



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NATALIA GOMES SOUSA

ELETRODEPOSIÇÃO DE Ag EM MEIO DE LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO

FORTALEZA

2021

NATALIA GOMES SOUSA

ELETRODEPOSIÇÃO DE Ag EM MEIO DE LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO

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.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

FORTALEZA

2021

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)

- S697e Sousa, Natalia Gomes.
Eletrodeposição de Ag em meio de líquido iônico prótico / Natalia Gomes Sousa. – 2021.
44 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.
1. eletrodeposição. 2. prata. 3. líquido iônico prótico. 4. teoria do funcional da densidade. I. Título.
CDD 540
-

NATALIA GOMES SOUSA

ELETRODEPOSIÇÃO DE Ag EM MEIO DE LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO

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: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Norberto de Kássio Vieira Monteiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Othon Souto Campos
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

A Deus.

Aos meus pais, familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força e coragem para concretizar o desafio de me tornar mestre em Química.

A todos os familiares e amigos que apoiam meu desenvolvimento.

À Profa. Dra. Adriana Nunes Correia que durante esse período foi amiga e orientadora, me ajudando e aconselhando sempre.

Aos membros do GELCORR (formação 2014-2021), pelos momentos e troca de conhecimentos, em especial aos professores Adriana Nunes Correia, Paulo Naftali da Silva Casciano e Pedro de Lima-Neto por nos incentivarem na busca por uma evolução constante.

Aos professores Dr. Giancarlo Salazar-Banda e Dra. Katlin Barrios, da Universidade Tiradentes em Aracaju-SE, pela síntese do líquido iônico usado nesse trabalho.

Ao professor Dr. Othon Souto Campos, da Universidade Federal do Espírito Santo, pelos cálculos teóricos, vivência e conhecimentos que me auxiliaram na realização do trabalho.

Aos colegas de trabalho Camila Pinheiro Sousa e João Francisco Sousa Salgueira pela parceria na realização do trabalho e por aceitarem meus horários trocados. Obrigada pela confiança!

A todos os amigos que estavam/estão presentes durante a trajetória, pelos momentos de alegria, ensinamentos e saídas aleatórias, que deram a momentos difíceis uma leveza que não conseguiria expressar em palavras.

Aos órgãos de fomento CNPq e FUNCAP pelo financiamento aos projetos desde a graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Gostaria de agradecer à Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES, pelas análises de MEV e EDX.

A todos que de certa forma contribuíram para que isso fosse possível.

“Ninguém além de você pode determinar o seu valor.”

Anne With an “E”

RESUMO

A eletrodeposição de prata (Ag) é essencial para a indústria e o comércio, por meio da fabricação de produtos estéticos ou dispositivos eletrônicos, sendo realizada regularmente em banhos de cianeto alcalino fortemente corrosivo e tóxico. Este trabalho apresenta uma metodologia utilizando o líquido iônico prótico (LIP), hidrogenossulfato de 1-H metilimidazólio ([HMIM⁺] [HSO₄⁻]) como eletrólito de suporte para eletrodeposição de Ag sobre eletrodo de ouro, como uma alternativa ambientalmente amigável a esse processo. Os voltamogramas cíclicos para o par redox Ag⁺/Ag revelaram a presença de um processo para redução e oxidação de Ag, no potencial $0,06 \pm 0,006$ V, sendo um processo quase reversível. O efeito da temperatura sobre a eletrodeposição de Ag mostrou-se limitado a temperaturas acima de 35 °C, devido ao equilíbrio químico entre os cátions Ag⁺ e o ânion HSO₄⁻ no LIP. Por meio da equação de Cottrell, calculou-se os valores de coeficiente de difusão (D) de Ag em meio de [HMIM⁺] [HSO₄⁻] nas temperaturas 23,5; 35 e 45 °C. Os valores de D foram $6,67 \times 10^{-8}$; $6,94 \times 10^{-8}$ e $4,32 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹, respectivamente. A dependência dos valores de coeficiente de difusão foi relacionada à hipótese de equilíbrio químico, que foi confirmada pelos cálculos de teoria do funcional da densidade (do inglês *Density Functional Theory*, DFT). O resultado desse cálculo termodinâmico mostrou-se exergônico. A morfologia dos eletrodepósitos de Ag mudou quanto ao modo de deposição (potenciostático e galvanostático), apresentando a forma de dendritos. O eletrodepósito com maior uniformidade foi o obtido galvanostaticamente a 45 °C.

Palavras-chave: eletrodeposição; prata; líquido iônico prótico; teoria do funcional da densidade.

ABSTRACT

The electrodeposition of silver is essential for industry and commerce, through the manufacture of aesthetic products or electronic devices, being regularly carried out in alkaline cyanide baths that are highly corrosive and toxic. This work presents a methodology using protic ionic liquid (PIL), 1-H methylimidazolium hydrogen sulfate [HMIM⁺] [HSO₄⁻] as a support electrolyte in the electrodeposition of silver on gold electrode, as an environmentally friendly alternative to a process. Cyclic voltammograms for the redox pair Ag⁺ / Ag revealed the presence of a process for reduction and oxidation of Ag⁺ ions, without potential 0,06 ± 0,006 V, being an almost reversible process. The effect of temperature on the electrodeposition of silver is known to be limited to a temperature above 35 °C, due to the balance between the Ag⁺ cations and the HSO₄⁻ anion in the PIL. Using the Cottrell equation, the diffusion coefficient (D) values of Ag⁺ ions were calculated in [HMIM⁺] [HSO₄⁻] at 23.5; 35 and 45 °C. The D values were 6.67 × 10⁻⁸; 6.94 × 10⁻⁸ and 4.32 × 10⁻⁸ cm² s⁻¹, respectively. The dependence on the diffusion coefficient values related to the equilibrium hypothesis, which was confirmed by the Density Functional Theory. The result of this thermodynamic calculation proved to be exergonic. The morphology of the silver electrodeposits has changed as to the deposition mode (potentiostatic and galvanostatic), the shape of the dendrites has changed. The electrodeposit with the highest uniformity was obtained galvanostatically at 45 °C.

Keywords: electrodeposition; silver; protic ionic liquid; density functional theory

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | – Estrutura geral dos líquidos iônicos | 14 |
| Figura 2 | – Fórmulas estruturais para cátions e ânions que compõem os LI..... | 15 |
| Figura 3 | – Exemplos de líquidos iônicos apróticos e próticos..... | 16 |
| Figura 4 | – Fórmula estrutural do líquido iônico prótico [HMIM ⁺][HSO ₄ ⁻]..... | 16 |
| Figura 5 | – Voltamogramas cíclicos referentes à eletrodeposição / eletrodissolução de AgBF ₄ 10 mmol L ⁻¹ sobre ouro em meio de [HMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] no intervalo de +0,5 e -0,5 V a 50 mV s ⁻¹ nas temperaturas: 23,5 (—), 35(—) e 45(—) °C. [HMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] (— — —) na ausência de AgBF ₄ | 27 |
| Figura 6 | – Voltamogramas cíclicos referentes à eletrodeposição / eletrodissolução de AgBF ₄ 10 mmol L ⁻¹ sobre ouro em meio de [HMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] no intervalo de +0,5 a -0,5 V a 50 mV s ⁻¹ nas temperaturas 23,5 °C (A), 35 °C (B) e 45 °C (C) em diferentes potenciais de inversão: -0,1 (—), -0,2(—) e -0,3(—), -0,4(—) e -0,5 (—) V | 29 |
| Figura 7 | – Eficiência catódica calculada para eletrodeposição / eletrodissolução de AgBF ₄ obtida experimentalmente usando os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 3 nas temperaturas 23,5 (●), 35 (■) e 45 °C (▲) | 30 |
| Figura 8 | – Dependência da corrente em função do tempo de acordo com a equação de Cottrell apresentada para a eletrodeposição de Ag 10 mmol L ⁻¹ em meio de [HMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] sobre eletrodo de ouro..... | 31 |
| Figura 9 | – Dependência tipo-Arrhenius para relação entre os valores de coeficiente de difusão, apresentados na Tabela 1, para os íons Ag ⁺ e a variação da temperatura..... | 32 |
| Figura 10 | – Dependência obtida por DFT entre energia livre de Gibbs e temperatura (A) e dependência tipo Arrhenius (B) para vácuo (■) e solvente implícito (●) para o complexo AgHSO ₄ | 35 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Valores do coeficiente de difusão para os íons Ag^+ em meio de $[\text{HMIM}^+]$ $[\text{HSO}_4^-]$ obtidos por cronoamperometria nas temperaturas 23,5; 35 e 45 °C | 31 |
| Tabela 2 – Comparação entre os valores de coeficiente de difusão para íons Ag^+ em diferentes meios | 33 |
| Tabela 3 – Valores de energia livre de Gibbs calculados no vácuo a partir do equilíbrio na equação 4..... | 34 |
| Tabela 4 – Valores de energia livre de Gibbs calculados no solvente implícito a partir do equilíbrio na equação 4 | 34 |
| Tabela 5 – Imagens de MEV para o substrato de ouro (A) e para os eletrodepósitos de Ag obtidos de modo potencioestático em $-0,4$ V nas temperaturas 23,5 (B), 35 (C) e 45 °C (D)..... | 36 |
| Tabela 6 – Imagens de MEV obtidas de modo galvanostático para os eletrodepósitos de Ag em 5, 15 e 30 mA cm^{-2} | 38 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|---|
| AFM | Microscopia de força atômica |
| [BMIm][DCA] | 1-etil-3-metilimidazólio dicianamida |
| [BMP][DCA] | 1-butil-1-metilpirrolidínio dicianamida |
| BPY | 5,5-dimetil-hidantoína |
| CA | Cronoamperometria |
| ChCl | Cloreto de colina |
| DRX | Difração de raios-X |
| EDTA | Ácido etilenodiamino tetra-acético |
| EDX | Energia dispersiva de raios-X |
| EG | Etilenoglicol |
| [EMIM]Otf | Trifluorometanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio |
| HEDTA | Hidroxietil-etilenodiaminotriacético |
| [HMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] | 1-H metilimidazólio |
| ITO | Índio tin oxide (óxido de estanho e índio) |
| LI | Líquido iônico |
| LIP | Líquido iônico prótico |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| Pyri ₄ -DCA | Butilpiridínio dicianamida |
| TBAPF ₆ | Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio |
| VC | Voltametria cíclica |
| VVL | Voltametria de varredura linear |
| [3-BuPyr][NTf ₂] | 3-butilpiridínio bis(trifluorometanossulfonil) imida |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2 | ESTADO DA ARTE..... | 17 |
| 3 | OBJETIVOS..... | 23 |
| 3.1 | Objetivo geral..... | 23 |
| 3.2 | Objetivos específicos..... | 23 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 24 |
| 4.1 | Reagentes e soluções..... | 24 |
| 4.2 | Instrumentação..... | 24 |
| 4.3 | Sistema eletroquímico..... | 24 |
| 4.4 | Metodologia..... | 25 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 27 |
| 5.1 | Caracterização eletroquímica..... | 27 |
| 5.2 | Experimentos cronoamperométricos..... | 30 |
| 5.3 | Análise computacional..... | 34 |
| 5.4 | Caracterização física dos eletrodepósitos..... | 36 |
| <i>5.4.1</i> | <i>Deposição potencioestática.....</i> | <i>37</i> |
| <i>5.4.2</i> | <i>Deposição galvanostática.....</i> | <i>37</i> |
| 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 39 |
| | REFERÊNCIAS..... | 40 |

1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é um processo de crescimento de filme, consistindo na formação de um revestimento metálico em materiais por meio de sistemas eletroquímicos, via processos de redução (como deposição de metais) ou processos de oxidação (como deposição de óxidos metálicos).^{1,2} Esses revestimentos possuem diversas finalidades industriais, dentre as quais pode-se citar: eletroeletrônica; materiais magnéticos; obtenção de energia; biomedicina; anticorrosivos e nanotecnologia.^{2,3} Essa lista de usos da eletrodeposição ocorre devido à relativa simplicidade de proteção de diversos materiais. Durante muito tempo, vários metais foram analisados como Ni, Mn, Zn, Cu, dentre outros,⁴⁻¹² fazendo-se o uso de suas características individuais e em ligas metálicas. Os resultados obtidos podem ser modificados ao alterar-se; modo de deposição (potenciostático e galvanostático), temperatura, concentração das espécies eletroativas, natureza do material eletródico (ouro, platina, carbono vítreo, cobre, aço etc.) e meio eletrolítico no qual as espécies eletroativas se encontram inseridas.

