**Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos**

**“Aplicação de complexos de metais de transição
coordenados a típicos aditivos orgânicos de banhos
eletrolíticos em eletrodeposição binária de metais”**

Rogério Haruo Watanabe

**Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em Ciências, na
área Química Analítica.**

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

**São Carlos
2008**

Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.

DALAI LAMA

Aos meus pais, Hiroshi e Sueko e aos meus irmãos Lilian, Fábio e Cristiane, pelo incentivo e principalmente apoio durante esses anos de doutorado

Agradecimentos

Ao Prof. Benedito pela orientação, amizade, confiança e apoio durante o tempo do meu trabalho de mestrado.

Ao Prof. Dr. Douglas Wagner Franco, Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues e Daniel Rodrigues Cardoso pela convivência ao longo do tempo do meu mestrado.

A **CAPES** pelo suporte financeiro.

A minha noiva Lucimara pelo incentivo, compreensão e pelo carinho.

Aos técnicos, funcionários e vigilantes do IQSC, em especial a Veroneide e Claudia pela ajuda, auxílio e convivência.

A Mariana pela ajuda nas discussões e pela paciência em me aturar, ao Seca (Maurício) e Larissa pelas discussões.

Ao Jean, Clayston e Gustavo pela boas discussões.

Aos meus amigos de laboratório e do Grupo de Química Inorgânica Analítica: Fefê, Renata, Simone, Evânia, Gabriela, Heloísa, Daniela, Rafaela, Fernanda, Camila, Pedro, Maykon, André, Zé, Magão, Cajuru (Carlos), Itapira, Wendel, Eduardo, Negão, André, Baixinho, Fernando pelo companheirismo e pelo vários momentos de descontração.

Enfim aos meus amigos: Eurico, Morte (Adriano), Evandro, Lafon (Gay), Paulino, Josy, Maristela, Ana, Mirian, Fabiano, Tati, Jorge (Boliviano), Lisbeth, Thiago, Avelardo, Raquel, Toni, Luís, Poof (Sidnei), muito obrigado.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	8
Lista de Tabelas.....	15
Lista de Esquemas.....	17
Ligantes estudados.....	18
Lista de abreviaturas.....	19
Resumo.....	20
Abstract.....	21
1- Introdução.....	22
1.1- Alguns aspectos sobre os metais em estudo.....	22
1.2- Química dos metais de transição e formação de complexos.....	23
1.3- Alguns aspectos sobre eletrodeposição.....	24
1.4- Estudo da importância das ligas metálicas.....	25
1.5- Utilização de aditivos na indústria de eletrodeposição.....	27
1.6- Exemplos de estudos de eletrodeposição na presença de aditivos.....	28
1.7- Alguns aspectos sobre corrosão.....	33
1.8- Proposta de trabalho.....	35
Objetivos.....	38
2- Procedimento Experimental.....	39
2.1- Reagentes Utilizados.....	39
2.2- Equipamentos.....	39
2.3- Sínteses dos Complexos.....	41
3- Resultados e Discussões.....	42

3.1- Caracterizações dos complexos no estado sólido.....	42
3.1.1- Estudos dos complexos com ligante oxalato por infravermelho.....	42
3.1.2- Estudos dos complexos com o ligante etilenodiamina (EDA) por infravermelho.....	44
3.1.3- Estudos dos complexos com o ligante citrato por infravermelho.....	47
3.1.4- Estudos dos complexos com o ligante tetraetilenopentamina (TEPA) por infravermelho.....	49
3.1.5- Estudos por análise elementar.....	52
3.2- Caracterização dos complexos em solução.....	57
3.2.1 - Estudos dos por espectrofotometria de uv-visível.....	57
3.2.2- Estudos dos complexos por voltametria cíclica.....	59
3.3- Estudos de eletrólise e morfologia dos depósitos.....	65
3.3.1- Sistemas com complexos com oxalato: Cu-Nb e Ni-Nb.....	65
3.3.2- Sistemas com complexos de Cu-Ni com oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	69
3.3.3- Sistemas com complexos de Cu-Zn com oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	79
3.4- Estudos de reflectância dos depósitos.....	88
3.4.1- Depósitos a partir de complexos com oxalato: Cu-Nb e Ni-Nb.....	88
3.4.2- Depósitos a partir de complexos de Cu e Ni com os ligantes oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	90
3.4.3- Depósitos a partir de complexos de Cu e Zn com os ligantes oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	93
3.5- Estudos de difração de raio-X dos depósitos.....	96
3.5.1- Depósitos de Cu-Nb e Ni-Nb obtidos a partir de complexos com oxalato.....	96
3.5.2- Depósitos de Cu-Ni obtidos a partir de complexos com oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	99
3.5.3- Depósitos de Cu-Zn obtidos a partir de complexos com oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	104

