1- *Introdução*

1.1- Alguns aspectos sobre os metais em estudo: Cu, Ni, Zn e Nb

O cobre é um metal que conduz bem eletricidade e calor, sendo muito utilizado na indústria elétrica [1]. Também é usado em tubulações de água por causa da sua inércia química.

Existem mais de mil ligas diferentes de cobre, entre elas o latão (Cu/Zn), o bronze (Cu/Sn) e várias ligas para fabricação de moeda [2]. O cobre tem sido utilizado industrialmente como um metal de interconexão na indústria eletrônica em substituição ao alumínio [3,4].

O níquel é utilizado em grandes variedades de ligas, tanto ferrosas como não-ferrosas [1], melhorando a resistência do aço frente ao ataque por agentes químicos [2]. Eletrodepósitos de níquel são aplicados em aço para efeitos de proteção contra corrosão e de decoração, surgindo as denominadas peças niqueladas [5,6].

O zinco é usado em grandes quantidades no revestimento de ferro para evitar corrosão e na fabricação de ligas [2]. A liga mais comum é o latão (Cu/Zn) [2]. A eletrodeposição do zinco tem tido considerável interesse em recente décadas, pois foi observado que a camada depositado de zinco sobre aço, além de melhorar a resistência contra corrosão é muito boa como base para pintura [7-10]. Um exemplo é a zincagem em chassis de automóveis. O zinco também é usado como o eletrodo negativo em pilhas secas [1].

O nióbio é um metal mole e dúctil [2]. Tem um aspecto similar ao aço quando polido e seu brilho lembra platina, sendo, porém, levemente azulado [2]. O Nb, por ser um metal leve e refratário, começou a ser utilizado para formação de ligas tais como (Nb/To, Nb/Zr, Nb/Ta/Zr) para usos nas indústrias espaciais, nuclear e também para fins relacionados à supercondutividade [11].

1.2- Alguns aspectos sobre corrosão

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos [12,13]. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornado-o inadequado para o uso [12,13]. Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades. Como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil e automobilística. Também, corrosão é preocupação nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações. Ainda, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras-de-arte como monumentos e esculturas [12].

Mundialmente são gastos com o combate, prevenção e pesquisa contra corrosão algo em torno de 0,5% do PIB dos países [14]. Dados de 2006 no Brasil registram gastos em torno de U$$ 30 bilhões [14].

Vários métodos práticos são utilizados para combate à corrosão. Um dos métodos utilizados para combate ou prevenção contra corrosão são revestimentos protetores que podem ser divididos da seguinte maneira [12,15]: revestimentos com produtos da reação (tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica), revestimentos orgânicos (tintas, resinas ou polímeros), revestimentos inorgânicos (esmaltes, cimentos), revestimentos metálicos ou protetores temporários.

1.3- Alguns aspectos sobre eletrodeposição

Eletrodeposição é um processo de recobrimento de um substrato por uma camada de um metal por meio de eletrólise [16]. Este processo é geralmente utilizado para alterar as características do substrato quanto à morfologia, resistência à corrosão e a resistência ao desgaste mecânico [16,17].

Pode-se considerar o início da eletrodeposição a partir do descobrimento de Volta para a produção da eletricidade por meios químicos, em 1799 [18]. Porém, apenas em 1839 é que foi anunciada a formação de superfícies e objetos por eletrodeposição, tendo-se então, a invenção da chamada eletroformação [6].

Dentre alguns exemplos de aplicações desta técnica estão: manufaturas de lâminas para aparelhos elétricos de barbear, componentes eletrônicos, refletores,

instrumentos musicais e em outros materiais maciços de formação complexa (como ferramentas e moldes para plásticos).

O desenvolvimento da eletrodeposição com a qual se lida hoje ocorreu após o descobrimento dos banhos de deposição na presença de íons cianeto [19]. Em 1840, John Wright observou que a presença de íons cianetos no banho tornava possível a formação de depósitos de prata mais espessos [18]. Na mesma época, Ruolz registrou patentes para eletrodeposição de um grande número de metais (ouro, cobre, zinco, etc) a partir de banhos contendo o íon cianeto [19]. Assim, passou-se a pesquisar banhos contendo compostos orgânicos ou inorgânicos, denominados aditivos.

Os metais são usados para muitos fins, mas são muitas vezes susceptíveis à corrosão. Normalmente, a proteção é feita por eletrodeposição de uma camada de um outro metal mais inerte sobre o substrato; por exemplo, sobre o ferro e aço. Devido à importância de proteção eficiente, há um grande interesse sobre os mecanismos de eletrodeposição [16]. Porém, ainda há fatores empíricos para serem explicados satisfatoriamente.

1.4- Estudo da importância das ligas metálicas

Dois ou mais metais também podem ser depositados sobre um mesmo substrato, formando uma liga onde a morfologia e as propriedades térmicas são comparáveis àqueles de materiais produzidas por métodos térmicos [16].

Uma liga é uma substância que tem propriedade metálica e é composta de dois ou mais elementos químicos, na qual pelo menos um é metal [16,17]. A

eletrodeposição de ligas iniciou-se no período de 1835-1845, onde os primeiros estudos foram realizados com metais nobres e uma liga muito utilizada hoje em dia é o latão (uma liga de Cu-Zn) [16,17].

Brenner *et al* dividiram os banhos para deposição de ligas em dois tipos: 1-) banhos complexos simples: na qual o agente complexante é o mesmo para ambos metais; 2-) banhos complexos mistos: onde pelo menos um metal é complexado e o outro permanece na forma do sal simples, ou o agentes complexantes para os dois metais são diferentes [16].

Comparada com a camada de um só metal, a camada formada por uma liga tem mostrado melhor propriedade que a uma camada de um só metal [20,21].

O processo de eletrodeposição de liga é mais complexo do que o processo de eletrodeposição de um só metal e envolve controle químico como parâmetros operacionais [20,21].

Os depósitos de Nb possuem boa propriedade contra corrosão e são refratário. As ligas de Nb são muito utilizadas em supercondutores, para melhorar as propriedades ferromagnético do substrato [22]. Assim, tem-se o interesse em ligas eletrodepositadas dessa natureza.

A liga Cu-Zn eletrodepositada é muito utilizado industrialmente por apresentar características particulares [23,24]. Além de oferecer proteção à corrosão, permite a aderência de borracha no aço e apresenta uma coloração com valor decorativo [23,24].

A liga Cu-Ni é muito utilizado nas indústrias químicas e metalúrgicas devido a alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, tornando-se de grande interesse [25,26].

1.5- Utilização de aditivos na indústria de eletrodeposição

O uso de aditivos em solução de eletrodeposição é extremamente importante por causa dos efeitos que estes produzem na estrutura dos depósitos. Os aditivos podem agir como: abrilhantadores, niveladores, modificadores de estrutura do depósito e agentes secantes [27-30]:

Abrilhantador: Permite que a rugosidade microscópica do depósito seja menor do que o comprimento de onda da luz incidente. Então, o depósito reflete mais do que se espalha. Isso ocorre por uma modificação do processo de nucleação e na mudança da inclinação de Tafel [ref];

Nivelador: Tem a habilidade para produzir depósitos relativamente espessos e densos sobre pequenas saliências. A ação se dá por adsorção em pontos onde ocorre uma rápida deposição do metal;

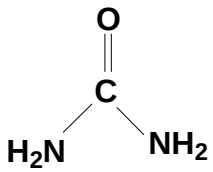
Modificador de estrutura: Muda a estrutura do depósito e pode modificar a orientação preferencial do plano.

Agente secante: Acelera a liberação de bolhas de hidrogênio da superfície, evitando que o hidrogênio cause trincas nos filmes.

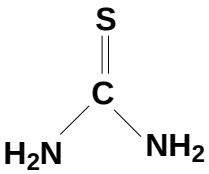
Vários aditivos orgânicos e inorgânicos têm sido estudados extensivamente para obterem camadas metálicas com alta durabilidade, compactas, uniformes e com propriedades anti-corrosivas [31].

Muitos trabalhos têm sido publicados na literatura mostrando a influência dos aditivos orgânicos em processos de eletrodeposição [32,33], observando-se que banhos contendo aditivos melhoraram as propriedades dos depósitos obtidos [34-41]. Alguns exemplos serão apresentados no próximo item.

Aditivos orgânicos contendo átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio nas moléculas são hoje em dia muito utilizados na eletrodeposição, pois geram depósitos com boas qualidades morfológicas e boa proteção à corrosão [42,43]. Muitos trabalhos na literatura descrevem a influência dos sítios ligantes dos aditivos nos processos de eletrodeposição. Tem sido observado que uma simples diferença nos átomos doadores das moléculas dos aditivos, altera-se as características dos depósitos [44-48], como por exemplo, a diferença entre a uréia e a tiouréia [49].



Uréia



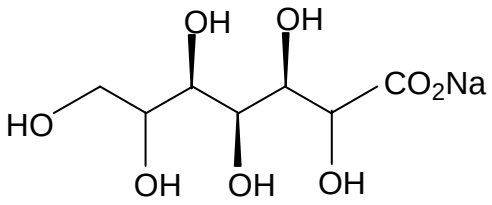
Tiouréia

Esquema 1: Estrutura molecular da uréia e da tiouréia

O sucesso dos aditivos orgânicos tem sugerido que não se use banhos cianetados por motivos de saúde e ecológicos [35]

1.6- Exemplos de estudos de eletrodeposição na presença de aditivos

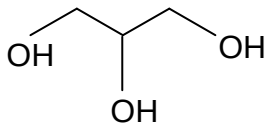
Em 1987, Fujiwara *et al* estudaram a deposição da liga Cu-Zn utilizando glucoeptonato como aditivo em diferentes valores de pH (4,5 e 10,0) [50]. O processo voltamétrico do banho ácido mostrou um sistema regular e o banho básico um sistema irregular. Os depósitos em meio básico (pH = 10,0) apresentaram bons resultados de morfologia.



Glucoeptonato de sódio

Bertrand *et al* em 2001 investigaram a influência de aditivos (não informado) na deposição de cobre e níquel, utilizando um banho ácido [51], obtendo depósitos mais lisos, brilhosos e mais resistentes à corrosão em altas temperaturas.

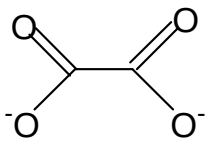
Em 2002, Carlos *et al* caracterizaram por voltametria a eletrodeposição de cobre na presença de glicerol em eletrólito com até 3,0 $mol.L^{-1}$ de NaOH, utilizando um eletrodo de aço 1010 [52]. Observaram que a eficiência eletroquímica do processo de redução do metal era alta em baixa concentração de NaOH (0,60 $mol.L^{-1}$). Obtiveram depósitos com coloração de ouro.e com boas morfologias.



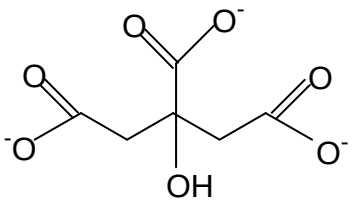
Glicerol

Em 2002, Ivanov *et al* estudaram a influência dos íons oxalato e citrato na incorporação de partículas de cobre em polianilina em meio de K_2SO_4 a pH 6,5 [53,54], sugeriram que o processo com o íon oxalato, por ter um menor tamanho, ocorria mais rapidamente do que comparado ao banho cobre-citrato. Com o banho cobre-oxalato

ocorria uma deposição de cristais do metal, o que não era observado para o banho cobre-citrato.



Íon oxalato



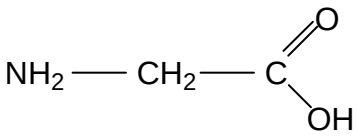
Íon citrato

Hong *et al* em 2004 investigaram o efeito do aditivo orgânico em meio de H_3BO_3 e HCl na eletrodeposição do filme Cu-Ni [55]. O eletrólito era composto por sulfato de cobre, sulfamato de níquel e um aditivo adequado (não informado). Observaram que com adição do aditivo no eletrólito, a propriedade magnoresitência do filme Cu-Ni aumentou de 0,55% para 1,0%.

Raeissi et al em 2003 estudaram os efeitos da temperatura, pH do banho e densidade de corrente na eletrodeposição de zinco [56]. Observaram que na eletrodeposição de zinco em pH 2 ocorria predominantemente nucleação instantânea. Em pH 4, observaram um menor número de sítios de nucleação. O aumento da densidade de corrente implicava também no aumento do tamanho do cristal de zinco.

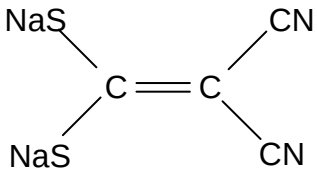
Em 2005, Rashwan *et al* estudaram a eletrodeposição da liga ternária Zn-Co-Cu em eletrólito de sulfato com presença de glicinato em pH 10 [57]. Neste trabalho foi investigada a influência da densidade de corrente, temperatura, eficiência da corrente catódica e a composição do banho na eletrodeposição. Observaram a formação de depósito liso e compacto na presença do aditivo. O aumento da temperatura do banho favoreceu depósitos de Cu, enquanto que a deposição de Co não é afetada pelas

variações dos parâmetros estudados. A superfície do depósito foi melhorada com aumento da corrente aplicada ou diminuição da temperatura do banho.



Glicinato

El-Chiekn *et al* em 2005 investigaram a eletrodeposição das ligas ternárias Cu-Ni-Zn e Cu-Ni-Cd em meio de ácido bórico e sulfato de sódio em pH 3,5 [58]. Foram estudados a influência da concentração dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} e a densidade de corrente na presença e na ausência do aditivo orgânico ditiolato de sódio na composição dos banhos. Observaram que o aumento das concentrações de íons Zn^{2+} e Cd^{2+} levava a uma diminuição da quantidade de níquel no depósito. Já o aumento da densidade de corrente tende a aumentar a quantidade de níquel no depósito. Por microscopia eletrônica de varredura evidenciou-se que o aditivo influenciou no depósito obtido, produzindo uma morfologia mais lisa.



Ditiolato de sódio

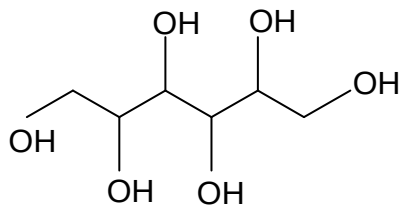
Moussa *et al* em 2006 estudaram a eletrodeposição da liga Ni-W sobre eletrodo de aço utilizando banhos com íons citrato em pH 4,5 mediante diferentes condições de concentração de eletrólito, densidade de corrente e temperatura [59]. Obtiveram depósito brilhoso e aderente com uma alta eficiência da corrente catódica (80-85%), a qual tem um grande aumento com aumento de pH e com aumento da quantidade do

íon Ni^{2+}. A porcentagem de W no depósito aumentou com aumento da quantidade de íons Ni^{2+}, pH e temperatura.

Brizuela *et al* em 2006 estudaram a composição da liga Cu-Ni utilizando uma solução padrão de bórax em pH 7,7 [60]. Observaram que com o aumento da quantidade de Ni no banho, ocorria mudança na composição do filme. Quanto mais Ni incorporado na composição da liga, os filmes cada vez mais ficaram mais finos, os quais foram acompanhados por estudos de reflectância.

Ismail *et al* em 2006 investigaram a formação da liga Cu-Ni em meio de ácido clorídrico em pH 2,0 [61], em função da concentração do íon cloreto e tempo de imersão do substrato no banho. Os autores concluíram que a espessura do depósito e a resistência à corrosão aumentava com o aumento da quantidade Ni (30%) no depósito. Também observaram que a resistência à corrosão dessa liga diminuía com o aumento da concentração de íons cloreto até 0,6 $mol.L^{-1}$.

Juskenas *et al* em 2007 estudaram a eletrodeposição de Cu-Zn utilizando uma solução alcalina na presença de d-Manitol, em três valores de pH (13,0; 13,5, 14,0) [62]. O d-manitol age como um agente complexante do cobre. O depósito com 40% de Zn apresentou uma coloração amarelo ouro. Já o depósito rico em Zn (60-70%) foi obtido com coloração cinza e sem aparência decorativa. A composição da fase do depósito Cu-Zn depende da quantidade de Zn no depósito.



d-Manitol

1.7- Química dos metais de transição e formação de complexos

A química dos metais de transição é dominada pela tendência que esses metais têm de formar compostos denominados complexos ou compostos de coordenação quando em solução [63].

Um complexo é uma combinação entre um ácido de Lewis (o átomo metálico central) com um número de bases de Lewis (os ligantes). O átomo da base de Lewis que forma a ligação ao átomo central é chamado de átomo doador, porque simboliza os elétrons usados na formação da ligação; tipicamente 2 elétrons. O átomo ou íon metálico, sendo ácido de Lewis do complexo, é o átomo receptor de elétrons [64]. Dessa forma, a ligação efetuada é uma ligação coordenada doador (ligante) → receptor (metal).

O conjunto de ligantes ligados ao metal central perfaz a esfera de coordenação e o número de ligantes é o número de coordenação. Esse número é normalmente proporcional à quantidade necessária de ligantes para que o átomo metálico apresenta a configuração de gás nobre (18 elétrons na camada de valência), onde cada ligante contribui tipicamente com 2 elétrons.

A reação de formação de um complexo de metal de transição envolve a substituição de uma ou mais moléculas coordenadas do solvente pelos ligantes [65, 66].

Os ligantes são classificados com base no número de pontos (sítios) em que se prendem ao centro metálico [3,4]. Os ligantes simples como os íons haletos ou as moléculas H_2O ou NH_3, são monodentados, uma vez que são ligados ao metal por um só sítio de coordenação através de um par de elétrons. Quando o ligante tem dois

átomos doadores e pode formar duas ligações coordenadas com o mesmo átomo central, é denominado bidentado. Os ligantes multidentados contêm mais de dois átomos coordenados por molécula. Um ligante bidentado (íon ou molécula) pode-se ligar a mais de um metal, sendo denominado um ligante “ponte”.

A estabilidade termodinâmica de uma espécie é uma medida da extensão em que essa espécie será formada a partir de outras espécies sob determinadas condições, desde que se estabeleça equilíbrio no sistema. Considerando um metal M em solução juntamente com um ligante monodentado L, o sistema pode ser descrito pelas seguintes etapas de equilíbrio L:

$$M + L \rightleftharpoons ML \; ; \; K_1 = [ML]/[M][L]$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \; ; \; K_2 = [ML_2]/[ML][L]$$

$$ML_{(n-1)} + L \rightleftharpoons ML_n \; ; \; K_n = [ML_n]/[ML_{(n-1)}][L]$$

As constantes de equilíbrio K_1, K_2,…K_n, são chamadas constantes de estabilidade parciais.

Um método alternativo de exprimir o equilíbrio é:

$$M + L \rightleftharpoons ML \; ; \; \beta_1 = [ML]/[M][L]$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \; ; \; \beta_2 = [ML_2]/[M][L]^2$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \; ; \; \beta_n = [ML_n]/[M][L]^n$$

As constantes de equilíbrio β_1, β_2…β_n, são chamadas constantes de estabilidade globais e são relacionadas às parciais pela expressão geral:

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times \ldots\ldots \times K_n$$

No equilíbrio acima é admitido que nenhum composto é insolúvel ou que espécies polinucleares são formadas.

Assim, quando sais de metais de transição são solubilizados em um certo meio, existe a formação de complexos de coordenação com moléculas do solvente ou com moléculas adicionadas ao meio.

1.8- Proposta de trabalho

Os banhos de eletrodeposição de metais e ligas utilizados industrialmente operam normalmente na presença de eletrólitos inorgânicos, tais como CN^- [17,35]. Isto exige um controle rigoroso do ambiente de trabalho e dos efluentes. O uso de aditivos orgânicos é uma alternativa não tóxica e extremamente importante no crescimento e na estrutura dos depósitos [27].

O que deve ocorrer em muitos casos quando aditivos estão presentes nos banhos é a coordenação dos aditivos ao metal, alterando as características do banho, por exemplo, no potencial de redução das novas espécies formada *in-situ* ou na mobilidade iônica. Como observado nos exemplos, apresentados sobre aditivos (item 6), não existe uma discussão sistemática sobre essa possibilidade. Isto até mesmo não deve existir, dada as condições impróprias quanto aos valores de pH nos banhos, desfavorecendo a formação de complexos de coordenação como abordado no item 1.7.

Durante nosso trabalho de mestrado foram desenvolvidos complexos de Cu(II) complexados a uréia ou aos íons oxalato, tartarato, acetato ou citrato, com o intuito de

usá-los diretamente nos banhos de eletrodeposição como fontes de metais. Assim, o uso de compostos gerados *ex-situ* pode propiciar melhor clareza das espécies presentes nos meios. Ainda, esse procedimento evita o uso excessivo de aditivos [67].

Das sínteses em diferentes proporções metal:ligante (1:1 ou 1:5), obteve-se diferentes complexos, implicando que a estequiometria de síntese é relevante para o tipo de complexo gerado em solução, como esperado. Com dados de voltametrias cíclicas em eletrodo de Pt realizadas em pH = 4,0, têm-se que complexos em proporção da síntese 1:1 (metal:ligante) apresentam valores de potencial menos positivos em relação aos complexos com proporções de sínteses 1:5 [67]. Isto indica que os íons metálicos foram reduzidos mais facilmente. Sugerindo que os ligantes orgânicos utilizados como aditivos influenciam nas densidades eletrônicas dos metais.

Dos estudos de microscopia eletrônica de varredura, têm-se que a maioria dos depósitos tanto em substrato de platina como em aço apresentaram melhores morfologias usando os complexos em relação a banhos similares preparados com sais dos metais na presença de aditivos.

Tendo em vista essas observações, este trabalho consiste em utilizar um complexos de Nb(V), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) coordenados a ligantes orgânicos que são normalmente usados como aditivos em banhos de eletrodeposição para formação de depósitos com dois metais. Dessa forma, os complexos são utilizados diretamente como fonte de metal em processos de eletrodeposição. Para tanto, foram usados substrato de platina e aço 1010, onde o aço é uma amostra real. Após a etapa de eletrodeposição foram realizados estudos de morfologia e corrosão dos depósitos obtidos.

Os ligantes selecionados para os estudos são oxalato, citrato, etilenodiamina (EDA), tetraetilenodiamina (TEPA), observando-se o tipo e número de sítios ligantes, como ilustrado na página *xiv*.

Do nosso conhecimento, esse tipo de procedimento é inédito. Não existe na literatura uma investigação sobre o uso de complexos de metais de transição bem definido, gerado *ex-situ*, como fontes de metais para banhos de eletrodeposição [68-70].

1.9- Objetivos

- Sintetizar e caracterizar complexos de Cu(II), Ni(II), Zn(II) com os ligantes oxalato, etilenodiamina (EDA), citrato e tetraetilenopentamina (TEPA)

- Realizar estudos de eletrólise para obtenção de depósitos binários usando complexos com Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Nb(V) como fontes de metais.

2- *Procedimento Experimental*

2.1- Reagentes utilizados

Para as realizações das sínteses e das caracterizações foram utilizados: sulfato de cobre e sulfato de níquel de procedência Merck; sulfato de sódio, acetona, metanol e ácido nítrico da J. T. Baker; oxalato de potássio e sulfato de zinco de procedência Reagen; citrato de sódio, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio de procedência Mallinckrodt; etilenodiamina (EDA) e tetraetilenopentamina (TEPA) de procedência Aldrich. Todos foram de grau analítico. O complexo de Nb ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2](H_2O)n$) foi obtido da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

2.2- Equipamentos

Para medidas dos espectros eletrônicos utilizou-se um espetrofotômetro UV-visível da Perkin Elmer modelo Lambda 40 com celas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Bomem-Hartmann & Braun – MB – Series, em pastilhas de KBr (1:100 mg).

Foi utilizado um potenciostato MQPG-01 da MicroQuímica interfaceado a um computador para estudos de voltametrias, eletrodeposição e corrosão, utilizando-se uma cela tipo METHRON com capacidade de 20 mL.

Os eletrodos utilizados foram:

→ eletrodo de trabalho: disco de platina ou disco de aço do tipo 1010

→ eletrodo de referência: calomelano 3,0 mol.L^{-1}

→ eletrodo auxiliar: placa de platina

As medidas de pH foram realizadas com um pHmetro PHM 250 Ion Analyzer Meterlab Radiometer Copenhagen.

Para estudos eletroquímicos, os complexos foram dissolvidos em uma solução de sulfato de sódio com força iônica de 0,50 (concentração de 0,16 mol.L^{-1}), corrigindo-se o valor de pH para 4,5 com H_2SO_4.

Os estudos de morfologia dos eletrodepósitos obtidos em substrato de aço 1010 foram realizados utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um microscópio LEO 440 ZEISS/LAICA equipado com um sistema de EDX OXFORD com janela de SiLi. As metalizações das amostras foram feitas com ouro.

Para estudos de reflectância foi utilizado um espectrofotômetro da marca Varian modelo Cary 5G.

Estudos de difração de raio-X realizados um difratômetro da Rigaku Rotaflex modelo RU 200B (Cu Kα = 1,5406 Å) .

2.3- Sínteses dos complexos

Todas as sínteses foram realizadas utilizando reagentes de grau analítico. Os solventes utilizados nas sínteses, como metanol e a acetona foram destilados [71].

Os complexos sintetizados foram obtidos da seguinte forma: Dissolve-se 40,0 mmol do sal do ligante em água destilada (15 mL), seguido da adição (8,0 mmols de sulfato de cobre, 7,6 mmol de sulfato de níquel ou 6,9 mmol de sulfato de zinco). A solução é agitado por duas horas e então é rotaevaporada até quase a secura. Após isso, adiciona-se aproximadamente 3 mL de uma mistura acetona e metanol (1:1) gelada. Após um dia em geladeira obtém-se o precipitado, o qual é filtrado e seco.

3- Resultados e Discussões

3.1- Caracterizações dos complexos no estado sólido

3.1.1- Estudos dos complexos com ligante oxalato por infravermelho

Os espectros dos complexos Cu-oxalato, Ni-oxalato e Zn-oxalato (Figuras 1-3) não apresentam bandas referentes ao grupo do sulfato (620 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}). Isso indica que o íon sulfato não está presente nos complexos isolados os quais foram obtidos a partir dos sais de sulfatos [72-74].

Em todos os casos, observam-se bandas em torno de 1670 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo carboxilato, indicando que os íons carboxílicos estão coordenados aos metais. A banda em 1635 cm^{-1} está relacionada com a deformação do HOH [72-74].

Observa-se banda em 1282 cm^{-1} referentes às ligações C-O dos dois grupos carboxilatos no caso do Cu-oxalato. Nos complexos Ni-oxalato e Zn-oxalato essas bandas se localizam em 1310 cm^{-1} e 1314 cm^{-1}, respectivamente. Isso acentua as coordenações dos grupos carboxilatos aos metais. Observa-se também bandas em 420 cm^{-1} no espectro do complexo Cu-oxalato, 483 cm^{-1} para Ni-oxalato e 402 cm^{-1} para Zn-oxalato, referentes aos estiramento Metal-O [72-74]. Em todos os três complexos com o ligante oxalato pode-se observar o aparecimento de um estiramento em torno de 480 cm^{-1} que é referente a ligação M-OH_2 [72].