O meio eletrolítico comumente usado é o aquoso devido a sua abundância; porém, devido à restrição do intervalo eletroquímico, estabilidade na temperatura de aquecimento do banho de eletrodeposição e recorrente interferência da reação de desprendimento de hidrogênio na morfologia dos eletrodepósitos, a presença da água como solvente resulta, por vezes, na diminuição da qualidade do revestimento, devido as imperfeições que gera no filme. Para minimizar alguns desses efeitos e acentuar as características do material eletrodepositado do ponto de vista de aplicabilidade industrial, faz-se o uso de agentes complexantes como cianetos e cromatos. No entanto, a presença destas espécies traz uma problemática adicional, que é a geração de resíduos tóxicos.^{11,12}

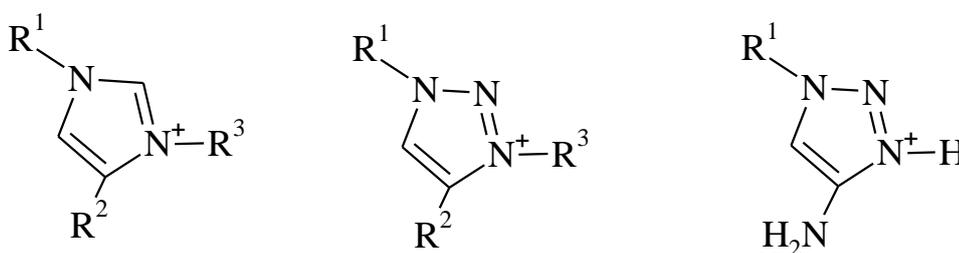
Nesta perspectiva, ressalta-se que todos os materiais usados no planeta são finitos; portanto, a preocupação com a preservação da natureza e, conseqüentemente, com a saúde humana é de grande interesse. Em 1972, aconteceu a conferência das Nações Unidas sobre o ambiente humano em Estocolmo, na qual países se uniram em prol da preservação do meio ambiente.¹³ A partir dessa reunião, desenvolveu-se 12 princípios para conceituar a Química Verde,¹⁴ que são: 1) Prevenir o desperdício; 2) Maximizar a economia de átomos; 3) Projetar sínteses químicas menos perigosas; 4) Projetar produtos químicos e produtos mais seguros; 5) Usar solventes e condições de reação mais seguros; 6) Aumentar a eficiência energética; 7) Usar matérias-primas renováveis; 8) Evitar derivados químicos; 9) Usar catalisadores; 10) Projetar produtos químicos para degradar após o uso; 11) Analisar em tempo real para evitar a poluição; 12) Minimizar o potencial de acidentes.

Dentre esses princípios, pode-se destacar a síntese de produtos menos perigosos, com baixa toxicidade, e uso de solventes ambientalmente seguros. Estimava-se então, que o solvente aquoso pudesse ser substituído por um solvente que dentre suas características tivesse no mínimo uma baixa toxicidade. Na busca por um solvente ideal, surgiu então os líquidos iônicos (LI).

Paul Walden em 1914, sintetizou o composto nitrato de etilamônio, encontrando um baixo valor de ponto de fusão (13-14 °C), este composto foi denominado o primeiro LI descoberto em temperatura ambiente. Devido às dificuldades com o composto, como baixa estabilidade e o fato de ser muito reativo com a água, ele o denominou como óleo intratável e descartou os estudos. Em 1934, os sais de amônio foram usados para processamento de biomassa, sendo reconhecidos por dissolver a celulose. A partir de 1970 os cientistas resolveram se debruçar sobre a área, investigando sistemas a temperatura ambiente até o desenvolvimento das pesquisas atuais.^{15,16}

Os LI possuem duas definições comumente conhecidas: É um líquido composto inteiramente por íons e são compostos que fundem abaixo de 100 °C, combinando propriedades de líquidos e sólidos. As propriedades físicas e químicas dos LI sofrem alterações mediante substituição de cátion ou de ânion. Os cátions comumente utilizados, possuem na sua estrutura anéis aromáticos que são responsáveis por dispersar a carga positiva. Os ânions usados para síntese de LI devem, obrigatoriamente, ter uma elevada simetria, para que seja possível, assim como no cátion, tornar viável a dispersão da carga presente para aumentar a estabilidade do LI gerado.¹⁵⁻²³ Dentre as classes de LI, aqueles que contêm cátions N-heterocíclicos são os mais amplamente usados. Suas propriedades de solvente como ponto de fusão, solubilidade e viscosidade podem ser facilmente ajustados, variando os substituintes nos átomos de nitrogênio bem como os contra íons. As Figuras 1 e 2 apresentam as estruturas comumente usadas nos LI¹⁶ e alguns exemplos de cátions e de ânions comumente usados para dar origem aos LI, em que R equivale a radicais orgânicos,¹⁸ respectivamente.

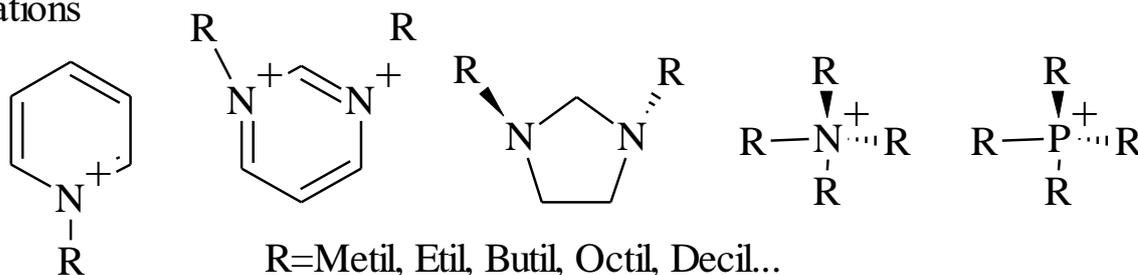
Figura 1-Estrutura geral dos Líquidos iônicos



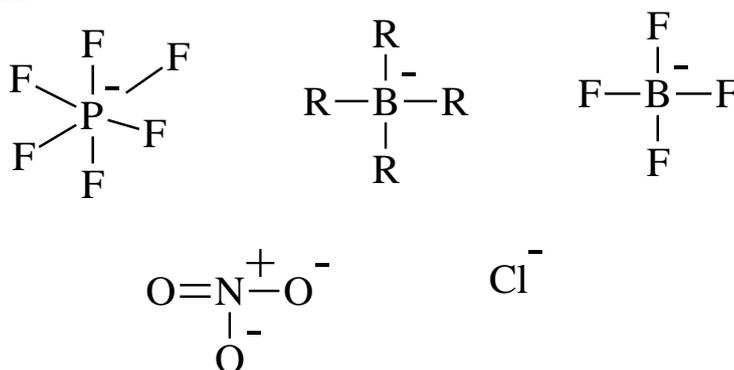
Fonte: Adaptado de [16].

Figura 2 – Fórmulas estruturais para cátions e ânions que compõem os LI

Cátions



Ânions

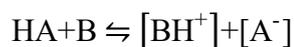


Fonte: Adaptado de [18].

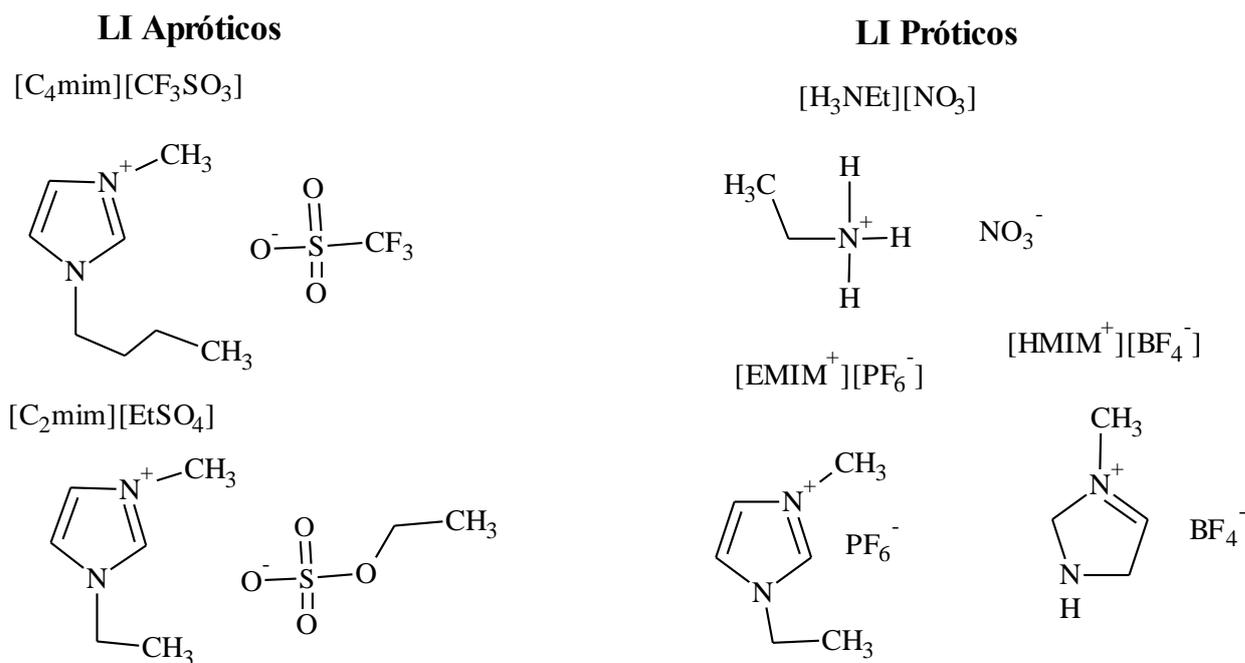
As características dos LI possuem vantagens que sobressaem às desvantagens do meio aquoso, como elevadas, estabilidade térmica, condutividade elétrica, intervalo eletroquímico, viscosidade, além de baixa toxicidade, entre outros.¹⁹⁻²⁵

Para os LI, existem as denominações apróticos e próticos. Os líquidos iônicos apróticos (LIA) são os que não contêm próton ácido. Os líquidos iônicos próticos (LIP) são formados pela transferência de prótons num par ácido-base de Brönsted, sendo uma maneira interessante de obter-se uma formulação isenta de cianetos.²⁶⁻²⁹

As propriedades físicas dos LIP dependem fortemente da relação da força ácido-base, pois isso determina a transferência de prótons para formar o sal¹⁶:

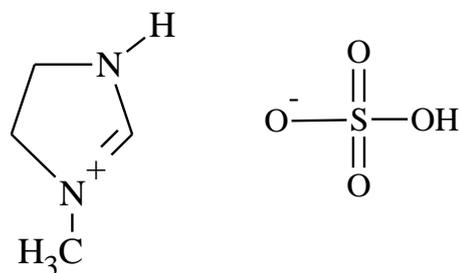


Sendo um líquido condutor iônico, este dispensa o uso de qualquer tipo de eletrólito. Os LIPs possuem muitas vantagens, como facilidade de síntese e propriedades físico-químicas ajustáveis.²⁴ A Figura 3 mostra alguns exemplos de LI apróticos e próticos.

Figura 3- Exemplos de Líquidos iônicos Apróticos e Próticos

Fonte: Adaptado de [18,20].

Os LIPs, diferentemente de outros LI, apresentam síntese com maior facilidade de realização em laboratório, e muitos deles precisam de menos (ou nenhum) produtos químicos nocivos, sendo mais seguros de usar.²⁸ A Figura 4 apresenta a fórmula estrutural do LIP utilizado nesse trabalho.

Figura 4- Fórmula estrutural do líquido iônico prótico $[HMIM^+][HSO_4^-]$ 

Fonte: Elaborado pela autora.

Jara *et al.*⁴¹ sintetizaram o LIP observado na Figura 4, usando H_2SO_4 concentrado e 1-metilimidazol em razão estequiométrica 1:1 e, colocando-os em um banho termostatizado com controle de temperatura.