3.6- Estudos de corrosão dos depósitos.....	110
3.6.1- Sistemas com complexos de Cu, Ni e Nb com oxalato.....	110
3.6.2- Sistemas com complexos de Cu-Ni com oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	113
3.6.3- Sistemas com complexos de Cu-Zn com oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	115
3.7- Estudos de comparação de eficiência dos complexos gerados <i>ex-situ</i> com os complexos gerados <i>in-situ</i>	119
3.7.1- Depósitos do filme Cu-Nb e Ni-Nb obtidos de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	120
3.7.2- Depósitos do filme Cu-Ni obtidos de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	124
3.7.3- Depósitos do filme Cu-Zn obtidos de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	128
Conclusões.....	134
Referências bibliográficas.....	137

Lista de Figuras

Figura 1: Espectros de infravermelho do complexo Cu-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	43
Figura 2: Espectros de infravermelho do complexo Ni-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	43
Figura 3: Espectros de infravermelho do complexo Zn-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	44
Figura 4: Espectros de infravermelho do complexo Cu-EDA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	45
Figura 5: Espectros de infravermelho do complexo Ni-EDA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	46
Figura 6: Espectros de infravermelho do complexo Zn-EDA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	46
Figura 7: Espectros de infravermelho do complexo Cu-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	48
Figura 8: Espectros de infravermelho do complexo Ni-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	48
Figura 9: Espectros de infravermelho do complexo Zn-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	49
Figura 10: Espectros de infravermelho do complexo Cu-TEPA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	50
Figura 11: Espectros de infravermelho do complexo Ni-TEPA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	51
Figura 12: Espectros de infravermelho do complexo Zn-TEPA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr.....	51
Figura 13: Espectro eletrônico dos complexos Cu-oxalato, Cu-EDA, Cu-citrato, Cu-TEPA e do CuSO_4 em água.....	58
Figura 14: Espectro-eletrônico dos complexos Ni-oxalato, Ni-EDA, Ni-citrato, Ni-TEPA e do NiSO_4 em água.....	59

Figura 15: Voltametria cíclica das soluções do CuSO_4 e dos complexos Cu-oxalato e Cu-citrato em substrato de platina; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4) e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	61
Figura 16: Voltametria cíclica das soluções do CuSO_4 e dos complexos Cu-EDA e Cu-TEPA em substrato de platina; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4) e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	61
Figura 17: Voltametria cíclica das soluções do NiSO_4 e dos complexos Ni-oxalato e Ni-citrato em substrato de platina; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4) e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	63
Figura 18: Voltametria cíclica das soluções do NiSO_4 e dos complexos Ni-EDA e Ni-TEPA em substrato de platina; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4) e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	63
Figura 19: Voltametria cíclica das soluções do ZnSO_4 e dos complexos Zn-oxalato e Zn-citrato em substrato de platina; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4) e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	64
Figura 20: Voltametria cíclica das soluções do ZnSO_4 e dos complexos Zn-EDA e Zn-TEPA em substrato de platina; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4) e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	64
Figura 21: Voltamogramas das soluções do Cu-oxalato, Nb-oxalato e Cu-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010, ($\text{Cu(II)} 5,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{Nb(V)} 17 \text{ mmol.L}^{-1}$); $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4), $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	67
Figura 22: Voltamogramas das soluções do Ni-oxalato, Nb-oxalato e Ni-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010, ($\text{Ni(II)} 9,9 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{Nb(V)} 3,3 \text{ mmol.L}^{-1}$); $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4), $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	68
Figura 23: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010 ($\text{Cu(II)} 5,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{Nb(V)} 17 \text{ mmol.L}^{-1}$).....	68
Figura 24: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Ni-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010. ($\text{Ni (II)} 9,9 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{Nb } 3,3 \text{ mmol.L}^{-1}$).....	69
Figura 25: Voltamograma das soluções do Cu-oxalato, Ni-oxalato e Cu-Ni-oxalato em eletrodo de aço 1010, ($\text{Cu(II)} 5,7 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{Ni(II)} 16,8 \text{ mmol.L}^{-1}$); $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4), $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	71
Figura 26: Voltamograma das soluções do Cu-citrato, Ni-citrato e Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010, ($\text{Cu(II)} 6,1 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{Ni(II)} 18,5 \text{ mmol.L}^{-1}$); $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,0$ (H_2SO_4), $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	71

