordo com a Figura 15c, o tempo necessário para estabilizar o potencial de equilíbrio da superfície de aço carbono diminuiu quando o eletrodepósito foi obtido na presença de água, indicando que a pequena diminuição na eficiência faradáica está relacionada à menor massa de Índio eletrodepositada, como mostra a Figura 16. A Figura 12c mostra aumento nas densidades de corrente catódica e anódica com o aumento do teor de água no eletrólito. Resultados semelhantes foram obtidos no estudo do efeito da adição de água sobre o processo de eletrodeposição de Zn-Ni em  $1\text{ChCl}:2\text{U}$ . (24) Diferentemente da cronoamperometria, técnica usada para a obtenção dos eletrodepósitos, a redução eletroquímica do solvente ( $1\text{ChCl}:2\text{EG} + \text{água}$ ) na voltametria cíclica é menos pronunciada, uma vez que uma camada de Índio é previamente eletrodepositada e só então o Zinco é eletrodepositado. Isto resulta em uma maior eficiência faradáica quando analisada pela voltametria cíclica, diferentemente dos resultados encontrados por DGE, em que a eficiência faradáica é diminuída quando adiciona-se água ao banho de eletrodeposição.

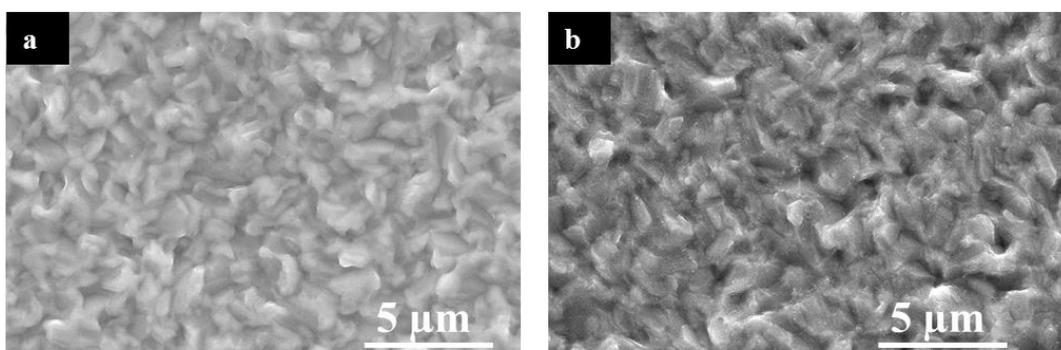
Por último, a Figura 15d mostra que o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, durante a eletrodeposição, implica em eletrodepósitos que possuem maiores tempos de estabilização da fase In, partindo de 40 s a 0 rpm para 315 s a 2000 rpm. O processo de redução eletroquímica do solvente é favorecido com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, mas os processos catódicos das espécies de Zinco,  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  e  $[\text{ZnCl}_{4-x}(\text{RO})_x]^{2-}$ , são desfavorecidos. De acordo com Vieira e colaboradores (20), as espécies de Zinco, formadas na camada de difusão, são transportadas para o seio da solução quando uma força hidrodinâmica

é aplicada. A variação na velocidade de rotação do eletrodo de 0 a 2000 rpm aumentou a massa de Índio eletrodepositado, enquanto diminuiu a massa de Zinco eletrodepositado. Isto foi suficiente para diminuir a eficiência faradáica de 94% para 78%, como pode ser visto na Figura 16, e conseqüentemente, diminuir a espessura real dos eletrodepósitos, como mostra a Figura 17. Ao rotacionar o eletrodo, é esperado que mais espécies eletroativas cheguem à superfície do eletrodo por convecção e, por conseqüência, espera-se eletrodepósitos mais espessos, como mostra a Figura 17. No entanto, como já discutido anteriormente, a rotação do eletrodo desfavorece a eletrodeposição de Zinco e a espessura real do eletrodepósito diminuiu.