2 ESTADO DA ARTE

A eletrodeposição de prata (Ag) é muito utilizada em processos industriais e na pesquisa acadêmica.²⁵⁻³¹ Mais que aplicações estéticas, os revestimentos de Ag possuem outras aplicações, como dispositivos eletrônicos e ópticos, equipamentos fotovoltaicos e aplicações médicas como ambiente antibacteriano.³²⁻³⁴

FIGUEREDO-SOBRINHO *et al.*²⁵ estudaram a eletrodeposição de Ag (trifluoro metanossulfato de prata, AgTfO, 50 mmol L⁻¹) em meio dos líquidos iônicos [EMIM]TfO e [HMIM⁺] [HSO₄⁻] sobre ouro, de 25 a 45 °C. Usaram as técnicas de voltametria cíclica (VC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) para estudar o efeito do solvente e da temperatura nos resultados obtidos. Os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura, para ambos LI a 25 °C, apresentaram um único processo de redução e oxidação. A velocidade de varredura foi proporcional ao aumento dos valores de corrente e, devido a essa linearidade, a eletrodeposição de Ag foi determinada como difusional. Ao analisar o efeito da temperatura, percebeu-se o mesmo comportamento para ambos LI. Com aumento da temperatura, o potencial de oxidação atingiu potenciais mais negativos. As análises de MEV para temperatura 45 °C, aplicando 30 mA cm⁻², no [EMIM]TfO, apresentaram uma distribuição esférica dos cristais de Ag. Para [HMIM⁺] [HSO₄⁻], o revestimento apresentou morfologia dendrítica, aplicando 30 mA cm⁻² a 30 °C. Nos difratogramas de raios-X, observou-se um sinal mais intenso para [HMIM⁺] [HSO₄⁻], indicando que a camada de Ag eletrodepositada foi mais orientada que a obtida no [EMIM]TfO.

REYNA-GONZÁLEZ *et al.*²⁶ analisaram o efeito da ausência e presença de cobre em meio aquoso com adição de [3-Bupyr] [NTf₂], usando AgOTf. As misturas Ag-Cu e Ag foram eletrodepositadas sobre carbono vítreo (CV) a 25 °C. Usaram VC e cronoamperometria (CA) para analisar Ag e voltametria de varredura linear (VVL) para analisar a liga Ag-Cu. Os revestimentos obtidos foram caracterizados por MEV e Energia dispersiva de Raios-X (EDX). A nucleação de Ag foi de progressiva (E = -0,35 V) a instantânea (E = -0,84 V), conforme os potenciais se tornavam mais negativos. Os voltamogramas cíclicos mostraram um único processo tanto para redução quanto para oxidação. As análises de MEV para Ag, obtidas no potencial de $E_p = -0,35$ V, no tempo de deposição, $t_{dep} = 30$ min, resultaram em morfologia dendrítica, confirmando que a nucleação era progressiva no potencial aplicado, como determinado nos experimentos de CA. Para Ag-Cu, realizou-se os estudos de VVL para determinação do potencial no qual a liga se formava.

Os revestimentos obtidos para Ag-Cu obtidos em $E_{\text{dep}} = -1,25 \text{ V}$ por $t = 30 \text{ min}$ apresentaram uma morfologia semelhante a obtida com Ag, porém, com maior uniformidade. As análises de EDX confirmaram a presença de ambos os metais no filme de Ag-Cu que tiveram deposição de Ag em massa de 77,5%.

RAHALI *et al.*²⁷ investigaram a eletrodeposição de Ag em meio do LI Pyri₄-DCA sobre platina. Os autores usaram técnicas voltamétricas e MEV para analisar o efeito da concentração de Ag^+ em diferentes potenciais. As concentrações analisadas foram 1, 5 e 10 mmol L^{-1} na velocidade 10 mV s^{-1} . Os resultados de VC mostraram que a intensidade dos processos de redução e de oxidação foram proporcionais à concentração de AgNO_3 , apresentando deslocamento de potencial para valores mais positivos. Os resultados de MEV estimaram uma densidade populacional de núcleos para as concentrações 1, 5 e 10 mmol L^{-1} , iguais a $1,5 \times 10^6$, $5,3 \times 10^6$ e $1,4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Os resultados cronoamperométricos para concentração 10 mmol L^{-1} , para os potenciais $-0,3$ e $-0,7 \text{ V}$, indicaram que o processo de nucleação e crescimento de Ag ocorreu de modo instantâneo. Assim, concluiu-se que houve influência da concentração de Ag^+ na obtenção dos revestimentos de Ag e que a eletrodeposição em meio de LI foi promissora, devido às vantagens como baixa toxicidade, alta condutividade e baixa viscosidade, quando comparado a outros LI usados na temperatura ambiente.

SEBASTIAN, VALLÉS e GOMEZ²⁸ compararam a eletrodeposição de Ag em meio de AgNO_3 1 mmol L^{-1} em solvente eutético (1ChCl:2EG) e em meio aquoso (NaClO_4) para determinar a influência dos íons Cl^- nos revestimentos obtidos sobre CV. As temperaturas analisadas foram, 25 °C para meio aquoso e 70 °C para 1ChCl:2EG, devido a diminuição da viscosidade decorrente do aumento da temperatura. Usou-se as técnicas de VC, CA e MEV para obtenção dos dados experimentais. No meio aquoso, os voltamogramas cíclicos seguiram o perfil comumente mencionado na literatura, cujo voltamograma apresentou dois processos: um de redução outro de oxidação. Para o 1ChCl:2EG, um perfil semelhante foi obtido. O modo de nucleação dos cristais de Ag para meio aquoso e meio eutético foi progressivo e instantâneo, respectivamente. As análises de MEV mostraram que, para o revestimento obtido com solvente eutético, observou-se uma formação de núcleos de Ag pouco uniformes, seguida de uma sobrecamada com cristais de Ag, dispostos aleatoriamente sobre a camada inferior. No meio aquoso a morfologia obtida foi dendrítica com cristais de Ag revestindo uniformemente, apresentando vacâncias na superfície do eletrodo.

O trabalho realizado por MOLODKINA *et al.*²⁹ mostra os estágios iniciais da eletrodeposição de Ag em meio de AgBF_4 10 mmol L^{-1} , nas superfícies de Pt (111) e Au (111) e (100) em meio dos líquidos iônicos 1-butil-1-metilpirrolidínio dicianamida [BMP][DCA] e 1-etil-3-metilimidazólio dicianamida [BMIm][DCA]. As técnicas usadas foram, VC, CA e microscopia de força atômica (MFA). Os resultados de VC para [BMP][DCA] e [BMIm][DCA] resultaram em voltamogramas com um único processo de redução e único processo para oxidação para todos os eletrodos, com exceção de Pt que apresentou um laço de nucleação. As curvas de dissolução sugeriram que o depósito de Ag se dissolve mais facilmente sobre Pt. Sobre ouro, em ambos LI, as curvas apresentaram decaimento, mostrando que os tempos de deposição foram menores, especialmente para Au (111). Os resultados de AFM sobre Pt mostraram cristais de Ag dispostos na superfície de maneira não uniforme. Para substrato de ouro nas duas formas, observou-se revestimentos com defeitos, caracterizando um revestimento não uniforme.

SURYANTO *et al.*³⁴ estudaram a eletrodeposição de Ag em meio de AgNO_3 100 mmol L^{-1} nos LIPs: nitrato de etilamônio (NE), metissulfonato de tri-etilamônio (MTE) e acetato de bi(2-metoxietil) amônio (AMA), usando CV como eletrodo de trabalho. Utilizou-se as técnicas de VC, CA e MEV. No potencial $-0,2 \text{ V}$ durante 30 s, usando NE, obteve-se microestruturas dendríticas; com 300 s, as microestruturas formadas foram maiores, não sofrendo alteração da morfologia com o tempo. Usando MTE e AMA no mesmo potencial com tempo de 60 s, ocorreu alteração no tamanho dos cristais de Ag obtidos e o MTE foi o que proporcionou maior uniformidade do revestimento. Quando o substrato foi ouro, obteve-se uma estrutura mais uniforme, seguida de uma subcamada com grãos de tamanhos distintos. Os autores concluíram que o processo de eletrodeposição de Ag é fortemente influenciado pelo tempo de deposição e pelo substrato.

LIU, REN e AN³⁵ realizaram experimentos para estudar o comportamento de Ag em meio de AgNO_3 88 mmol L^{-1} na presença dos agentes complexantes 2,2-bipiridina (BPY) e tartarato de antimônio e potássio ($\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$). Empregou-se técnicas voltamétricas, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cálculos de química quântica sobre eletrodo de CV. Os resultados de VC comprovaram que a presença dos aditivos não influenciou significativamente o perfil voltamétrico. Os diagramas de Nyquist obtidos em soluções com os aditivos apresentaram resistência superior ao obtido na ausência deles. Os resultados de CA indicaram que a nucleação e crescimento de Ag foi do tipo progressiva, independentemente da presença dos aditivos. Os resultados teóricos informaram que os aditivos adsorvem na superfície, adquirindo melhor performance que o solvente sozinho na ausência dos aditivos.

PEARSON *et al.*³⁶ investigaram a influência da força iônica na eletrodeposição de Ag (AgOTf 25 mmol L⁻¹) sobre CV. Utilizaram dois sistemas: contendo acetonitrila, onde variou-se o LI utilizado: TBAPF₆ [EMIM] [OTf]. Os autores usaram técnicas voltamétricas e MEV para averiguar alterações provenientes da alteração da força iônica. As concentrações usadas foram: 0,10; 1,0; 2,0 e 2,5 mol L⁻¹ de TBAPF₆ e 0,1, 1,0 e 3,0 mol L⁻¹ de [EMIM] [OTf]. Os perfis voltamétricos para as soluções contendo TBAPF₆, demonstraram que, na maior concentração o pico de oxidação adquiriu forma mais definida. Para a solução [EMIM] [OTf], ao analisar o voltamograma individual, percebeu-se a ausência de processos redox definidos. Quando na presença de acetonitrila, o perfil começou a ter os processos redox bem definidos com variações de potencial. Essa diferença ocorreu devido ao aumento da força iônica que teve o efeito de reduzir a taxa de transferência de elétrons, tornando o processo mais lento. As imagens de MEV mostraram que para ambos os sistemas os revestimentos de Ag eram dendríticos, podendo evoluir para esferas Ag.

SHABAN *et al.*³⁷ estudaram a liga Sn-Ag em meio de solvente eutético 1ChCl:2EG, utilizando as técnicas de VC, DRX, MEV e EDX. Eles compararam o efeito da concentração de Ag, bem como do aditivo metionina nos filmes obtidos. Os perfis voltamétricos apresentaram um único pico de redução e, com o aumento da concentração de AgCl, a intensidade de corrente aumentou e deslocou os valores de potencial de redução para valores mais negativos. A presença de metionina alterou a posição do pico de redução em 6 mV e a densidade de corrente foi alterada de -18,7 mA cm⁻² para -21,4 mA cm⁻². Para a liga Sn-Ag, observou-se a presença de diferentes picos que surgiam com o aumento da concentração de AgCl. As análises por DRX mostraram planos em (112), (202) e (133) equivalendo a fase Ag₃Sn, comprovando a fase de Ag/Sn na liga. Os resultados de EDX mostraram que, com o aumento da concentração de AgCl ocorreu o aumento do percentual de Ag nos revestimentos, obtendo um máximo de 97% de Ag. Ao acrescentar metionina, o percentual de Ag reduziu para 84%. As imagens de MEV analisadas sobre a superfície de cobre, apresentaram a formação de quatro morfologias distintas. Sendo governada pela composição química, a liga Ag/Sn gerou uma morfologia porosa com imperfeições, na presença de metionina a morfologia foi alterada para grãos pouco uniformes com vacâncias. As análises de impedância confirmaram o efeito catalítico da liga na qual reduziu a resistência da solução de 21,45 Ω cm² (Ag) e 20,04 Ω cm² (Sn) para 6,52 Ω cm² na liga Sn-Ag. Ao adicionar a metionina, a solução tornou-se mais resistente, resultando em uma resistência de 32,93 Ω cm².

ISPAS *et al.*³⁸ Investigaram a eletrodeposição de AgTfO em meio de [EMIM][TfO] usando uma microbalança eletroquímica de cristal de Quartzo. Eles analisaram o efeito da temperatura, usando as temperaturas 20, 50, 80 e 100 °C, com diferentes concentrações de íons Ag⁺ (25,3; 50,7; 101,4 e 202,8 mmol kg⁻¹). Na concentração de 25,3 mmol kg⁻¹ de Ag⁺ observou-se processos redox pouco definidos e para temperatura de 100 °C, observou-se a presença de dois processos bem definidos. Os voltamogramas de Ag⁺ para a concentração 202,8 mmol kg⁻¹ nas temperaturas estudadas, mostraram semelhanças quanto ao comportamento. Conforme a temperatura aumentou, o processo de redução adquiriu maior definição e o potencial de pico deslocou-se para valores positivos. As análises de MEV mostraram a presença de grãos que aumentavam de tamanho proporcionalmente ao aumento da temperatura, apresentando morfologia hexagonal para a maior temperatura.

