

# DESENVOLVIMENTO DE BANHOS ELETROLÍTICOS PARA TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIES USANDO COMPOSTOS BEM DEFINIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

## RESUMO

Complexos de Cu(II) coordenados a íons oxalato ou citrato foram usados como fontes de metais para eletrodeposições em substratos de Pt e aço 1010, em pH = 4,0 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e  $\mu$  = 0,5 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 25,0°C. Os depósitos apresentaram melhores aspectos morfológicos do que depósitos obtidos a partir de banhos de eletrodeposição preparados com soluções de CuSO<sub>4</sub> na presença de sais de oxalato ou citrato. Também foram obtidos bons depósitos de nióbio com cobre ou estanho a partir de oxalato-complexos de Nb(V), Cu(II) e Sn(II), mediante as mesmas condições experimentais. Esses depósitos apresentaram até 50% de nióbio e não apresentaram trincas. Os resultados sugerem que o uso de complexos gerados *ex-situ* proporcionam um efeito benéfico nos processos de eletrodeposição, resultando em depósitos com melhores qualidades.

**Palavras-chave:** eletrodeposição, aditivos, complexos, cobre, estanho, nióbio

## SUMMARY

Complexes of Cu(II) coordenados with oxalate or citrate ions were used as metal sources for electrodepositions on Pt and 1010 steel, in pH = 4.0 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and  $\mu$  = 0.5 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) at 25.0°C. The electrodeposits showed better morphological aspects than deposits obtained from plating baths with CuSO<sub>4</sub> in presence of oxalate or citrate salts. Good deposits contained niobium with copper or tin were also obtained when using oxalate-complexes of Nb(V), Cu(II) and Sn(II), under the same experimental conditions. The later deposits showed up to 50% of niobium without cracks. The results suggest that the use of *ex-situ* generated complexes favour a beneficial effect in the electroplating processes, leading to better quality deposits.

**Keywords:** electrodeposition, additives, complexes, copper, tin, niobium

## INTRODUÇÃO

Muitos objetos metálicos são submetidos a técnicas de tratamento de superfície antes de serem comercializados (1,2). Os propósitos desses tratamentos são os mais diversos, seja com finalidade decorativa, seja para prevenção da corrosão. Além de ambientes bem decorados serem saudáveis, o tratamento de superfície melhora a resistência química e mecânica do material, implicando no aumento de sua vida

útil. Isso influencia também na preservação ambiental ao prevenir o acúmulo de sucata ou diminuir a exploração de fontes naturais de metais. Aliás, a própria reciclagem de materiais implica no uso de solventes e reagentes.

O tratamento de superfície é aplicado em utensílios domésticos (talheres, abridores de latas, saca-rolhas, bandejas etc.), artigos de escritório (clipes, tesouras, grampos, cilin-

Rogério H. Watanabe e  
Benedito S. Lima-Neto\*

Instituto de Química  
de São Carlos, Universidade  
de São Paulo

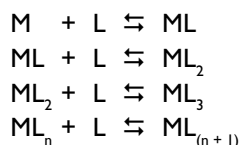
\*Autor para correspondência:  
Av. Trabalhador São-carlense, 400  
Caixa Postal 780  
CEP: 13560-970. São Carlos. SP  
Fone: (16) 3373-9953  
Fax: (16) 3373-9976  
E-mail: benedito@iqsc.usp.br

dros de foto copiadora etc.), artigos cirúrgicos e odontológicos (espátulas ou utensílios cirúrgicos); na arquitetura e construção civil (torneiras, porta-toalhas, maçanetas, esquadrias, parafusos etc.); nas indústrias automobilística, naval e aeronáutica (para-choques, engrenagens, chassis, frisos, adornos etc.); na vida social (jóias, bijuterias, fivelas de cintos, parte de calçados etc.) ou na obtenção de subcamadas para posteriores deposições de outros metais. Ainda, a eletrodeposição pode propiciar materiais para aumentar a capacidade de conduzir corrente em cabos de aço na indústria elétrica, na metalização de materiais isolantes nos quais foram aplicadas subcamadas de polímeros condutores, em circuitos impressos ou em outras áreas da indústria eletrônica.