#### 4.2. Caracterizações físicas dos eletrodepósitos

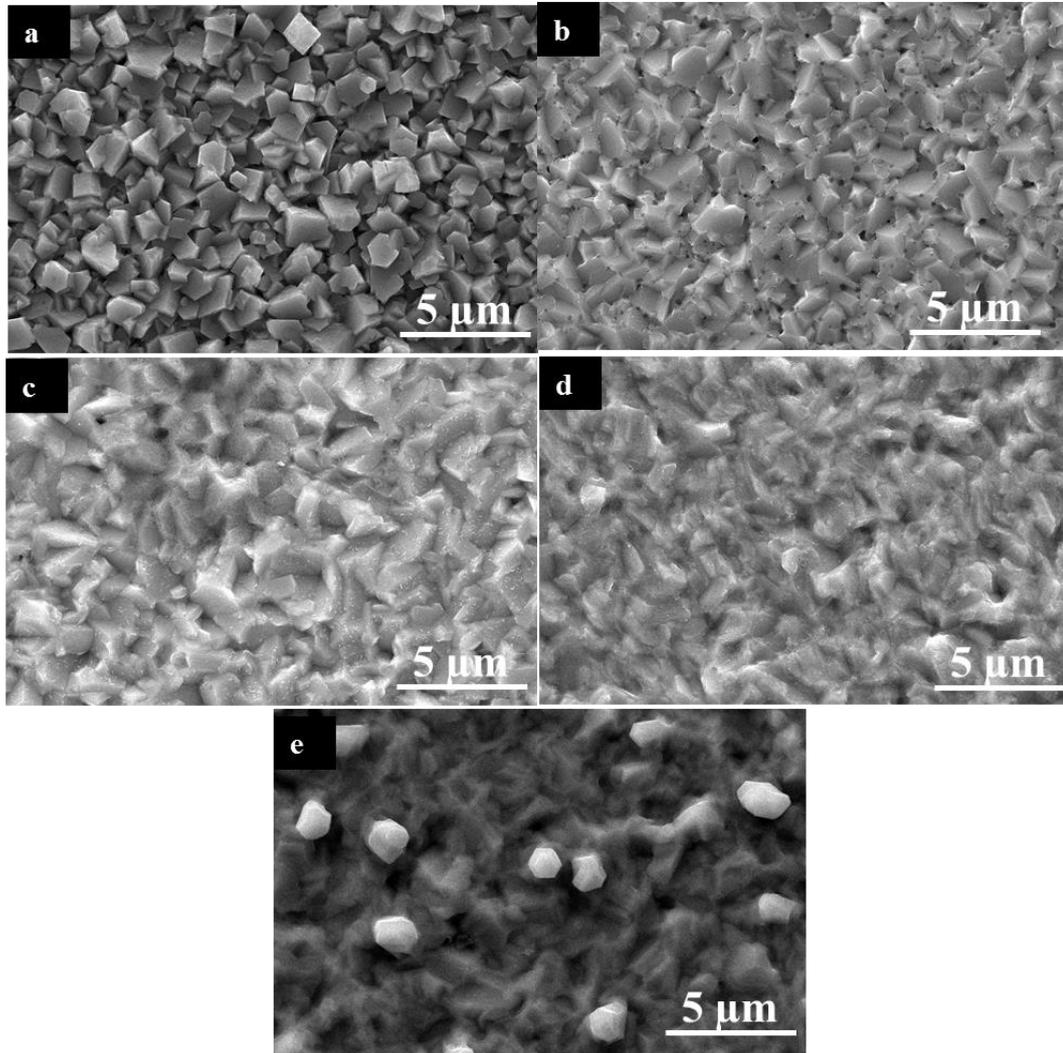
Usando um microscópio eletrônico de varredura (Quanta FEG 450) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X foi possível observar a morfologia e a composição química dos eletrodepósitos obtidos nesta pesquisa. A composição química determinada por EDS está exibida na Figura 16 e as micrografias nas Figuras 18, 19, 20 e 21. Os parâmetros, temperatura, concentração de  $\text{In}^{3+}$  e adição de  $\text{H}_2\text{O}$  no eletrólito, assim como a velocidade de rotação do eletrodo, foram avaliados. A partir da Figura 18, observa-se que a variação de temperatura de 23 °C para 65 °C não exerceu influência na morfologia dos eletrodepósitos, mas afetou o percentual de Índio eletrodepositado, uma vez que a 23 °C o filme foi constituído por 26,0% de Índio e 65 °C seu percentual foi de 17,6%.

Figura 18 – Micrografias de eletrodepósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$  0,4 mol  $\text{L}^{-1}$ + $\text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ + $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ , aplicando -1,2 V e densidade de carga de 3 C e  $\text{cm}^{-2}$  nas temperaturas de (a) 23 °C e (b) 65 °C