DE OLIVEIRA E CARLOS³⁹ estudaram a eletrodeposição da liga Ag-Zn em solução de tiourea (TU) com adição de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e hidroxietilenodiaminotriacético (HEDTA). Eles usaram as técnicas de VC, MEV, e EDX para analisar a influência dos aditivos sobre superfície de platina. Os voltamogramas catódicos mostraram que a redução das espécies Ag⁺ ocorreram com o complexo [Ag(Tu)₄(H₂O)₂]⁺. As imagens de MEV obtidas potenciostaticamente mostraram morfologias distintas para os potenciais -0,9, -1,2 e -1,5 V, apresentando variação de dendrítica para cristais nodulares. Para os resultados de EDX, percebeu-se uma redução no percentual de Ag nos revestimentos conforme o potencial se tornava mais negativo, apresentando um máximo de 81,3% de Ag na densidade de carga 2 C cm⁻². Os autores observaram que a adição de EDTA e HEDTA, influenciaram na morfologia dos revestimentos, recobrando a superfícies com diferentes morfologias.

CRESPO-YAPUR *et al.*⁴⁰ estudaram a eletrodeposição galvanostática de nanopartículas de Ag em meio de AgNO₃ 10 mmol L⁻¹, usando cinco diferentes valores de corrente: 47, 94, 188 376 e 752 μA com tempos distintos, aplicando a densidade de carga de 120 μC cm⁻². As nanopartículas foram depositadas sobre ITO (óxido de estanho e índio) que foi empregado como eletrodo de trabalho. Os voltamogramas apresentaram um único processo de redução e oxidação. Os transientes obtidos nas diferentes correntes, apresentaram deslocamento de potencial de redução e diminuição do tempo para obtenção dos eletrodepósitos, proporcional ao aumento de corrente. Segundo os autores, o modelo matemático de Isaev e Grishenkova previa uma dependência entre a corrente aplicada, o tamanho médio da partícula e a densidade de partículas por unidade de área.

Quando se aplicou 120 μC para os diferentes valores de corrente, esperava-se que, para os maiores valores de corrente, as partículas fossem menores, com maiores aglomerações dos cristais nos depósitos. As imagens de MEV mostraram, no entanto, uma discrepância quanto a dependência de I_{saev} em relação ao tamanho das partículas de Ag: a distribuição das partículas esféricas aumentou proporcionalmente ao aumento da corrente.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Eletrodepositar Ag sobre eletrodo de ouro em meio de líquido iônico prótico hidrogenossulfato de 1-H metilimidazólio ($[\text{HMIM}^+]$ $[\text{HSO}_4^-]$) nas temperaturas 23,5, 35 e 45 °C.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da temperatura nos perfis voltamétricos;
- Calcular e analisar os valores de coeficiente de difusão para as temperaturas analisadas;
- Realizar cálculos de DFT para justificar valores de coeficiente de difusão;
- Analisar a influência do modo de deposição na morfologia dos eletrodepósitos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

O líquido iônico [HMIM⁺] [HSO₄⁻] foi sintetizado como descrito por Jara *et al.*⁴¹ Esse LIP foi utilizado sem qualquer purificação ou preparações anteriores ao uso, com viscosidade de 0,21 Pa s. Tetrafluoroborato de Ag (AgBF₄, Sigma-Aldrich[®], 98%) foi usado como fonte de Ag. Para todos os experimentos usou-se AgBF₄ na concentração 10 mmol L⁻¹.

4.2 Instrumentação

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando potenciostato/galvanostato Autolab[®] modelo PGSTAT 128N, controlado pelo programa Nova versão 2.11. Para os estudos de morfologia realizou-se medidas de MEV, utilizando um microscópio FEI-Quanta 450 FEG acoplado a espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX). A balança utilizada na pesagem do reagente foi da marca Denver instrument modelo TB-215D, com precisão de ±0,1 mg. No preparo das soluções, utilizou-se chapa aquecedora Biomixer modelo AM-10.

4.3 Sistema eletroquímico

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em célula eletroquímica de vidro de 25 mL com tampa em Teflon[®] e com arranjo convencional de três eletrodos. Para os estudos de voltametria cíclica, o eletrodo de trabalho foi um disco de ouro, fabricado no laboratório, com área geométrica 0,024 cm². O eletrodo auxiliar foi uma placa de platina e um fio de Ag foi empregado como eletrodo de pseudo-referência. A limpeza do eletrodo de trabalho foi executada antes e após os experimentos, realizando-se o polimento manual, usando lixa d'água com granulometria 1200 em água Milli-Q[®].

Os depósitos de Ag utilizados em todas as análises foram obtidos sobre placas de ouro. Os eletrodos auxiliar e de referência foram os mesmos descritos anteriormente.

4.4 Metodologia

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados para obter o perfil eletroquímico da eletrodeposição de Ag^+ em meio de LIP. O intervalo de potencial variou de +0,50 V a -0,50 V com velocidade de varredura 50 mV s^{-1} nas temperaturas 23,5, 35 e 45 °C. Estudos da influência do potencial de inversão (E_{inv}) foram realizados para correlacionar a eficiência da eletrodeposição com essa variável, que passou de -0,1 V para -0,5 V usando a Equação 1.⁴²

$$\eta = \frac{Q_a}{Q_b} \times 100 \quad (1)$$

Na Equação 1, η refere-se à eficiência faradaica, Q_a e Q_c significam cargas anódicas e catódicas, respectivamente. Após a aquisição do potencial de pico de redução dos íons Ag^+ , experimentos cronoamperométricos foram conduzidos para obter o coeficiente de difusão dos íons Ag^+ na presença de LIP. Usou-se a seguinte programação para os experimentos cronoamperométricos: $E_1 = 0,3 \text{ V}$ por 10 s e $E_2 = -0,9 \text{ V}$ por 30 s. Utilizando a equação de Cottrell⁴³ calculou-se, a partir dos gráficos da dependência da corrente em função do tempo, os valores de coeficiente de difusão para as espécies nas temperaturas analisadas.

Para estudar a morfologia dos eletrodepósitos de Ag, realizou-se análises de MEV, nas temperaturas 23,5, 35 e 45 °C em diferentes modos de deposição, usando a solução de AgBF_4 10 mmol L^{-1} em meio de $[\text{HMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$. No modo potencioestático, o potencial aplicado foi selecionado pelos estudos voltamétricos e o potencial escolhido foi o E_p catódico. Assim, o potencial aplicado foi de -0,04 V. No modo galvanostático, as densidades de corrente de 5, 15 e 30 mA cm^{-2} foram aplicadas, considerando-se uma espessura teórica de 10 μm .⁴⁴

Paras os estudos computacionais propôs-se o equilíbrio primário, $\text{Ag}^+_{(l)} + \text{HSO}_4^-_{(l)} \rightleftharpoons \text{AgHSO}_4_{(l)}$, que possui a seguinte equação em termos da energia livre de Gibbs.⁴⁵

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G_{\text{AgHSO}_4} - (\Delta G_{\text{Ag}^+} + \Delta G_{\text{HSO}_4^-}) \quad (2)$$

Os cálculos de Teoria do funcional da densidade (do inglês *Density Functional Theory*, DFT) foram conduzidos para estudar a hipótese de equilíbrio entre os íons Ag e HSO_4^- , empregando o programa macOS Catalina (versão 10.15.2) com memória disponível para cálculo de 16 GB. Para tal, utilizou-se o pacote ORCA para macOS versão 4.2.1.^{46,47}

Utilizou-se um funcional corrigido de B97-3c⁴⁸ para descrever os elétrons que estão presentes no elemento, porque torna possível a obtenção das informações para os cálculos em um tempo reduzido.

As bases orbitais respeitavam a limitação do hardware (16GB) e a memória do processador, bem como deviam comportar os átomos constituintes do composto de coordenação obtido. Como no input do ORCA é possível adicionar um número indefinido de bases, escolheu-se as bases 3-21g,⁴⁹ STO-3G⁵⁰ e SAPPORO-TZP-2012⁵¹.

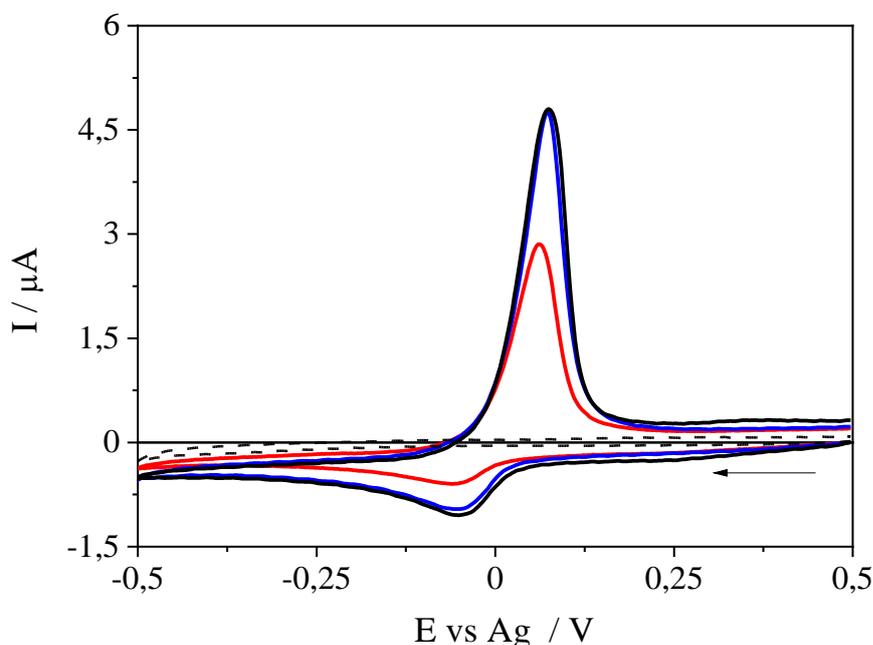
Para estudar as propriedades termodinâmicas na condição de equilíbrio, realizou-se o cálculo de frequência ao longo do cálculo de R-IJCOSX para efeitos de otimização.⁵² Todos os cálculos foram realizados no vácuo e no modelo de solvente implícito CPC-M.⁵³ A constante dielétrica para o LIP foi igual a 29,4, tendo sido obtida por regressão linear, usando os dados de Huang e colaboradores⁵⁴ e considerando uma frequência de 1 kHz; nessa região ocorre apenas relaxamento iônico e dipolo devido à dupla camada elétrica.⁵⁵ Os cálculos foram conduzidos a 23,5; 35 e 45 °C nas condições mencionadas anteriormente. A energia calculada e outras quantidades termodinâmicas foram convertidas de Hartree para elétron-volt.⁵⁶ Outros dados termodinâmicos, tais como entalpia e entropia, foram extraídos dos arquivos de saída e a energia individual de Gibbs para cada íon e cada composto de coordenação empregando a equação clássica de Gibbs.⁴⁵

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização eletroquímica

Realizou-se ensaios de voltametria cíclica para o substrato de ouro em [HMIM⁺] [HSO₄⁻] na ausência e presença de AgBF₄ 10 mmol L⁻¹, com a finalidade de observar melhor os processos no eletrodo de trabalho. O comportamento eletroquímico de Ag⁺ sobre eletrodo de ouro em [HMIM⁺] [HSO₄⁻] está apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos referentes à eletrodeposição / eletrodissolução de AgBF₄ 10 mmol L⁻¹ sobre ouro em meio de [HMIM⁺] [HSO₄⁻] no intervalo + 0,5 e -0,5 V a 50 mV s⁻¹ nas temperaturas: 23,5 (—), 35(—) e 45(—) °C. [HMIM⁺] [HSO₄⁻] (---) na ausência de AgBF₄.



Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando os perfis voltamétricos, observou-se a ausência de processos de redução ou de oxidação para o substrato de ouro em meio do LIP sem AgBF₄. Esse comportamento, contribui para visualização mais clara da redução e oxidação de metais. Nos experimentos com a presença de AgBF₄, observou-se que o processo de redução dos íons Ag⁺ ocorreu na faixa de potencial +0,5 V a -0,5 V. Esse comportamento foi consistente com outros trabalhos publicados referentes à eletrodeposição de Ag,^{27,28,57,58} relativos ao comportamento quasi reversível desse processo em condições semelhantes. PEARSON *et al.*³⁶ obteve perfil semelhante ao obtido nesse trabalho, mesmo em condições diferentes.