Os banhos de eletrodeposição são comumente formados por diferentes sais simples de metais da primeira série de transição, tais como sulfatos, nitratos ou cloretos de cobre, níquel, cobalto, cromo ou zinco (1,2).

Boa aderência e morfologia dos depósitos, ou diferentes cores, podem ser obtidas quando aditivos estão presentes nos banhos de eletrodeposição (1,2). Desta forma, muitas pesquisas têm sido realizadas usando-se compostos orgânicos como aditivos (3,4). Por um lado, tem-se o objetivo de evitar problemas com toxicidade associada com aditivos inorgânicos. Por outro, a diversidade de compostos orgânicos pode propiciar banhos alternativos em função do material a ser tratado.

Em química inorgânica dos compostos de metais de transição, os aditivos são denominados ligantes (5). Essas espécies formam ligações coordenadas com os centros metálicos via sítios ligantes com afinidades seletivas para diferentes tipos de metais em diferentes estados de oxidação, resultando em compostos de coordenação, também conhecidos como complexos de metais de transição (5). Quando os metais estão dissolvidos na presença de certos ligantes, várias espécies em solução podem ser formadas em estado de equilíbrio, dependendo da razão molar metal: ligante (6). O próprio solvente, tal como a água, pode atuar como ligante. A associação dos íons metálicos com os ligantes pode ser ilustrada a seguir:



Para cada reação se define uma constante de equilíbrio  $K_{eq}$ , a qual está relacionada com o potencial redox da meia reação eletroquímica envolvendo cada espécie complexada. Desta forma, quando os metais estão em solução, dependendo da quantidade de ligante, podemos dizer que a composição do banho não é bem definida, dados os múltiplos equilíbrios.

Com esses conceitos em mente e, considerando-se que uma das formas de ação dos aditivos nos processos de eletro-

deposição envolve suas reações com os íons metálicos para formação *in-situ* de compostos de coordenação (1-4), temos trabalhado com o objetivo de desenvolver novos banhos eletrolíticos usando compostos de coordenação gerados *ex-situ* com diferentes aditivos orgânicos (7). Isso pode viabilizar o controle das condições de eletrodeposição, uma vez que os iniciadores dos processos seriam complexos bem definidos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os aditivos ligantes selecionados para formar os compostos são substâncias não tóxicas e de fácil manuseio, tais como: citrato, oxalato, acetato, etilenodiaminatetraacético (EDTA) e tartarato, entre outros. Quanto aos metais, temos investigado diversos complexos de cobre, zinco, estanho, nióbio, cobalto, níquel e ferro.

## RESULTADOS

A diversidade de compostos que se formam quando usadas diferentes proporções de ligante para metal pode ser ilustrada na obtenção de dois complexos de Cu-citrato (**A** e **B**) e de dois complexos de Cu-oxalato (**C** e **D**). A Figura 1 apresenta os voltamogramas dos compostos isolados e dissolvidos em meio aquoso ( $\mu = 0,5$ ,  $\text{pH} = 4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Os processos catódicos são bem diferentes, sugerindo que se trata de compostos diferentes. Isto era esperado tendo em vista que **A** e **B** foram obtidos usando-se razões molares de 1:5 e 1:1 metal:ligante, respectivamente. Já o composto **C** é oriundo da síntese com razão molar 1:5; a síntese com razão molar 1:1 gerou composto insolúvel (**D**).

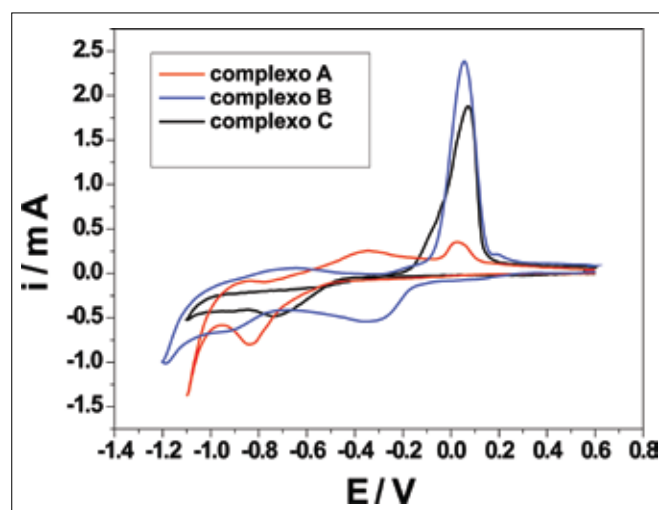


Figura 1. Voltamogramas dos complexos de cobre com citrato (A e B) e com oxalato (C) em substrato de Pt, versus eletrodo de calomelano 3,0 mol.L<sup>-1</sup>; 50 mV.s<sup>-1</sup>,  $\mu = 0,5$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{pH} = 4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