Figura 27: Voltamograma das soluções do Cu-EDA, Ni-EDA e Cu-Ni-EDA em eletrodo de aço 1010, (Cu(II) 12,6 mmol.L ⁻¹ , Ni(II) 12,5 mmol.L ⁻¹); μ = 0,5 (Na ₂ SO ₄), pH = 4,0 (H ₂ SO ₄), v = 50 mVs ⁻¹	72
Figura 28: Voltamograma das soluções do Cu-TEPA, Ni-TEPA e Cu-Ni-TEPA em eletrodo de aço 1010, (Cu(II) 9,9 mmol.L ⁻¹ , Ni(II) 19,8 mmol.L ⁻¹); μ = 0,5 (Na ₂ SO ₄), pH = 4,0 (H ₂ SO ₄), v = 50 mVs ⁻¹	72
Figura 29: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Ni-oxalato em eletrodo de aço 1010. (Cu(II) 5,7 mmol.L ⁻¹ , Ni(II) 16,8 mmol.L ⁻¹).....	74
Figura 30: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010 (Cu(II) 6,1 mmol.L ⁻¹ , Ni(II) 18,5 mmol.L ⁻¹).....	75
Figura 31: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Ni-EDA em eletrodo de aço 1010 (Cu(II) 12,6 mmol.L ⁻¹ , Ni(II) 12,5 mmol.L ⁻¹).....	76
Figura 32: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Ni-TEPA em eletrodo de aço 1010 [Cu(II)] = 9,9 mmol.L ⁻¹ , [Ni(II)] = 19,8 mmol.L ⁻¹	77
Figura 33: Voltamograma das soluções do Cu-oxalato, Zn-oxalato e Cu-Zn-oxalato em eletrodo de aço 1010, (Cu(II) 5,7mmol.L ⁻¹ , Zn(II) 16,9 mmol.L ⁻¹); μ = 0,5 (Na ₂ SO ₄), pH = 4,0 (H ₂ SO ₄), v = 50 mVs ⁻¹	80
Figura 34: Voltamograma das soluções do Cu-citrato, Zn-citrato e Cu-Zn-citrato em eletrodo de aço 1010, (Cu(II) 6,1 mmol.L ⁻¹ , Zn(II) 18,5 mmol.L ⁻¹); μ = 0,5 (Na ₂ SO ₄), pH = 4,0 (H ₂ SO ₄), v = 50 mVs ⁻¹	80
Figura 35: Voltamograma das soluções do Cu-EDA, Zn-EDA e Cu-Zn-EDA em eletrodo de aço 1010, (Cu(II) 12,6 mmol.L ⁻¹ , Zn(II) 12,6 mmol.L ⁻¹); μ = 0,5 (Na ₂ SO ₄), pH = 4,0 (H ₂ SO ₄), v = 50 mVs ⁻¹	81
Figura 36: Voltamograma das soluções do Cu-TEPA, Zn-TEPA e Cu-Zn-TEPA em eletrodo de aço 1010, (Cu(II) 9,9 mmol.L ⁻¹ , Zn(II) 19,8 mmol.L ⁻¹); μ = 0,5 (Na ₂ SO ₄), pH = 4,0 (H ₂ SO ₄), v = 50 mVs ⁻¹	81
Figura 37: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Zn-oxalato em eletrodo de aço 1010. (Cu(II) 5,7 mmol.L ⁻¹ , Zn(II) 16,9 mmol.L ⁻¹).....	83
Figura 38: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Zn-citrato em eletrodo de aço 1010. (Cu(II) 6,1 mmol.L ⁻¹ , Zn(II) 18,5 mmol.L ⁻¹).....	84
Figura 39: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Zn-EDA em eletrodo de aço 1010. (Cu(II) 12,6 mmol.L ⁻¹ , Zn(II) 12,6 mmol.L ⁻¹).....	85