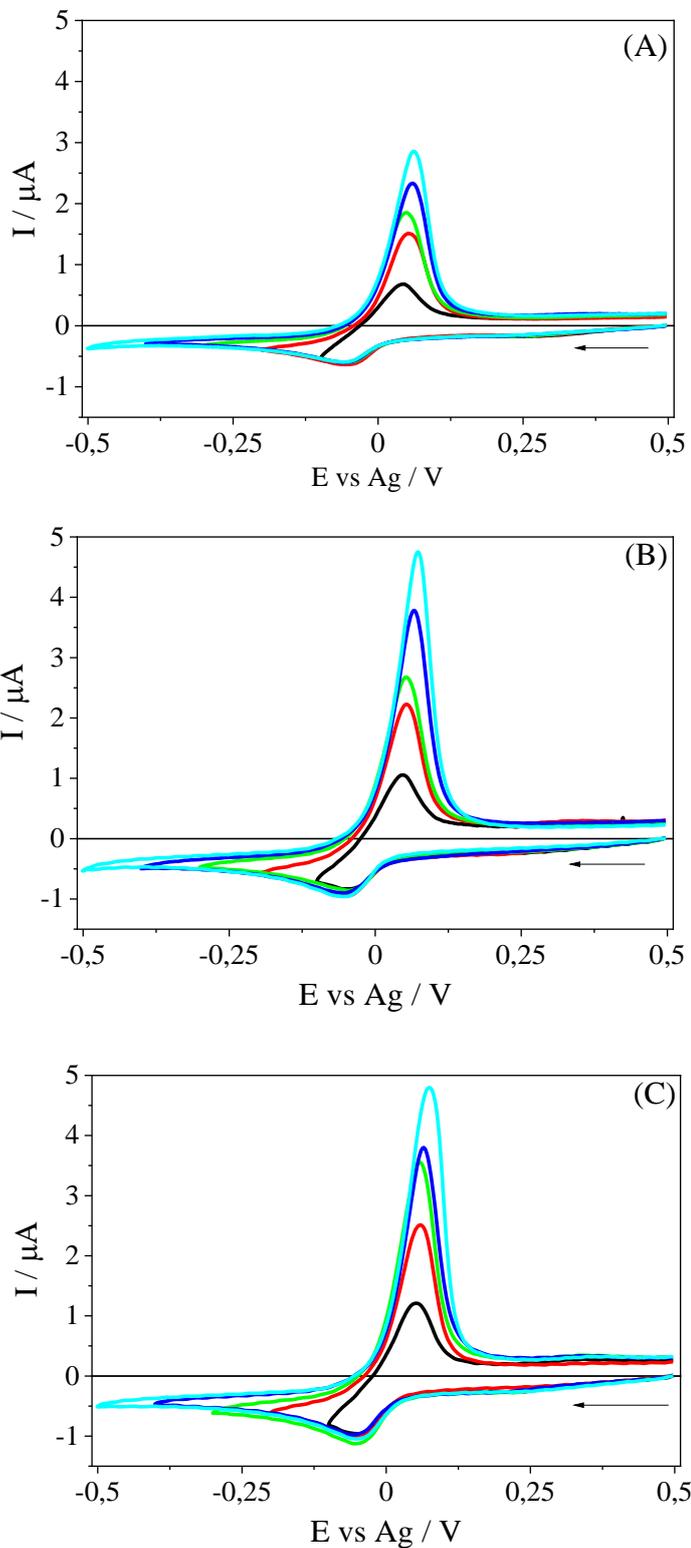
RAHALI *et al.*²⁷ apresentou o efeito da concentração de íons Ag^+ e concluiu que, ao aumentar a concentração de Ag^+ na solução, alterava-se a intensidade dos processos catódico e anódico, bem como ocorria um deslocamento de potencial para regiões mais positivas. No presente trabalho esperava-se que a elevação da temperatura de 23,5 para 45 °C (Figura 5), resultasse em um comportamento semelhante ao obtido por RAHALI para as concentrações, devido a maior mobilidade dos íons Ag^+ provenientes da diminuição da viscosidade do LI, resultante do aquecimento da solução. No entanto, ao atingir a temperatura 35 °C a intensidade dos processos redox permaneceu praticamente a mesma que para 45 °C, não sendo perceptível nenhuma mudança entre as temperaturas 35 e 45 °C. Portanto, o efeito da temperatura foi um aumento da intensidade de corrente anódica e pequeno alargamento do processo anódico, não influenciando o processo catódico de Ag^+ .

Como a aplicação de um intervalo eletroquímico onde não foi observado um comportamento proporcional a temperatura (0,5 V a -0,5 V), resolveu-se modificar o intervalo de potenciais a fim de analisar o efeito da alteração desse, sendo denominado estudo do potencial de inversão. Os resultados obtidos por voltametria cíclica com potencial inicial 0,5 V para solução AgBF_4 10 mmol L^{-1} em meio de $[\text{HMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ a 10 mVs^{-1} nas temperaturas 23,5; 35 e 45 °C é observado na Figura 6.

Os perfis voltamétricos apresentados na Figura 6 sugerem que a alteração do potencial de inversão para as temperaturas estudadas afetou apenas o processo anódico. Isso ocorreu devido a limitação da quantidade de carga para eletrodeposição de íons Ag^+ . As Leis de Faraday afirmam que a quantidade de massa, adquirida ou perdida, em um eletrodo é diretamente proporcional à carga aplicada,⁴⁵ e o potencial de inversão limita a quantidade de carga aplicada nas cargas catódica e anódica. Esse comportamento no qual, a carga de oxidação aumentou quando o potencial de inversão era mais negativo, ocorreu em todos os voltamogramas para as três temperaturas estudadas e exibidas na Figura 6.

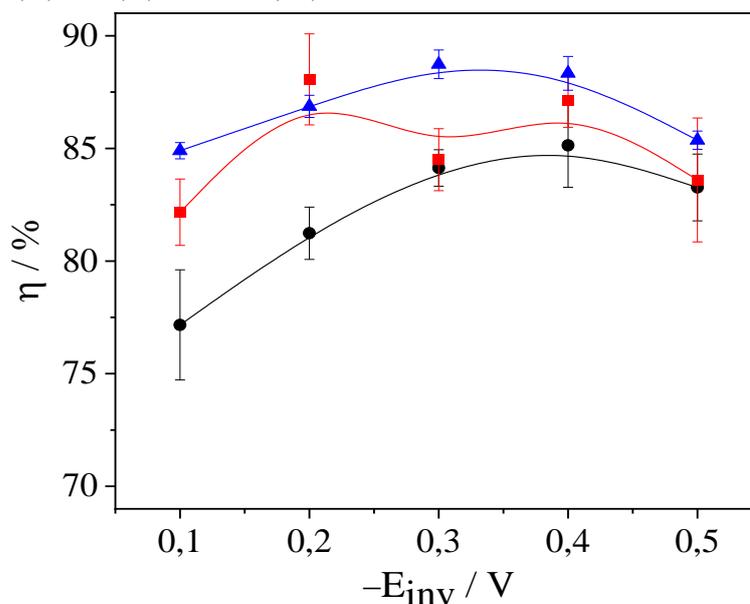
Como a análise com potencial fixo nas diferentes temperaturas (Figura 5), e os estudos de potenciais de inversão (Figura 6) não foram conclusivos quanto ao efeito da temperatura, fez-se necessário uma análise quantitativa desses resultados, usando os dados obtidos na Figura 6. Essa análise quantitativa é denominada eficiência catódica; calculada usando a equação 1. Os resultados para o cálculo da eficiência faradaica para a eletrodeposição de Ag^+ em LI nos potenciais analisados na Figura 6 para as temperaturas analisadas é exibido na Figura 7.

Figura 6 — Voltamogramas cíclicos referentes à eletrodeposição / eletrodissolução de AgBF_4 10 mmol L^{-1} sobre ouro em meio de $[\text{HMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ no intervalo de $+0,5$ a $-0,5$ V a 50 mV s^{-1} nas temperaturas $23,5$ °C (A), 35 °C (B) e 45 °C (C) em diferentes potenciais de inversão: $-0,1$ (—), $-0,2$ (—), $-0,3$ (—), $-0,4$ (—) e $-0,5$ (—) V



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 7 – Eficiência catódica calculada para eletrodeposição / eletrodissolução de AgBF_4 obtida experimentalmente usando os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 3 nas temperaturas 23,5 (●), 35 (■) e 45 °C (▲)



Fonte: Elaborado pela autora.

A eficiência de deposição mostrada na Figura 7 alterou-se à medida que o potencial de inversão se tornou mais negativo, assumindo valor máximo nos potenciais $-0,4$ V, $-0,2$ V e $-0,3$ V para as temperaturas 23,5; 35 e 45 °C, respectivamente. A literatura reporta que o processo de eletrodeposição de Ag é controlado por difusão.^{25,32,60,61}

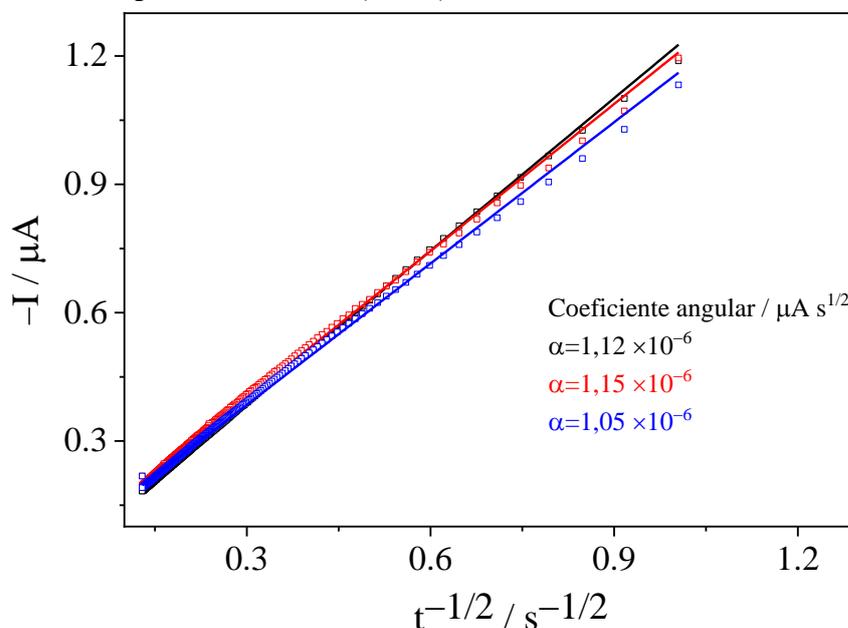
O aumento da temperatura pareceu afetar positivamente as taxas de difusão,⁶² já que apresentou valores maiores para temperatura 45 °C. Portanto, a quantidade de Ag na interface da solução do eletrodo aumentou proporcionalmente com a temperatura.

5.2 Experimentos cronoamperométricos

A partir dos experimentos de voltametria cíclica, estabeleceu-se a região de potenciais adequada para realização dos saltos potencioestáticos. Utilizou-se a programação de um único salto, onde o potencial inicial $E_1 = 0,3$ V com tempo de 10 s, saltando para o potencial $E_2 = -0,9$ V por um período de 30 s. Esses experimentos cronoamperométricos são importantes para obtenção das informações necessárias para o cálculo do coeficiente de difusão. A Figura 8 apresenta a relação de dependência da corrente com o tempo, obtida experimentalmente para a eletrodeposição de íons Ag^+ 10 mmol L^{-1} sobre ouro em meio de $[\text{HMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$, utilizando a equação de Cottrell,⁴⁵ Equação 3:

$$I_{\text{lim}} = \frac{nFA\sqrt{DC}}{\sqrt{\pi t}} \quad (3)$$

Figura 8 — Dependência da corrente em função do tempo de acordo com a equação de Cottrell apresentada para a eletrodeposição de Ag 10 mmol L⁻¹ em meio de [HMIM⁺] [HSO₄⁻] sobre eletrodo de ouro nas temperaturas: 23,5 (■), 35 (■) e 45 °C (■).



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 8 apresentou a dependência da corrente em função do tempo nas diferentes temperaturas. Apesar da diferença de inclinação entre as retas obtidas não ter sido significativa do ponto de vista estatístico, usou-se o coeficiente linear delas para cálculo dos valores de coeficiente de difusão. Esse cálculo foi realizado por meio da equação de Cottrell (Equação 3) e os resultados estão dispostos na Tabela 1. A Tabela 1 apresenta os valores de D para os íons Ag⁺ sobre ouro em meio de [HMIM⁺] [HSO₄⁻] nas temperaturas analisadas.

Tabela 1 — Valores do coeficiente de difusão para os íons Ag⁺ em meio de [HMIM⁺] [HSO₄⁻] obtidos por cronoamperometria nas temperaturas 23,5; 35 e 45 °C

| Temperatura (°C) | D (cm ² s ⁻¹) |
|------------------|---|
| 23,5 | $6,67 \times 10^{-8} \pm 0,66 \times 10^{-8}$ |
| 35 | $6,94 \times 10^{-8} \pm 0,15 \times 10^{-8}$ |
| 45 | $4,32 \times 10^{-8} \pm 0,79 \times 10^{-8}$ |

Fonte: Elaborado pela autora.