A Figura 2 mostra as moléculas dos ligantes citrato e oxalato. Observa-se que apresentam o mesmo tipo de sítio ligante, isto é, grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ), mas diferem quanto ao número desses sítios e, conseqüentemente, quanto ao poder quelante de cada um. Enquanto o ligante oxalato pode se comportar como mono ou bidentado, o ligante citrato pode atuar como mono, bi ou tridentado com respeito aos grupos carboxilatos e, ainda, usar o grupo hidróxido ( $\text{OH}$ ) para uma quarta coordenação. Assim, essas diferenças podem levar a diferentes compostos, tais como **A**, **B**, **C** ou **D**, não somente quanto ao número de sítios ligados ao átomo central, mas também quanto ao número de moléculas de ligantes por íon

metálico no complexo. Esses fatores resultam em compostos com diferentes potenciais redox, como observado na Figura 1, implicando nos processos de eletrodeposição.

A Figura 3 apresenta as micrografias dos depósitos em substrato de platina obtidos a partir dos complexos **A**, **B** e **C**, demonstrando que os depósitos apresentam diferentes morfologias. É muito importante observar que, nos três casos, os depósitos não apresentam problemas de trincas e falhas, indicando que esses complexos gerados *ex-situ* podem ser aplicados para tratamento de superfície.

Uma aplicação prática desse procedimento é o emprego dos complexos formados *ex-situ* em banhos para o substrato

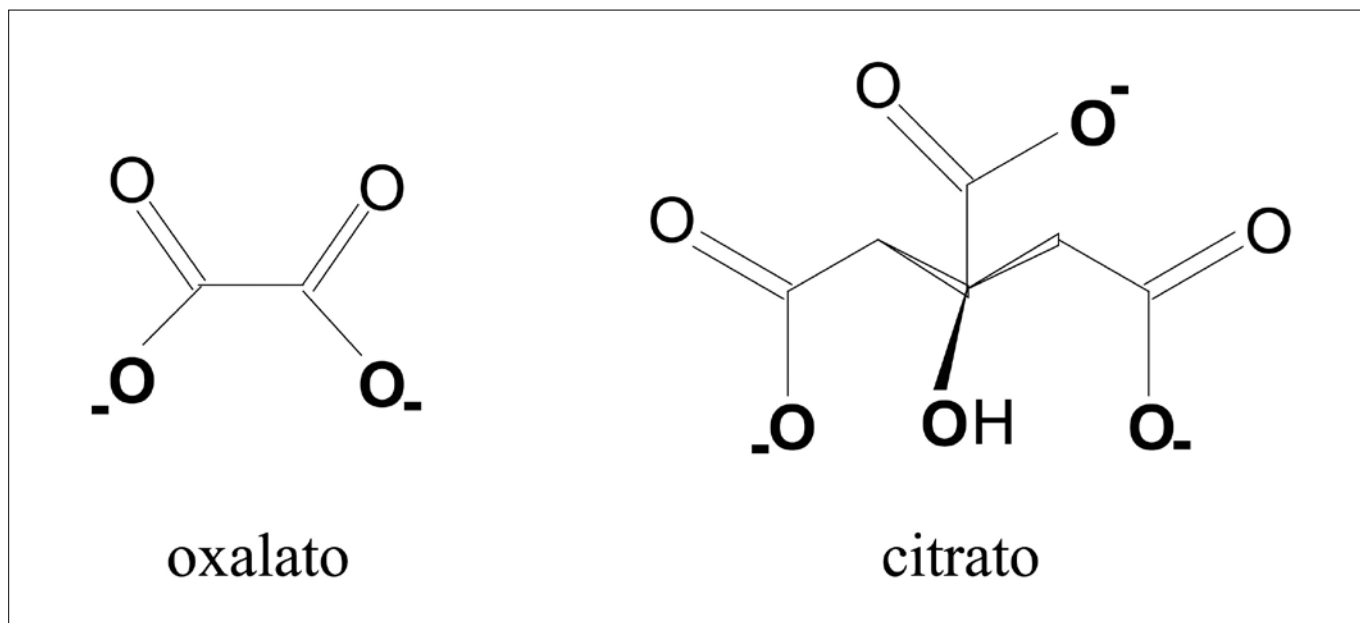


Figura 2. Moléculas dos íons citrato e oxalato; os possíveis sítios ligantes estão em negrito