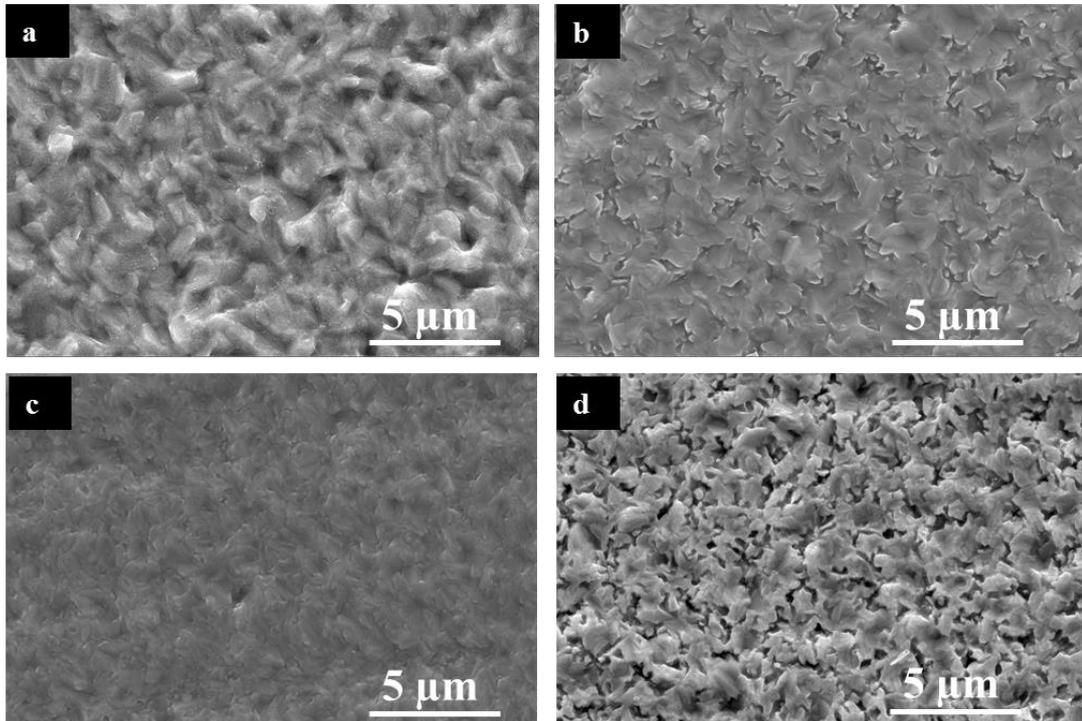
Fonte: próprio autor.

Figura 19 – Micrografias de eletrodepósitos de Zn e Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que x: (a) 0; (b)  $1 \times 10^{-3}$ ; (c)  $5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $25 \times 10^{-3}$  e (e)  $50 \times 10^{-3}$



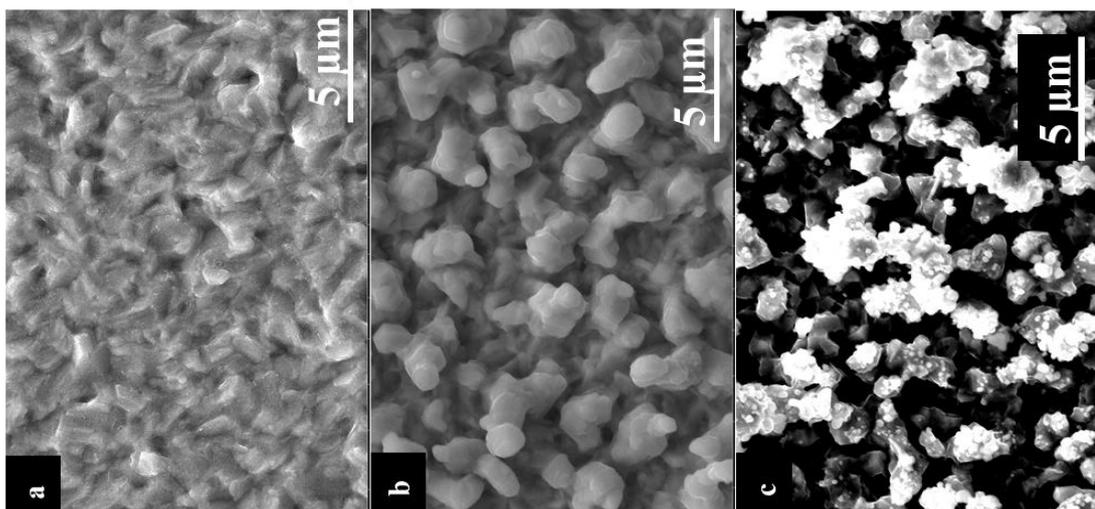
Fonte: próprio autor.

Figura 20 – Micrografias de eletrodepósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  +  $y\%$  wt  $\text{H}_2\text{O} + 1\text{ChCl}:2\text{EG}$  aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em que  $y$ : (a) 0; (b) 3; (c) 7 e (d) 10



Fonte: próprio autor.

Figura 21 – Micrografias de eletrodepósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ , aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  e diferentes velocidades de rotação do eletrodo de aço carbono: (a) 0 rpm, (b) 250 rpm e (c) 2000 rpm



Fonte: próprio autor.

Na Figura 19a, é perceptível a presença de cristais característicos do Zinco eletrodepositado (7,17), apresentando morfologia irregular. O aumento do conteúdo de Índio eletrodepositado, partindo da Figura 19b a 19e, modifica a morfologia dos eletrodepósitos, diminuindo progressivamente as imperfeições e tornando o filme mais uniforme. Resultado semelhante foi obtido ao adicionar H<sub>2</sub>O ao eletrólito *1ChCl:2EG* contendo ZnCl<sub>2</sub> 0,4 mol L<sup>-1</sup> + InCl<sub>3</sub> 25 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, como mostra a Figura 20. Da Figura 20a a 20c, a morfologia torna-se mais uniforme com o aumento do teor de H<sub>2</sub>O, livre de rachaduras ou falhas, o que está de acordo com a literatura. (24) Por outro lado, a adição de 10% de H<sub>2</sub>O ao eletrólito, Figura 20d, modificou a morfologia, apresentando irregularidades e grãos separados, indicando um limite máximo para a adição de H<sub>2</sub>O ao eletrólito. A Figura 21 exibe as micrografias dos eletrodepósitos obtidos sobre eletrodo de disco rotatório. Pode ser visto que o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, da Figura 21a a 21c, torna os eletrodepósitos ricos em Índio e menos uniformes, com imperfeições na superfície, as quais já foram reportadas na literatura. (31)