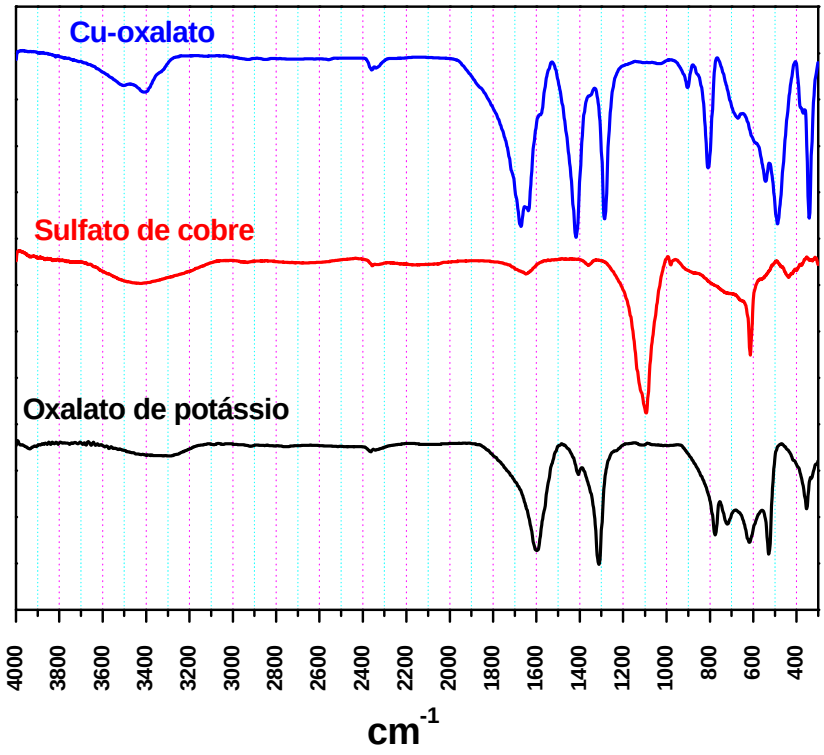


Figura 1: Espectros de infravermelho do complexo Cu-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

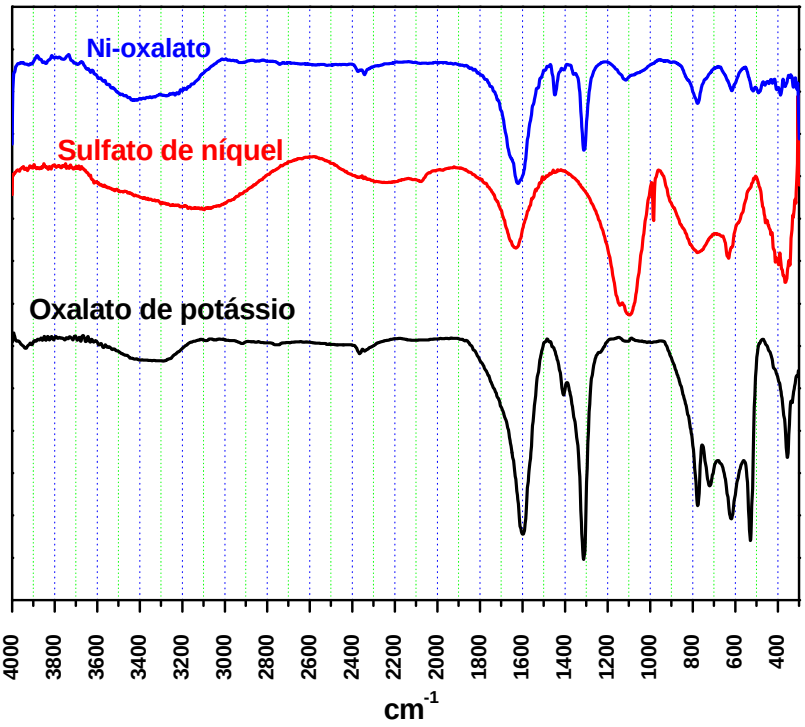


Figura 2: Espectros de infravermelho do complexo Ni-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

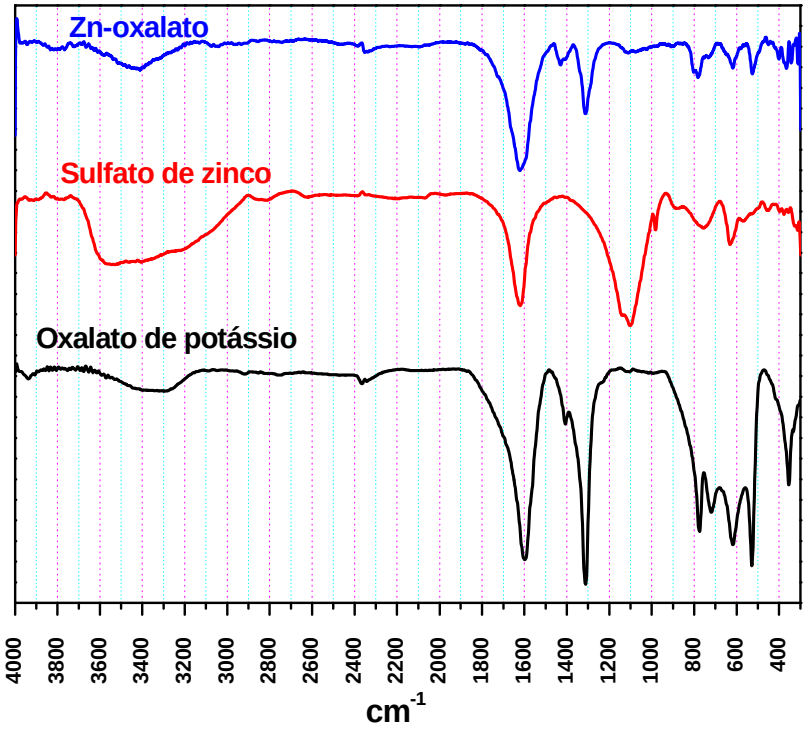


Figura 3: Espectros de infravermelho do complexo Zn-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

3.1.2- Estudos dos complexos com o ligante etilenodiamina (EDA) por infravermelho

Observa-se nos espectros dos complexos com o ligante etilenodiamina as bandas referentes aos grupamentos sulfatos. Nos três complexos, Cu-EDA (Figura 4), Ni-EDA (Figura 5) e Zn-EDA (Figura 6), observam-se dois estiramentos intensos em 620 e 1100 cm^{-1} que indicam que os grupos sulfatos estão como contra-íons nesses complexos [72,75].

Nos três casos, observam-se bandas em torno de 410 cm^{-1} que são referentes às ligações M-N. Bandas na região entre 3000 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} são referentes às ligações

N-H [75]. Bandas em torno de 1600 cm^{-1} são referentes às vibrações dos gripos NH_2, mas essa mesma região pode estar os estiramentos das ligações M-OH_2 [73]. Os estiramentos das ligações N-CH_2 ocorrem nas regiões de 1480-1450 cm^{-1}. Em 1000 cm^{-1} ocorrem bandas referentes aos estiramentos dos grupos CH_2 e em torno de 400 cm^{-1} ocorrem os estiramentos das ligações M–N [75].

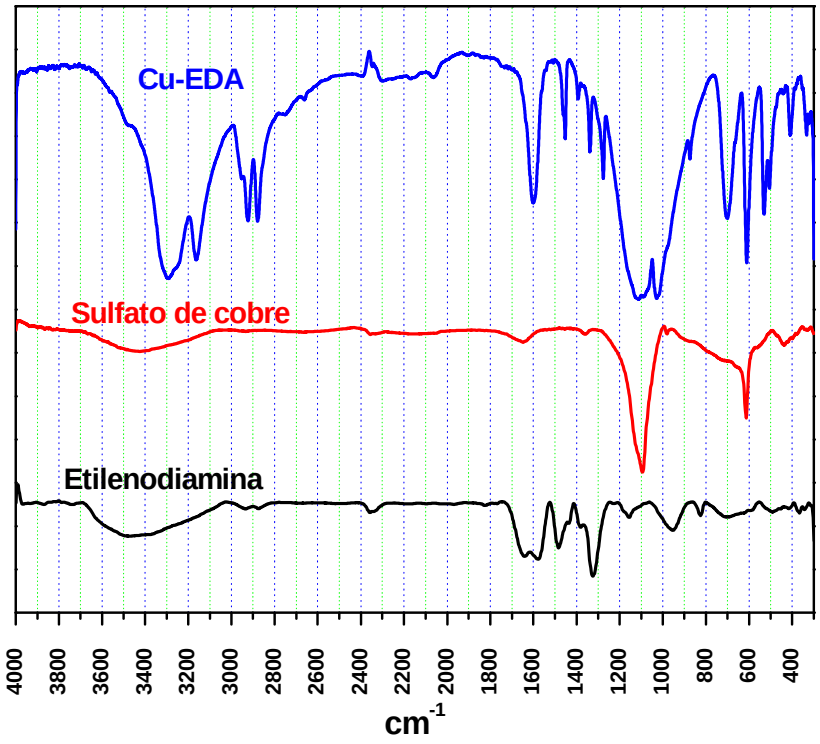


Figura 4: Espectros de infravermelho do complexo Cu-EDA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

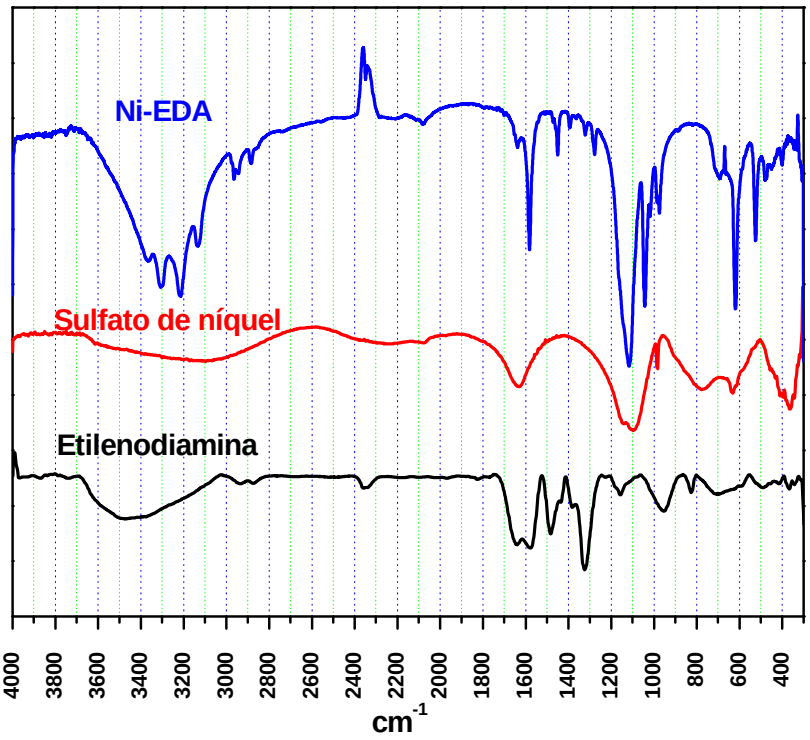


Figura 5: Espectros de infravermelho do complexo Ni-EDA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

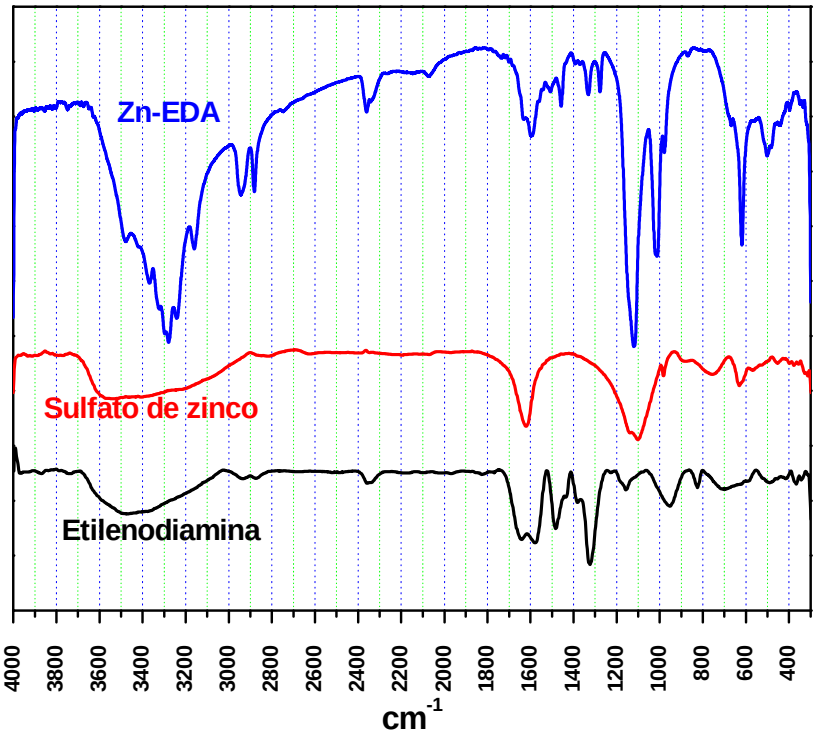


Figura 6: Espectros de infravermelho do complexo Zn-EDA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

3.1.3- Estudos dos complexos com o ligante citrato por infravermelho

Nos espectros dos complexos Cu-citrato (Figura 7), Ni-citrato (Figura 8) e Zn-citrato (Figura 9) são observados bandas referente aos estiramentos do íon sulfato coordenado ao metal: em 625 cm^{-1} de média intensidade, 920 cm^{-1} de fraca intensidade e em 1100 cm^{-1} de forte intensidade [72]. Isso indica que o íon sulfato está presente na esfera de coordenação em cada caso [72-74].

Em todos os complexos são observados banda em 1630 cm^{-1} referentes aos estiramentos dos grupos carboxilatos que sugerem que estão coordenados aos metais. As bandas em 1600 cm^{-1} correspondem às deformações dos grupos HOH [72-74]. A banda em 1280 cm^{-1} é referente à ligação CH_2-CO_2^- no caso do Cu-citrato. Já para os complexos Ni-citrato e Zn-citrato essas bandas se localizam em 1300 cm^{-1}. Isso acentua a coordenação do grupo carboxilato ao metal.

Observam-se bandas em torno de 1400 cm^{-1} nos três casos que são referentes aos estiramentos C-O. As bandas em torno de 410 cm^{-1} são referentes às ligações M-OH_2 [72-74]. As ligações M-O apresentam bandas em 332 cm^{-1} para o complexo Cu-citrato, em 353 cm^{-1} para Ni-citrato e no caso do complexo Zn-citrato, em 395 cm^{-1}.

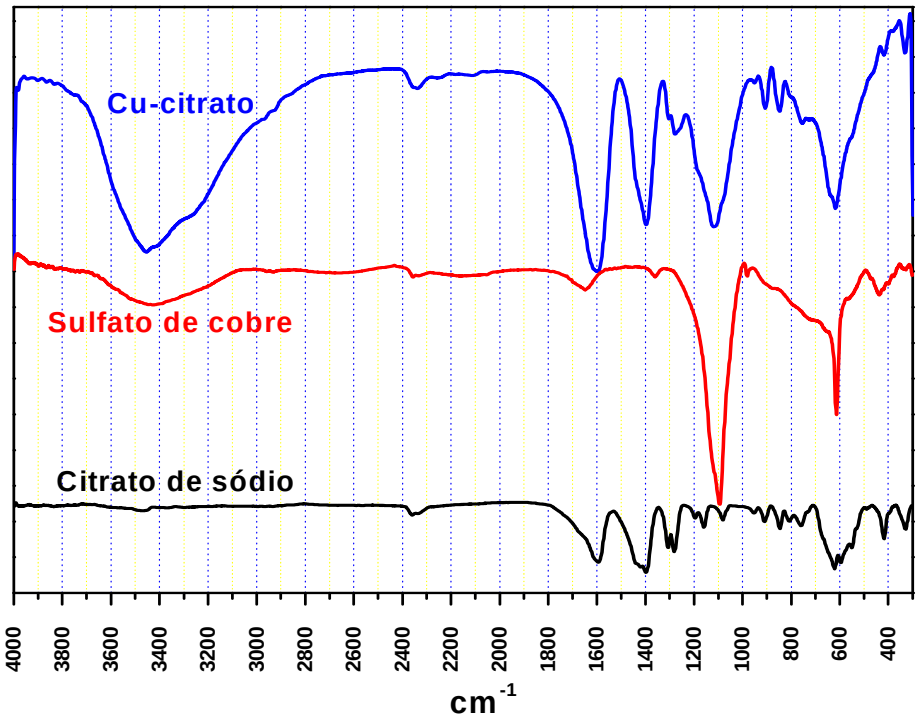


Figura 7: Espectros de infravermelho do complexo Cu-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

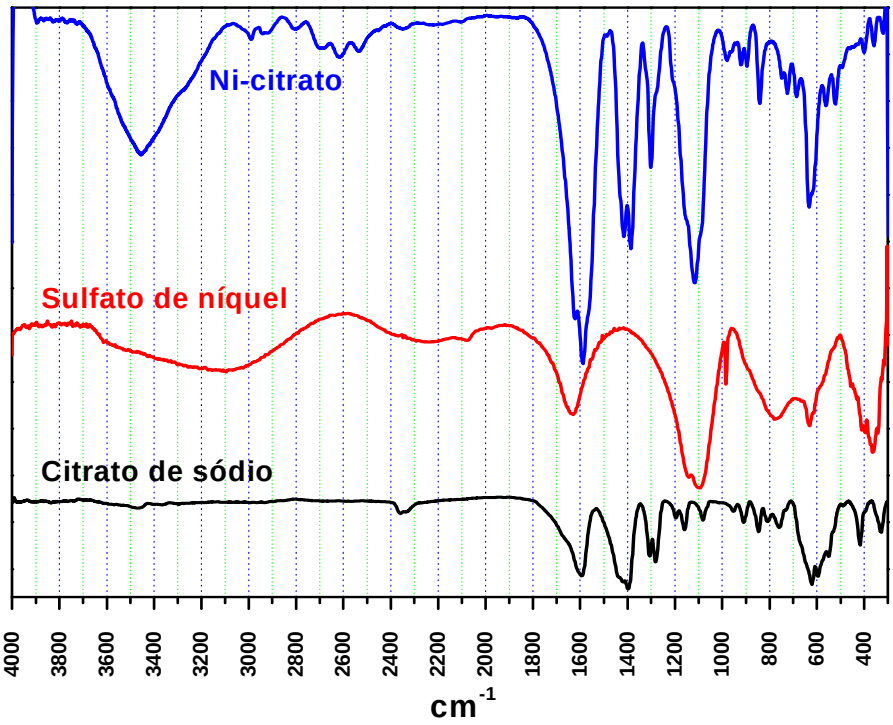


Figura 8: Espectros de infravermelho do complexo Ni-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

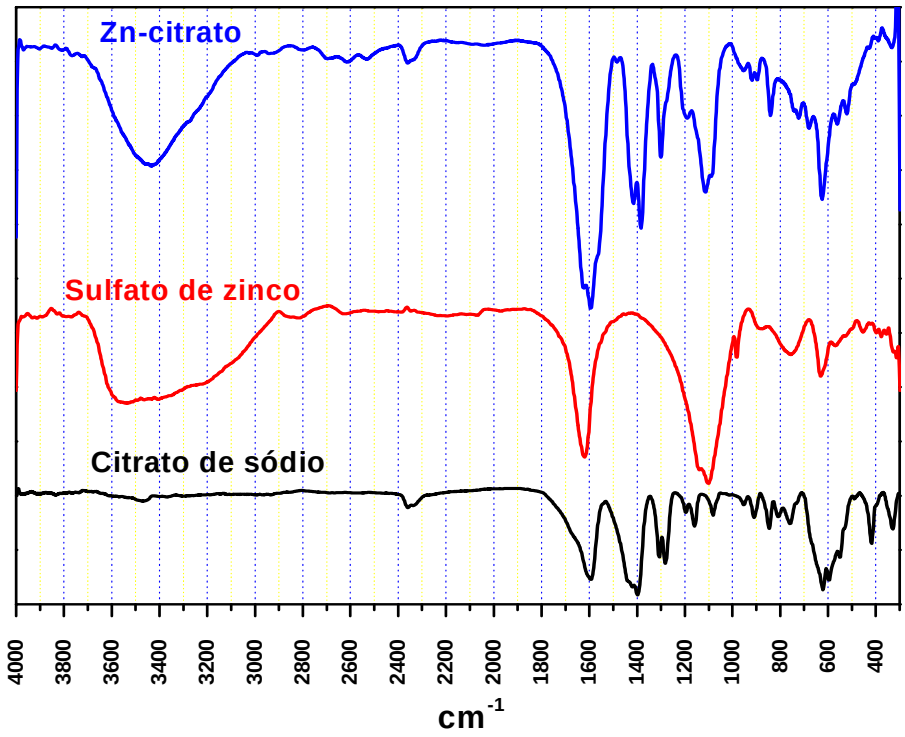


Figura 9: Espectros de infravermelho do complexo Zn-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

3.1.4- Estudos dos complexos com o ligante tetraetilenopentamina (TEPA) por infravermelho

Pode-se observar nos espectros dos complexos com o ligante tetraetilenopentamina o aparecimento das bandas referentes aos grupamentos sulfato. Nos três complexos, Cu-TEPA (Figura 10), Ni-TEPA (Figura 11) e Zn-TEPA (Figura 12), são observadas duas bandas intensas em 620 e 1100 cm^{-1} que indicam que grupos sulfatos estão como contra-íons nesses complexos [72-75].

Observa-se nos três casos bandas nas regiões entre 2800 cm^{-1} - 2900 cm^{-1} que são referentes aos grupos CH_2. Bandas nas regiões entre 3000-3200 são referentes aos estiramentos dos grupos NH_2 [75].

As bandas em torno de 1642 cm^{-1} referem-se aos estiramentos dos grupos NH_2. Os estiramentos das ligações N-CH_2 são observados nas regiões de 1464 cm^{-1} nos três complexos. As bandas em torno de 1000 cm^{-1} são referentes aos estiramentos dos grupos CH_2. As bandas em torno de 520 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações M–N [75].

Para esses três complexos coordenados com o TEPA, as ligações M-OH_2 apresentam bandas em torno de 460 cm^{-1}, indicando que os grupos H_2O estão coordenados aos centros metálicos [74].

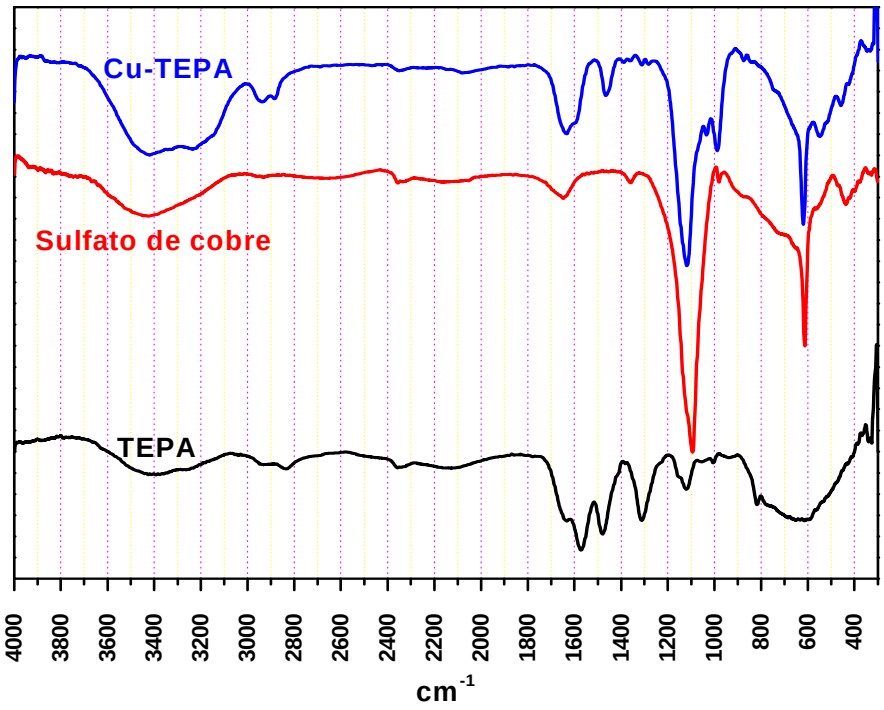


Figura 10: Espectros de infravermelho do complexo Cu-TEPA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

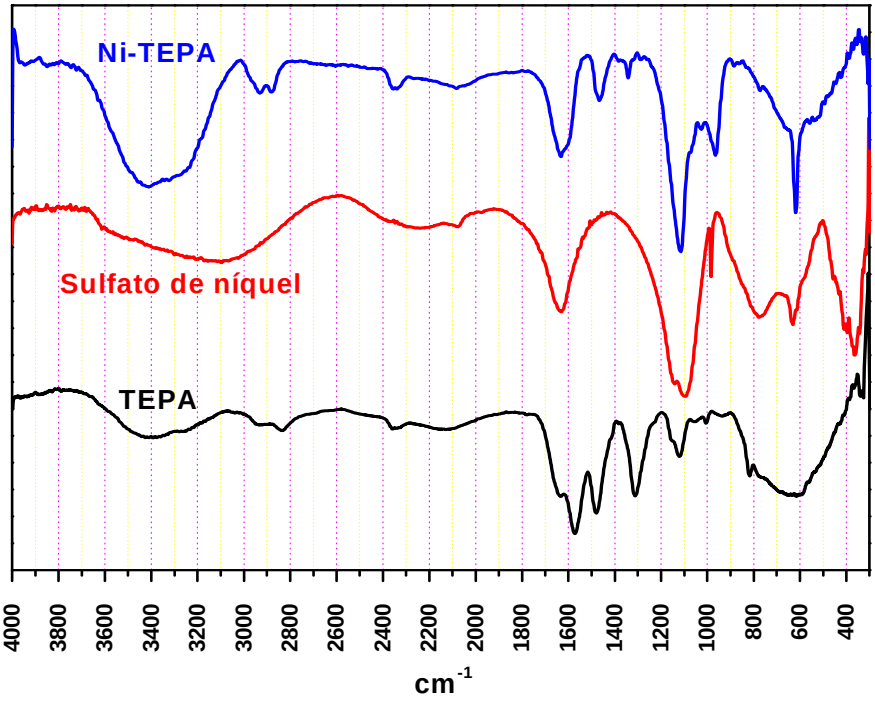


Figura 11: Espectros de infravermelho do complexo Ni-TEPA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

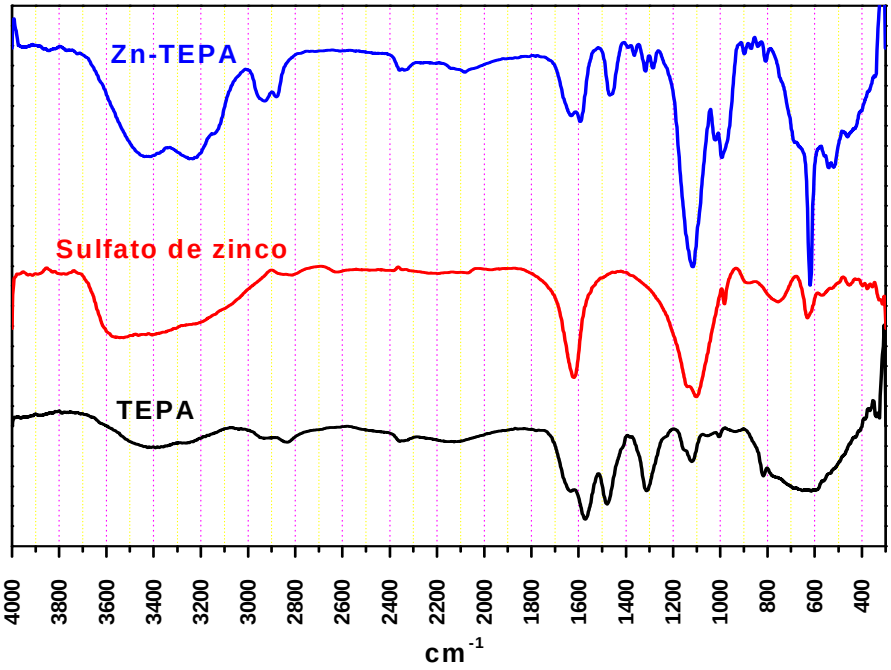


Figura 12: Espectros de infravermelho do complexo Zn-TEPA e dos sais de partida, em pastilhas de KBr

3.1.5- Estudos por análise elementar

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1, correlacionados com possíveis formulações.

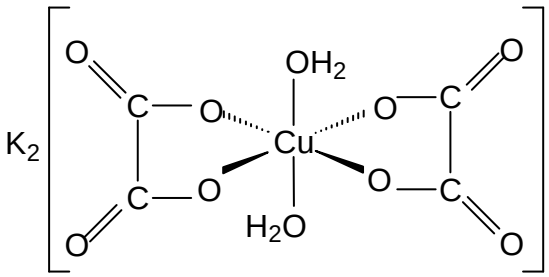
Tabela 1: Resultados da análise elementar (C, H, N) dos complexos obtidos.