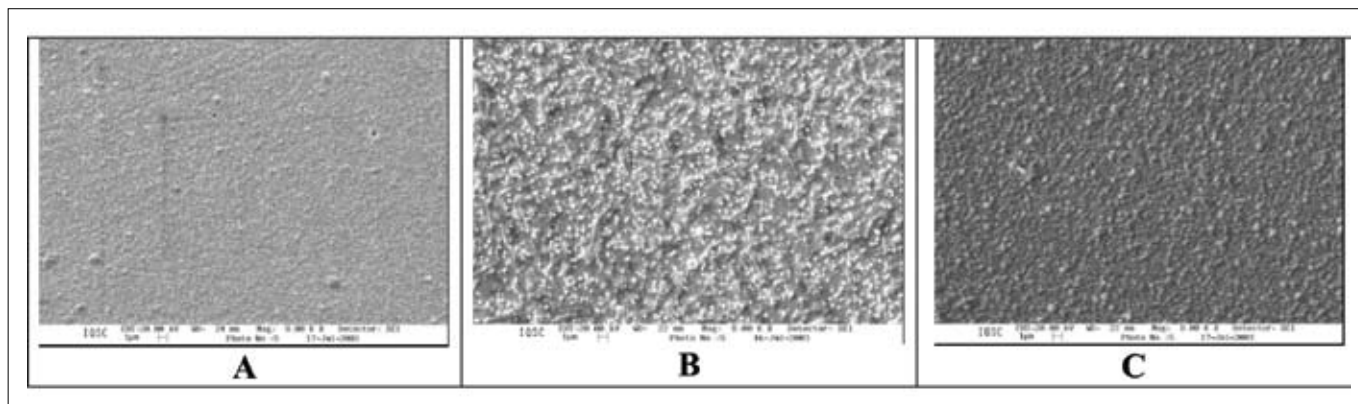
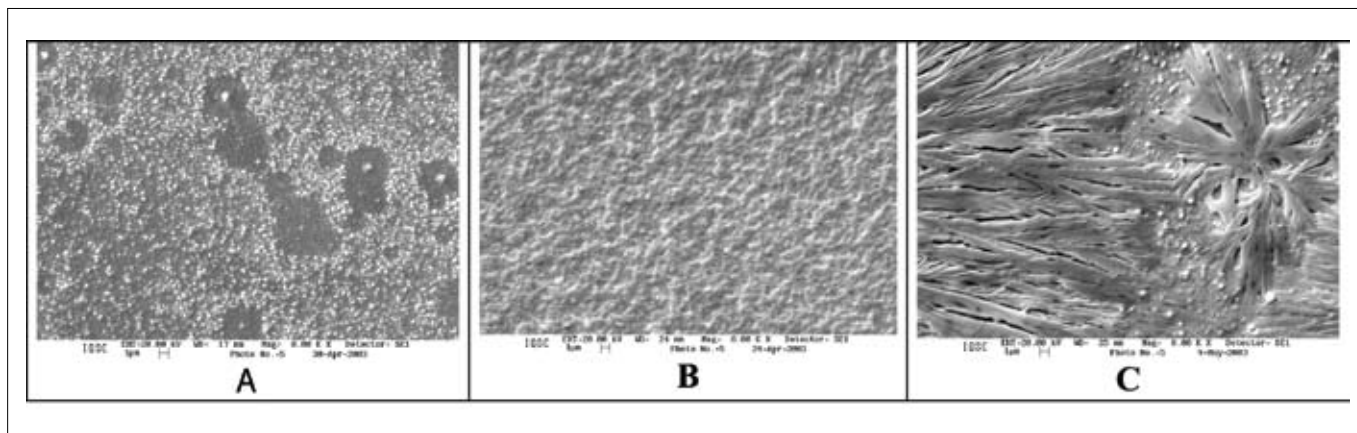
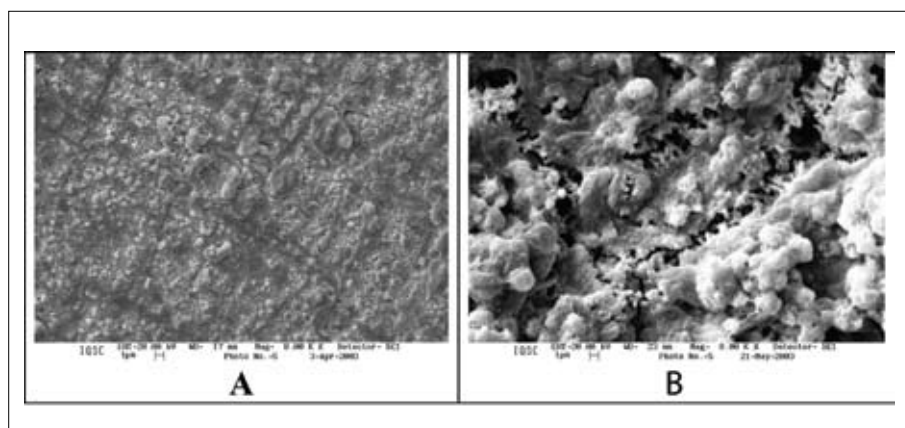