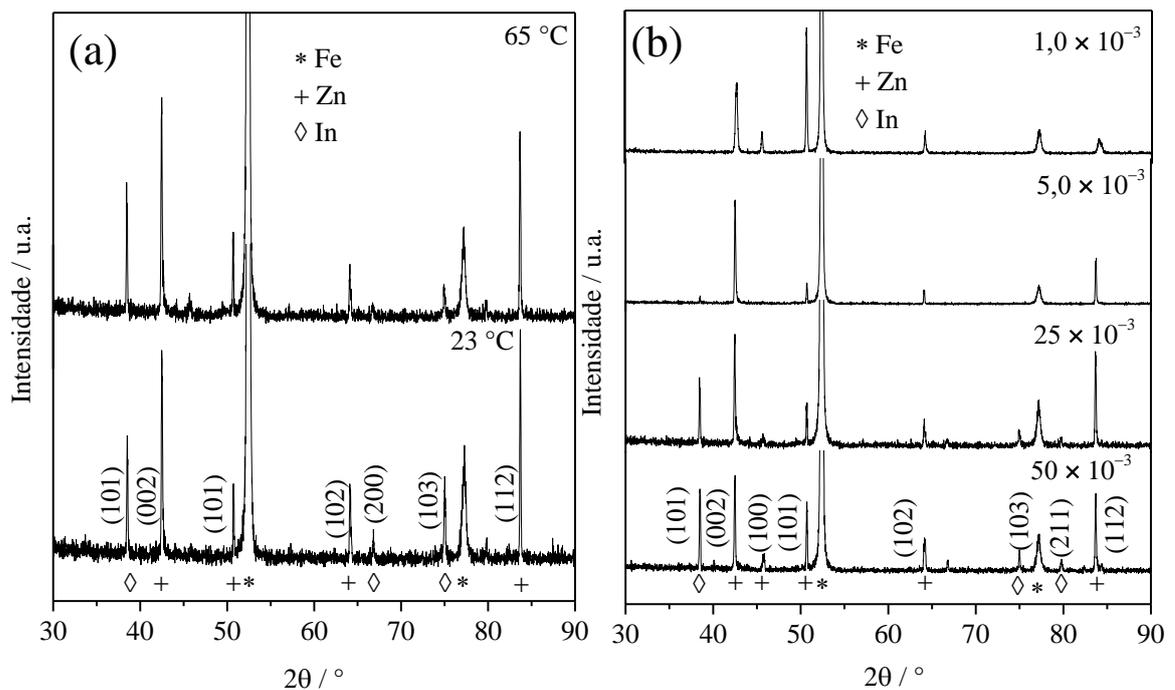
Análises de Difração de raios-X foram realizadas com o objetivo de determinar as fases cristalográficas dos eletrodepósitos obtidos sob diversas condições. A Figura 22 exibe estes resultados. Os difratogramas revelam que o aumento de temperatura desfavoreceu a eletrodeposição de Índio nas orientações cristalográficas [200] e [103], isso pôde ser constatado a partir da comparação entre estes picos com os picos [102], referente ao Zinco, e o pico em  $2\theta = 77,1^\circ$ , referente ao Ferro presente no substrato, como mostra a Figura 22a. Este resultado concorda com o resultado observado a partir de EDS, o qual mostrou diminuição do teor de Índio eletrodepositado com o aumento da temperatura.

A Figura 22b mostra o efeito da adição de In<sup>3+</sup> na solução de eletrodeposição. Análises de DRX não foram realizadas para filmes obtidos a partir de ZnCl<sub>2</sub> 0,4 mol L<sup>-1</sup> + InCl<sub>3</sub> 1 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em *1ChCl:2EG* porque estes revestimentos não apresentaram Índio em sua composição, como visto nas análises de EDS exibidas na Figura 16.