Complexos	C	H	N	Fórmulas propostas
	Calc.(anal.)	Calc.(anal.)	Calc.(anal.)	
Cu-oxalato	13,6 (13,8)	1,1 (1,0)	-	$K_2[Cu(oxalato)_2(H_2O)_2]$
Ni-oxalato	11,9 (11,4)	2,4 (1,9)	-	$K_2[Ni(oxalato)_2(H_2O)_2].3H_2O$
Zn-oxalato	11,7 (11,1)	2,4 (2,8)	-	$K_2[Zn(oxalato)_2(H_2O)_2].3H_2O$
Cu-EDA	15,2 (15,9)	6,3 (5,9)	17,8 (18,6)	$[Cu(EDA)_2(H_2O)_2]SO_4$
Ni-EDA	20,4 (19,8)	7,4 (7,0)	23,8 (23,8)	$[Ni(EDA)_3]SO_4.H_2O$
Zn-EDA	21,1 (20,4)	7,0 (7,0)	24,6 (24,0)	$[Zn(EDA)_3]SO_4$
Cu-citrato	22,2 (23,0)	2,2 (3,0)	-	$Na_4[Cu(citrato)_2SO_4H_2O]$
Ni-citrato	21,1 (21,7)	2,6 (3,1)	-	$Na_4[Ni(citrato)_2SO_4H_2O].2H_2O$
Zn-citrato	21,5 (21,8)	2,4 (2,6)	-	$Na_4[Zn(citrato)_2SO_4H_2O].H_2O$
Cu-TEPA	23,8 (23,2)	7,2 (6,9)	17,4 (16,8)	$[Cu(TEPA)]SO_4$
Ni-TEPA	23,0 (23,0)	7,5 (7,0)	16,8 (17,2)	$[Ni(TEPA)]SO_4$
Zn-TEPA	23,7 (23,6)	7,2 (6,8)	17,3 (17,0)	$[Zn(TEPA)]SO_4$

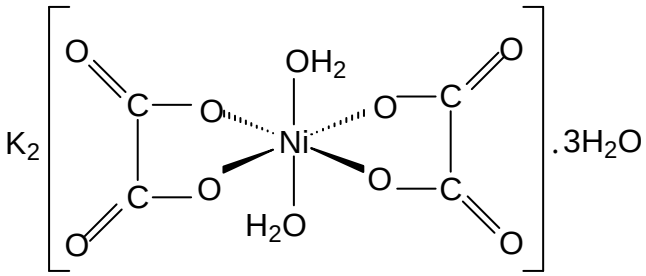
Considerando a boa concordância entre os valores obtidos com os valores das fórmulas propostas, procurou-se sugerir estruturas para visualizar os sítios de ligação.

Os principais dados de infravermelho (grupos carboxilatos, aminas e sulfato) foram considerados.

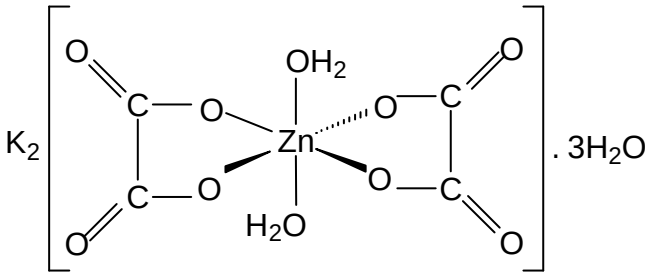
Os Esquemas 3-14 apresentam propostas das composições das esferas de coordenação dos diversos complexos obtidos. Não é considerado a organização geométrica dos ligantes. Nos complexos Cu-oxalato (Esquema 3), Ni-oxalato (Esquema 4) e Zn-oxalato (Esquema 5) não existem grupos sulfatos. Para os complexos Cu-EDA (Esquema 6), Ni-EDA (Esquema 7), Zn-EDA (Esquema 8), Cu-TEPA (Esquema 9), Ni-TEPA (Esquema 10) e Zn-TEPA (Esquema 11), grupos sulfatos aparecem como contra-íons. Para os complexos Cu-citrato (Esquema 12), Ni-citrato (Esquema 13) e Zn-citrato (Esquema 14), grupos sulfatos estão nas esferas de coordenações.



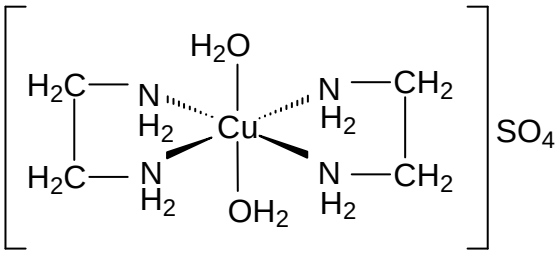
Esquema 2: Proposta para o complexo Cu-oxalato



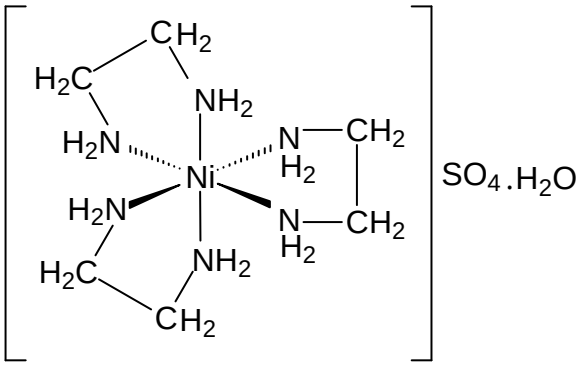
Esquema 3: Proposta para o complexo Ni-oxalato



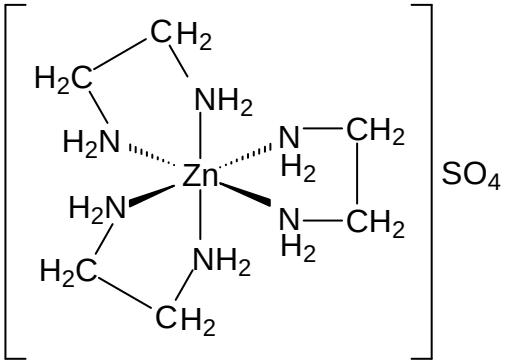
Esquema 4: Proposta para o complexo Zn-oxalato



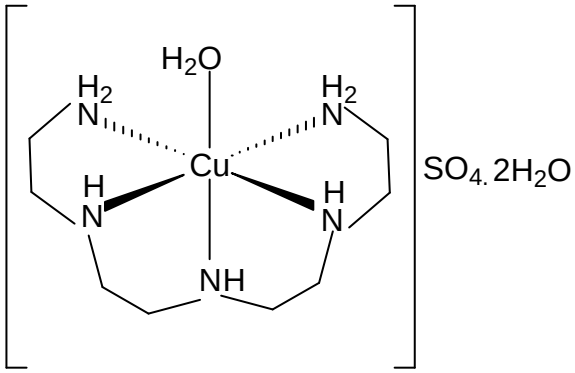
Esquema 5: Proposta para o complexo Cu-EDA



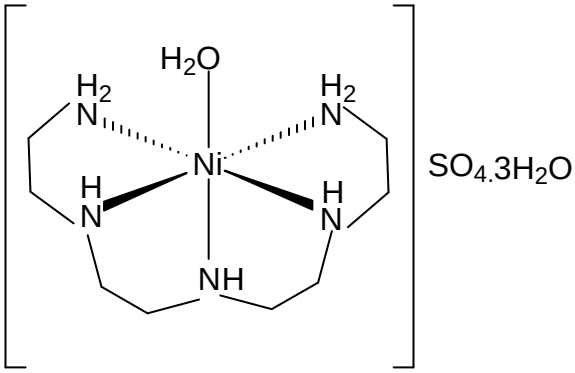
Esquema 6: Proposta para o complexo Ni-EDA



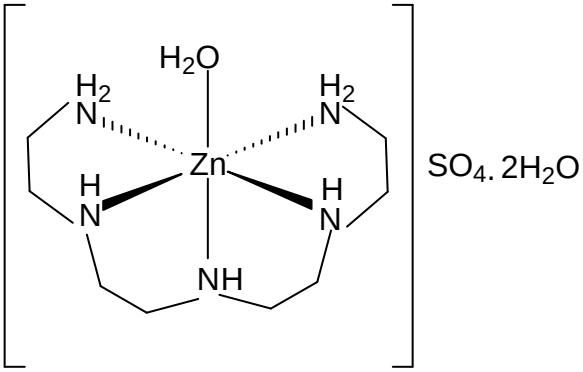
Esquema 7: Proposta para o complexo Zn-EDA



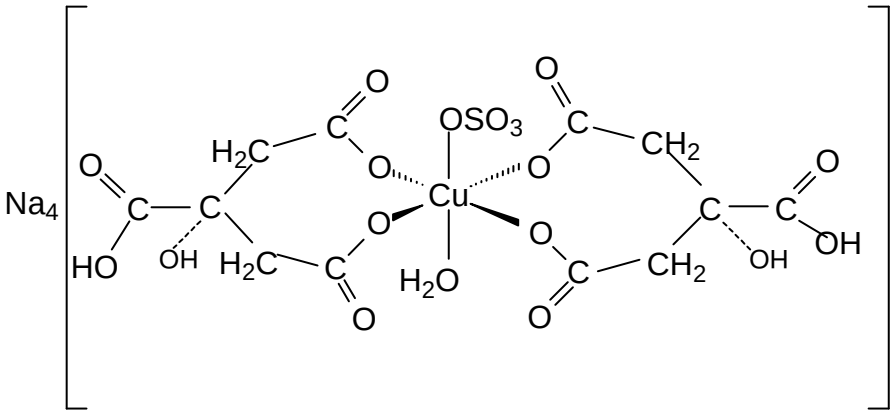
Esquema 8: Proposta para o complexo Cu-TEPA



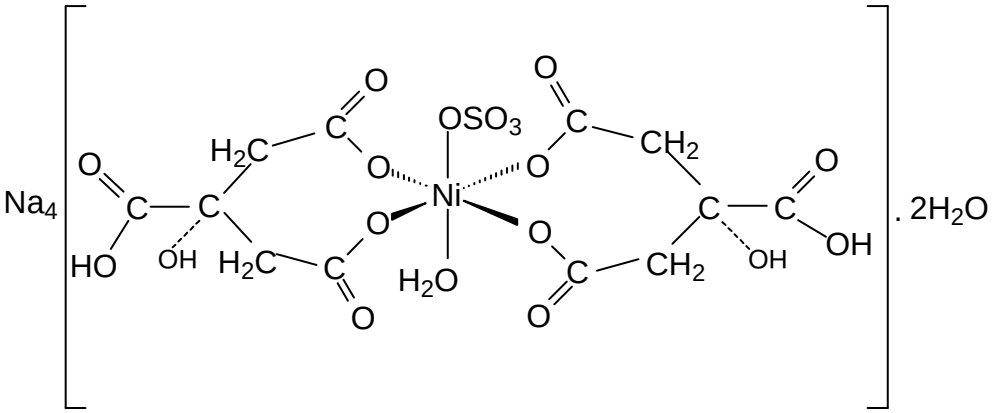
Esquema 9: Proposta para o complexo Ni-TEPA



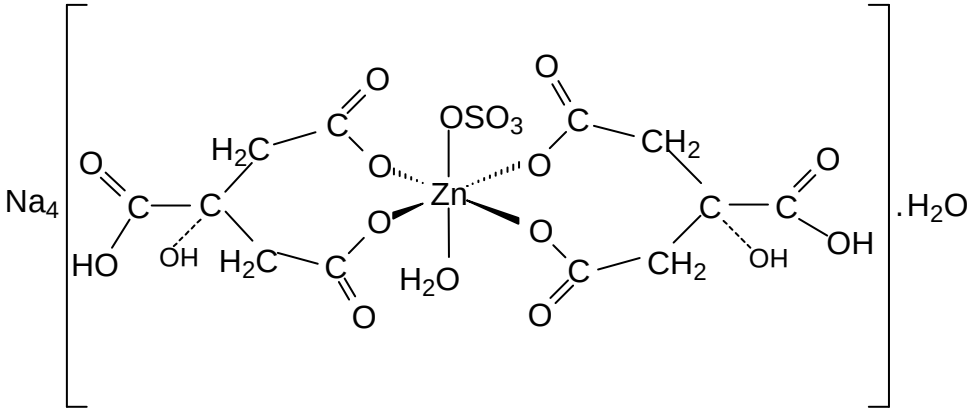
Esquema 10: Proposta para o complexo Zn-TEPA



Esquema 11: Proposta para o complexo Cu-citrato



Esquema 12: Proposta para o complexo Ni-citrato



Esquema 13: Proposta para o complexo Zn-citrato

3.2- Caracterização dos complexos em solução

3.2.1 - Estudos dos por espectrofotometria de uv-visível

Realizaram-se estudos por espectrofotometria de uv-visível dos complexos para verificar a influência dos ligantes nas densidades eletrônicas dos metais. Foram realizadas medidas na região do ultra-violeta visível para serem comparadas com o sais dos metais utilizado nas sínteses. As medidas das soluções dos complexos e dos sais dos metais foram realizadas em água e as concentrações das soluções foram de 0,01 $mol.L^{-1}$.

Os complexos obtidos com Zn(II) não apresentam bandas na região do visível por serem complexos de coloração branca e em solução estes complexos são incolores. Ao contrário, os complexos com Cu e Ni apresentam colorações características.

A Figura 13 apresenta os espectros eletrônicos do $CuSO_4$, Cu-oxalato, Cu-EDA, Cu-citrato e Cu-TEPA. Observa-se que os valores de $\lambda_{máx}$ para os complexos com ligantes nitrogenados são menores em relação aos complexos com ligantes carboxilatos, bem como em relação ao $CuSO_4$. Isso é esperado, pois ligantes nitrogenados são de campo ligante mais forte que os carboxilatos [13, 76,77].

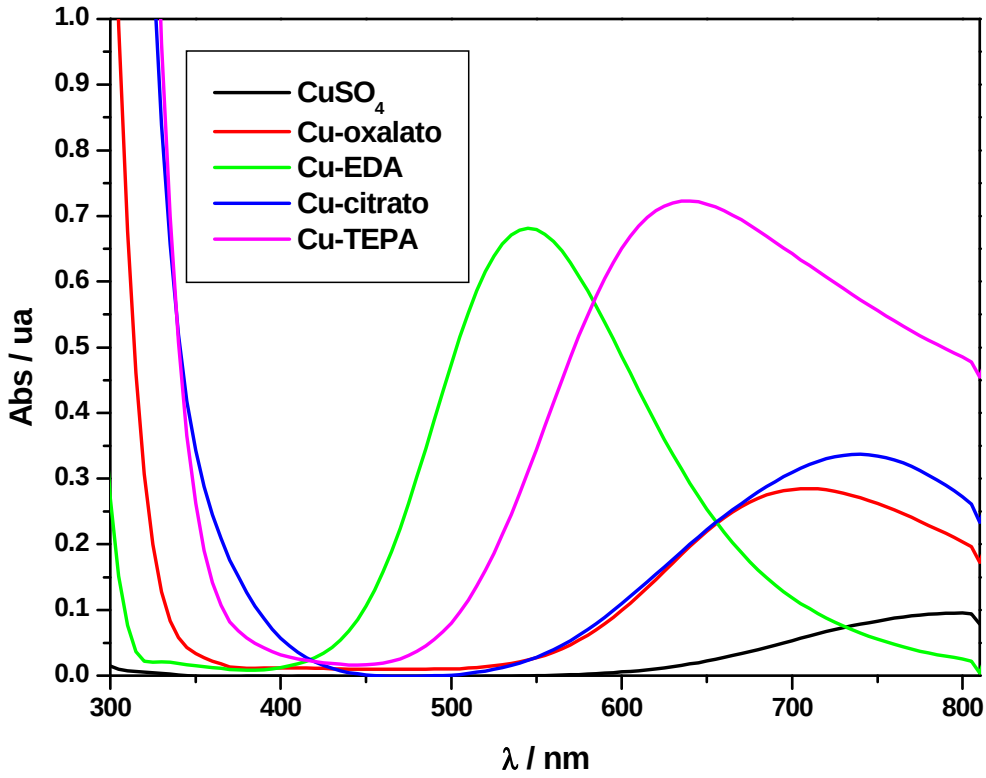


Figura 13: Espectros eletrônicos dos complexos Cu-oxalato, Cu-EDA, Cu-citrato, Cu-TEPA e do $CuSO_4$ em água.

Na Figura 14 têm-se os espectros eletrônicos do $NiSO_4$, Ni-oxalato, Ni-EDA, Ni-citrato e Ni-TEPA. O mesmo comportamento dos ligantes aminas é observado, isto é, os complexos com ligantes nitrogenados apresentaram valores de $\lambda_{máx}$ mais baixos em relação aos complexos com ligantes carboxilatos ou $NiSO_4$.

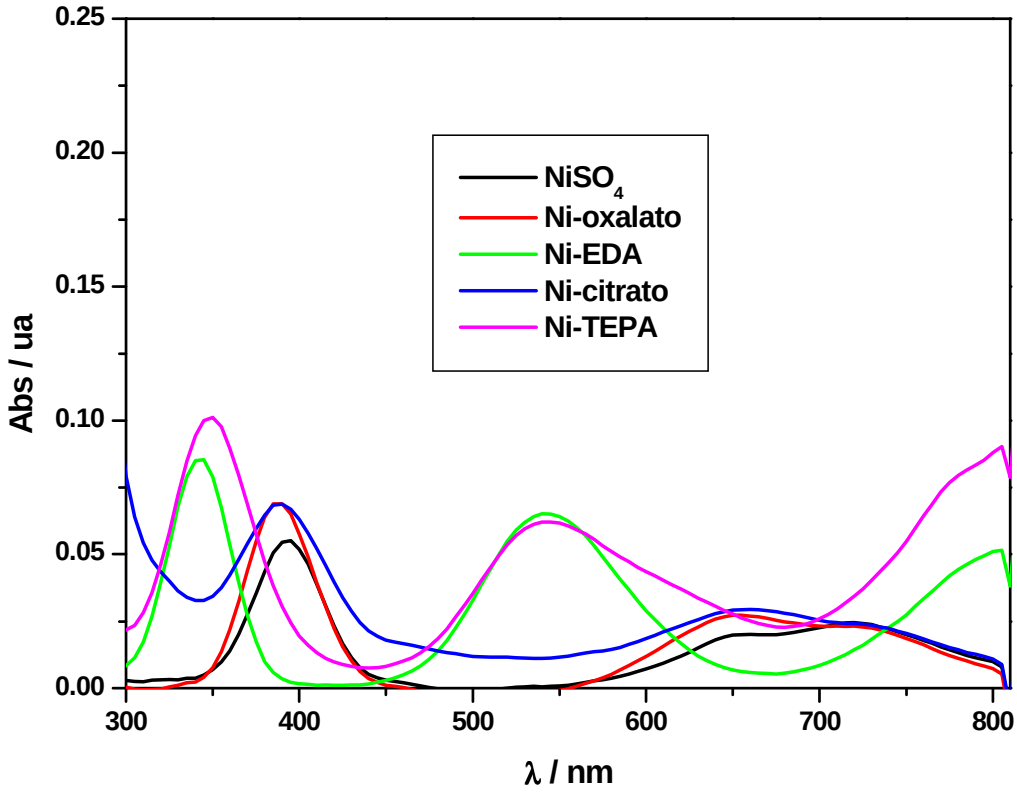


Figura 14: Espectros eletrônicos dos complexos Ni-oxalato, Ni-EDA, Ni-citrato, Ni-TEPA e do $NiSO_4$ em água.

3.2.2- Estudos dos complexos por voltametria cíclica

Realizaram-se estudos de voltametria cíclica dos complexos obtidos para fazer uma comparação com o sal do metal de partida. Nesses estudos foram utilizado disco de platina (ϕ = 0,52 cm) como eletrodo de trabalho, eletrodo de calomelano 3,0 $mol.L^{-1}$ como referência e uma placa de platina como eletrodo auxiliar. O eletrólito utilizado foi uma solução de Na_2SO_4 com μ = 0,5 (0,16 $mol.L^{-1}$) e pH 4,5 (H_2SO_4). As concentrações das soluções foram 10 $mmol.L^{-1}$.

A Figura 15 apresenta os voltamogramas dos complexos Cu-oxalato, Cu-citrato e do sal de partida $CuSO_4$. Pode-se observar que tanto o complexo Cu-oxalato como Cu-citrato tem valores de potenciais de reduções distintos e mais negativos do que o $CuSO_4$. Isso indica que houve a formação dos complexos e que os ligantes coordenados aos centros metálicos estão influenciando nas densidades eletrônicas dos metais, provocando deslocamento nos potenciais. Em comparação entre os dois complexos, o sistema Cu-citrato tem um valor de potencial de redução mais negativo do que o sistema Cu-oxalato. Provavelmente devido ao poder quelante (Esquemas 3 e 12).

A Figura 16 apresenta os voltamogramas dos complexos Cu-EDA e Cu-TEPA. Pode-se observar que ambos complexos apresentam valores de E_{red}. mais negativos que o processo do $CuSO_4$. O complexo Cu-TEPA apresenta valor de E_{red} mais negativo que o complexo Cu-EDA, associado à diferença do número de sítios coordenantes (Esquemas 6 e 9).

Comparando os valores de E_{red} de todos os complexos de cobre, pode-se observar que o complexo Cu-EDA foi o que apresentou o valor de E_{red} menos negativo e o complexo Cu-citrato apresentou E_{red} mais negativo. Isso é bem coerente uma vez que o ligante EDA tem um caráter de campo ligante mais forte e com isso é mais fácil reduzir o centro metálico do complexo Cu-EDA do que do Cu-citrato [13,76,77]. Esses resultados de voltametria cíclica vão ao encontro dos resultados observados nos estudos por espectrofotometria, onde o complexo Cu-EDA apresentou $\lambda_{máx}$ de valor menor em comparação com os demais complexos, devido o ligante EDA ser um ligante de campo mais forte [64,76,77].

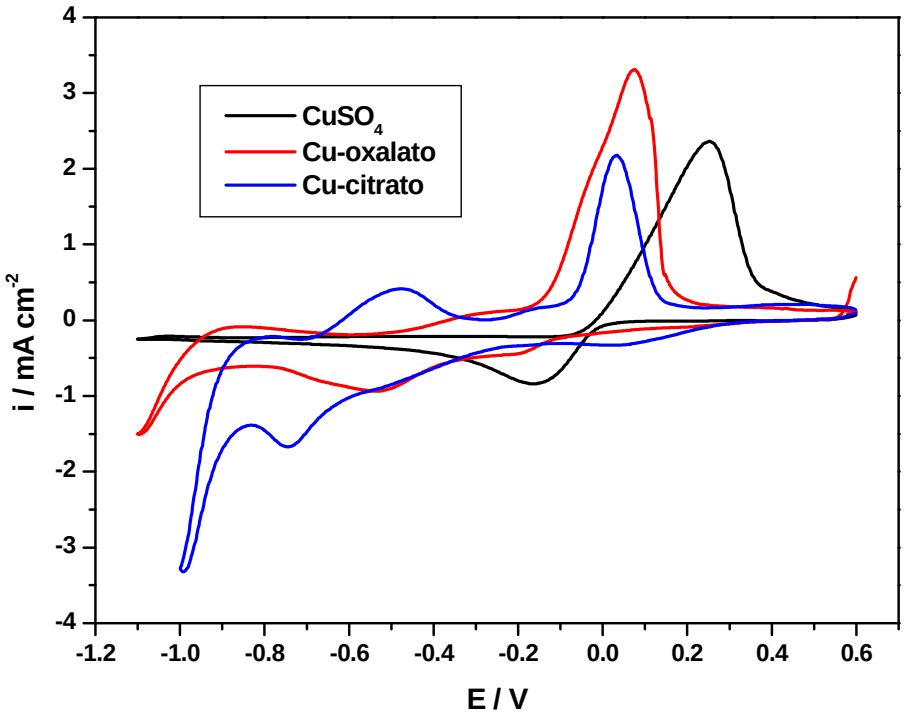


Figura 15: Voltametrias cíclicas das soluções do $CuSO_4$ e dos complexos Cu-oxalato e Cu-citrato em substrato de platina; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4) e v = 50 mVs^{-1}.

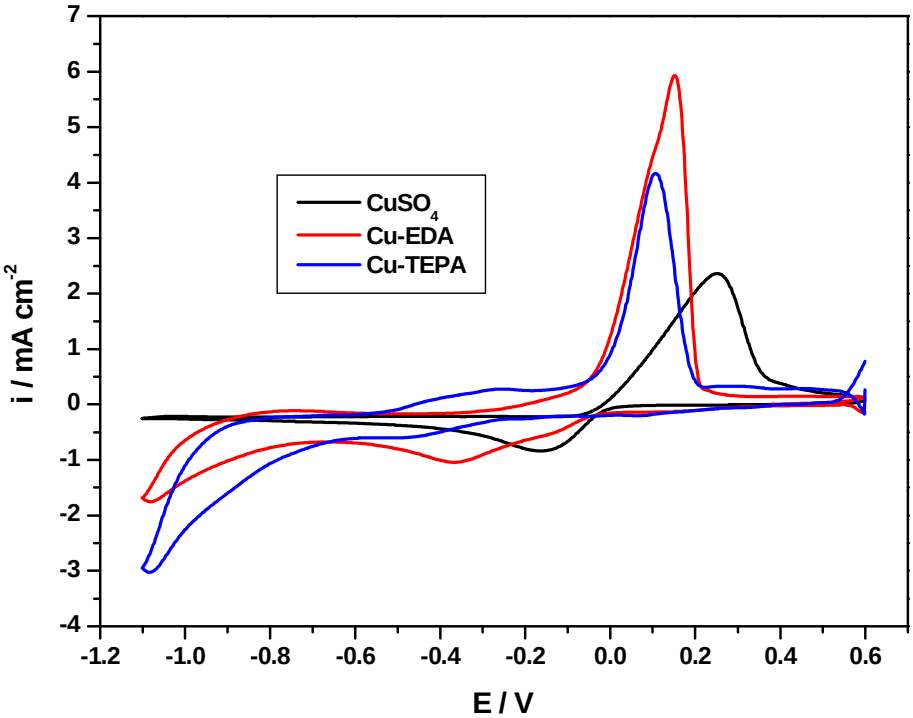


Figura 16: Voltametrias cíclicas das soluções do $CuSO_4$ e dos complexos Cu-EDA e Cu-TEPA em substrato de platina; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4) e v = 50 mVs^{-1}.

A Figura 17 apresenta os processos voltamétricos dos complexos Ni-oxalato e Ni-citrato. Em comparação entre esses dois complexos, o complexo Ni-oxalato apresentou o E_{red} menos negativo do que o complexo Ni-citrato. A Figura 18 apresenta os processos voltamétricos dos complexos Ni-EDA e Ni-TEPA, onde neste caso, o complexos Ni-EDA apresenta E_{red} menos negativo. As interpretações são os mesmos que nos casos com Cu(II).

A Figura 19 apresentam os processos voltamétricos dos complexos Zn-oxalato e Zn-citrato, e a Figura 20 apresenta os processos voltamétricos dos complexos Zn-EDA e Zn-TEPA. Nestes casos, os complexos não apresentaram valor de E_{red} muito distintos entre si. Provavelmente isso se deve ao fato de não serem influenciados pelas forças de campo ligante.

Comparando os processos voltamétricos dos complexos de Cu, Ni e Zn, pode-se observar que apresentaram os mesmos aspectos, onde os complexos nitrogenados apresentaram valores de E_{red} mais positivo em relação aos complexos coordenados com átomos de oxigênio. Isso é esperado, como já comentado, uma vez que os ligantes EDA e TEPA são ligantes mais fortes do que os íons oxalato e citrato. Assim, é mais fácil reduzir os centros metálicos [64,76,77].

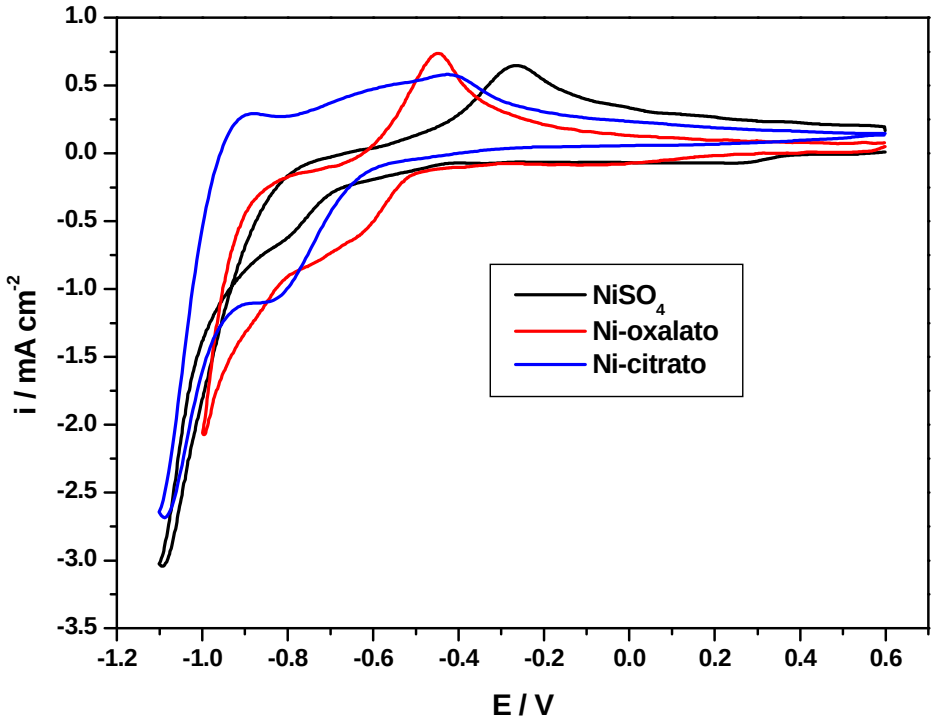


Figura 17: Voltametrias cíclicas das soluções do $NiSO_4$ e dos complexos Ni-oxalato e Ni-citrato em substrato de platina; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4) e v = 50 mVs^{-1}.