Figura 3. Micrografias (8,000x) dos depósitos em substratos de Pt obtidos com banhos contendo complexos de cobre com citrato (**A** e **B**) ou oxalato (**C**);  $E_{\text{app.}} = -1,0 \text{ V}$  e  $2,1 \text{ C.cm}^{-2}$ ;  $\mu = 0,5$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{pH} = 4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )





**Figura 4.** Micrografias (8,000x) dos depósitos em substratos de aço 1010 obtidos com banhos contendo complexos de cobre com citrato (A e B) e com banho contendo  $\text{CuSO}_4$  e citrato de sódio (C);  $E_{\text{app.}} = -1,0 \text{ V}$  e  $2,1 \text{ C.cm}^{-2}$ ;  $\mu = 0,5$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{pH} = 4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



**Figura 5.** Micrografias (8,000x) dos depósitos em substratos de aço 1010 obtidos com banhos contendo complexos de cobre com oxalato (A) e com banho contendo  $\text{CuSO}_4$  e oxalato de potássio (B);  $E_{\text{app.}} = -1,0 \text{ V}$  e  $2,14 \text{ C.cm}^{-2}$ ;  $\mu = 0,5$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{pH} = 4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

de aço 1010. As Figuras 4 e 5 ilustram as microscopias dos depósitos obtidos a partir daqueles complexos bem definidos e depósitos obtidos com o uso de banhos formados com  $\text{CuSO}_4$  na presença de sais de citrato ou oxalato como aditivo. Neste último caso, os complexos são formados *in situ*. Observam-se nítidas diferenças nas micrografias, que podem ser associadas ao tipo de composição química presente no meio eletrolítico. Soluções contendo apenas as misturas de  $\text{CuSO}_4$  com aditivos apresentam espécies mal definidas em relação à composição química dos compostos formados previamente. Logo, diferentes complexos podem ser formados mediante pequenas variações de pH ou razão molar, inclusive durante o processo eletrolítico. Por outro lado, usando-se compostos previamente isolados, os complexos de cobre estão bem definidos quanto às suas esferas de coordenações, e pode-se dizer que os banhos apresentam composições definidas.

Outros estudos têm o interesse na formação de depósitos de nióbio com outros metais devido à grande aplicabilidade em várias áreas de inovação tecnológica (8). O nióbio é um metal mole e dúctil, com um aspecto similar ao aço,

quando polido; brilha como platina e é levemente azulado. Esse mesmo metal, por ser leve e refratário, é utilizado na formação de ligas, tais como Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr, para uso nas indústrias espacial e nuclear ou, também, para fins relacionados à supercondutividade.