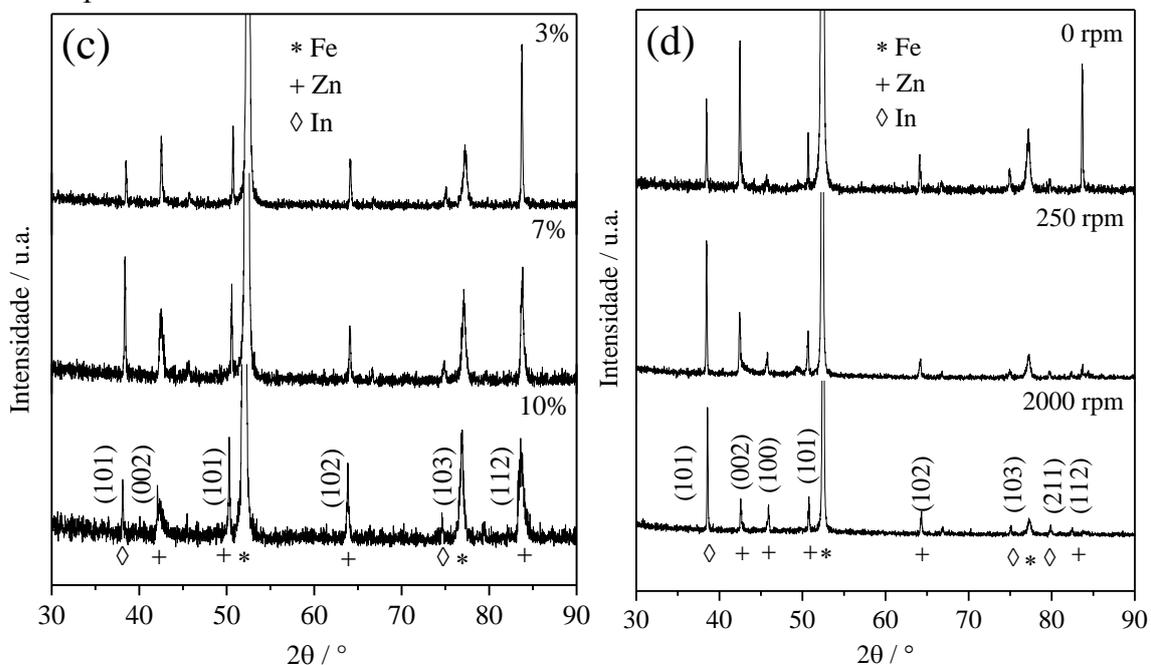
Os picos em  $2\theta = 52.5^\circ$  e  $77.1^\circ$  são característicos da fase Fe presente no substrato, (58) enquanto picos em  $2\theta = 42.7^\circ$ ,  $45.6^\circ$ ,  $50.7^\circ$ ,  $64.2^\circ$  e  $83.9^\circ$  são característicos da fase Zn. (59) Com o aumento de Índio no filme surgem picos característicos desta fase em  $2\theta = 38.5^\circ$ ,  $74.8^\circ$  e  $79.8^\circ$  (60) os quais tornam-se cada vez mais intensos, caracterizando o aumento do teor de Índio no eletrodepósito, o que está de acordo com os resultados de EDS e DGE vistos na Figura 16. Análises de DRX de eletrodepósitos obtidos a partir de ZnCl<sub>2</sub> 0,4 mol L<sup>-1</sup> + InCl<sub>3</sub> 25 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em *1ChCl:2EG* com diferentes teores de H<sub>2</sub>O não mostraram mudanças significativas nos difratogramas, Figura 22c, corroborando com os resultados de DGE vistos na

Figura 15c, em que o perfil da curva de potencial vs tempo pouco variou, e Figura 16, em que observou-se apenas pequena diminuição na eficiência faradáica de 94% para 92%. Por outro lado, de acordo com a Figura 22d, é possível observar que a rotação do eletrodo intensifica o pico em  $2\theta = 38.5^\circ$  indicando aumento da quantidade de Índio eletrodepositado com orientação [101] e diminuição do Zinco eletrodepositado com orientação [112]. Estes resultados estão em bom acordo com os resultados de EDS e DGE, vistos na Figura 15d e na Figura 16, que mostram um eletrodeósito rico em Índio com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo.

Figura 22 – Difratogramas de eletrodeósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1}$  +  $y\%$  wt  $\text{H}_2\text{O}$  +  $1\text{ChCl}:2\text{EG}$  aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$ : (a)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $23^\circ\text{C}$  e  $65^\circ\text{C}$ ; (b)  $x = 0$ ;  $1 \times 10^{-3}$ ;  $5 \times 10^{-3}$ ;  $25 \times 10^{-3}$  e  $50 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $65^\circ\text{C}$ ; (c)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0,7$  e  $10$  a  $65^\circ\text{C}$ ; (d)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $65^\circ\text{C}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo:  $0 \text{ rpm}$ ,  $250 \text{ rpm}$  e  $2000 \text{ rpm}$



Continuação: Figura 22 – Difratoogramas de eletrodépósitos de Zn-In obtidos sobre substrato de aço carbono 1020 em meio de  $\text{ZnCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{InCl}_3$   $x \text{ mol L}^{-1}$  +  $y\%$  wt  $\text{H}_2\text{O}$  +  $1 \text{ ChCl} : 2 \text{ ECG}$  aplicando  $-1,2 \text{ V}$  e densidade de carga de  $3 \text{ C cm}^{-2}$ : (a)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $x = 0$ ;  $1 \times 10^{-3}$ ;  $5 \times 10^{-3}$ ;  $25 \times 10^{-3}$  e  $50 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0,7$  e  $10$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $x = 25 \times 10^{-3}$  e  $y = 0$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo:  $0 \text{ rpm}$ ,  $250 \text{ rpm}$  e  $2000 \text{ rpm}$



Fonte: próprio autor.