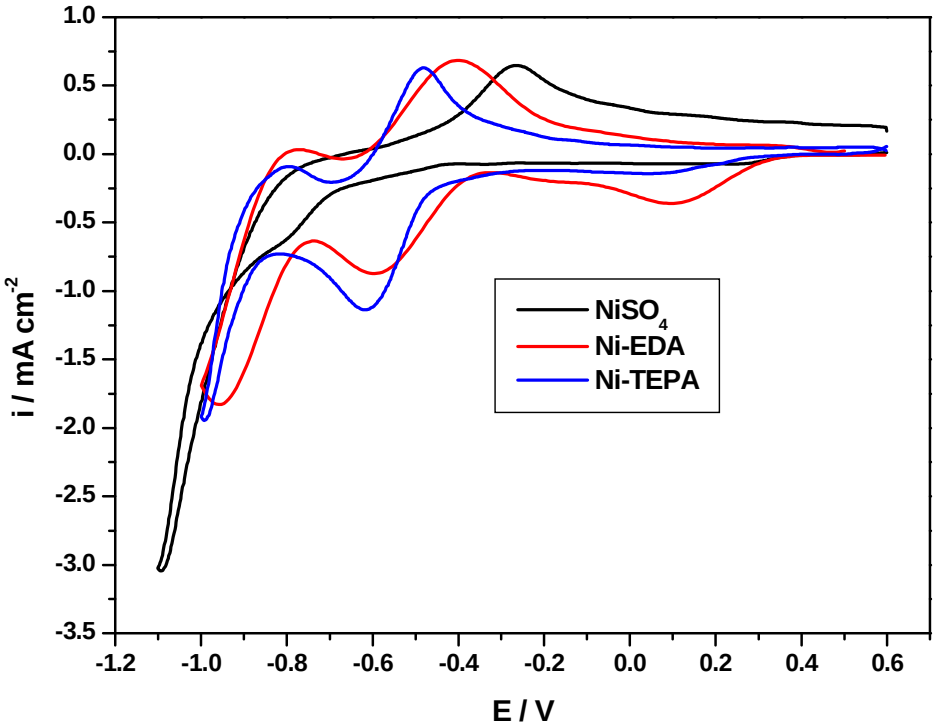


Figura 18: Voltametrias cíclicas das soluções do $NiSO_4$ e dos complexos Ni-EDA e Ni-TEPA em substrato de platina; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4) e v = 50 mVs^{-1}.

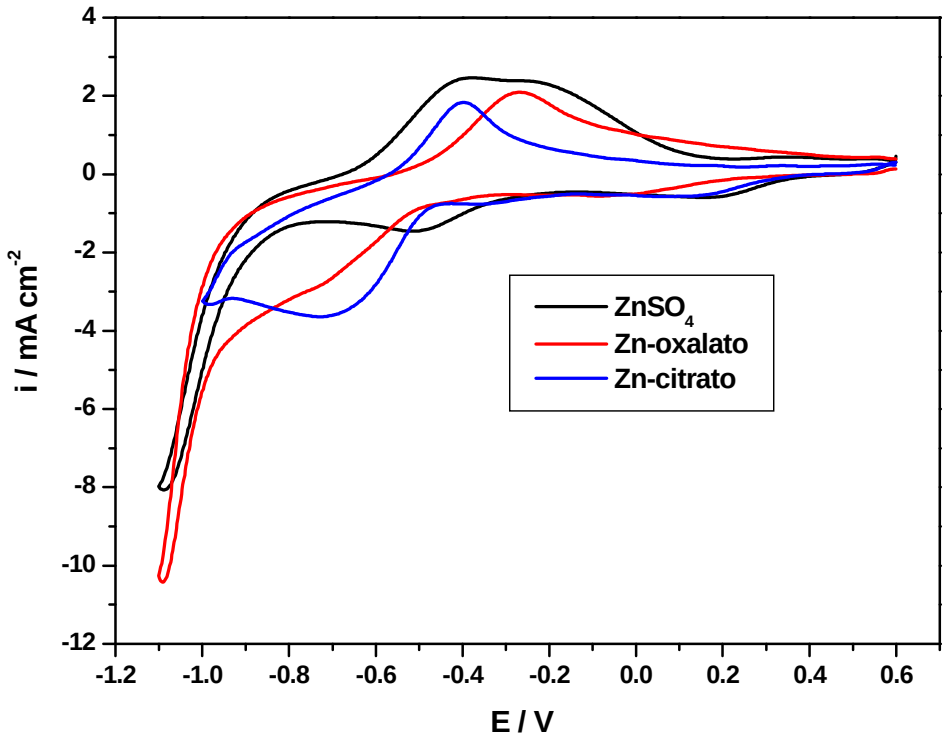


Figura 19: Voltametrias cíclicas das soluções do $ZnSO_4$ e dos complexos Zn-oxalato e Zn-citrato em substrato de platina; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4) e v = 50 mVs^{-1}.

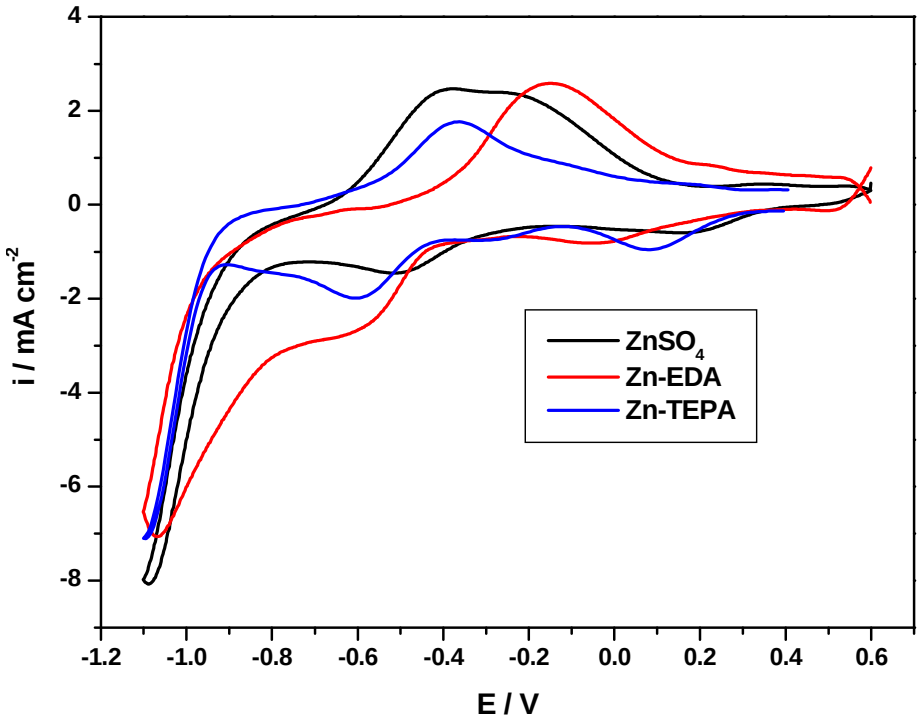


Figura 20: Voltametrias cíclicas das soluções do $ZnSO_4$ e dos complexos Zn-EDA e Zn-TEPA em substrato de platina; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4) e v = 50 mVs^{-1}.

3.3- Estudos de eletrólise e morfologia dos depósitos

Com os complexos devidamente caracterizados, realizou-se os estudos de eletrólise usando os complexos obtidos como fontes de metais nos banhos de eletrodeposição. Os depósitos foram então caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o aumento de 8000 vezes das imagens e espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX).

Inicialmente, realizou-se estudos de voltametria dos sistemas em eletrodo de aço do tipo 1010, onde este tipo de aço é uma amostra real, para se obter os potenciais de reduções de cada sistema. Em todos os estudos de eletrólise, aplicou-se 300 mC. O eletrólito utilizado nestes estudos foi Na_2SO_4 com μ = 0,5 (0,16 $mol.L^{-1}$) e o pH ajustado para 4,5 (H_2SO_4).

3.3.1- Sistemas com complexos com oxalato: Cu-Nb e Ni-Nb

A Tabela 2 apresenta os valores de potenciais de redução dos complexos Cu-oxalato, Nb-oxalato, Ni-oxalato e dos banhos Cu-Nb-oxalato e Ni-Nb-oxalato.

Tabela 2: Valores de $E_{red.}$ de cada complexo e dos sistemas Cu-Nb e Ni-Nb em aço 1010.

Banho	**Valores de $E_{red.}$ / V vs. EC 3,0 mol.L^{-1}**	**Figura**
Cu-oxalato	-1,14	
Nb-oxalato	-1,29	21
Cu-Nb-oxalato	-1,14 / -1,29	
Ni-oxalato	-0,97	
Nb-oxalato	-1,29	22
Ni-Nb-oxalato	-1,09	

A Tabela 3 apresenta os aspectos morfológicos e resultados de espectroscopia de dispersão por raio-X (EDX) dos depósitos obtidos dos sistemas Cu-Nb-oxalato e Ni-Nb-oxalato.

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.

Complexos presentes no banho	**$E_{aplic.}$ na eletrólise**	**Aspectos observados por MEV**	**% dos elementos obtidas por EDX (nióbio/outro metal)**	**Figuras**
Cu-Nb-oxalato	-1,14	sem trincas	45,25/54,75	
	-1,29	sem trincas	48,36/51,64	23
Ni-Nb-oxalato	-1,09	sem trincas	32,08/67,92	
	-1,15	sem trincas	40,15/59,85	24
	-1,20	com trincas	51,50/48,50	

Analisando as micrografias obtidas, observa-se que para ambos os sistemas, Cu-Nb-oxalato e Ni-Nb-oxalato, à medida em que o $E_{aplic.}$ foi mais negativo, obteve-se uma maior porecentagem de Nb nos filmes (Tabela 3).

Para sistema Cu-Nb-oxalato em potencial de -1,29 V, obteve-se quase que 50% de Nb no filme. No caso do sistema Ni-Nb-oxalato, observou-se que à medida que o valor de $E_{aplic.}$ era mais negativo, a porcentagem de Nb no depósito aumentava. Porém, com o valor mais negativo de -1,20 V, o depósito apresentou trincas. Em ambos os filmes obtidos, observa-se o aparecimento de oxigênio nos resultados de EDX (Figura 23 e 24). Isso é coerente uma vez que o Nb(V) em temperatura ambiente não se reduz a Nb^0 [16], podendo assim ter formação de filmes na forma de óxidos dos metais.

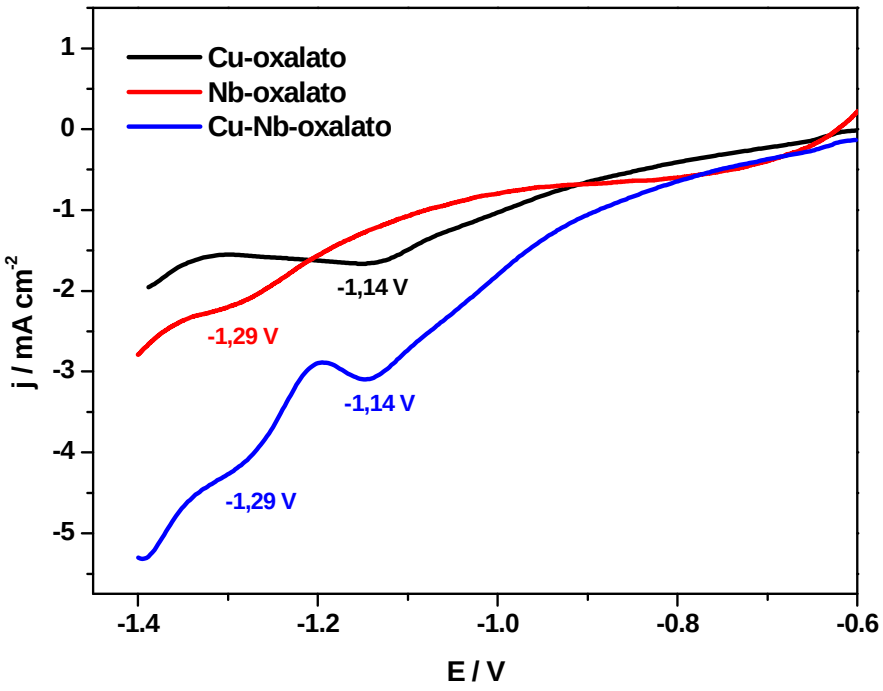


Figura 21: Voltamogramas das soluções do Cu-oxalato, Nb-oxalato e Cu-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 5,6 mmol.L^{-1}, [Nb(V)] = 17,0 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 3,0, v = 50 mVs^{-1}.

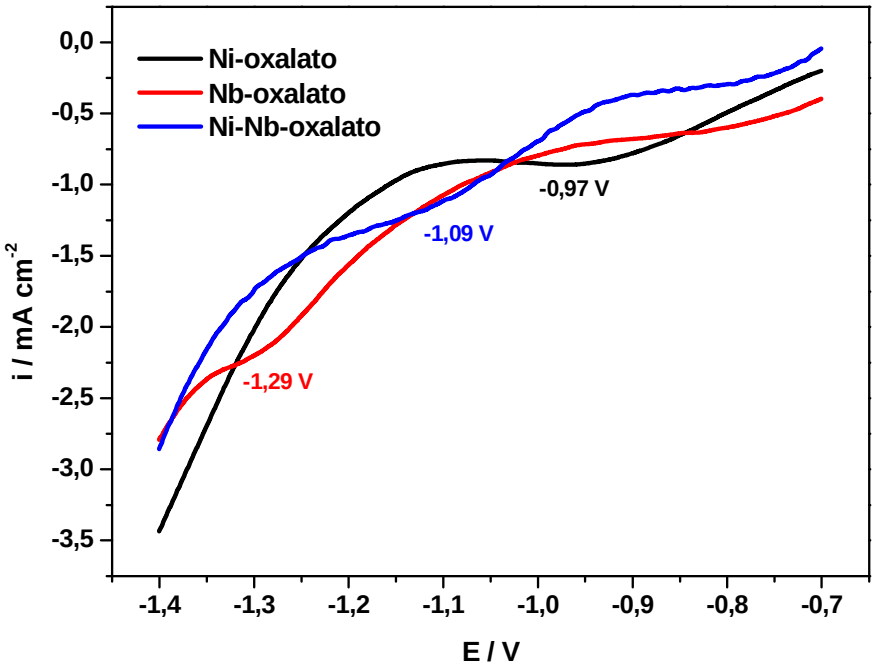
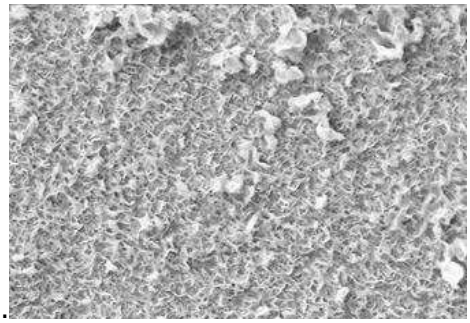
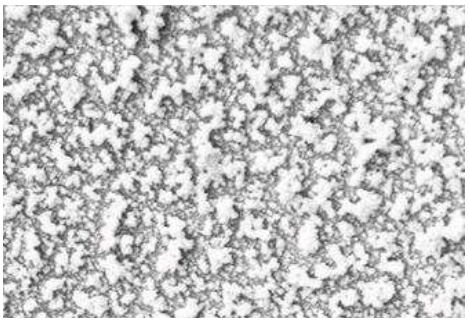


Figura 22: Voltamogramas das soluções do Ni-oxalato, Nb-oxalato e Ni-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010,[(Ni(II)] = 9,9 mmol.L^{-1}, [Nb(V)] = 3,3 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 3,0 v = 50 mVs^{-1}.



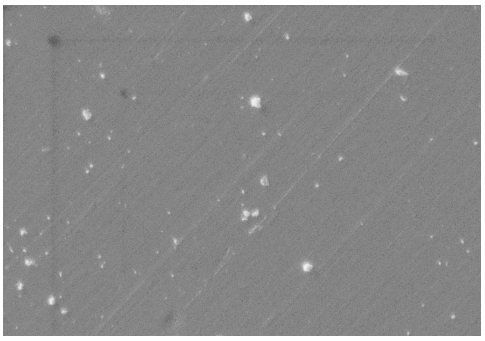
E = -1,14 V
Metal (%)
Cobre 54,75
Nióbio 45,25



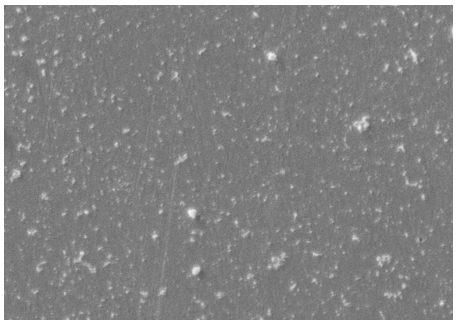
E – 1,29 V
Metal (%)
Cobre 51,64
Nióbio 48,36

E – 1,29 V
Metal (%)
Cobre 52,70
Nióbio 33,87
Oxigênio 13,43

Figura 23: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010 [Cu(II)] = 5,6 mmol.L^{-1}, [Nb(V)] = 17,0 mmol.L^{-1}.

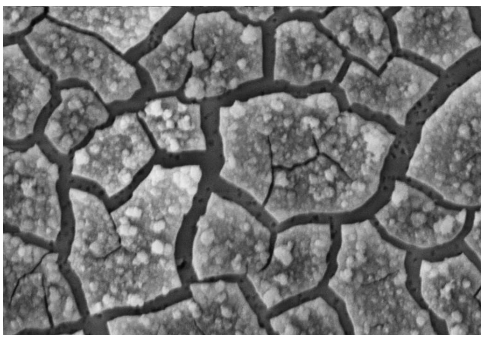


E = -1,10 V
Metal (%)
Níquel 67,92
Nióbio 32,08



E = -1,15 V
Metal (%) ele/ato
Níquel 59,85
Nióbio 40,15

E = -1,15 V
Metal (%)
Níquel 53,06
Nióbio 32,85
Oxigênio 14,09



E = -1,20 V
Metal (%)
Níquel 48,50
Nióbio 51,50

Figura 24: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Ni-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010. [Ni(II)] = 9,9 mmol.L^{-1}, [Nb(V)] = 3,3 mmol.L^{-1}.

3.3.2- Sistemas com complexos de Cu-Ni com oxalato, citrato, EDA e TEPA

Foram realizados estudos para formação de filmes Cu-Ni, observando-se a influência dos ligantes oxalato, EDA, citrato e TEPA nos depósitos resultantes.

A Tabela 4 apresenta os valores de $E_{red.}$ dos respectivos complexos em aço 1010 e os potenciais de redução quando misturados em uma mesma solução.

Tabela 4: Valores de $E_{red.}$ dos complexos e dos sistemas Cu-Ni em aço 1010.

Banhos	**Valores de $E_{red.}$ / V vs. EC 3,0 mol.L^{-1}**	**Figura**
Cu-oxalato	-1,14	
Ni-oxalato	-0,97	25
Cu-Ni-oxalato	-1,10	
Cu-citrato	-1,14	
Ni-citrato	-1,12	26
Cu-Ni-citrato	-1,20	
Cu-EDA	-1,13	
Ni-EDA	-1,34	27
Cu-Ni-EDA	-1,23	
Cu-TEPA	-1,18	
Ni-TEPA	-1,14	28
Cu-Ni-TEPA	-1,25	

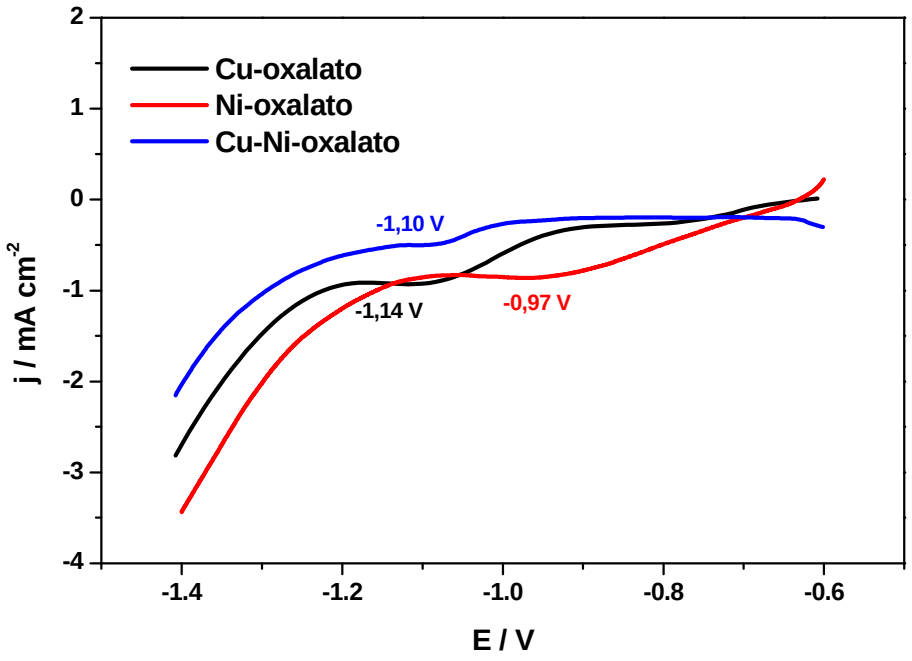


Figura 25: Voltamograma das soluções do Cu-oxalato, Ni-oxalato e Cu-Ni-oxalato em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 5,7mmol.L^{-1}, [Ni(II)] = 16,8 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4), v = 50 mVs^{-1}.

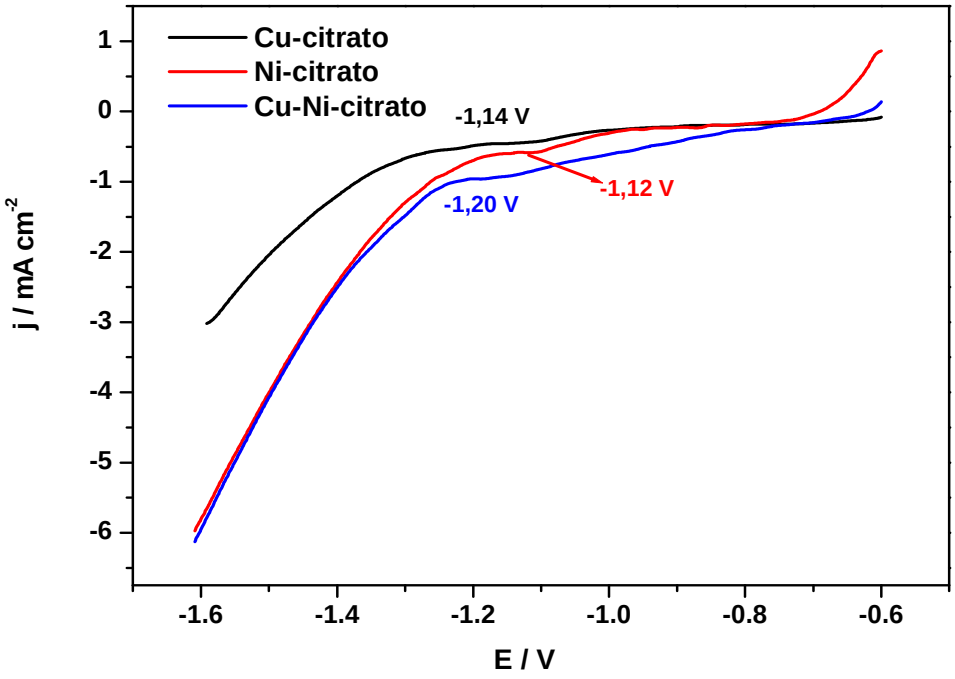


Figura 26: Voltamograma das soluções do Cu-citrato, Ni-citrato e Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 6,1 mmol.L^{-1}, [Ni(II)] = 18,5 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4), v = 50 mVs^{-1}.

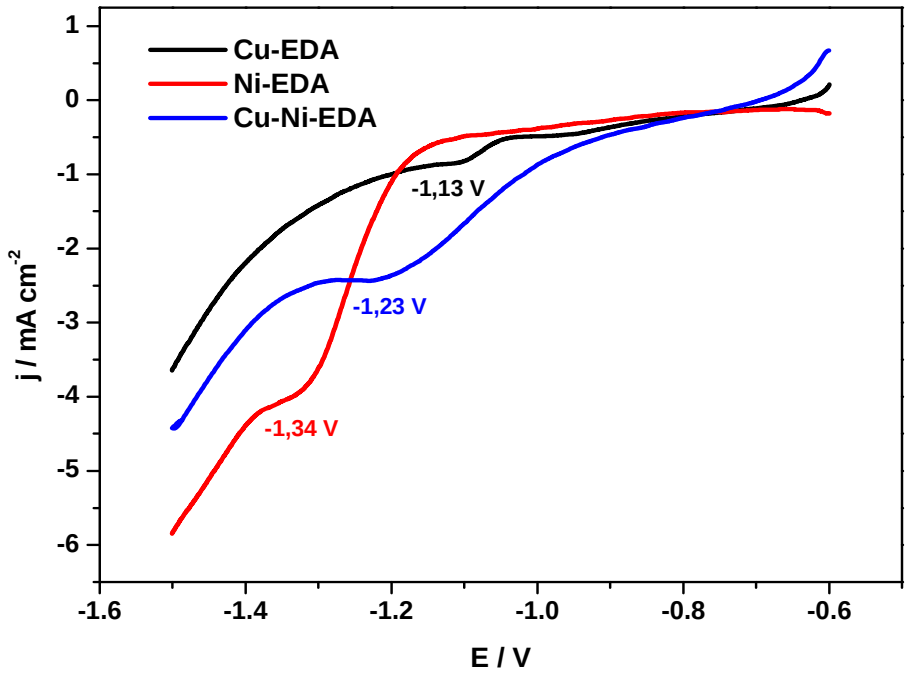


Figura 27: Voltamograma das soluções do Cu-EDA, Ni-EDA e Cu-Ni-EDA em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 12,6 mmol.L^{-1}, [Ni(II)] = 12,5 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4), v = 50 mVs^{-1}.

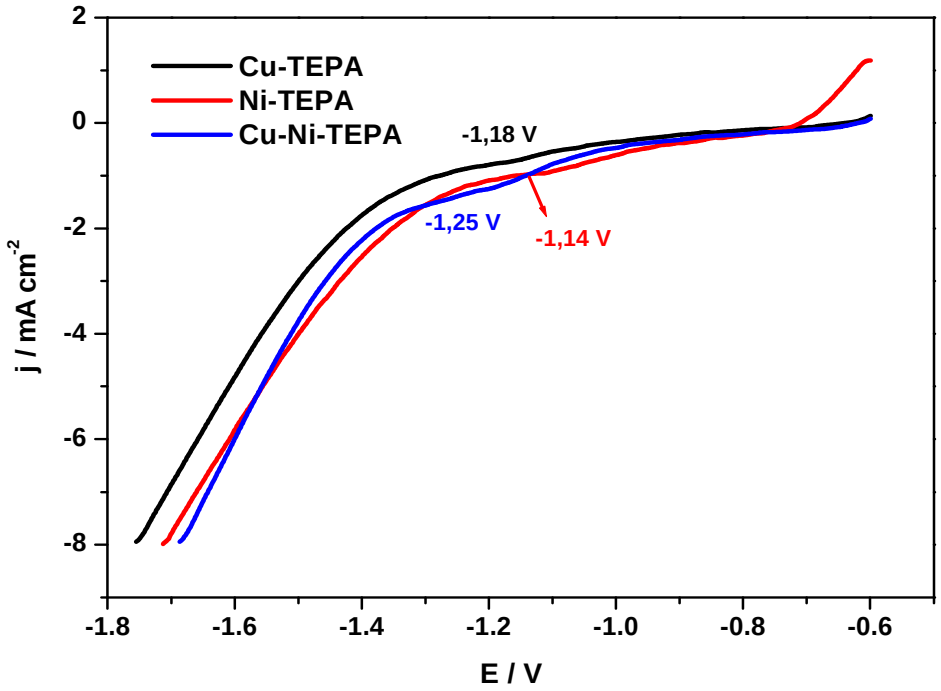


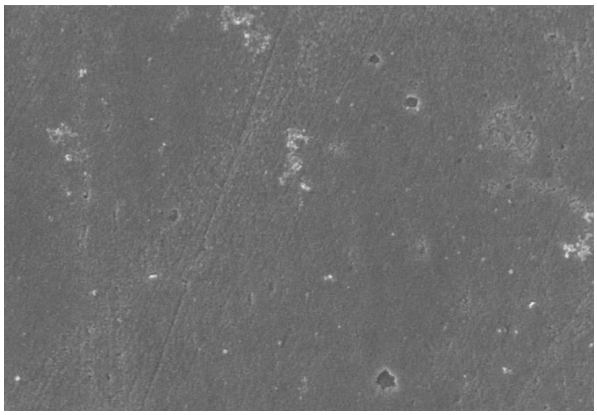
Figura 28: Voltamograma das soluções do Cu-TEPA, Ni-TEPA e Cu-Ni-TEPA em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 9,9 mmol.L^{-1}, [Ni(II)] = 19,8 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4), v = 50 mVs^{-1}.