Figura 40: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Zn-TEPA em eletrodo de aço 1010. (Cu(II) 9,9 mmol.L ⁻¹ , Zn(II) 19,8 mmol.L ⁻¹).....	86
Figura 41: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-oxalato, Nb-oxalato e Cu-Nb-oxalato (E _{aplic.} = -1,29 V) em eletrodo de aço 1010.....	89
Figura 42: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Ni-oxalato, Nb-oxalato e Ni-Nb-oxalato (E _{aplic.} = -1,15 V) em eletrodo de aço 1010.....	89
Figura 43: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-oxalato, Ni-oxalato e Cu-Ni-oxalato (E _{aplic.} = -1,20 V) em eletrodo de aço 1010.....	91
Figura 44: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-citrato, Ni-citrato e Cu-Ni-citrato (E _{aplic.} = -1,40 V) em eletrodo de aço 1010.....	91
Figura 45: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-EDA, Ni-EDA e Cu-Ni-EDA (E _{aplic.} = -1,60 V) em eletrodo de aço 1010.....	92
Figura 46: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-TEPA, Ni-TEPA e Cu-Ni-TEPA (E _{aplic.} = -1,50 V) em eletrodo de aço 1010.....	92
Figura 47: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-oxalato, Zn-oxalato e Cu-Zn-oxalato (E _{aplic.} = -1,50 V) em eletrodo de aço 1010.....	94
Figura 48: Curvas de reflectância dos depósitos dos banhos Cu-citrato, Zn-citrato e Cu-Zn-citrato (E _{aplic.} = -1,50 V) em eletrodo de aço 1010.....	94
Figura 49: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-EDA, Zn-EDA e Cu-Zn-EDA (E _{aplic.} = -1,50 V) em eletrodo de aço 1010.....	95
Figura 50: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-TEPA, Zn-TEPA e Cu-Zn-TEPA (E _{aplic.} = -1,60 V) em eletrodo de aço 1010.....	95
Figura 51: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Nb-oxalato em -1,29 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	97
Figura 52: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Ni-Nb-oxalato em -1,15 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	97
Figura 53: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Ni-oxalato em -1,20 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	100
Figura 54: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Ni-citrato em -1,40 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	100

Figura 55: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Ni-EDA em -1,60 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	101
Figura 56: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Ni-TEPA em -1,50 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	101
Figura 57: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Zn-oxalato em -1,50 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	105
Figura 58: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Zn-citrato em -1,50 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	105
Figura 59: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Zn-EDA em -1,50 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	106
Figura 60: Difratoograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Zn-TEPA em -1,60 V com 300 mC em eletrodo de aço.....	106
Figura 61: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Nb ou Ni/Nb.....	111
Figura 62: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Nb ou Ni/Nb.....	112
Figura 63: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Ni.....	114
Figura 64: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Ni.....	114
Figura 65: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Zn.....	117
Figura 66: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Zn.....	117
Figura 67: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010	120
Figura 68: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Ni-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010.....	121
Figura 69: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Nb ou Ni/Nb proveniente de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	122