## 5 CONCLUSÃO

Uma nova metodologia de eletrodeposição de Zn-In em meio não aquoso foi relatada usando eletrodo de aço carbono e solvente eutéctico composto por *1ChCl:2EG*. Foi possível detectar processos eletroquímicos referentes a eletrodeposição de Zinco e Índio utilizando voltametria cíclica, a qual também mostrou que o aumento da temperatura intensificou tais processos, mas não provocou mudanças significativas dos eletrodepósitos, haja vista as análises de MEV. O aumento da quantidade de  $\text{In}^{3+}$  no eletrólito, aumentou a eficiência da eletrodeposição, enquanto a adição de água em *1ChCl:2EG* não provocou mudanças significativas nos processos eletroquímicos, mas alterou a morfologia dos eletrodepósitos. Os valores de viscosidade e massa específica dos eletrólitos estudados diminuíram com o aumento da temperatura, enquanto os coeficientes de difusão das espécies  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{In}^{3+}$  aumentaram. Usando uma equação do tipo Arrhenius, estimou-se os valores das energias de ativação para o processo de difusão das espécies  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{In}^{3+}$ , obtendo-se, respectivamente, os valores de  $58,09 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $31,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ . As análises de DGE foram validadas por DRX, com ambas apresentando somente as fases de Zn e In nos eletrodepósitos obtidos. De acordo com os resultados de DGE ainda é possível concluir que a eficiência faradáica aumentou com a concentração de  $\text{In}^{3+}$  no eletrólito, mas diminuiu com a velocidade de rotação do eletrodo. A morfologia dos eletrodepósitos não sofreram mudança com a temperatura, sendo apenas variado o percentual de Índio eletrodepositado. A adição de  $\text{InCl}_3$  e de 3 e 7% wt de  $\text{H}_2\text{O}$  ao eletrólito provocou mudanças morfológicas nos eletrodepósitos obtidos, os tornando mais uniformes. No entanto, a rotação do eletrodo, produziu eletrodepósitos com superfície irregular e não uniforme, com a presença de grãos isolados. Por fim, as análises de DRX mostraram desfavorecimento das fases de In com o aumento da temperatura, mas favorecimento destas fases com o aumento de  $\text{InCl}_3$  no eletrólito e com a velocidade de rotação do eletrodo, enquanto a adição de ao banho eletrolítico não promoveu mudanças significativas.

## REFERÊNCIAS

- 1 GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and practice of metal electrodeposition**. New York: Springer, 2011.
- 2 BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.
- 3 BRETT, M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, methods, and applications**. New York: OUP Oxford, 1993.
- 4 PLETCHER, D. R. et al. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.
- 5 LI, Q. et al. Electrodeposition of nanocrystalline zinc on steel for enhanced resistance to corrosive wear. **Surf. Coatings Technol.** v. 304, [s.n.], p. 567-573, 2016.
- 6 ALIAS, N.; MOHAMAD, A. A. Morphology study of electrodeposited zinc from zinc sulfate solutions as anode for zinc-air and zinc-carbon batteries. **J. King Saud Univ. - Eng. Sci.** v. 27, n. 1, p. 43-48, 2015.
- 7 CHUNYAN, L. et al. Electrodeposition of Zn from 1-allyl-3-methylimidazolium bromide containing ZnBr<sub>2</sub>. **J. Electroanal. Chem.** v. 832, [s.n.], p. 467-474, 2019.
- 8 LOUKIL, N.; FEKI, M. Zn–Mn alloy coatings from acidic chloride bath: Effect of deposition conditions on the Zn–Mn electrodeposition-morphological and structural characterization. **Appl. Surf. Sci.** v. 410, [s.n.], p. 574-584, 2017.
- 9 LI, B. et al. Synthesis and characterization of a novel Zn-Ni and Zn-Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coating by pulse electrodeposition. **Appl. Surf. Sci.** v. 458, [s.n.], p. 665-677, 2018.
- 10 OHBA, M. et al. Study of metal electrodeposition by means of simulated and experimental polarization curves: Zinc deposition on steel electrodes. **Electrochim. Acta.** v. 309, [s.n.], p. 86-103, 2019.
- 11 OUAKKI, M.; EL FAZAZI, A.; CHERKAOUI, M. Electrochemical deposition of Zinc on mild steel. **Mediterr. J. Chem.** v. 8, n. 1, p. 30-41, 2019.
- 12 YUAN, L. et al. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China.** v. 27, n. 7, p. 1656-1664, 2017.
- 13 BAO, Q. et al. Electrodeposition of zinc from low transition temperature mixture formed by choline chloride + lactic acid. **Mater. Today Commun.** v. 14, [s.n.], p. 249-253, 2018.
- 14 WHITEHEAD, A. H.; PÖLZLER, M.; GOLLAS, B. Zinc Electrodeposition from a Deep Eutectic System Containing Choline Chloride and Ethylene Glycol. **J. Electrochem. Soc.** v. 157, n. 6, p. 328-334, 2010.