Com os valores de $E_{red.}$, passou-se a realizar estudos de eletrólise utilizando esses valores de potenciais para a obtenção dos filmes Cu-Ni.

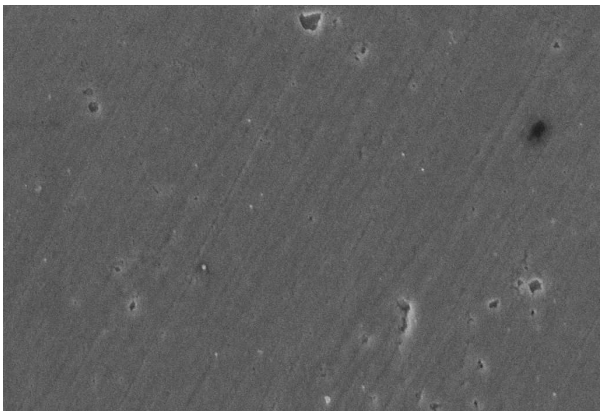
A Tabela 5 apresenta os aspectos morfológicos e resultados de espectroscopia de dispersão por raio-X (EDX) dos depósitos obtidos.

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.

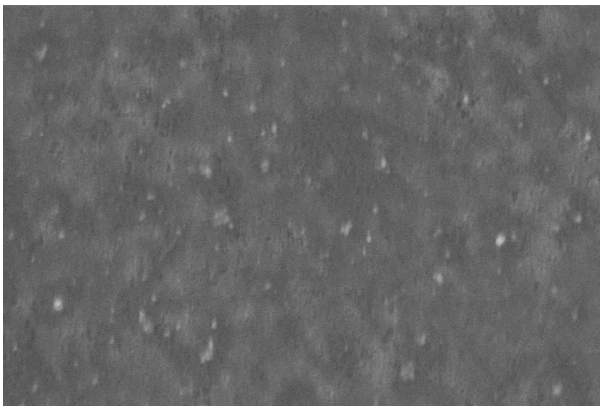
Sistemas	**$E_{aplic.}$ na eletrólise**	**Aspectos observados por MEV**	**% dos elementos obtidas por EDX (Cu/Ni)**	**Figuras**
Cu-Ni-oxalato	-1,05	sem trincas	66,57/33,43	29
	-1,10	sem trincas	63,63/36,37	
	-1,20	sem trincas	51,75/48,25	
	-1,30	com trincas	14,01/85,99	
Cu-Ni-citrato	-1,20	sem trincas	71,90/28,10	30
	-1,30	sem trincas	64,30/35,70	
	-1,40	sem trincas	56,52/43,48	
Cu-Ni-EDA	-1,23	sem trincas	78,10/21,90	31
	-1,40	sem trincas	74,22/25,78	
	-1,50	sem trincas	65,70/34,30	
	-1,60	sem trincas	63,19/36,81	
Cu-Ni-TEPA	-1,25	sem trincas	78,92/21,08	32
	-1,40	sem trincas	69,16/30,84	
	-1,50	sem trincas	65,34/34,66	



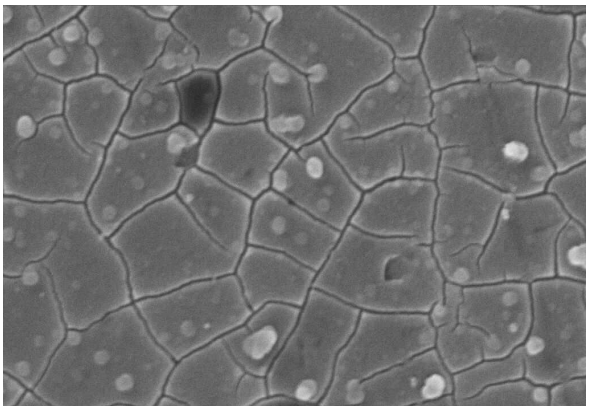
E = -1,05 V
metal %
cobre 66,57
níquel 33,43



E = -1,10 V
metal %
cobre 63,63
níquel 36,37

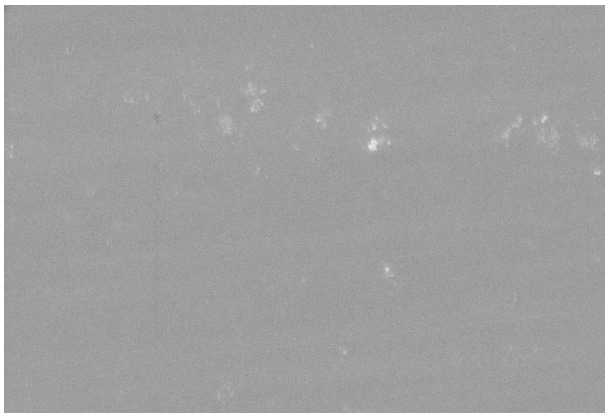


E = -1,20 V
metal %
cobre 51,75
níquel 48,25

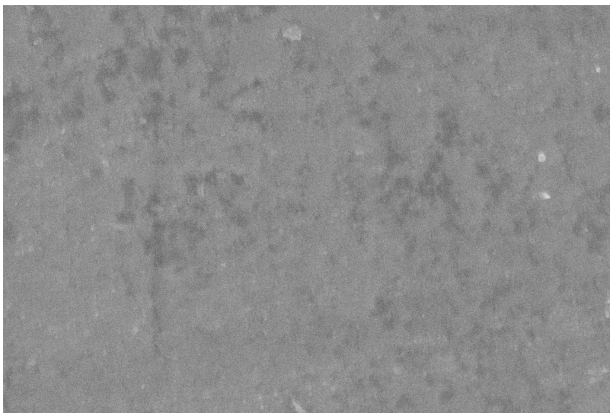


E = -1,30 V
metal %
cobre 14,01
níquel 85,99

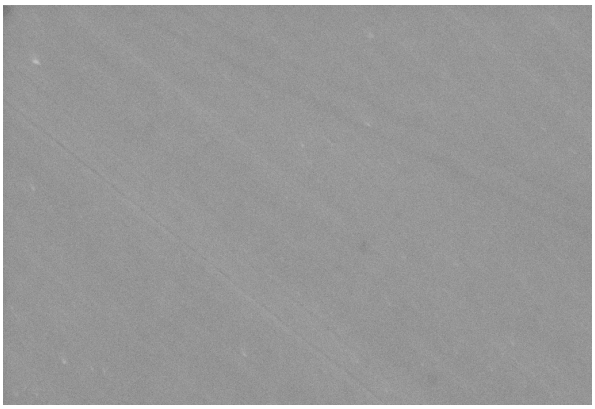
Figura 29: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Ni-oxalato em eletrodo de aço 1010. [Cu(II)] = 5,7 mmol.L^{-1}, [Ni(II)] = 16,8 mmol.L^{-1}.



E = -1,20 V
metal %
cobre 71,90
níquel 28,10

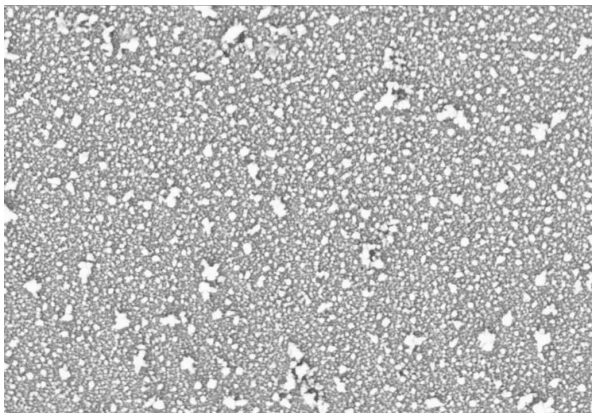


E = -1,30 V
metal %
cobre 64,30
níquel 35,70

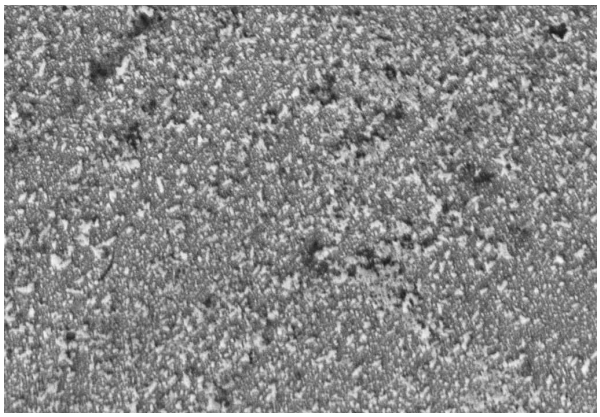


E = -1,40 V
metal %
cobre 56,52
níquel 43,48

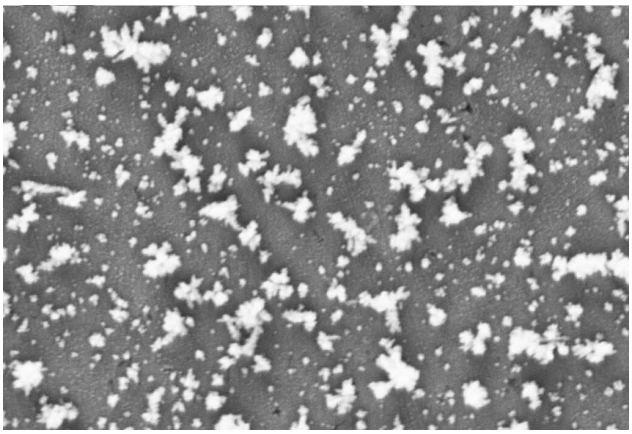
Figura 30: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010 [Cu(II)] = 6,1 mmol.L^{-1}, [Ni(II)] = 18,5 mmol.L^{-1}.



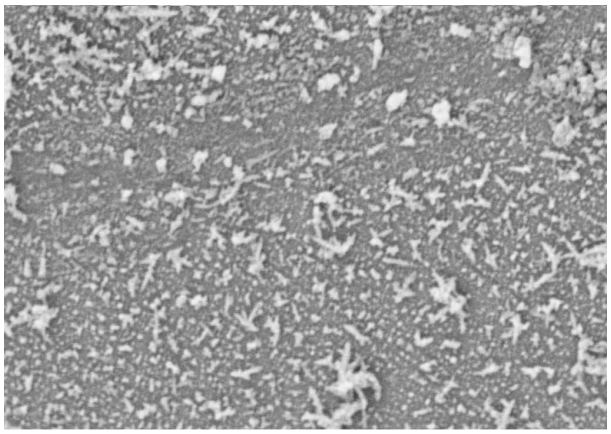
E = -1,23 V
metal %
cobre 78,10
níquel 21,90



E = -1,40 V
metal %
cobre 74,22
níquel 25,78

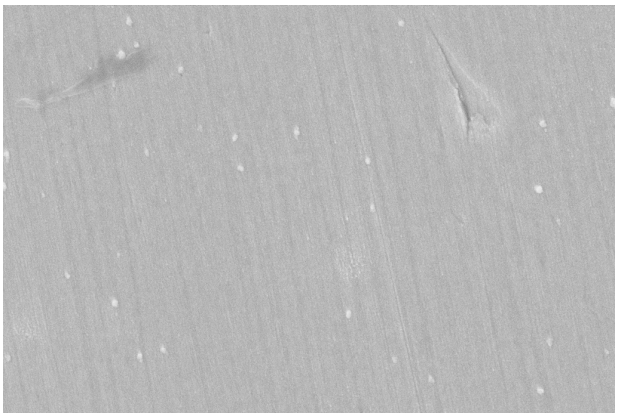


E = -1,50 V
metal %
cobre 65,70
níquel 34,30

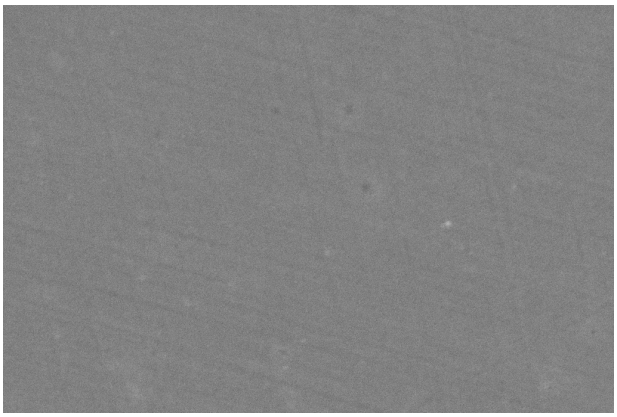


E = -1,60 V
metal %
cobre 63,19
níquel 36,81

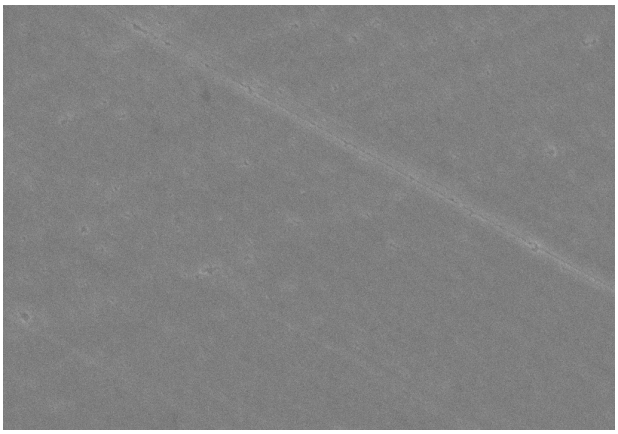
Figura 31: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Ni-EDA em eletrodo de aço 1010 [Cu(II)] = 12,6 mmol.L^{-1}, [Ni(II)] = 12,5 mmol.L^{-1}.



E = -1,25 V
metal %
cobre 78,92
níquel 21,08



E = -1,40 V
metal %
cobre 69,16
níquel 30,84



E = -1,50 V
metal %
cobre 65,34
níquel 34,66

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}.

Com os resultados de MEV e EDX, observa-se que em todos os casos à medida em que o valor de $E_{aplic.}$ se desloca para valores mais negativos, a porcentgem de Ni nos filmes aumenta.

Dos estudos de MEV, nota-se que apenas no caso do sistema Cu-Ni-oxalato com $E_{aplic.}$ = -1,30 V, a micrografia indicou trincas. Nos demais casos, as micrografias não apresentam esse problema.

Observando as micrografias de todos os sistemas, as micrografias obtidas do sistema Cu-Ni-EDA foram as que apresentaram depósitos mais rugosos. No caso do sistema Cu-Ni-oxalato, os depósitos apresentaram-se menos rugosos que os do sistema Cu-Ni-EDA, porém, os depósitos obtidos dos sistemas Cu-Ni-citrato e Cu-Ni-TEPA foram os que apresentaram depósitos mais lisos.

Os resultados dos filmes Cu-Ni utilizando ligantes de cadeias maiores como citrato e TEPA, sugerem que esses ligantes influenciam no processo de deposição, resultando assim em aspectos morfológicos mais lisos.

Analisando os resultados de EDX, dos depósitos oriundo dos sistemas Cu-Ni-oxalato ($E_{aplic.}$ = -1,20 V) e Cu-Ni-citrato ($E_{aplic.}$ = -1,40 V) onde obteve-se 48,25% e 43,48% de Ni, respectivamente, observa-se que necessita-se de valores de $E_{aplic.}$ mais negativos para os sistemas com Cu-Ni-EDA ($E_{aplic.}$ = -1,60 V) e Cu-Ni-TEPA ($E_{aplic.}$ = -1,50 V); ainda, obtém-se quantidades inferiores de Ni (36,81% e 34,66% respectivamente). Esses resultados obtidos estão coerentes com os estudos de voltametria, uma vez que os sistemas com oxalato (-1,10 V) e citrato (-1,20 V) apresentaram o $E_{red.}$ menos negativos que os sistemas com EDA (-1,23 V) e TEPA (-1,25 V), sugerindo que é mais fácil de ocorrer a redução dos metais (Cu e Ni) nos casos quando estão coordenados aos íons oxalato e citrato.

3.3.3- Sistemas com complexos de Cu-Zn com oxalato, citrato, EDA e TEPA

Foram realizados estudos para formação de filmes Cu-Zn, observando-se a influência dos ligantes oxalato, EDA, citrato e TEPA nos depósitos resultantes.

Na Tabela 6 observa-se os valores de $E_{red.}$ dos respectivos complexos em aço 1010 e os potenciais de redução quando os complexos foram misturados na mesma solução.

Tabela 6: Valores de $E_{red.}$ dos complexos e dos sistemas Cu-Zn em aço 1010.

Banhos	**Valores de $E_{red.}$ / V vs. EC 3,0 mol.L^{-1}**	**Figura**
Cu-oxalato	-1,14	
Zn-oxalato	-1,02	33
Cu-Zn-oxalato	-1,34	
Cu-citrato	-1,14	
Zn-citrato	-1,21	34
Cu-Zn-citrato	-1,31	
Cu-EDA	-1,13	
Zn-EDA	-1,18	35
Cu-Zn-EDA	-1,26	
Cu-TEPA	-1,18	
Zn-TEPA	-1,12	36
Cu-Zn-TEPA	-1,36	

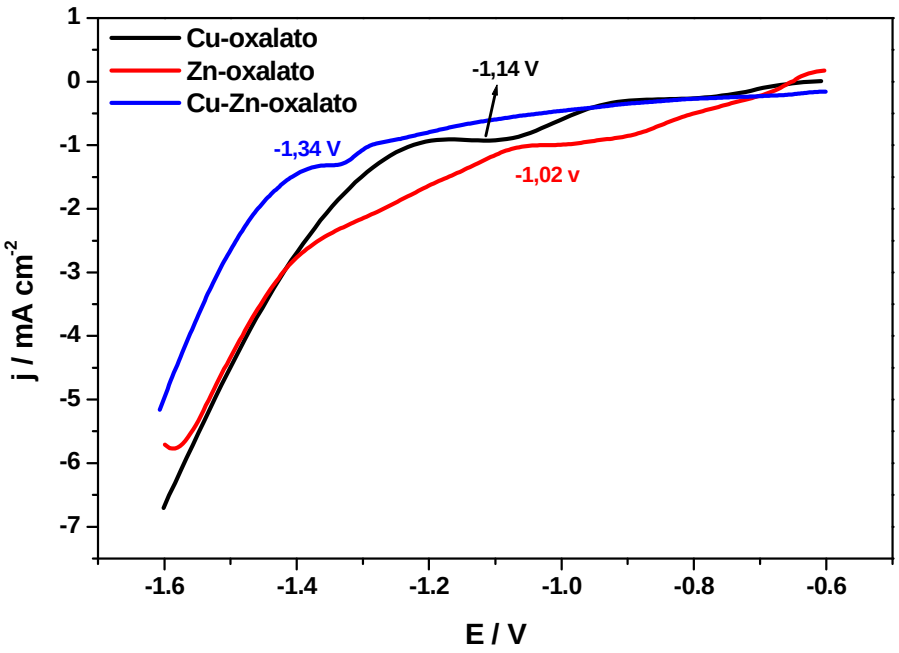


Figura 33: Voltamograma das soluções do Cu-oxalato, Zn-oxalato e Cu-Zn-oxalato em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 5,7mmol.L^{-1}, [Zn(II)] = 16,9 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4), v = 50 mVs^{-1}.

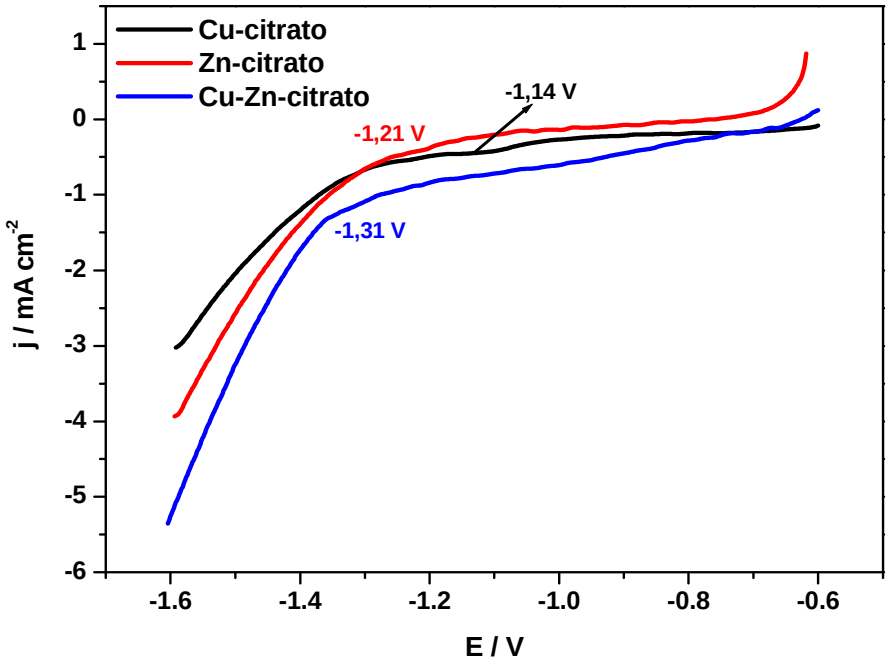


Figura 34: Voltamograma das soluções do Cu-citrato, Zn-citrato e Cu-Zn-citrato em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 6,1 mmol.L^{-1}, [Zn(II)] = 18,5 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4), v = 50 mVs^{-1}.

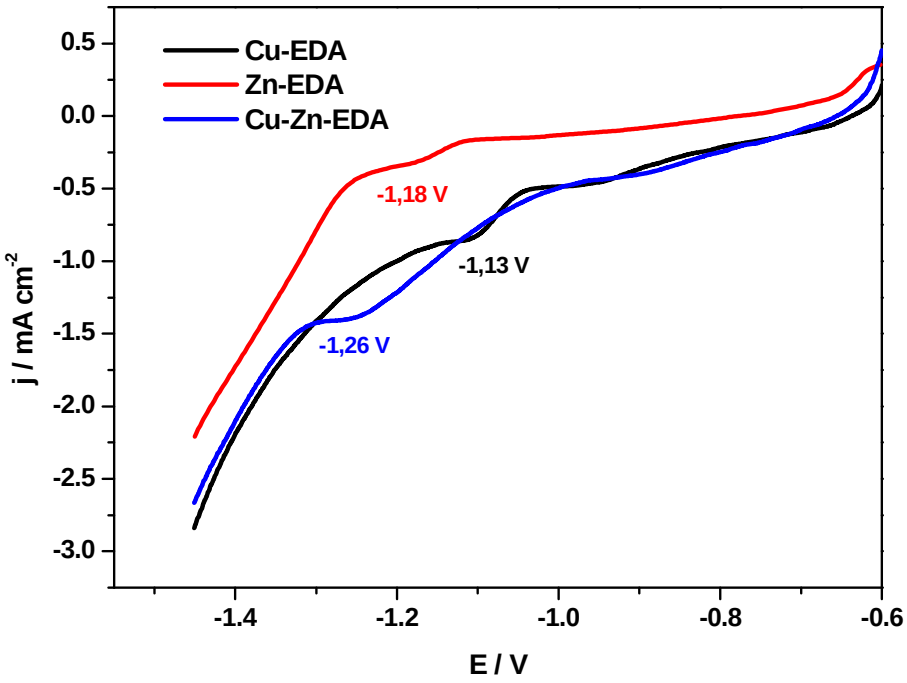


Figura 35: Voltamograma das soluções do Cu-EDA, Zn-EDA e Cu-Zn-EDA em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 12,6 mmol.L^{-1}, [Zn(II)] = 12,6 mmol.L^{-1}; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4),v = 50 mVs^{-1}.

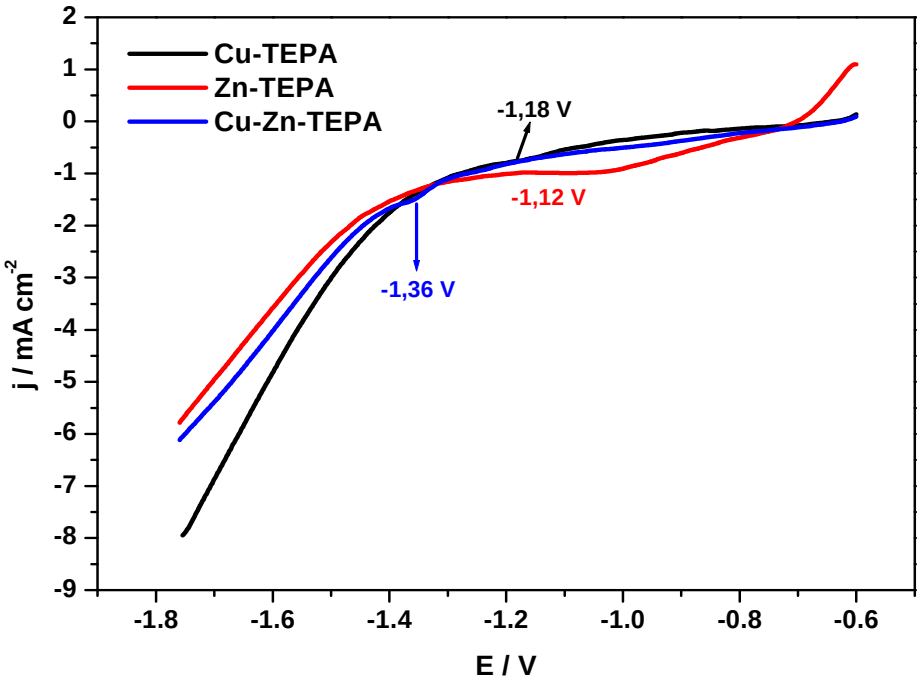


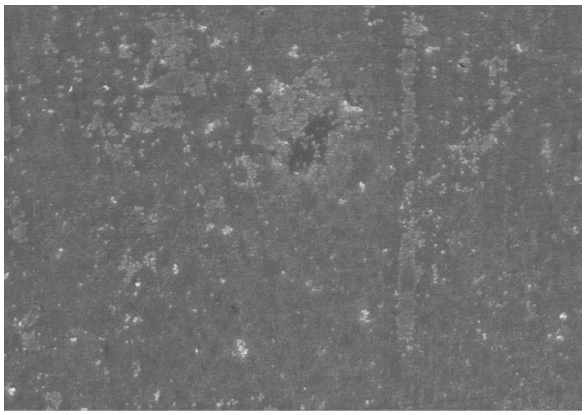
Figura 36: Voltamograma das soluções do Cu-TEPA, Zn-TEPA e Cu-Zn-TEPA em eletrodo de aço 1010, [Cu(II)] = 9,9 mmol.L^{-1}, [Zn(II)] = 19,8 mmol.L^{-1} ; μ = 0,5 (Na_2SO_4), pH = 4,5 (H_2SO_4), v = 50 mVs^{-1}.

Com os valores de $E_{red.}$ obtidos passou-se a realizar estudos de eletrólise utilizando esses valores de potenciais para a obtenção dos filmes Cu-Zn.

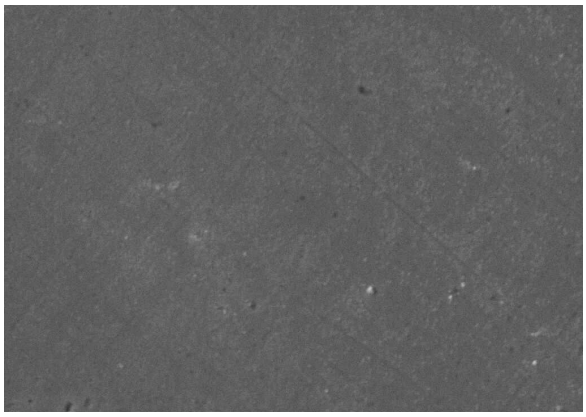
A Tabela 7 apresenta os aspectos morfológicos e resultados de espectroscopia de dispersão por raio-X (EDX) dos depósitos obtidos.