Figura 70: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Nb ou Ni/Nb proveniente de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	123
Figura 71: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Ni-oxalato em eletrodo de aço 1010.....	124
Figura 72: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010.....	124
Figura 73: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Ni-EDA em eletrodo de aço 1010.....	125
Figura 74: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010.....	125
Figura 75: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Ni proveniente de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	127
Figura 76: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Ni proveniente de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	127
Figura 77: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Zn-oxalato em eletrodo de aço 1010.....	128
Figura 78: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Zn-citrato em eletrodo de aço 1010.....	129
Figura 79: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Zn-EDA em eletrodo de aço 1010.....	129
Figura 80: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados <i>ex-situ</i> (A) e <i>in-situ</i> (B) da solução Cu-Zn-TEPA em eletrodo de aço 1010.....	130
Figura 81: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Zn proveniente de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	132
Figura 82: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Zn proveniente de complexos gerados <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	132

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resultados da análise elementar (C, H, N) dos complexos obtidos.....	52
Tabela 2: Valores de $E_{red.}$ de cada complexo e dos sistemas Cu-Nb e Ni-Nb em aço 1010.....	66
Tabela 3: Resultados de EDX e aspectos morfológico para filmes Cu-Nb e Ni-Nb sobre aço 1010 em função do $E_{aplic.}$, a partir de complexos com oxalato.....	66
Tabela 4: Valores de $E_{red.}$ dos complexos e dos sistemas Cu-Ni em aço 1010.....	70
Tabela 5: Resultados de EDX e aspectos morfológicos para filmes Cu-Ni sobre aço 1010 em função do $E_{aplic.}$, a partir de complexos com oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	73
Tabela 6: Valores de $E_{red.}$ dos complexos e dos sistemas Cu-Zn em aço 1010....	79
Tabela 7: Resultados de EDX e aspectos morfológicos para filmes Cu-Zn sobre aço 1010 em função do $E_{aplic.}$, a partir de complexos com oxalato, citrato, EDA e TEPA.....	82
Tabela 8: Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-Nb-oxalato.....	98
Tabela 9: Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Ni-Nb-oxalato.....	98
Tabela 10: Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito de Cu-Ni proveniente do sistema Cu-Ni-oxalato.....	102
Tabela 11: Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito de Cu-Ni proveniente do sistema Cu-Ni-citrato.....	102
Tabela 12: Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito de Cu-Ni proveniente do sistema Cu-Ni-EDA.....	103
Tabela 13: Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito de Cu-Ni proveniente do sistema Cu-Ni-TEPA.....	103
Tabela 14: Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito de Cu-Zn proveniente do sistema Cu-Zn-oxalato.....	107
Tabela 15: Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito de Cu-Zn proveniente do sistema Cu-Zn-citrato.....	107

Tabela 16: Valores de d ($h\ k\ l$) referente ao depósito de Cu-Zn proveniente do sistema Cu-Zn-EDA.....	108
Tabela 17: Valores de d ($h\ k\ l$) referente ao depósito de Cu-Zn proveniente do sistema Cu-Zn-TEPA.....	108
Tabela 18: Valores de E_{corr} , E_{pite} e j_{corr} . do substrato de aço 1010 com e sem os filmes contendo os elementos Cu/Nb e Ni/Nb.....	111
Tabela 19: Valores de E_{corr} , E_{pite} e j_{corr} . do substrato de aço 1010 com e sem os filmes contendo os elementos Cu / Ni.....	113
Tabela 20: Valores de E_{corr} , E_{pite} e j_{corr} . do substrato de aço 1010 com e sem os filmes contendo os elementos Cu / Zn.....	116
Tabela 21: Valores de E_{corr} , E_{pite} j_{corr} . do substrato de aço 1010 com e sem os filmes contendo os elementos Cu/Nb e Ni/Nb obtidos de complexos <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	122
Tabela 22: Valores de E_{corr} , E_{pite} e j_{corr} . do substrato de aço 1010 com e sem os filmes contendo os elementos Cu/Ni obtidos de complexos <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	126
Tabela 23: Valores de E_{corr} , E_{pite} e j_{corr} . do substrato de aço 1010 com e sem os filmes contendo os elementos Cu/Zn obtidos de complexos <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>	131