- 15 ABBOTT, A. P. et al. The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents. **Electrochim. Acta.** v. 56, n. 14, p. 5272-5279, 2011.
- 16 PEREIRA, N. M. et al. Electrodeposition of Zinc from Choline Chloride-Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent: Effect of the Tartrate Ion. **J. Electrochem. Soc.** v. 159, n. 9, p. 501-506, 2012.
- 17 YANG, H.; REDDY, R. G. Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid. **Electrochim. Acta.** v. 147, [s.n.], p. 513-519, 2014.
- 18 FASHU, S. et al. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. **Surf. Coatings Technol.** v. 242, [s.n.], p. 34-41, 2014.
- 19 CHU, Q.; LIANG, J.; HAO, J. Electrodeposition of zinc-cobalt alloys from choline chloride–urea ionic liquid. **Electrochim. Acta.** v. 115, [s.n.], p. 499-503, 2014.
- 20 VIEIRA, L.; WHITEHEAD, A. H.; GOLLAS, B. Mechanistic Studies of Zinc Electrodeposition from Deep Eutectic Electrolytes. **J. Electrochem. Soc.** v. 161, n.1, p. 7-13, 2014.
- 21 VIEIRA, L.; SCHENNACH, R.; GOLLAS, B. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents. **Electrochim. Acta.** v. 197, [s.n.], p. 344-352, 2016.
- 22 GUTIÉRREZ, E. Electrochemical Behavior Zn(II) at Carbon Steel Electrode in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. **Int. J. Electrochem. Sci.** v. 12, n. 10, p. 8860-8867, 2017.
- 23 PEREIRA, N. M. et al. Zinc Electrodeposition from deep eutectic solvent containing organic additives. **J. Electroanal. Chem.** v. 801, [s.n.], p. 545-551, 2017.
- 24 LI, R. et al. Electrodeposition of composition controllable ZnNi coating from water modified deep eutectic solvent. **Surf. Coatings Technol.** v. 366, [s.n.], p. 138-145, 2019.
- 25 ABBOTT, A. P. et al. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. **J. Am. Chem. Soc.** v. 126, n. 29, p. 9142-9147, 2004.
- 26 WAGLE, D. V.; ZHAO, H.; BAKER, G. A. Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials. **Acc. Chem. Res.** v. 47, n. 8, p. 2299-2308, 2014.
- 27 ALCANFOR, A. A. C. et al. Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol. **Electrochim. Acta.** v. 235, [s.n.], p. 553-560, 2017.

- 28 MALAQUIAS, J. C. et al. Electrodeposition of Cu–In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications, **Electrochim. Acta.** v. 103, [s.n.], p. 15-22, 2013.
- 29 RAHMAN, M. F.; BERNASCONI, R.; MAGAGNIN, L. Electrodeposition of indium from a deep eutectic solvent. **J. Optoelectron. Adv. Mater.** v. 17, n. 1, p. 122-126, 2015.
- 30 SAIDMAN, S. B.; BESSONE, J. B. Cathodic polarization characteristics and activation of aluminium in chloride solutions containing indium and zinc ions. **J. Appl. Electrochem.** v. 27, [s.n.], p. 731-737, 1997.
- 31 SAIDMAN, S. B.; MUÑOZ, A. G.; BESSONE, J. B. Electrodeposition of indium and zinc on aluminium. **J. Appl. Electrochem.** v. 29, n. 2, p. 245-251, 1999.
- 32 CHUNG, Y.; LEE, C. W. Nucleation Process of Indium on a Copper Electrode. **J. Electrochem. Sci. Technol.** v. 4, n. 3, p. 93-101, 2013.
- 33 SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochim. Acta.** v. 28, n. 7, p. 879-889, 1983.
- 34 BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys: Theory Pract. Met. Electrodepos.** New York: ACADEMIC PRESS, 1963.
- 35 BARRADO, E. et al. Electrodeposition of indium on W and Cu electrodes in the deep eutectic solvent choline chloride-ethylene glycol (1:2). **J. Electroanal. Chem.** v. 823, [s.n.], p. 106-120, 2018.
- 36 PANZERI, G. et al. Zinc electrodeposition from a chloride-free non-aqueous solution based on ethylene glycol and acetate salts. **Electrochim. Acta.** v. 296, [s.n.], p. 465-472, 2019.
- 37 SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chem. Rev.** v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 2014.
- 38 LIMA-NETO, P. et al. Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloride medium. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 18, n. 6, p. 1164–1175, 2007.
- 39 HAERENS, K. et al. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues. **Green Chem.** v. 11, n. 9, p. 1357-1365, 2009.
- 40 GUTIÉRREZ, E. Electrochemical Behavior Zn(II) at Carbon Steel Electrode in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. **Int. J. Electrochem. Sci.** v. 12, n. 10, p. 8860-8867, 2017.
- 41 ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **J. Chem. Educ.** v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018.