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.

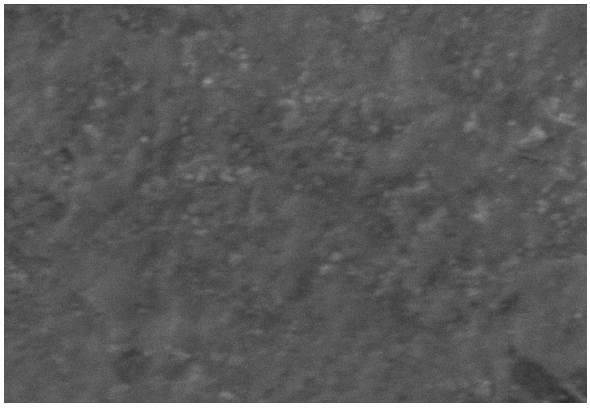
Sistemas	**$E_{aplic.}$ na eletrólise**	**Aspectos observados por MEV**	**% dos elementos obtidas por EDX (Cu/Zn)**	**Figuras**
Cu-Zn-oxalato	-1,34	sem trincas	88,18/11,82	37
	-1,40	sem trincas	78,73/21,27	
	-1,50	sem trincas	69,29/30,71	
	-1,60	sem trincas	63,99/36,81	
Cu-Zn-citrato	-1,20	sem trincas	48,53/51,47	38
	-1,31	sem trincas	44,38/55,62	
	-1,50	sem trincas	43,53/56,41	
Cu-Zn-EDA	-1,26	sem trincas	56,11/43,89	39
	-1,30	sem trincas	52,56/47,44	
	-1,50	sem trincas	49,81/50,19	
Cu-Zn-TEPA	-1,36	sem trincas	87,00/13,00	40
	-1,50	sem trincas	79,65/20,35	
	-1,60	sem trincas	73,98/26,02	



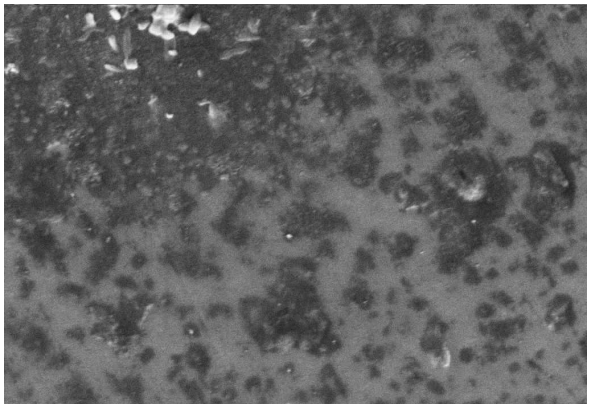
E = -1,34 V
metal %
cobre 88,18
zinco 11,82



E = -1,40 V
metal %
cobre 78,73
zinco 21,27

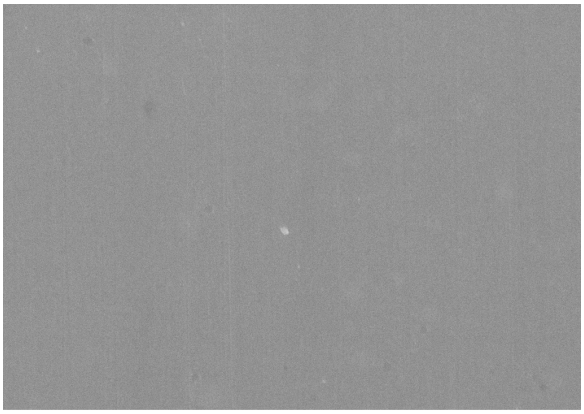


E = -1,50 V
metal %
cobre 69,29
zinco 30,71

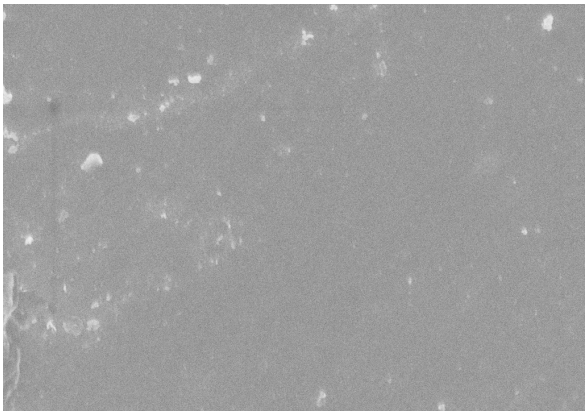


E = -1,60 V
metal %
cobre 63,99
zinco 36,81

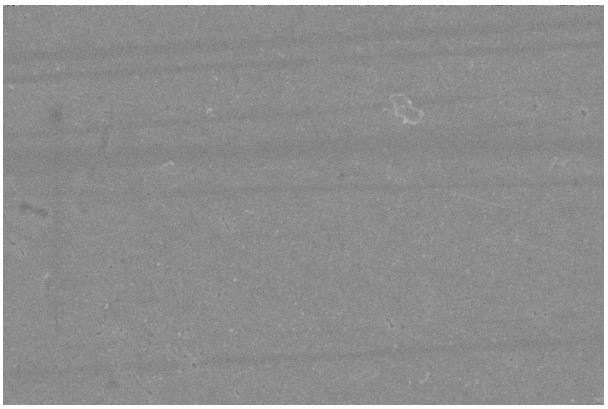
Figura 37: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Zn-oxalato em eletrodo de aço 1010. [Cu(II)] = 5,7 mmol.L^{-1}, [Zn(II)] = 16,9 mmol.L^{-1}.



E = -1,20 V
metal %
cobre 48,53
zinco 51,47

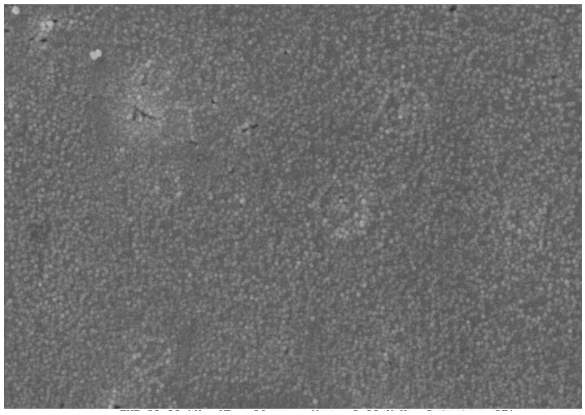


E = -1,31 V
metal %
cobre 44,38
zinco 55,62

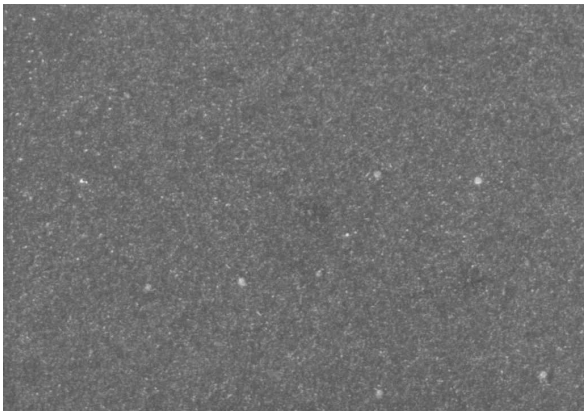


E = -1,50 V
metal %
cobre 43,53
zinco 56,41

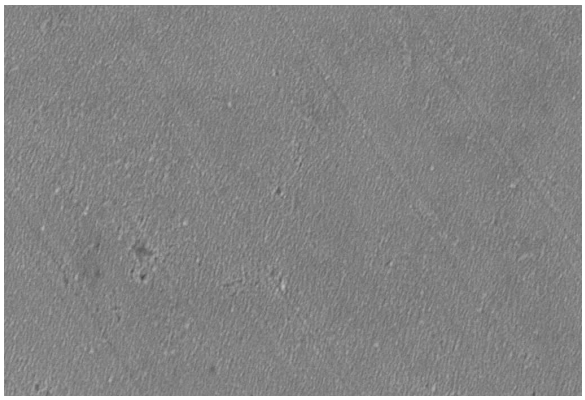
Figura 38: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Zn-citrato em eletrodo de aço 1010. [Cu(II)] = 6,1 mmol.L^{-1}, [Zn(II)] = 18,5 mmol.L^{-1}.



E = -1,26 V
metal %
cobre 56,11
zinco 43,89

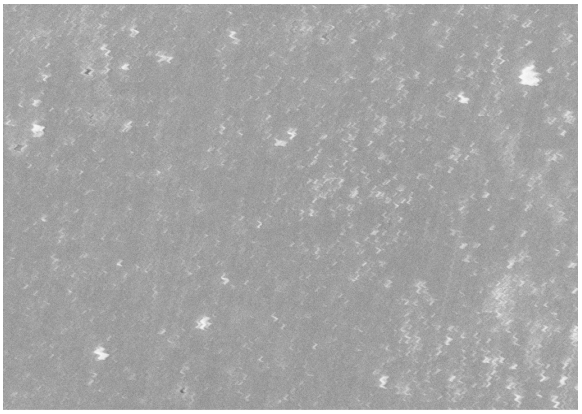


E = -1,30 V
metal %
cobre 52,56
zinco 47,44

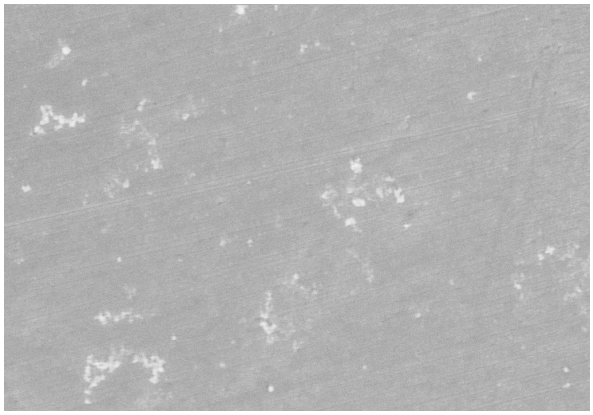


E = -1,50 V
metal %
cobre 49,81
zinco 50,19

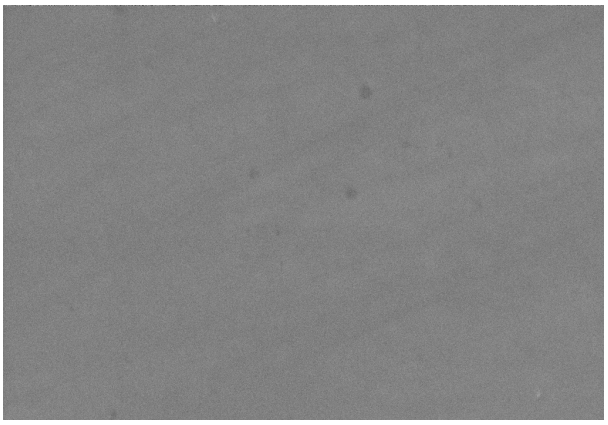
Figura 39: Micrografias dos depósitos gerados a partir da solução Cu-Zn-EDA em eletrodo de aço 1010. [Cu(II)] = 12,6 mmol.L^{-1}, [Zn(II)] = 12,6 mmol.L^{-1}.



E = -1,36 V
metal %
cobre 87,00
zinco 13,00



E = -1,50 V
metal %
cobre 79,65
zinco 20,35



E = -1,60 V
metal %
cobre 73,98
zinco 26,02

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}.

Com os resultados de MEV e EDX, observa-se que em todos os casos à medida que o valor de $E_{aplic.}$ se desloca para valores mais negativos, a porcentgem do Zn nos filmes aumenta.

Pelos estudos de MEV observam-se que apenas para o depósito obtido como sistema Cu-Zn-oxalato no potencial de -1,60 V apresentou falhas no depósito. Já os demais depósitos não apresentaram problemas similares.

Como no casos dos filmes Cu-Ni, os depósitos dos filmes Cu-Zn provenientes dos sistemas Cu-Zn-oxalato e Cu-Zn-EDA foram os que apresentaram mais rugosidades. Já os depósitos obtidos dos sistemas Cu-Zn-citrato e Cu-Zn-TEPA foram mais lisos. Isso concorda com a discussão realizada para sistemas Cu-Ni onde ligantes com cadeias maiores (citrato e TEPA) influenciaram na morfologia dos depósitos, resultando em depósitos mais lisos.

Analisando os resultados de EDX, tem-se que a utilização dos sistemas Cu-Zn-citrato ($E_{aplic.}$ = -1,20 V) e Cu-Zn-EDA ($E_{aplic.}$ = -1,50 V) proporcionam a formação de filmes 50% de Cu e 50% de Zn, o que já não ocorre nos sistemas Cu-Zn-oxalato ou Cu-Zn-TEPA em qualquer potencial investigado.

Os sistemas Cu-Zn-oxalato e Cu-Zn-TEPA apresentam os mesmos comportamentos, onde mesmo em potenciais bem negativos ($E_{aplic.}$ = -1,60 V), a porcentagem máxima de Zn foi de 36%. Esses resultados de EDX estão coerentes com os estudos de voltametria, onde os sistemas com EDA (-1,26 V) e citrato (-1,31 V) apresentaram os valores de $E_{red.}$ menos negativos que os sistemas com oxalato (-1,34 V) e TEPA (-1,36 V). Isso mostra que é mais fácil de ocorrer a redução dos metais (Cu e Zn) nos casos dos sistemas com EDA e citrato.

3.4- Estudos de reflectância dos depósitos

3.4.1- Depósitos a partir de complexos com oxalato: Cu-Nb e Ni-Nb

Para esses estudos foram utilizados valores de potenciais de redução em que nos estudos de MEV e EDX apresentaram melhores resultados.

A Figura 41 apresenta espectros de reflectância dos depósitos obtidos com os complexos Cu-oxalato, Nb-oxalato e Cu-Nb-oxalato. Pode-se observar que a curva de reflectância do depósito com Cu-Nb é bem parecida com a do depósito somente com Cu, porém apresenta uma menor porcentagem de reflectância. Isso é bem coerente, uma vez que no depósito obtido a porcentagem de cobre é maior (Figura 23), considerando a presença de oxigênio no meio, ou seja, a presença de óxidos de Nb(V).

O sistema Ni-Nb-oxalato (Figura 42) apresenta uma curva de reflectância parecida com a curva do depósito só com Ni em regiões de menor energia (600-800 nm), inclusive apresentando o mesmo valor de reflectância próximo a 800 nm. Com a diminuição do comprimento de onda (500-200 nm), região de maior energia, a reflectância da mistura aumenta, mostrando um perfil totalmente diferente das curvas dos depósitos oriundos do Ni-oxalato e Nb-oxalato. Pode ter sido formado um filme de NiNb que apresenta características bem particular. Isso é possível uma vez que nesse potencial estudado a porcentagem de Ni e Nb é próximo a 50% de cada metal, como mostrou em estudos de EDX (Figura 24). Por outro lado, deve ser também considerado a presença de óxidos de Nb (Figura 24), como já discutido no caso Cu-Nb.

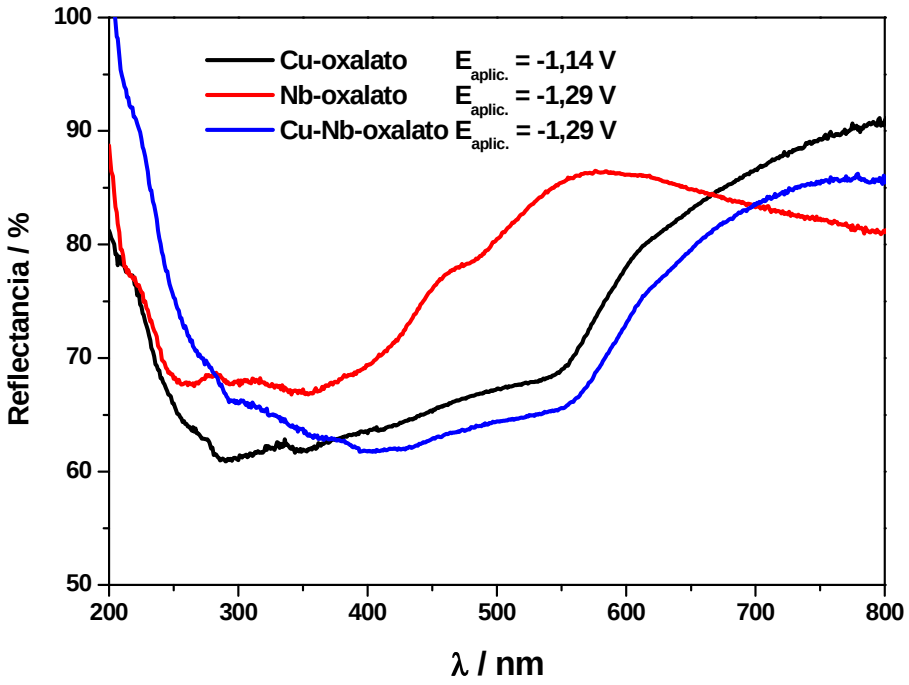


Figura 41: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-oxalato, Nb-oxalato e Cu-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010.

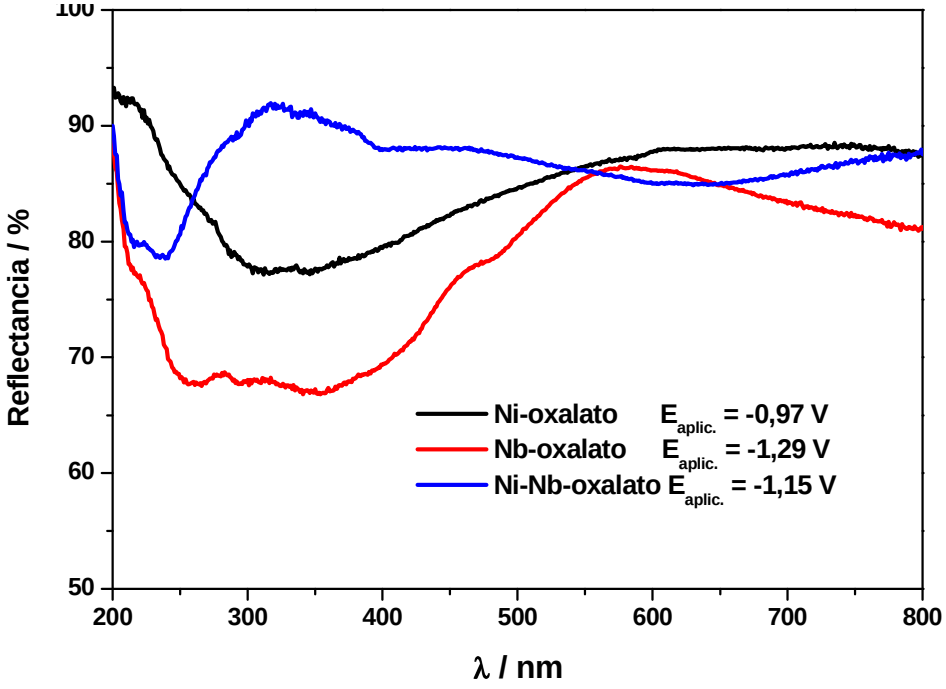


Figura 42: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Ni-oxalato, Nb-oxalato e Ni-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010.

3.4.2- Depósitos a partir de complexos de Cu e Ni com os ligantes oxalato, citrato, EDA e TEPA

A Figura 43 apresenta curvas de reflectância do sistema Cu-Ni-oxalato e dos depósitos obtidos a partir dos complexos Cu-oxalato e Ni-oxalato. O perfil da curva é bem parecido com as curvas obtidas a partir dos sistemas Cu-oxalato e Ni-oxalato, em acordo com o EDX o qual revelou que as porcentagens de Cu e Ni estão na ordem de 50% de cada um (Figura 29).

Já para o filme com Cu-Ni dos complexos com citrato (Figura 44), a curva de reflectância é similar à curva do depósito só com Cu até 550 nm, seguido de uma porcentagem de reflectância constante, lembra o filme só com Ni em menores energias. Isto pode estar relacionado com a porcentagem similar de cada elemento no filme obtido (Figura 30).

Para o filme com Cu-Ni obtido dos complexos com EDA (Figura 45), observa-se uma reflectância alta em relação aos filmes puros em todo a região espectral registrada. Para o filme a partir de Cu-Ni-TEPA (Figura 46), a curva se assemelha à da curva só com Cu. Nos dois casos dos complexos com aminas, as porcentagens de Cu é o dobro em relação ao Ni (Figuras. 31 e 32), mas não é observado o mesmo padrão.

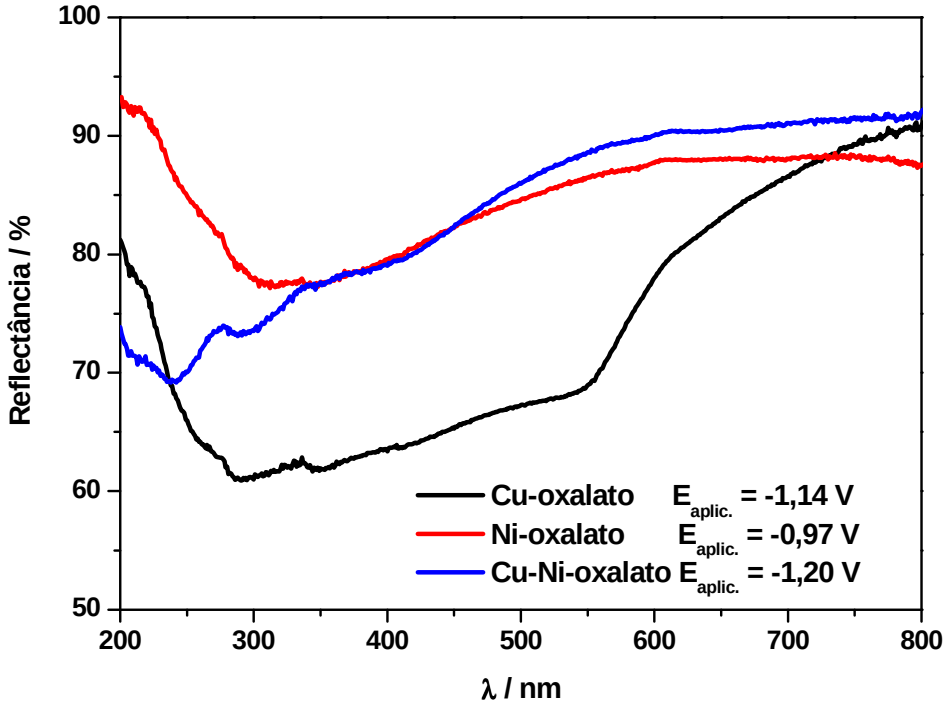


Figura 43: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-oxalato, Ni-oxalato e Cu-Ni-oxalato em eletrodo de aço 1010.

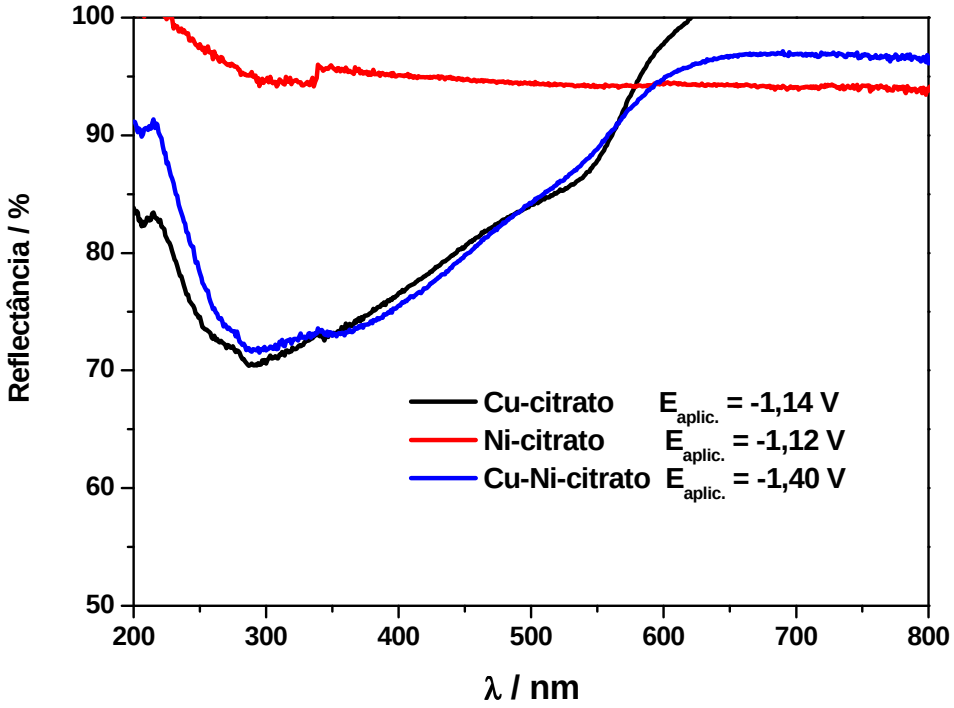


Figura 44: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-citrato, Ni-citrato e Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010.

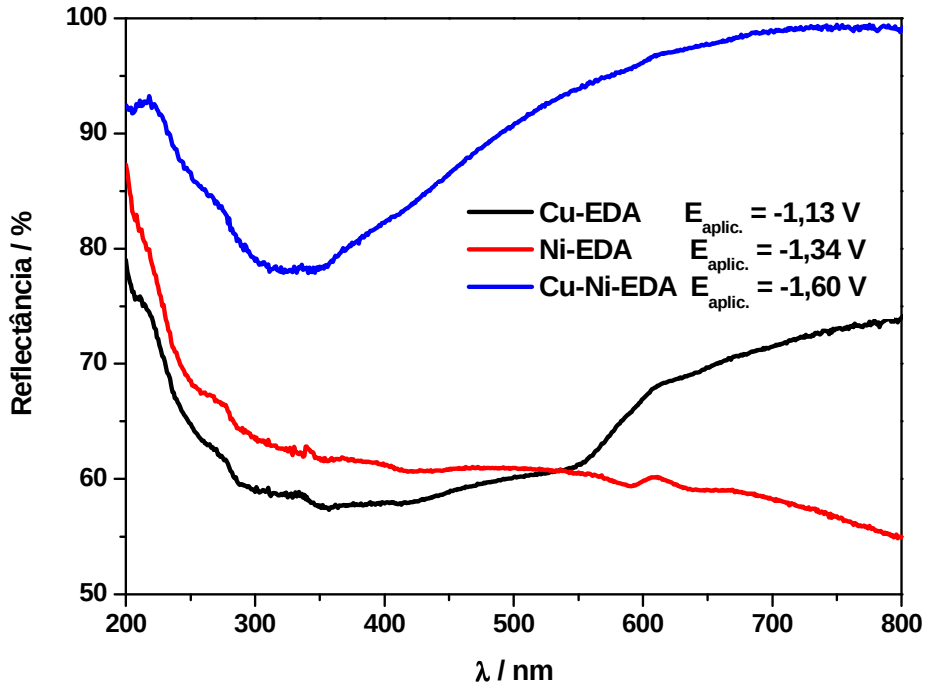


Figura 45: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-EDA, Ni-EDA e Cu-Ni-EDA em eletrodo de aço 1010.

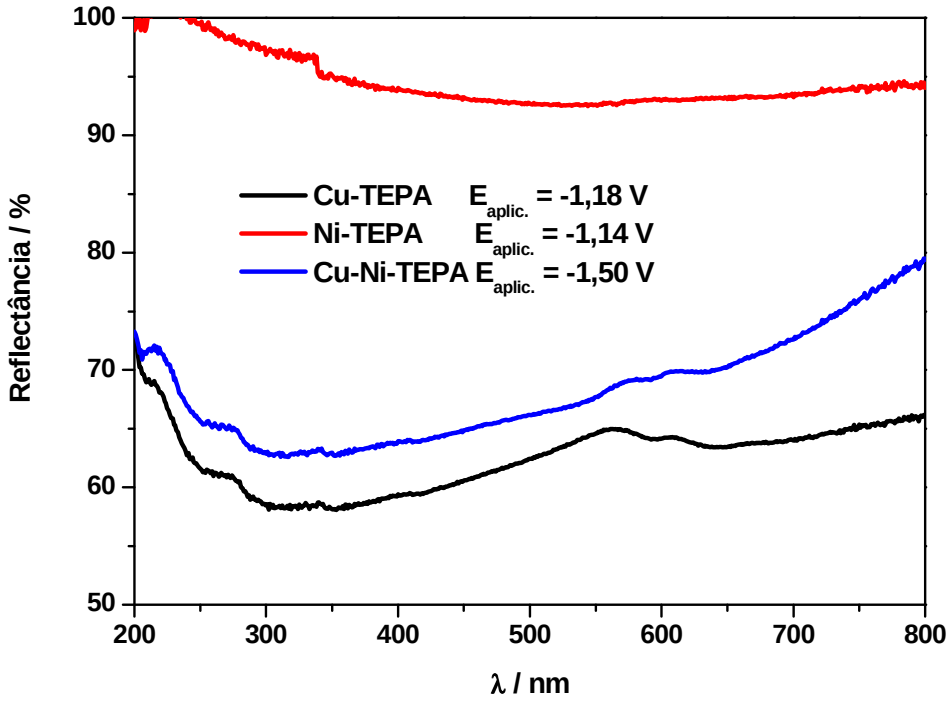


Figura 46: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-TEPA, Ni-TEPA e Cu-Ni-TEPA em eletrodo de aço 1010.