Lista de esquemas

Esquema 1: Estrutura molecular da uréia e da tiouréia.....	28
Esquema 2: Proposta para o complexo Cu-oxalato.....	53
Esquema 3: Proposta para o complexo Ni-oxalato.....	53
Esquema 4: Proposta para o complexo Zn-oxalato.....	54
Esquema 5: Proposta para o complexo Cu-EDA.....	54
Esquema 6: Proposta para o complexo Ni-EDA.....	54
Esquema 7: Proposta para o complexo Zn-EDA.....	55
Esquema 8: Proposta para o complexo Cu-TEPA.....	55
Esquema 9: Proposta para o complexo Ni-TEPA.....	55
Esquema 10: Proposta para o complexo Zn-TEPA.....	56
Esquema 11: Proposta para o complexo Cu-citrato.....	56
Esquema 12: Proposta para o complexo Ni-citrato.....	56
Esquema 13: Proposta para o complexo Zn-citrato.....	57

Ligantes estudiados

Íon citrato

Íon oxalato

Tetraetilenopentamina (TEPA)

Etilenodiamina (EDA)

Lista de Abreviaturas

Palavras	Abreviação
Etilenodiamina	EDA
Tetraetilenopentamina	TEPA
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV
Espectroscopia de Dispersão de raio-X	EDX

Resumo

O objetivo principal deste trabalho é aplicar complexos de cobre(II), níquel(II), zinco(II) e nióbio(V) como fontes de metais em banhos de eletrodeposição.

Os íons metálicos foram coordenados aos ligantes íon oxalato, íon citrato, etilenodiamina (EDA) ou tetraetilenopentamina (TEPA), os quais são aditivos orgânicos típicos em banhos de eletrodeposição.

Os complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopias nas regiões do infravermelho e ultravioleta-visível e voltametria cíclica.

Foram realizadas eletrólises em presença de dois complexos de coordenação em ausência de quantias adicionais de aditivos, usando aço 1010 como substrato a pH = 4.5 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$), resultando em depósitos com dois elementos metálicos.

Os depósitos apresentaram aspectos morfológicos com boas qualidades e sem falhas. Em adição, os depósitos foram analisados por EDX, reflectância difusa e espectroscopia de raio-X e também foram realizadas medidas de curvas de polarização.

Os depósitos obtidos a partir dos complexos gerados *ex-situ* mostraram morfologias melhores do que depósitos obtidos de soluções preparadas com os sais dos metais na presença dos aditivos, mediante as mesmas condições de trabalho.

É sugerido que os metais de partida, coordenados a aditivos influenciam o processo de eletrodeposição, propiciando depósitos com potenciais de corrosão deslocados por até +200 mV em $0.5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ (1 mV.s^{-1}).

Abstract

The main goal of this work is to use copper(II), nickel(II), zinc(II) and niobium(V) complexes as metal plating source in electrodeposition baths.

The metal ions were coordinated with oxalate, citrate, ethylenediamine (EDA) or tetraethylenepentamine (TEPA) as ligands, which are typical organic additives in electroplating. The complexes were characterized by elemental analysis, infrared and ultraviolet spectroscopies and cyclic voltammetry.

The electrolyses in presence of two coordination complexes in the baths were carried out in absence of extra amount of additive, using 1010 steel as substrate at pH = 4.5 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$).

Deposits with two metal elements from the *ex-situ* generated complexes showed good quality morphologic aspect without crashes. Further, the deposits were analyzed by EDX, diffuse reflectance and X-ray spectroscopy and polarization curves were recorded.

The deposits showed better morphologies than deposits obtained from the metal salt solutions in presence of additives under similar conditions.

It is suggestive that the starting metal plating coordinated with additives influences the electrodeposition processes, affording deposits with corrosion potentials shifted over +200 mV in 0.5 mol.L⁻¹ NaCl (1 mV.s⁻¹).