- 42 URCEZINO, A. S. C. et al. Electrodeposition study of Ni coatings on copper from choline chloride-based deep eutectic solvents. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 28, n. 7, p. 1193-1203, 2017.
- 43 MJALLI, F. S.; NASER, J. Viscosity model for choline chloride-based deep eutectic solvents. **Asia-Pacific J. Chem. Eng.** v. 10, n. 2, p. 273-281, 2015.
- 44 MOHAMMADIAN, N.; TURENNE, S.; BRAILOVSKI, V. Electropolishing of Laser Powder Bed-Fused IN625 Components in an Ionic Electrolyte. **J. Manuf. Mater. Process.** v. 3, n. 4, p. 86, 2019.
- 45 LABÍK, L. et al. Volumetric mass transfer coefficient in viscous liquid in mechanically agitated fermenters. Measurement and correlation. **Chem. Eng. Sci.** v. 170, [s.n.], p. 451-463, 2017.
- 46 MA, C. et al. The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents, **Chem. Soc. Rev.** v. 47, [s.n.], p. 8685-8720, 2018.
- 47 Thanu, D. P. R.; Raghavan, S.; Keswani, M. Effect of water addition to choline chloride-urea deep eutectic solvent (DES) on the removal of post-etch residues formed on copper. **IEEE Trans. Semicond. Manuf.** v. 25, n. 3, p. 516-522, 2012.
- 48 MJALLI, F. S.; MOUSA, H. Viscosity of aqueous ionic liquids analogues as a function of water content and temperature. **Chinese J. Chem. Eng.** v. 25, n. 12, p. 1877-1883, 2017.
- 49 EL ACHKAR, T.; FOURMENTIN, S.; GREIGE-GERGES, H. Deep eutectic solvents: An overview on their interactions with water and biochemical compounds. **J. Mol. Liq.** v. 288, [s.n.], p. 111028-111045, 2019.
- 50 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.** 2. ed. New York: Wiley, 2002.
- 51 WANG, X. et al. Study of direct Cu electrodeposition on ultra-thin Mo for copper interconnect. **Microelectron. Eng.** v. 164, [s.n.], p. 7-13, 2016.
- 52 VALDERRAMA, R. C. et al. Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. **Electrochim. Acta.** v. 53, n. 10, p. 3714-3721, 2008.
- 53 DOS SANTOS, L. P. M. et al. Electrodeposition of 1-D tellurium nanostructure on gold surface from choline chloride-urea and choline chloride-ethylene glycol mixtures. **J. Mol. Liq.** v. 288, [s.n.], p. 111038, 2019.
- 54 JØRGENSEN, J. E.; JOHANSSON, J. X. M. Z.; SKÖLD, K. Tracer diffusion study of CuCl. **J. Solid State Chem.** v. 98, n. 2, p. 263-268, 1992.
- 55 DA SILVA, P. S. G. et al. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment. **J. Appl. Electrochem.** v. 36, n. 3, p. 375-383, 2006.

- 56 SAIDMAN, S. B.; GARCIA, S. G.; BESSONE, J. B. Electrochemical behaviour of Al-In alloys in chloride solutions. **J. Appl. Electrochem.** v. 25, [s.n.], p. 252-258, 1995.
- 57 QUEIROZ, F. M.; COSTA, I. Electrochemical, chemical and morphological characterization of galvanized steel coating. **Surf. Coatings Technol.** v. 201, n. 16, p. 7024-7035, 2007.
- 58 ZHANG, X. G.; BRAVO, I. C. Electrochemical stripping of galvanized coatings on steel. **Corrosion.** v. 50, n. 4, p. 308-317, 1994.
- 59 OWEN, E. A.; WILLIAMS, G. I. A low-temperature x-ray camera. **J. Sci. Instrum.** v. 31, n. 2, p. 49-54, 1954.
- 60 JETTE, E. R.; FOOTE, F. Precision determination of lattice constants. **J. Chem. Phys.** v. 3, n. 10, p. 605-616, 1935.
- 61 MOSHOPOULOU, E. G. et al. Structure of Ce<sub>2</sub>RhIn<sub>8</sub>: An example of complementary use of high-resolution neutron powder diffraction and reciprocal-space mapping to study complex materials. **Electrochem. Solid-State Lett.** v. 9, n. 62, p. 173-189, 2006.