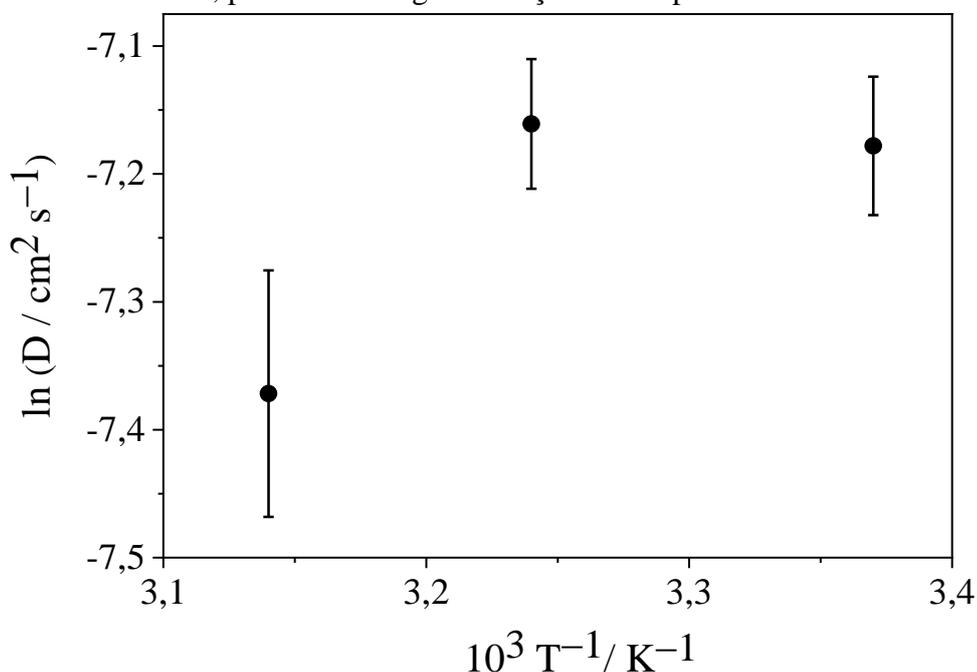
De acordo com a Tabela 1, os valores de D foram alterados de maneira não linear. Embora as correntes de pico e a eficiência catódica tenham aumentado como mostrado anteriormente nas Figuras 5 e 6, a corrente limitante depende da difusão, conforme declarado

pela equação de Cottrell,⁴⁵ mencionada anteriormente. Esperava-se um aumento proporcional à temperatura de modo que para 45 °C o valor de D fosse o maior, no caso, esse comportamento não foi observado.

Uma vez que a difusão é uma força motriz, ela surge a partir do gradiente de potencial químico, formando-se o gradiente de concentração, onde ocorre a difusão. A corrente limitadora depende da difusão, porém, os dados experimentais mostraram ter outra dependência. Diante dessa teoria, os coeficientes de difusão calculados foram então dispostos em um gráfico que relacionou a dependência tipo Arrhenius para dependência entre os valores de D apresentados na Tabela 1, é exibida na Figura 9. A Figura 9 apresenta a dependência tipo Arrhenius para os resultados obtidos na Tabela 1 para eletrodeposição dos íons Ag^+ no LI para as temperaturas analisadas.

A Figura 9 mostra como os coeficientes de difusão calculados não seguem um perfil de Arrhenius. Embora a tendência dos dados não tenha sido linear, os valores de D calculados nas três temperaturas foram parecidos, considerando-se o desvio padrão, conforme mostrado na Tabela 1. Uma vez que a faixa de temperatura foi pequena, nenhuma diferença significativa foi encontrada em realizar experimentos nessa faixa de temperatura. Considerando que os valores de D lidam apenas com íons Ag^+ , o modelo de Stokes-Einstein traz o raio solvadinâmico que impulsiona o coeficiente de difusão.

Figura 9 — Dependência tipo Arrhenius para relação entre os valores de coeficiente de difusão, apresentados na Tabela 1, para os íons Ag^+ e variação da temperatura.



Fonte: Elaborado pela autora.

Sendo Ag um metal de transição, os orbitais d podem interagir com uma base de Lewis, como o HSO_4^- . O equilíbrio entre os íons é então representado pela Equação 4:



A interação entre íons no LIP pode ser prevista na teoria de Pearson.^{61,62} Os íons Ag^+ e HSO_4^- são ácido mole e base dura, respectivamente. Embora esse composto de coordenação seja possível, sua ligação entre o ligante bissulfato e íon Ag^+ , pode ser difícil devido a problemas de polarização, como a razão carga / raio iônico. Portanto, parte do calor da reação foi consumido pelo equilíbrio apresentado na Equação 4. Como o equilíbrio entre Ag^+ e HSO_4^- depende das concentrações, a constante de equilíbrio também muda ao longo da eletrodeposição e, devido ao fato de mais complexo AgHSO_4 ser formado, menos metal fica disponível para eletrodeposição, afetando o valor do coeficiente de difusão nas diferentes temperaturas.

A Tabela 2 apresenta uma comparação de valores de D para íons Ag^+ em diferentes meios.

Tabela 2 — Comparação de valores de coeficiente de difusão para Ag^+ em diferentes meios

| Referência | D / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ | Meio | Eletrodo de trabalho |
|---------------|---------------------------------|---|----------------------|
| Esse trabalho | $6,7 \times 10^{-8}$ | [HMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] | ouro |
| (23) | $3,1 \times 10^{-10}$ | [HMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] | ouro |
| | $3,6 \times 10^{-9}$ | [EMIM][OTf] | |
| (25) | $0,7 \times 10^{-6}$ | Pyri ₄ -DCA | platina |
| (29) | $1,1 \times 10^{-6}$ | EM | carbono vítreo |
| | $2,3 \times 10^{-6}$ | TEM | |
| | $4,3 \times 10^{-6}$ | AMA | |
| (34) | $4,2 \times 10^{-7}$ | [EMIM][OTf] | carbono vítreo |
| | $1,4 \times 10^{-6}$ | [EMIM][OTf]+ acetonitrila | |

Fonte: Elaborado pela autora.

Sabe-se que D está relacionado à mobilidade iônica no meio. Quanto maior a viscosidade do meio, menor será essa mobilidade e, proporcionalmente menor será o valor de D. Analisando a Tabela 2, observa-se que, comparativamente ao meio aquoso, o LIP usado nesse trabalho apresenta valor de D muito baixo. Ao comparar os valores de D para os diferentes líquidos iônicos, percebeu-se uma semelhança quanto aos valores obtidos.

5.3 Análise Computacional

Os resultados computacionais mostraram que, tanto no cálculo a vácuo quanto no solvente implícito, o complexo de coordenação AgHSO_4 possuiu energia livre de Gibbs negativa, significando que o equilíbrio mostrado na Equação 4 é termodinamicamente possível, como mostram as Tabelas 3 e 4. A energia livre de Gibbs aumenta proporcionalmente com a temperatura, no entanto, a dependência tipo Arrhenius mostrou uma tendência inversa, como apresentado na Figura 9. Portanto, esse comportamento é consistente com uma reação exergônica, sendo a mesma tendência ao vácuo e ao solvente implícito calculado e com discussões anteriores sobre o AgHSO_4 . As Tabelas 3 e 4 apresentam os valores de energia livre de Gibbs calculados a partir do equilíbrio obtido na Equação 4 para vácuo e solvente implícito, respectivamente.

Tabela 3 – Valores de energia livre de Gibbs calculados no vácuo a partir do equilíbrio na equação 4.

| T / °C | Energia de Gibbs no vácuo (eV) | | | |
|--------|--------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| | ΔAg^+ | ΔHSO_4^- | ΔAgHSO_4 | $\Delta\text{G}_{\text{rxn}}$ |
| 23,5 | -3846,77 | -18934,98 | -163803,43 | -141021,68 |
| 35 | -3835,68 | -18935,01 | -163803,47 | -141032,78 |
| 45 | -3824,09 | -18935,04 | -163803,50 | -141044,37 |

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 4 – Valores de energia livre de Gibbs calculados no solvente implícito a partir do equilíbrio na equação 4.

| T / °C | Energia de Gibbs no solvente implícito (eV) | | | |
|--------|---|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| | ΔAg^+ | ΔHSO_4^- | ΔAgHSO_4 | $\Delta\text{G}_{\text{rxn}}$ |
| 23,5 | -3849,92 | -18937,73 | -163804,53 | -141016,89 |
| 35 | -3838,83 | -18937,76 | -163804,57 | -141027,98 |
| 45 | -3827,23 | -18937,79 | -163804,60 | -141039,58 |

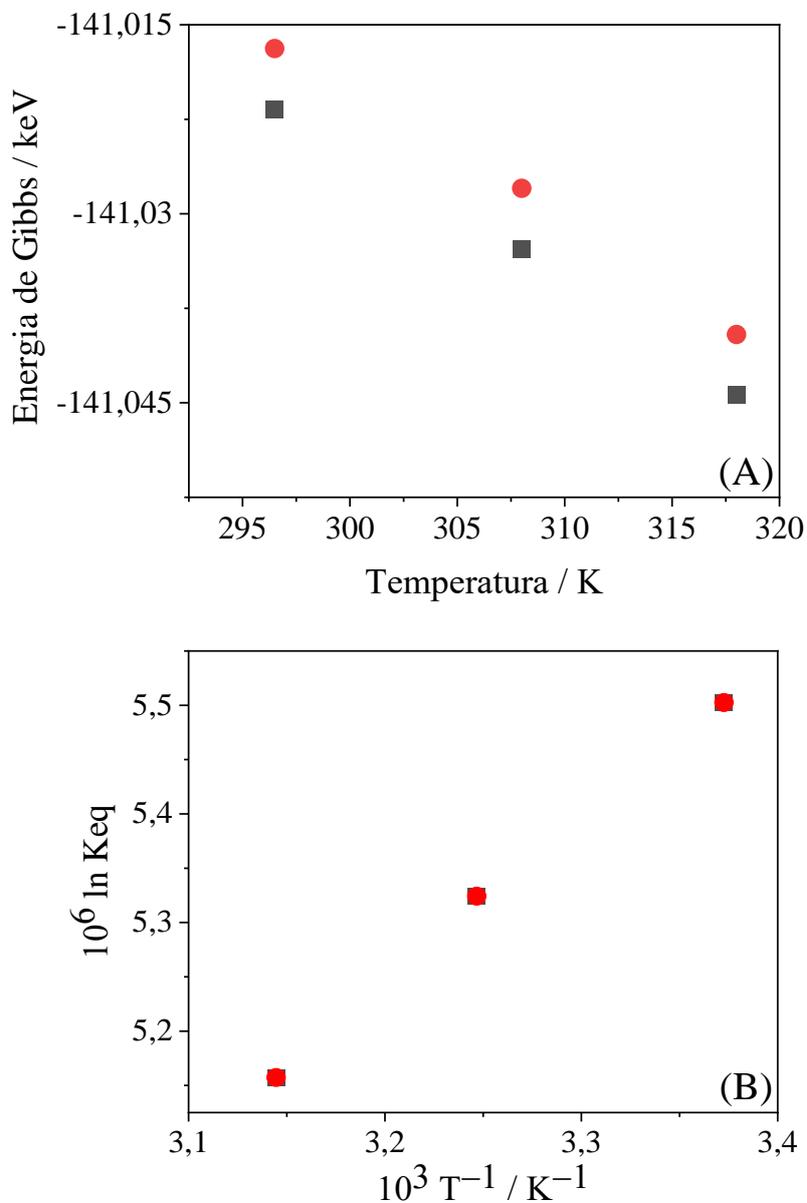
Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 10 apresenta o gráfico de energia livre de Gibbs obtidos por DFT e gráfico de Arrhenius para vácuo e solvente implícito.

Embora essa reação seja exergônica, a reação ainda ocorre devido ao valor negativo da energia livre de Gibbs da reação. A Figura 10A apresentou o aumento da energia de Gibbs quando a temperatura aumentou. A formação do complexo é termodinamicamente possível, embora o coeficiente de difusão seja quase constante dentro da faixa de temperatura.

Como dito anteriormente, o coeficiente de difusão está relacionado ao raio de solvatação devido ao modelo de Stokes-Einstein,⁵³ esse equilíbrio pode interferir no coeficiente de difusão, uma vez que se sugere-se que apenas os íons Ag^+ possam ser para a eletrodeposição.

Figura 10 — Dependência obtida por DFT entre energia livre de Gibbs e temperatura (A) dependência tipo Arrhenius (B) para vácuo (■) e solvente implícito (●) para o equilíbrio AgHSO_4 .



Fonte: Elaborado pela autora.