3.4.3- Depósitos a partir de complexos de Cu e Zn com os ligantes oxalato, citrato, EDA e TEPA

Na Figura 47 encontra-se as curvas de reflectância do sistema Cu-Zn-oxalato que apresenta perfil similar à da curva de Cu. O resultado de EDX mostrou uma maior quantidade de Cu no depósito, em torno de 65% (Figura 37), o que poderia explicar tal resultado.

Para o sistema Cu-Zn-citrato (Figura 48), o aspecto da curva de reflectância é semelhante ao perfil de curva para o sistema Cu-Zn-oxalato (Figura 49). A curva lembra a curva Cu com grande perda de reflectância na região de 200-550 nm, embora as porcentagens dos metais sejam equivalentes (Figura 38).

A Figura 49 apresenta as curvas de reflectância do sistema Cu-Zn-EDA com perfil similar às dos depósitos só com Cu ou Zn. Pode-se observar que a porcentagem de reflectância é similar à do depósito só com Cu. Isso pode ser esperado uma vez que a porcentagem dos metais é em torno de 50% para cada um (Figura 39).

Para o sistema Cu-Zn-TEPA (Figura 50), o perfil da curva de refletância parece ser uma soma das curvas dos depósitos individuais. Porém tem influência da maior porcentagem de Cu (Figura 40).

De um todo, as curvas de refletância das misturas são diferentes entre si, demonstrando a influência do aditivo coordenado.

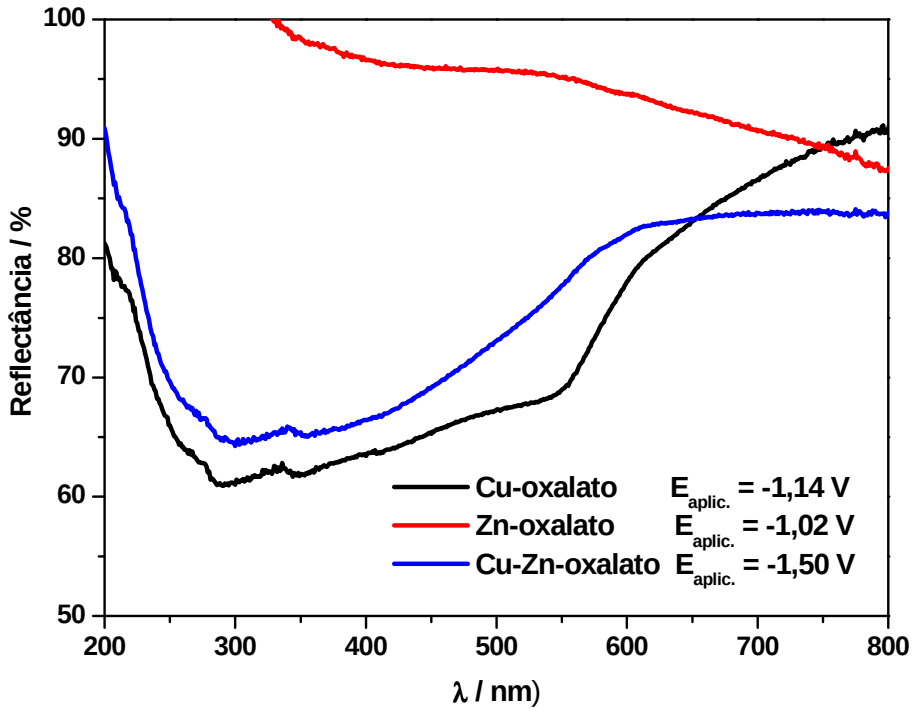


Figura 47: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-oxalato, Zn-oxalato e Cu-Zn-oxalato em eletrodo de aço 1010.

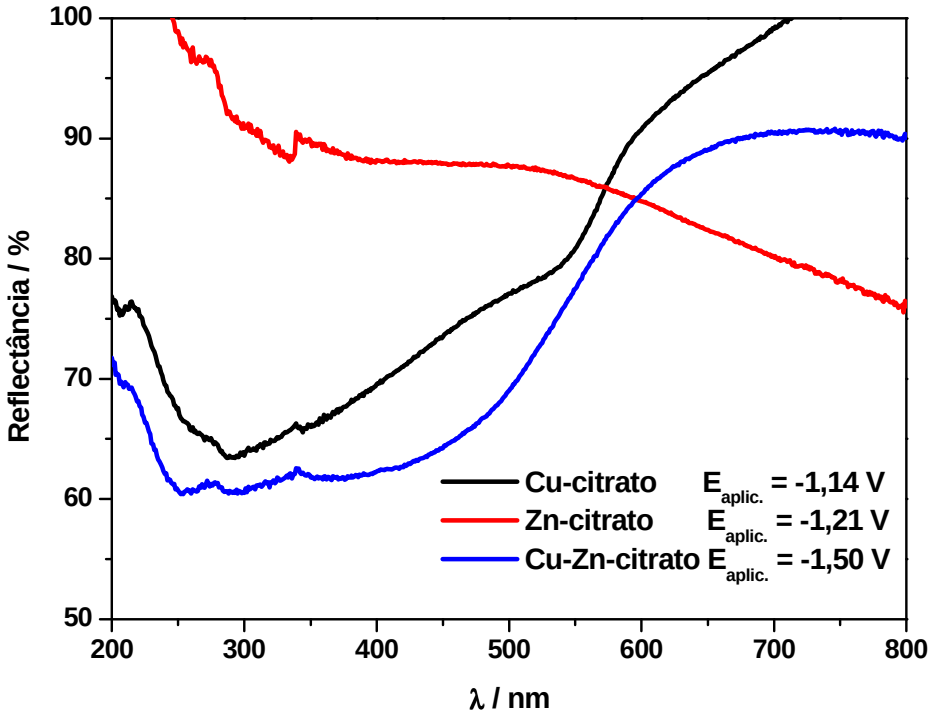


Figura 48: Curvas de reflectância dos depósitos dos banhos Cu-citrato, Zn-citrato e Cu-Zn-citrato em eletrodo de aço 1010.

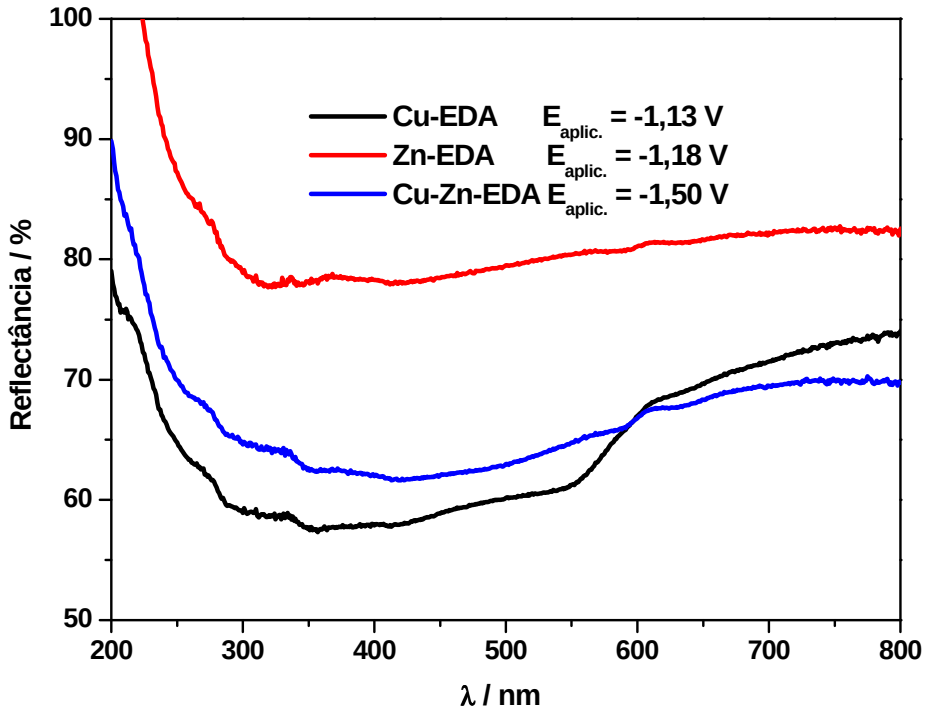


Figura 49: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-EDA, Zn-EDA e Cu-Zn-EDA em eletrodo de aço 1010.

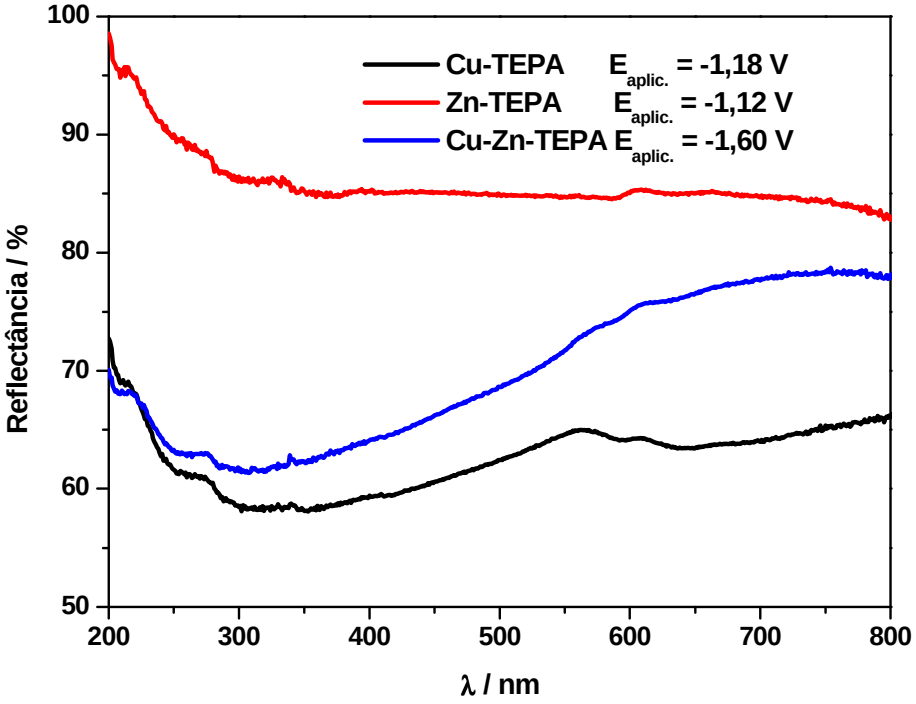


Figura 50: Curvas de reflectância dos depósitos obtidos dos banhos Cu-TEPA, Zn-TEPA e Cu-Zn-TEPA em eletrodo de aço 1010.

3.5- Estudos de difração de raio-X dos depósitos

Realizou-se estudos de difração de raio-X dos depósitos obtidos em substrato de aço 1010. Para esses estudos foram utilizados os mesmo valores de potenciais usados nos estudos de reflectância, onde foram aplicados uma carga de 300 mC em eletrodo de aço 1010.

3.5.1- Depósitos de Cu-Nb e Ni-Nb obtidos a partir de complexos com oxalato

As Figuras 51 e 52 apresentam os difratogramas de raio-X dos depósitos obtidos dos sistemas Cu-Nb-oxalato ($E_{aplic.}$ = -1,29 V) e Ni-Nb-oxalato (E_{aplic}. = -1,15 V). Dos difratogramas obteve-se os valores de distância interplanar *d (h k l)* que foram comparados com dados do JCPDS [78]. Os dados de *d (h k l)* são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

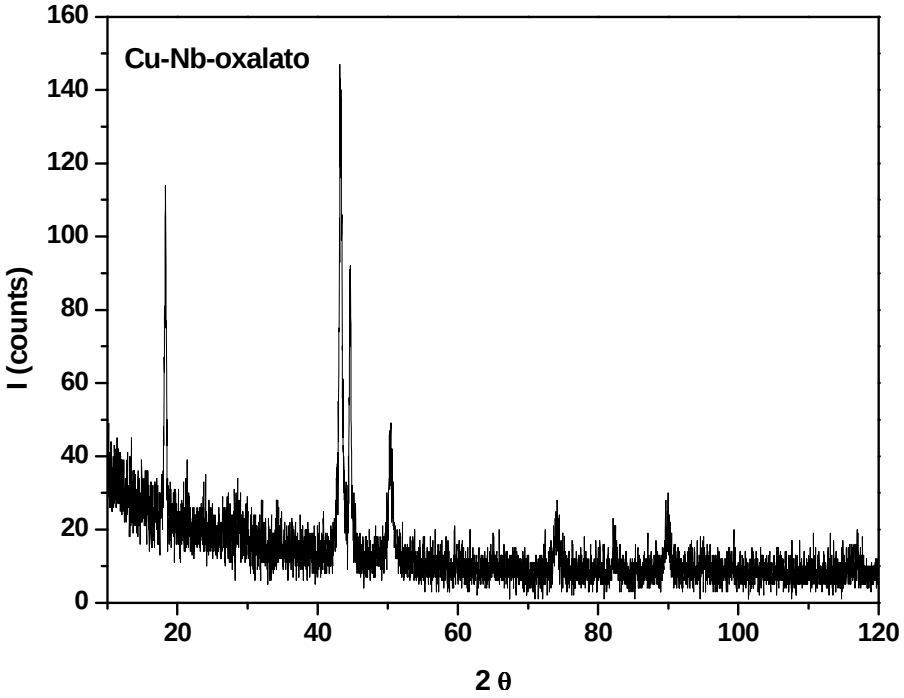


Figura 51: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Nb-oxalato em -1,29 V com 300 mC em eletrodo de aço.

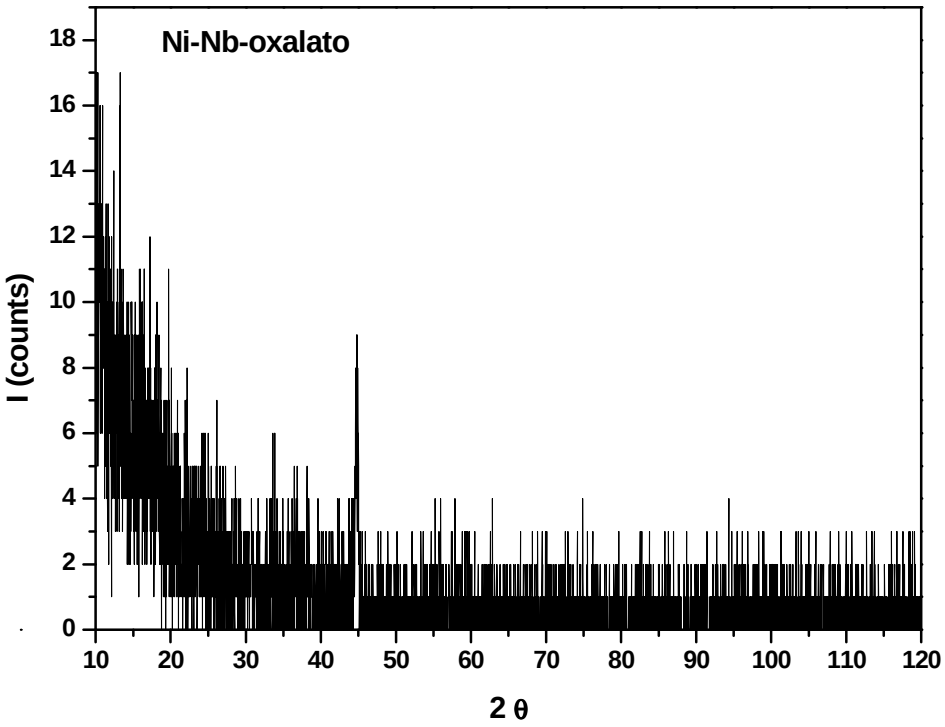


Figura 52: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Ni-Nb-oxalato em -1,15 V com 300 mC em eletrodo de aço.

Tabela 8: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito proveniente do sistema Cu-Nb-oxalato.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* $CuNb_2O_6$	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Nb_2O_5
4,891	4,911				
2,082			2,085	2,090	
2,030		2,030			2,030
1,811			1,823	1,808	1,801
1,281			1,281		1,287
1,175			1,178		
1,094			1,096	1,087	1,091

Tabela 9: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito proveniente do sistema Ni-Nb-oxalato.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* $NiNb_2O_6$	*d (h k l)* Ni	*d (h k l)* Nb_2O_5
2,645			2,638		
2,450			2,462		
2,030		2,030			
1,654			1,658		1,653
1,593			1,593		1,592
1,481			1,479	1,482	1,482
1,248			1,248		1,247
1,056				1,062	

Pode-se observar na Tabela 8 que pelos valores de *d (h k l)* houve a formação do filme $CuNb_2O_6$. Isso é coerente uma vez que na literatura reporta-se que Nb^0 só é

obtido a alta temperatura e em atmosfera sem oxigênio [16]. Essa mesma observação é válida para os sistemas com níquel.

Dos dados para o sistema Ni-Nb-oxalato (Tabela 9), sugere-se que houve a formação do filme $NiNb_2O_6$.

3.5.2- Depósitos de Cu-Ni obtidos a partir de complexos com oxalato, citrato, EDA e TEPA

As Figuras 53 a 56 apresentam os difratogramas de raio-X dos filmes de Cu-Ni obtidos a partir dos banhos dos complexos de cada metal com oxalato ($E_{aplic.}$ = -1,20 V), citrato ($E_{aplic.}$ = -1,40 V), EDA ($E_{aplic.}$ = -1,60 V) e TEPA ($E_{aplic.}$ = -1,50 V). Os dados de *d (h k l)* são apresentados nas Tabelas 10 a 13.

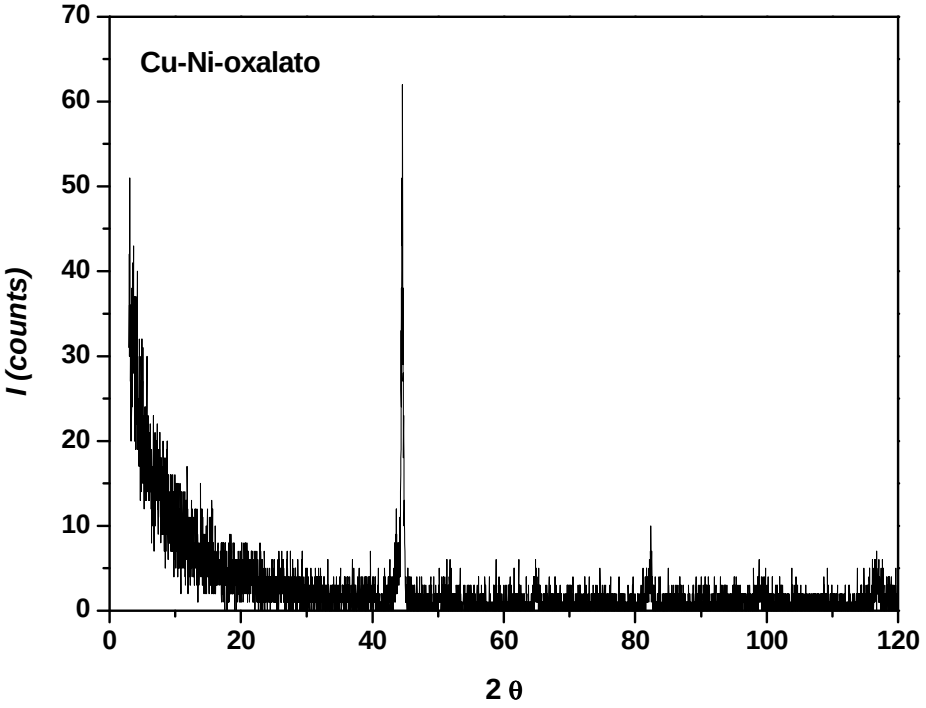


Figura 53: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Ni-oxalato em -1,20 V com 300 mC em eletrodo de aço.

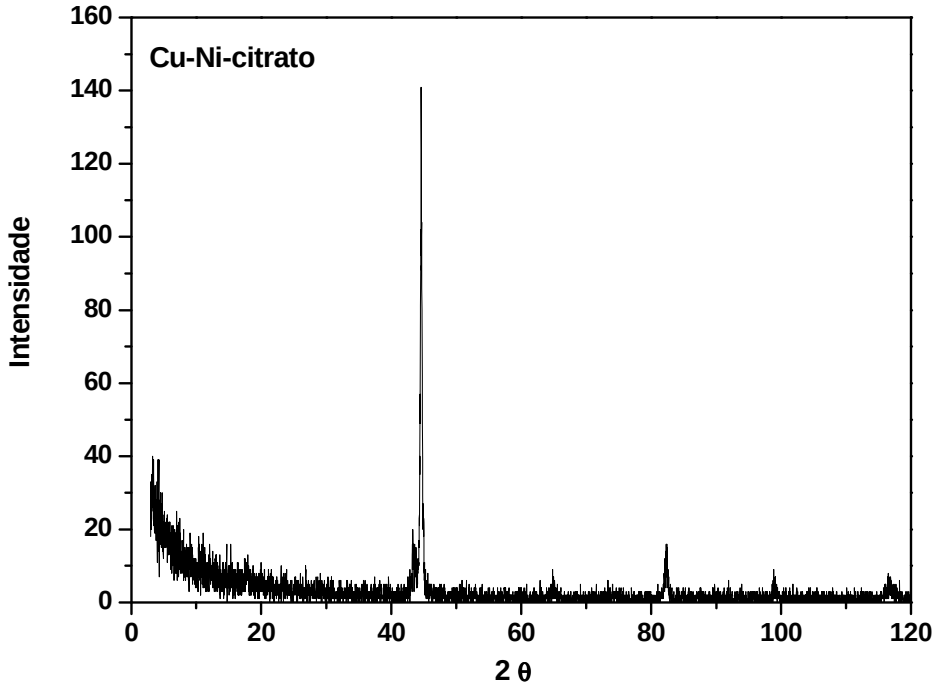


Figura 54: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Ni-citrato em -1,40 V com 300 mC em eletrodo de aço.

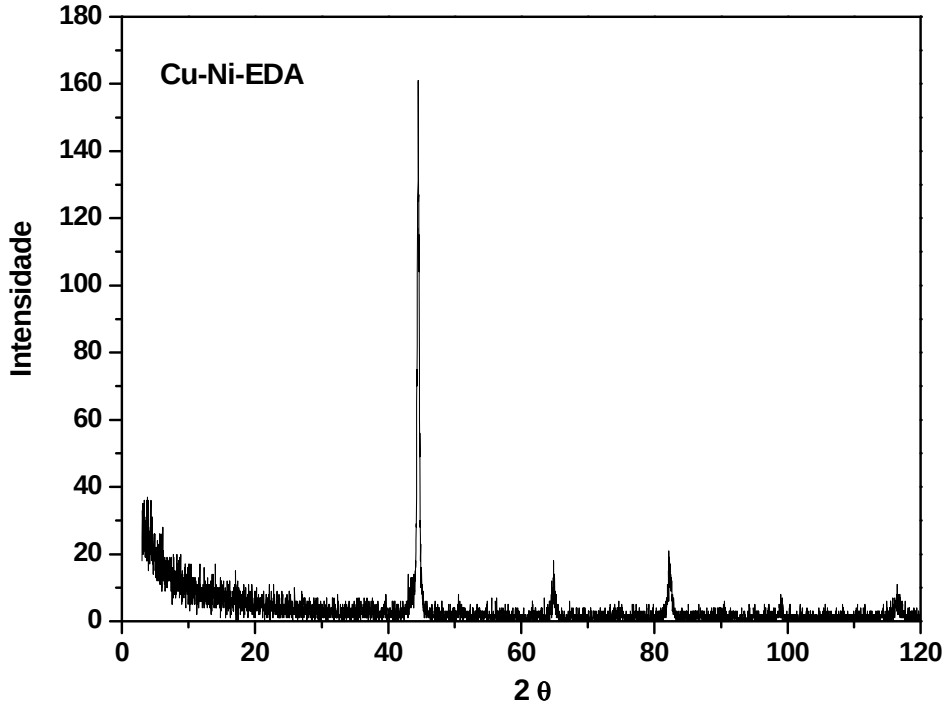


Figura 55: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Ni-EDA em -1,60 V com 300 mC em eletrodo de aço.

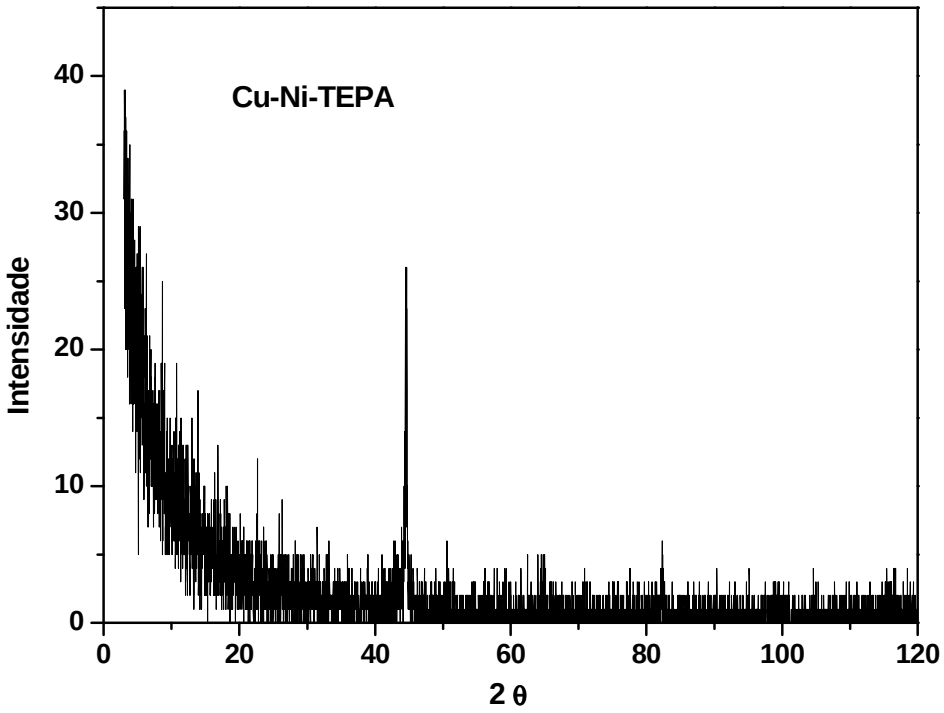


Figura 56: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Ni-TEPA em -1,50 V com 300 mC em eletrodo de aço.

Tabela 10: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito de Cu-Ni proveniente do sistema Cu-Ni-oxalato.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* CuNi	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Ni	*d (h k l)* Cu_2O	*d (h k l)* Ni_2O_3
2,078			2,080				
2,030		2,030					
1,780			1,797				1,770
1,757					1,762		
1,431		1,43					
1,169		1,172					
1,014					1,014		
0,904			0,898				

Tabela 11: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito de Cu-Ni proveniente do sistema Cu-Ni-citrato.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* CuNi	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Ni	*d (h k l)* Cu_2O	*d (h k l)* Ni_2O_3
2,081			2,080	2,080			2,080
2,030		2,030					
1,791			1,797				
1,438		1,430					
1,171		1,172					
1,014					1,015		
0,906			0,898				

Tabela 12: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito de Cu-Ni proveniente do sistema Cu-Ni-EDA.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* CuNi	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Ni	*d (h k l)* Cu_2O	*d (h k l)* Ni_2O_3
2,036		2,030					
1,804			1,797	1,808			
1,438		1,430					
1,271			1,269				
1,173		1,172					
1,084			1,084				
1,013					1,015		
0,906			0,898				

Tabela 13: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito de Cu-Ni proveniente do sistema Cu-Ni-TEPA.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* CuNi	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Ni	*d (h k l)* Cu_2O	*d (h k l)* Ni_2O_3
2,089			2,080			2,120	
2,031		2,030					
1,804			1,797	1,080			
1,445		1,430				1,450	
1,168		1,172					
1,012					1,015		
0,906			0,898				

Os resultados de difração de raio-X para o sistema Cu-Ni-oxalato (Tabela 10) sugerem que houve a formação do filme Cu-Ni. Além de valores de *d (h k l)* do filme Cu-Ni, tem-se o aparecimento de Ni_2O_3 e Cu_2O, porém os valores atribuídos a essas espécies são similares com a do filme Cu-Ni e do teflon, respectivamente. Como os

estudos de EDX sugerem que não tem o aparecimento de oxigênio nos depósitos, portanto pode-se indicar que houve a formação do filme Cu-Ni. Esse mesmo comportamento foi observado para o sistema Cu-Ni-oxalato (Tabela 10), sistemas Cu-Ni-citrato (Tabela 11) e Cu-Ni-TEPA (Tabela 13).