Tratando-se de banhos com composição de dois complexos de metais diferentes, a Tabela I apresenta resultados de depósitos obtidos a partir de banhos que contêm um complexo de nióbio na presença de complexos de cobre ou estanho. Todos os complexos foram adicionados já na forma de complexos com o aditivo ligante oxalato.

Os dados de EDX revelam uma diversidade nas quantidades de nióbio medidas por espectroscopia EDX nas amostras dos depósitos. Os valores variam de 50% a 85% sem a ocorrência de trincas. A ocorrência de trincas só se dá quando se aplicam potenciais mais altos. Pode-se, então, pensar que se pode obter uma morfologia sem trincas cujos depósitos contêm desejadas percentagens de metal. Desses resultados, ainda não se pode configurar a formação de ligas; podem ocorrer misturas de óxidos de nióbio com Cu ou Sn metálico (9).

Metais dos complexos presentes no banho	Substrato	Potencial (V)	Aspectos observados por MEV	% dos elementos obtidas por EDX (nióbio/outra metal)
Nb(V); Cu(II)	Pt	-0,67	sem trincas	78,2/21,8
Nb(V); Cu(II)	Pt	-0,73	sem trincas	74,9/25,1
Nb(V); Cu(II)	Pt	-0,80	sem trincas	65,5/34,5
Nb(V); Cu(II)	Pt	-0,85	com trincas	50,2/49,8
Nb(V); Cu(II)	aço 1010	-1,09	sem trincas	54,8/45,2
Nb(V); Cu(II)	aço 1010	-1,28	sem trincas	51,6/48,4
Nb(V); Sn(II)	Pt	-0,89	sem trincas	77,2/22,8
Nb(V); Sn(II)	Pt	-0,95	sem trincas	79,5/20,5
Nb(V); Sn(II)	aço 1010	-1,10	sem trincas	84,1/15,9
Nb(V); Sn(II)	aço 1010	-1,15	sem trincas	64,6/35,4
Nb(V); Sn(II)	aço 1010	-1,20	com trincas	63,0/37,0
Nb(V); Sn(II)	aço 1010	-1,25	com trincas	39,7/60,3

**Tabela I.** Características de depósitos obtidos a partir de banhos contendo um complexo de Nb(V) na presença de um complexo de Cu(II) ou Sn(II), todos complexados com o ligante oxalato

## CONCLUSÕES

Os estudos até então sugerem que sínteses bem definidas de compostos de diferentes metais de transição podem ser formuladas, e esses compostos, isolados e bem caracterizados, podem ser aplicados em processos de tratamento de superfícies. Isso pode proporcionar um maior controle nas proporções de metais em ligas desejadas para diferentes finalidades.

Ainda, esse procedimento pode prevenir altos custos com compostos orgânicos, uma vez que os aditivos já estão asso-

ciados aos metais evitando-se o uso de excessos de aditivos adicionados aos banhos eletrolíticos. Com isso, podem-se também prevenir problemas ambientais ao evitar excessos de rejeitos, respeitando-se procedimentos da Química Verde.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento CNPq e CAPES. RHW é aluno de doutorado em química com bolsa de estudos da CAPES.

## Referências

1. LOWENHEIM, F.A. **Electroplating** McGraw-Hill, New York, 1974.
2. PLETCHER, D.; WALSH, F.C. **Industrial Electrochemistry** 2<sup>nd</sup>. Ed., Blackie A & P, London, 1993.
3. CARLOS, I.A.; SOUZA, C.A.C.; PALLONE, E.M.J.A.; FRANCISCO, R.H.P.; CARDOSO, V.; LIMA-NETO, B.S. **J. Appl. Electrochem.** 2000,33, 987.
4. CARLOS, I.A.; ALMEIDA, M.R.H. **J. Eletroanal. Chem.** 2004, 532, 153.
5. HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.C. **Inorg. Chem.**, 4<sup>th</sup> Ed., Harper Collins, New York, 1993.
6. LAITINEN, H.A.; HARRIS, W.E. **Chemical Analysis**, McGraw-Hill, New York, 1975.
7. WATANABE, R.H., LIMA-NETO, B.S. **Tratamento de Superfície** 2006, 138 38.
8. <http://www.cbmm.com.br>.
9. TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. **Electrochim. Acta** 2000, 45, 4351.