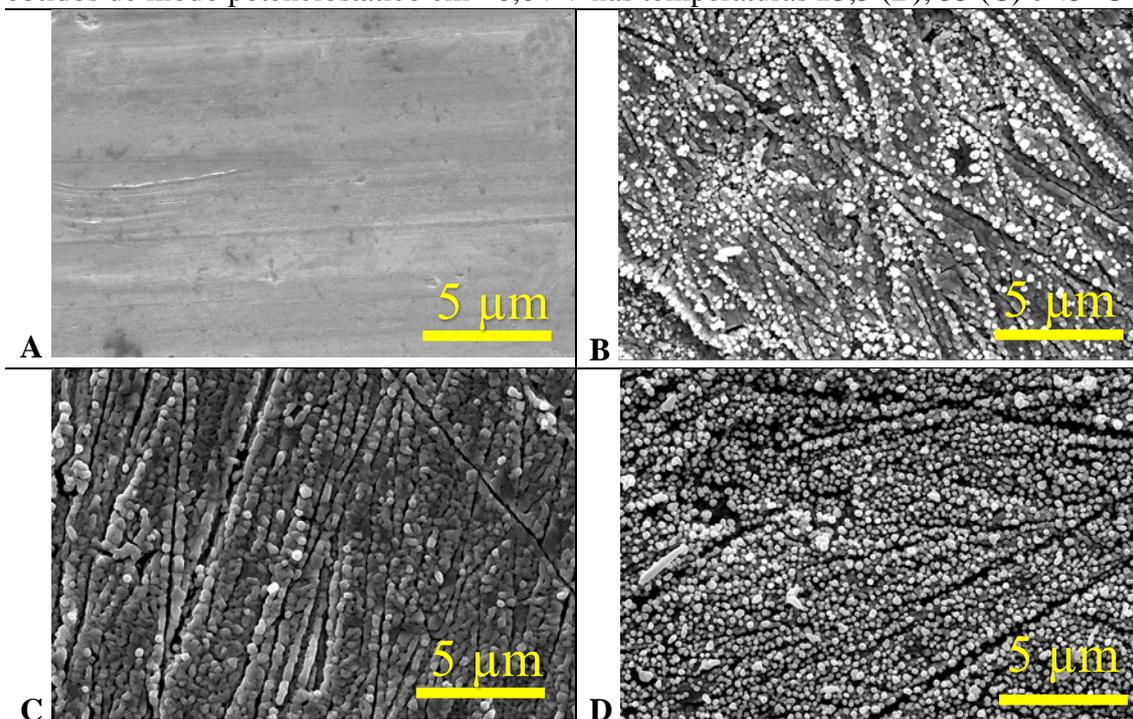
5.4 Caracterização Física dos Eletrodepósitos

Para estabelecer as melhores condições para obtenção de revestimentos de Ag, foi analisado a morfologia dos revestimentos de dois modos: Primeiramente o *modo potenciostático*, o qual aplicou-se um potencial previamente definido, usando os voltamogramas das Figuras 5 e 6, por um período suficiente para atingir a espessura teórica igual a 10 μm nas temperaturas analisadas. O segundo modo de deposição é o *modo galvanostático*, onde escolheu-se as densidades de corrente 5,15 e 30 mA cm^{-2} para analisar o efeito da densidade e da temperatura. Realizou-se o estudo morfológico nas duas formas de deposição, a fim de analisar se ocorre alteração do filme, para maximizar as aplicações dos revestimentos obtidos.

5.4.1 Deposição Potenciostática

A Tabela 5 apresenta as imagens de MEV dos depósitos de Ag obtidos sobre ouro em meio de $[\text{HMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ de modo potenciostático no potencial $-0,04\text{ V}$ para as temperaturas 23,5; 35 e 45 $^\circ\text{C}$. A espessura teórica foi igual a 10 μm .

Tabela 5 — Imagens de MEV para o substrato de ouro (A) e para os eletrodepósitos de Ag obtidos de modo potenciostático em $-0,04\text{ V}$ nas temperaturas 23,5 (B), 35 (C) e 45 $^\circ\text{C}$ (D)



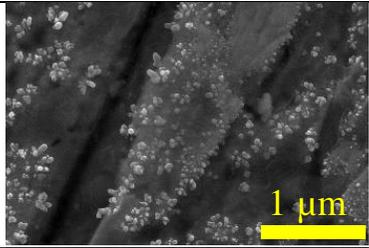
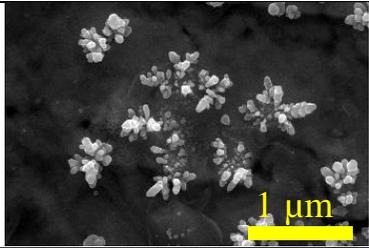
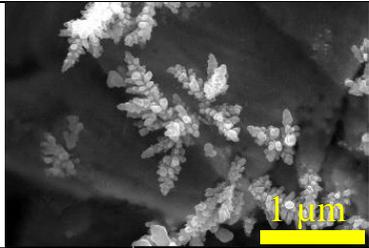
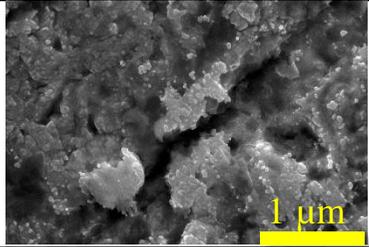
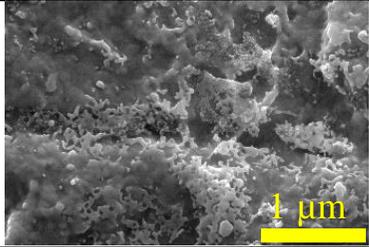
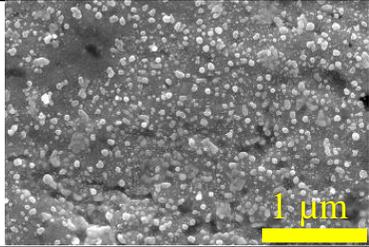
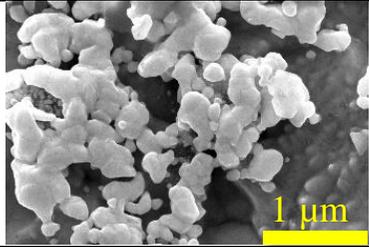
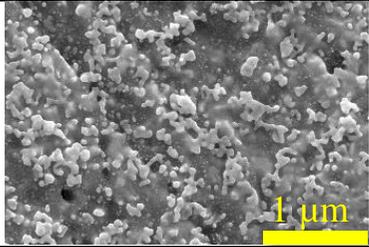
Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 5A exibe a imagem de MEV para substrato de ouro como resposta de uma amostra em branco. Os depósitos obtidos a 23,5 °C (Tabela 5B) mostraram uma alteração morfológica, de irregular a 23,5 °C para uma camada irregular com partículas semelhantes a globulares a 45 °C (Tabela 5D). A morfologia não seguiu uma evolução lógica em direção à variação de temperatura. Com o aumento da temperatura esperava-se um revestimento mais uniforme, com menos ranhuras e que apresentasse alguma alteração morfológica, como mudança significativa no tamanho dos glóbulos ou mudança de formato do revestimento. Com exceção da temperatura de deposição de 35 °C (Tabela 5C), os eletrodepósitos mostraram partículas globulares, sobre uma camada irregular de Ag a 23,5 e 45 °C. Não foram observadas partículas semelhantes a 35 °C, possuindo uma camada compacta de Ag volumosa sobre o eletrodo. A formação de partículas similares a morfologia globulares em eletrodepósitos de Ag, é relatada na literatura em ambos os solventes iônicos [C4mPyr] [TFSI] líquido⁶⁴ e em soluções de EDTA.⁶⁵ Ambas as situações apresentaram equilíbrio de suas respectivas espécies químicas (ânion TFSI para líquido iônico e EDTA₂ ânion para solução aquosa) com Ag e trouxeram as diferentes morfologias.

5.4.2 Deposição Galvanostática

A Tabela 6 apresenta as imagens de MEV dos depósitos de Ag obtidos sobre ouro em meio de [HMIM⁺] [HSO₄⁻] de modo galvanostático. As densidades de corrente usadas foram 5,15 e 30 mA cm⁻² para 23,5; 35 e 45 °C. A morfologia das camadas de Ag eletrodepositadas pelo modo galvanostático mudou em comparação aos depósitos obtidos pelo método potencioestático. Analisando as imagens da Tabela 6, a temperatura alterou a morfologia para todas as densidades de corrente analisadas. A 5 mA cm⁻², todos os depósitos apresentaram morfologia com formas dendríticas, e quanto maior a temperatura, maior foi o tamanho e o número de dendritos. Depósitos obtidos a 15 mA cm⁻² mostraram uma transição devido à temperatura, de uma superfície irregular com partículas sub-micrométricas a 23,5 °C para uma mais compacta com partículas de Ag quase globulares a 45 °C. Para depósitos obtidos a 30 mA cm⁻², os revestimentos foram agregados não uniformes a 23,5 °C e a morfologia mudou para partículas quase globulares e mais dispersas a 35 °C. Finalmente, a 45 °C, as partículas de Ag evoluíram de cristais esparsos para camadas com uma diminuição visual das partículas sub-micrométricas, adquirindo a maior uniformidade dentre os eletrodepósitos analisados. Comprovou-se que a temperatura e a densidade de corrente podem modular a morfologia em direção a revestimentos mais uniformes.

Tabela 6 – Imagens de MEV obtidas de modo galvanostático para os eletrodepósitos de Ag em 5,15 e 30 mA cm⁻²

| $T / ^\circ\text{C}$ $i / \text{mA cm}^{-2}$ | 23,5 | 35 | 45 |
|---|---|--|--|
| 5 |  |  |  |
| 15 |  |  |  |
| 30 |  |  |  |

Fonte: Elaborada pela autora.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O líquido iônico [HMIM⁺] [HSO₄⁻] pode ser usado como eletrólito de suporte / solvente para a eletrodeposição de Ag entre 23,5 e 45 °C. Os valores do coeficiente de difusão para as temperaturas 23,5; 35 e 45 °C foram $6,67 \times 10^{-8}$, $6,94 \times 10^{-8}$ e $4,32 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹, respectivamente. Embora a eficiência catódica tenha aumentado com o aumento da temperatura, a falta de linearidade dos valores de D com a temperatura estava relacionada a um equilíbrio químico entre os íons HSO₄⁻ e Ag⁺, comprovado pelos cálculos de DFT que determinou que a reação é do tipo exergônica. Esse equilíbrio diminuiu o valor do coeficiente de difusão, reduzindo a concentração de Ag em meio de LIP. A morfologia obtida Potenciostaticamente para 23,5 °C apresentou uma camada irregular, com ranhuras que tornaram o revestimento menos uniforme. Para 35 °C observou-se um depósito mais uniforme que o obtido a 23,5 °C com camada mais regular e menos ranhuras. A 45 °C observou-se uma morfologia semelhante a obtida a 23,5 °C sendo justificada pelo equilíbrio já mencionado e diminuição do valor do coeficiente de difusão. Para os depósitos obtidos Galvanostaticamente, a morfologia em 5 mA cm⁻² apresentou forma dendrítica, com tamanho dos dendritos proporcional a temperatura. Para 15 mA cm⁻² os revestimentos mostraram a transição de partículas sub-micrométricas em 23,5 °C para uma camada regular com partículas quase globulares a 45 °C. Para 30 mA cm⁻² em 23,5 °C observou-se a presença de aglomerados que, conforme a temperatura aumentava reduziu tamanho e passou a ter uma maior uniformidade a 35 e 45 °C, com ausência de ranhuras. A análise morfológica mostrou que a forma de obtenção de revestimentos mais uniformes é no modo galvanostático a 45 °C.

REFERÊNCIAS

- 1 GAMBURG, Yuliy D.; ZANGARI, Giovanni. **Theory and Practice of Metal electrodeposition**. Nova York: Springer Science & Business Media, 2011.
- 2 DJOKIC, Stojan S. **Electrodeposition: Theory and Practice**. Nova York: Springer Science & Business Media, v. 48, 2010.
- 3 JAYAKRISHNAN, D. Sobha. Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials. In: **Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials**. Woodhead Publishing, p. 86-125, 2012.
- 4 ALLAHYARZADEH, M. H; ASHRAFI, A; GOLGOON, A; ROOZBEHAMI, B. Effect of pulse plating parameters on the structure and properties of electrodeposited NiMo films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 175, p. 215-222, 2016.
- 5 LU, Jianming; DREISINGER, David; GLÜCK, Thomas. Manganese electrodeposition- literature review. **Hydrometallurgy**, v. 141, p. 105-116, 2014.
- 6 GAUTIER, P. Effect of growth temperature on the electrodeposition of zinc oxide layers on diamond surfaces. **Diamond and Related Materials**, v. 62, p. 1-6, 2016.
- 7 OTANI, Tomohiro; NAGATA, Masato; FUKUNAKA, Yasuhiro; HOMMA, Takayuki Morphological evolution of mossy structures during the electrodeposition of zinc from an alkaline zincate solution. **Electrochimica Acta**, v. 206, p. 366-373, 2016.
- 8 LEUNG, P. K; DE LEÓN, C.Ponce; LOW, CTJ; WALSH, FC. Zinc deposition and dissolution in methanesulfonic acid onto a carbon composite electrode as the negative electrode reactions in a hybrid redox flow battery. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 18, p. 6536-6546, 2011.
- 9 XIE, Xueliang; ZOU, Xingli; LU, Xionggang; Xu, Qian; LU, Changyuan; CHEN, Chaoyi; ZHOU, Zhongfu. Electrodeposition behavior and characterization of copper-zinc alloy in deep eutectic solvent. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 47, n. 6, p. 679-689, 2017.
- 10 PEREIRA, Nuno M; SOUSA, Célia T; PEREIRA, Carlos M; ARAÚJO, João P; SILVA, Fernando A. Enhanced Properties of Co-Sn Coatings Electrodeposited from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 10, p. 5208-5215, 2017.
- 11 BEK, R. Yu; SHURAEVA, L. I.; OVCHINNIKOVA, S. N. Silver electrodeposition from cyanide solutions: effect of lead ions. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 40, n. 10, p. 1079-1083, 2004.
- 12 HOSSAIN, SM Asadul; SAITOU, M. Surface roughness of thin silver films pulse-plated using silver cyanide-thiocyanate electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1653-1657, 2008.

- 13 LENARDÃO, Eder João; FREITAS, Rogério Antônio; DABDOUB, Miguel J; BATISTA, Antônio C. Ferreira; SILVEIRA, Cláudio da Cruz " Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.
- 14 Basics of Green Chemistry. United states Disponível em: <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#definition>. Acesso em: 20, agosto, 2020.
- 15 MACFARLANE, Douglas R.; KAR, Mega; PRINGLE, Jennifer M. **Fundamentals of ionic liquids: from chemistry to applications**. John Wiley & Sons, 2017.
- 16 HANDY, Scott (Ed.). **Ionic Liquids: Classes and Properties**. BoD–Books on Demand, 2011.
- 17 ENDRES, Frank; ABBOTT, Andrew; MACFARLANE, Douglas R.(Ed.). **Electrodeposition from Ionic Liquids**. Nova York: John Wiley & Sons, 2017
- 18 TORRIERO, Angel AJ. **Electrochemistry in Ionic Liquids**. Switzerland: Nova York: Springer, 2015.
- 19 TORRIERO, Angel AJ (Ed.). **Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 2: Applications**. Springer, 2015.
- 20 MOHAMMAD, Ali; INAMUDDIN (Ed.). **Green solvents II: Properties and Applications of ionic liquids**. Springer Science & Business Media, 2012.
- 21 LIU, Hongtao; LIU, Yang; LI, Jinghong. Ionic liquids in surface electrochemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 8, p. 1685-1697, 2010.
- 22 OHNO, Hiroyuki (Ed.). **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- 23 CASTNER JR, Edward W; MARGULIS, Claudio J; MARONCELLI, Mark; WISHART, James F. Ionic liquids: Structure and photochemical reactions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 62, p. 85-105, 2011.
- 24 LIU, Fan; HAN, Xianpeng; HU, Winbin; ZHONG, Cheng. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 163-170, 2016.
- 25 FIGUEREDO-SOBRINHO, Francisco AA; SANTOS, Luis P.M.; LEITE, Davi S.; CRAVEIRO, Diego C.; SANTOS, Samir H.; EGUILUZ, Katlin I.B.; SALAZAR-BANDA, Giancarlo R.; MACIEL, Cleiton D.; COUTINHO-NETO, Maurício D.; DE MELLO, Paula homem; DE LIMA-NETO, Pedro; CORREIA, Adriana N. Morphological dependence of silver electrodeposits investigated by changing the ionic liquid solvent and the deposition parameters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 10, p. 7242-7250, 2016.

- 26 REYNA-GONZÁLEZ, Juan M.; REYES-LÓPEZ, Juan C.; AGUILAR-MARTÍNEZ, Martha. Silver and silver–copper electrodeposition from a pyridinium-based ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 94, p. 344-352, 2013.
- 27 RAHALI, Sarra; ZARROUGUI, Ramzi; MARZOUKI, Moomen; GHODBANE, Ouassim. Electrodeposition of silver from the ionic liquid Butylpyridinium dicyanamide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 114289, 2020.
- 28 SEBASTIAN, Paula; VALLÉS, E.; GÓMEZ, Elvira. First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 149-158, 2013.
- 29 MOLODKINA, Elena B; EHRENBURG, Maria R.; BROEKMANN, Peter; RUDNEU, Alexander V. Initial stages of silver electrodeposition on single crystal electrodes from ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 299, p. 320-329, 2019.
- 30 GARICH, Holly; TAYLOR, EJ; PENG, Thomas; DAVIS, James; TENCH, D Morgan. Silver electrodeposition from room temperature ionic liquid electrolytes. **ECS Transactions**, v. 85, n. 4, p. 121, 2018.
- 31 SURYANTO, Bryan HR; GUNAWAN, Christian A.; LU, Xunyu; ZHAO, Checan. Tuning the electrodeposition parameters of silver to yield micro/nano structures from room temperature protic ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 81, p. 98-105, 2012.
- 32 KOH, Eun Hye; MUN, ChaeWon; KIM, ChunTae; PARK, Sung-Gyu; CHOI, Eun Jung; KIM, Sun Ho; DANG, Jaejeung; CHOO, Jaebum; OH, Jin-Woo; KIM, Dong-HO. M13 bacteriophage/silver nanowire surface-enhanced raman scattering sensor for sensitive and selective pesticide detection. **ACS Applied materials & interfaces**, v. 10, n. 12, p. 10388-10397, 2018.
- 33 GHIABI, Caesar; GHAFARINEJAD, Ali; KAZEMI, Hojjat; SALAHANDISH, Razieh. In situ, one-step and co-electrodeposition of graphene supported dendritic and spherical nano-palladium-silver bimetallic catalyst on carbon cloth for electrooxidation of methanol in alkaline media. **Renewable Energy**, v. 126, p. 1085-1092, 2018.
- 34 CINOTTI, Serena; BANCHELLI, Elena; BECUCCI, Lucia; BENCISTA, Ilaria; INNOCENTI, Massimo; LAVACCHI, Alessandro; LUCONI, Leandro; WANG, Lianqin. Silver electrodeposition from ionic liquids: coatings morphology and mass transport issues. **ECS Transactions**, v. 58, n. 32, p. 43, 2014.
- 35 LIU, Anmin; REN, Xuefeng; AN, Maozhong. A composite additive used for a new cyanide-free silver plating bath (II): an insight by electrochemical measurements and quantum chemical calculation. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 19, p. 11104-11112, 2017.
- 36 PEARSON, Andrew K; KAO, Pon; OMULLANE, Anthony P.; BRATT, Anand. I. Investigating the effect of ionic strength on the suppression of dendrite formation during metal electrodeposition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 22, p. 14745-14760, 2017.

- 37 SHABAN, Mohamed; KHOLIDY, Isam; AHMED, Ghada. M; NEGEM, Mosaad; EL-SALAM, Hafany M.abd. Cyclic voltammetry growth and characterization of Sn–Ag alloys of different nanomorphologies and compositions for efficient hydrogen evolution in alkaline solutions. **RSC advances**, v. 9, n. 39, p. 22389-22400, 2019.
- 38 ISPAS, Adriana; POLLETH, Manuel; TRANBA, Khanh Hoa; BUND, Andreas; JANEK, Jurgen. Electrochemical deposition of silver from 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. **Electrochimica acta**, v. 56, n. 28, p. 10332-10339, 2011.
- 39 DE OLIVEIRA, G. M.; CARLOS, I. A. Silver–zinc electrodeposition from a thiourea solution with added EDTA or HEDTA. **Electrochimica acta**, v. 54, n. 8, p. 2155-2163, 2009.
- 40 CRESPO-YAPUR, D. Alfonso; ELIZONDO, Ana Sofia; HERRERA, Daniel; VIDEA, Marcelo. Galvanostatic electrodeposition of silver nanoparticles: Nucleation and growth studies. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
- 41 JARA, Carlos Carlesi; SALAZAR-BANDA, Giancarlo Richard; ARRATIA, Rodrigo Screbler; CAMPINO, Javier Silva; AGUILERA, Maik irrazabal. Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1253-1262, 2011.
- 42 BRETT, Christopher; OLIVEIRA BRETT, Ana María. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. 1993.
- 43 BOCKRIS, J. Electrochemical methods, Fundamentals and applications Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. 1980.
- 44 CORREIA, A. N.; MACHADO, S. A. S. Anodic linear sweep voltammetric analysis of Ni–Co alloys electrodeposited from dilute sulfate baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 5, p. 367-372, 2003.
- 45 MARON, Samuel Herbert; PRUTTON, Carl Frederic. **Principles of Physical Chemistry**. Macmillan, 1958.
- 46 NEESE, Frank. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.
- 47 NEESE, Frank. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.
- 48 BRANDENBURG, Jan Gerit; BANNWARTH, Christoph; HANSEN, Andreas; GRMME, Stefan. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. **The Journal of chemical physics**, v. 148, n. 6, p. 064104, 2018.
- 49 DITCHFIELD, R. H. W. J.; HEHRE, W. J. ; POPLE, John A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital

- studies of organic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724-728, 1971.
- 50 HEHRE, Warren J.; STEWART, Robert F.; POPLE, John A. self-consistent molecular-orbital methods. i. use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 51, n. 6, p. 2657-2664, 1969.
- 51 NORO, Takeshi; SEKIYA, Masahiro; KOGA, Toshikatsu. Segmented contracted basis sets for atoms H through Xe: Sapporo-(DK)-nZP sets (n= D, T, Q). **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 131, n. 2, p. 1124, 2012.
- 52 KOSSMANN, Simone; NEESE, Frank. Efficient structure optimization with second-order many-body perturbation theory: The RIJCOSX-MP2 method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 8, p. 2325-2338, 2010.
- 53 TAKANO, Yu; HOUK, K. N. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, n. 1, p. 70-77, 2005.
- 54 HUANG, Mian-Mian; JIANG, Yanping; SASISANKER, Padmanabhan; DRIVER, Gordon W.; WEINGARTNER, Hermann. Static relative dielectric permittivities of ionic liquids at 25 C. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 4, p. 1494-1499, 2011.
- 55 BARTNIKAS, R. Dielectrics and insulators. In: **The Electrical Engineering Handbook**. Boca Raton CRC Press LLC, 2000. p. 1-20.
- 56 HURLEY, A. C. Thermochemistry in the Hartree-Fock approximation. In: **Advances in Quantum Chemistry**. Academic Press, 1973. p. 315-334.
- 57 ER, Hua; YASUDA, Haruka; HARADA, Masafumi; TAGUCHI, Eiji; LIDA, Masayasu. Formation of silver nanoparticles from ionic liquids comprising N-alkylethylenediamine: Effects of dissolution modes of the silver (I) ions in the ionic liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 503-513, 2017.
- 58 FUKUI, Ryuta; KATAYAMA, Yasushi; MIURA, Takashi. The influence of potential on electrodeposition of silver and formation of silver nanoparticles in some ionic liquids. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, n. 9, p. D567, 2011.
- 59 BARD, Allen J. et al. Fundamentals and applications: electrochemical methods. 2001.
- 60 PEARSON, Ralph G. Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 24, p. 6801-6806, 1985.
- 61 YANG, Weitao; PARR, Robert G. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 82, n. 20, p. 6723-6726, 1985.

- 62 KHOLODENKO, Arkady L.; DOUGLAS, Jack F. Generalized Stokes-Einstein equation for spherical particle suspensions. **Physical Review E**, v. 51, n. 2, p. 1081, 1995.
- 63 HOUSE, James E.; HOUSE, Kathleen A. **Descriptive Inorganic Chemistry**. Academic Press, 2015.
- 64 BASILE, Andrew; BHATT, Anand; O'MULLANE, Anthony P.; BHARGAVA, Suresh K. An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids: Influence of atmospheric water uptake on the silver electrodeposition mechanism and film morphology. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 7, p. 2895-2905, 2011.
- 65 DE OLIVEIRA, G. M.; BARBOSA, L.L.; BROGGI, R.L.; CARLOS, I.A. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 1, p. 151-158, 2005.