O sistema Cu-Ni-EDA (Tabela 12) foi o único em que não houve o aparecimento de valores de *d (h k l)* para Cu_2O e Ni_2O_3. Houve a formação do filme Cu-Ni para este sistema, como mostram os resultados de difração de raio-X. Isso é coerente uma vez que os estudos de EDX para este depósito não mostraram o aparecimento de oxigênio, indicando a não formação de filmes do tipo óxido.

3.5.3- Depósitos de Cu-Zn obtidos a partir de complexos com oxalato, citrato, EDA e TEPA

As Figuras de 57 a 60 apresentam os difratogramas de raio-X dos filmes de Cu-Zn obtidos a partir dos banhos dos complexos com oxalato ($E_{aplic.}$ = -1,50 V), citrato ($E_{aplic.}$ = -1,50 V), EDA ($E_{aplic.}$ = -1,50 V) e TEPA ($E_{aplic.}$ = -1,60 V), respectivamente. Os dados de *d (h k l)* são apresentados nas Tabelas 14 a 17.

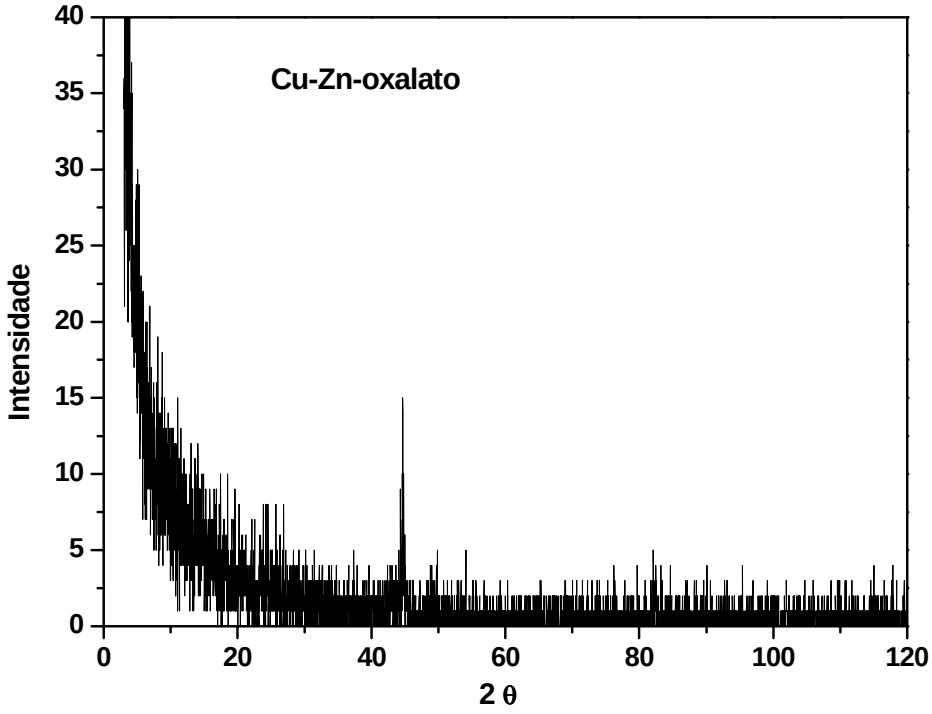


Figura 57: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Zn-oxalato em -1,50 V com 300 mC em eletrodo de aço.

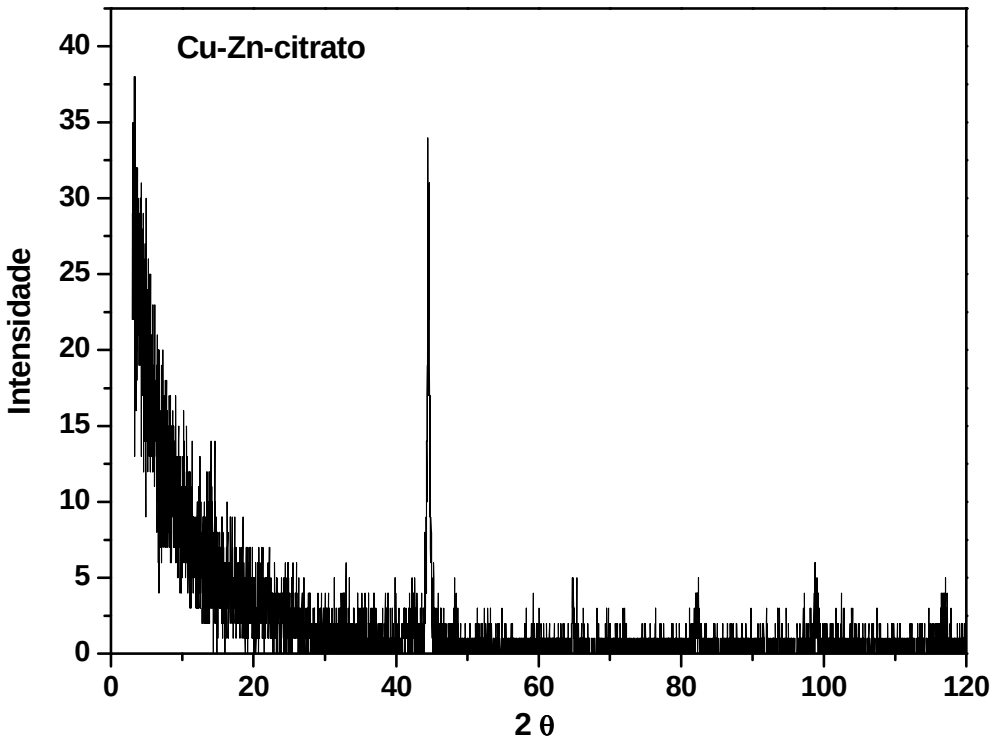


Figura 58: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Zn-citrato em -1,50 V com 300 mC em eletrodo de aço.

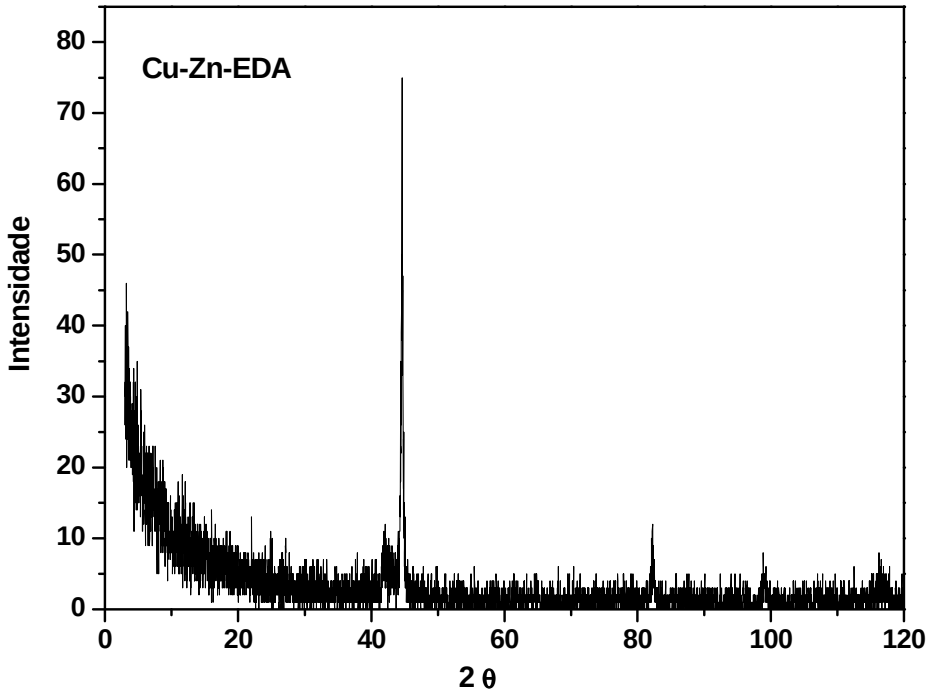


Figura 59: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Zn-EDA em -1,50 V com 300 mC em eletrodo de aço.

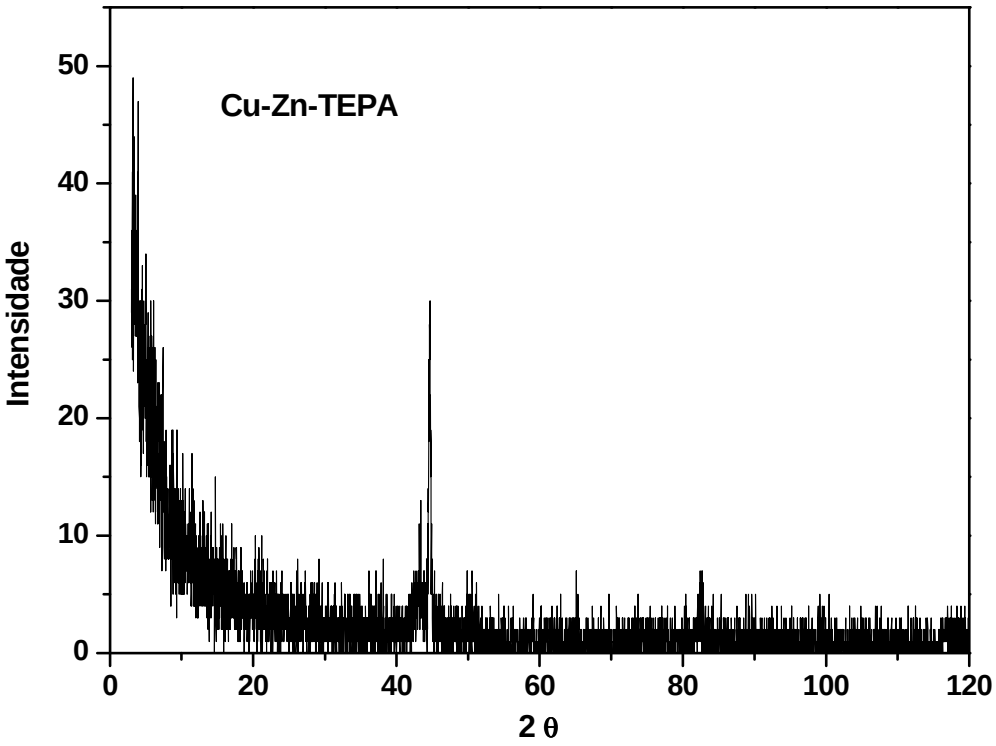


Figura 60: Difratograma de raio-X do depósito obtido do sistema Cu-Zn-TEPA em -1,60 V com 300 mC em eletrodo de aço.

Tabela 14: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito de Cu-Zn proveniente do sistema Cu-Zn-oxalato.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* CuZn	*d (h k l)* Cu_5Zn_8	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Zn	*d (h k l)* Cu_2O
2,403	2,410					2,470	
2,033		2,030					
1,827			1,833				
1,426		1,431					1,438
1,174		1,172				1,172	
1,142			1,144				
0,992			0,988				

Tabela 15: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito de Cu-Zn proveniente do sistema Cu-Zn-citrato.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* CuZn	*d (h k l)* Cu_5Zn_8	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Zn	*d (h k l)* Cu_2O
2,138				2,141			
2,030		2,030					
1,885				1,885			
1,565				1,569			
1,435				1,440			
1,171		1,172					
1,033		1,030					
1,014							1,010
0,987			0,989				
0,903					0,903		

Tabela 16: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito de Cu-Zn proveniente do sistema Cu-Zn-EDA.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* CuZn	*d (h k l)* Cu_5Zn_8	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Zn	*d (h k l)* Cu_2O
2,143	2,135			2,138			
2,033		2,030					
1,827			1,819				
1,656			1,657				
1,375			1,382				
1,336				1,338			
1,171		1,172				1,171	
1,014							1,010
0,986			0,989				
0,907					0,903		

Tabela 17: Valores de *d (h k l)* referente ao depósito de Cu-Zn proveniente do sistema Cu-Zn-TEPA.

d (h k l) observado	*d (h k l)* teflon	*d (h k l)* aço 1010	*d (h k l)* CuZn	*d (h k l)* Cu_5Zn_8	*d (h k l)* Cu	*d (h k l)* Zn	*d (h k l)* Cu_2O
2,366			2,355	2,372			
2,093				2,088			
2,030		2,030					
1,811			1,819	1,812			
1,431		1,431					
1,169				1,165			
1,012					1,010		

Os resultados de difração de raio-X para o sistema Cu-Zn-oxalato (Tabela 14) mostram que os valores da distância interplanar (*d (h k l))* deste sistema indica que houve a formação do filme CuZn. Observa-se também os valores de *d (h k l)* do teflon e do aço

do substrato utilizado. Houve o aparecimento dos valores interplanar para Zn e Cu_2O, porém os valores de *d (h k l)* referentes a estas espécies são semelhantes aos valores apresentado pelo teflon e aço, respectivamente. Já os valores de *d (h k l)* referente à formação do filme CuZn não são atribuídos a nenhuma outra espécie. O estudo de EDX para o sistema Cu-Zn-oxalato não apresentou a presença de oxigênio no filme obtido, com isso, pode-se dizer que houve sucesso na obtenção do filme CuZn utilizando esses complexos de Cu(II) e Zn(II) coordenados com o oxalato.

No caso dos outros sistemas, pode-se observar que houve o aparecimento de valores interplanares dos filmes CuZn e Cu_5Zn_8. Para o sistema Cu-Zn-citrato (Tabela 15), observa-se que há vários valores de *d (h k l)* atribuídos ao filme Cu_5Zn_8 e apenas um valor atribuído para o filme CuZn. Com estes resultados somados aos estudos de EDX, pode dizer que para este sistema o filme obtido foi do tipo Cu_5Zn_8. O mesmo comportamento pode-se ser observado para o sistema Cu-Ni-TEPA (Tabela 17). Porém, neste caso, os mesmo valores de *d (h k l)* atribuídos ao filme CuZn são os mesmo do filme Cu_5Zn_8. Uma vez que a difração de raio-X apontou mais valores de *d (h k l)* para o filme Cu_5Zn_8, pode-se dizer que se utilizando banho com os complexos de Cu(II) e Zn(II) com TEPA resultarão neste tipo de filme.

Para o depósito proveniente do sistema Cu-Zn-EDA (Tabela 16), pode-se dizer que houve a formação do filme CuZn como no caso do sistema com oxalato, mesmo aparecendo valores de *d (h k l)* do outro tipo de filme. Neste caso, os valores de *d (h k l)* foram em maior número, compatível com o filme CuZn.

3.6- Estudos de corrosão dos depósitos

Finalizado estudos de caracterização dos depósitos obtidos passou-se a realizar estudos de corrosão dos filmes obtidos. Foram realizados estudos de polarização anódica destes filmes na presença de NaCl 0,5 mol.L^{-1} com velocidade de 1 mV.s^{-1}. Os resultados obtidos com esses filmes foram comparados com o resultado da curva de polarização anódica do aço 1010 puro nas mesmas condições, com o objetivo de observar as alterações que esses filmes proporcionaram frente à proteção contra corrosão.

3.6.1- Sistemas com complexos de Cu, Ni e Nb com oxalato

A Figura 61 ilustra a curva de polarização anódica dos filmes oriundos dos sistemas Cu-Nb-oxalato e Ni-Nb-oxalato, através destas curvas são obtidas os valores de E_{pite} de cada filme e do aço 1010 puro [79]. Já a Figura 62 ilustra as curvas de polarização dos filmes, de onde obtém-se os valores de $E_{corr.}$ e $j_{corr.}$ dos filmes obtidos e do aço 1010 puro. A Tabela 18 apresenta ps valores de $E_{corr.}$, E_{pite} e $j_{corr.}$ dos filmes e do aço 1010.

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.

Substrato	E_{corr} / V	E_{pite} / V	$j_{corr.}$/µA cm^{-2}
Aço 1010	-0,83	-0,46	18,6
Aço 1010 com CuNb de complexo *ex-situ*	-0,70	-0,35	5,24
Aço 1010 com NiNb de complexo *ex-situ*	-0,72	-0,33	3,38

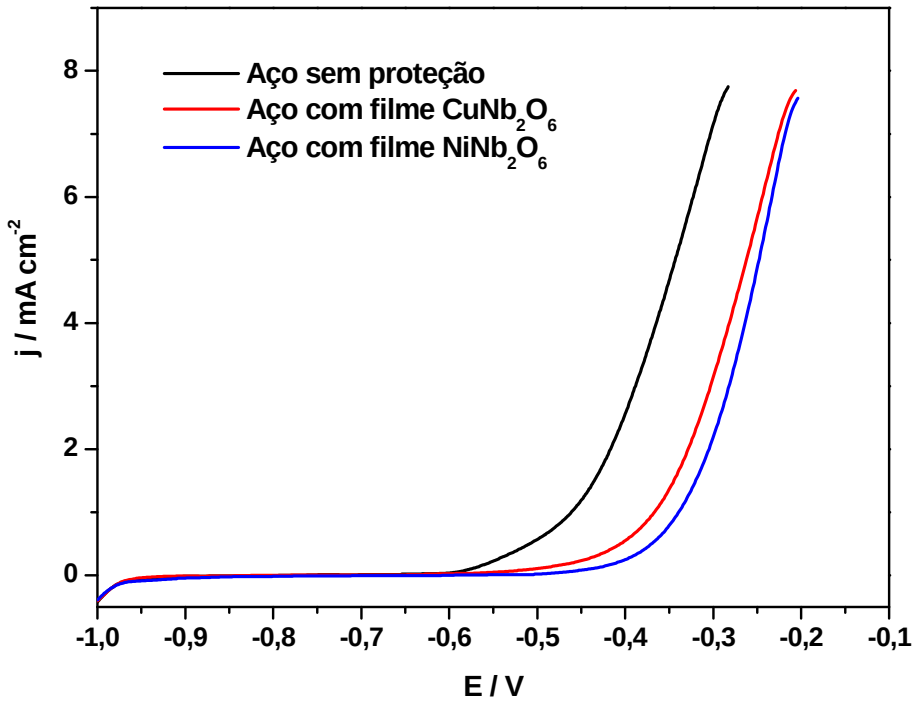


Figura 61: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Nb ou Ni/Nb em NaCl 0,5 mol.L^{-1} v = 1,0 mV.s^{-1}.

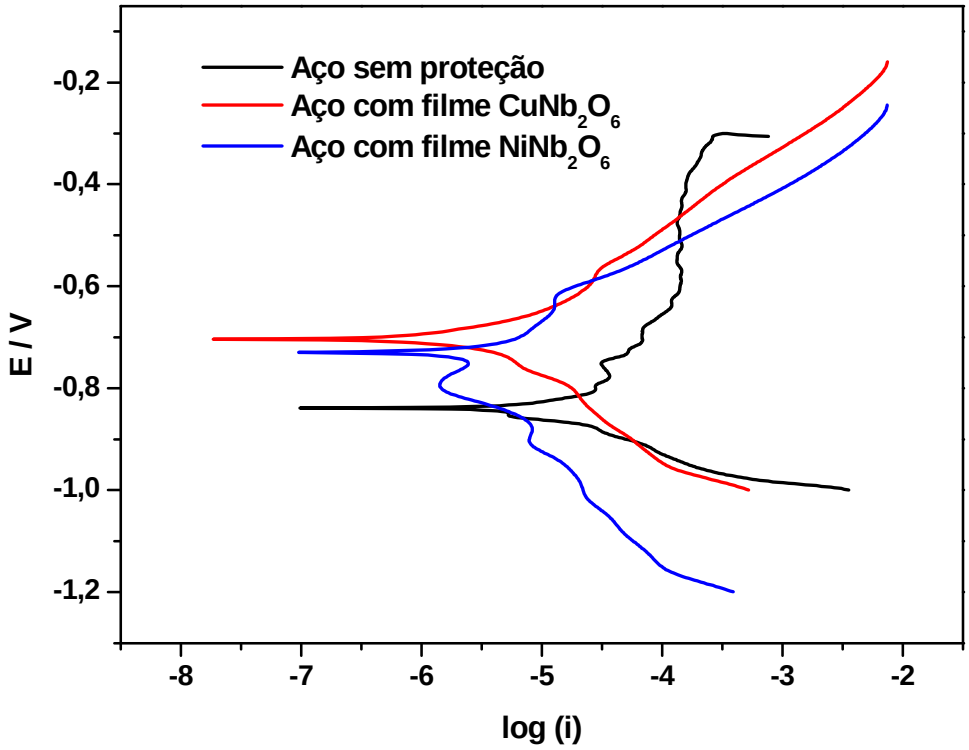


Figura 62: Curvas de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Nb ou Ni/Nb.

Dessas curvas, pode-se observar que o aço 1010 sem proteção apresenta o E_{corr} em -0,83 V. Quando o aço está protegido com os filmes contendo Cu/Nb ou Ni/Nb, os valores de E_{corr} se deslocam para potenciais menos negativo, com diferença de pelo menos 110 mV. Este fato ilustra que uma vez protegido com os filmes, o aço tem uma maior resistência para sofrer oxidação. A mesma observação pode ser feita em relação aos valores de E_{pite} onde os potenciais são deslocados para valores menos negativos, comparado com o valor do aço 1010. Assim, os filmes proporcionam proteção ao substrato em estudo. Em relação à densidade de corrente, observa-se que o aço com revestimento dos filmes mostraram menores valores do que o aço sem depósito, demonstrando novamente que os revestimentos protegem o substrato contra corrosão.

3.6.2- Sistemas com complexos de Cu-Ni com oxalato, citrato, EDA e TEPA

A Figura 63 ilustra as curvas de polarização anódica dos filmes Cu-Ni, através destas curvas são obtidas os valores de E_{pite} de cada filme e do aço 1010 puro [79]. Através das curvas de polarização (Figura 64) obteve-se os valores de $E_{corr.}$ e $j_{corr.}$ dos filmes obtidos Cu-Ni e do aço 1010 puro, já os valores de E_{pite} é obtido através da curva de polarização anódica dos filmes obtidos [79]. A Tabela 19 apresenta valores de $E_{corr.}$, E_{pite} e $j_{corr.}$.

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.

Substrato	**E_{corr} / V**	**E_{pite} / V**	**$j_{corr.}$ / $\mu A\ cm^{-2}$**
Aço 1010	-0,83	-0,46	18,6
Aço 1010 com CuNi proveniente do oxalato	-0,57	-0,31	5,75
Aço 1010 com CuNi proveniente do citrato	-0,64	-0,27	4,57
Aço 1010 com CuNi proveniente do EDA	-0,69	-0,30	7,58
Aço 1010 com CuNi proveniente do TEPA	-0,68	-0,23	8,12

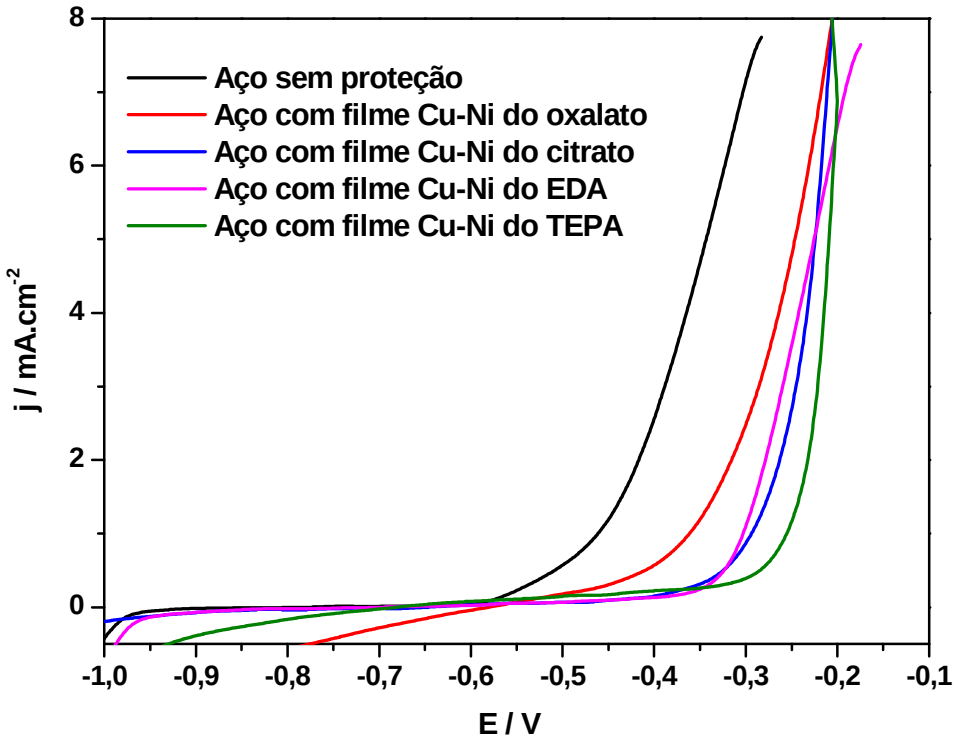


Figura 63: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Ni em NaCl 0,5 mol.L^{-1} v = 1,0 mV.s^{-1}.

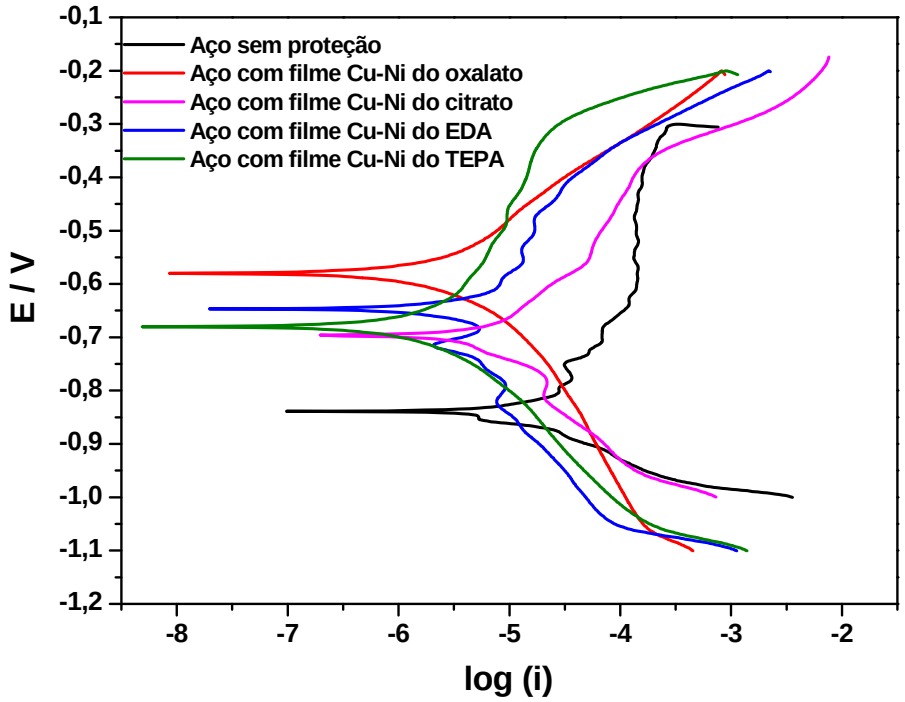


Figura 64: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Ni.

Analisando os valores da Tabela 19, observa-se que os filmes Cu-Ni obtidos melhoram a resistência à corrosão do aço 1010, aonde o aço 1010 sem o filme Cu-Ni apresentou um $E_{corr.}$ em -0,83 V e quando revestido com o filme Cu-Ni houve um deslocamento de até 260 mV nos valores de E_{corr}, como é o caso do oxalato.

Pode-se observar que os filmes provenientes dos ligantes que se coordenam ao metal pelo oxigênio foram os que apresentaram melhores resultados contra corrosão se comparados com os resultados obtidos dos filmes provenientes dos complexos com ligantes nitrogenados.

Uma outra observação a ser feita com esses resultados é que os filmes de Cu-Ni obtidos dos complexos com oxalato e citrato foram o que apresentaram a maior porcentagem de Ni nos filmes, algo em torno de 50% de Ni. Assim, o aumento da porcentagem de Ni nos depósitos aumenta e melhora a resistência do filme frente à corrosão.

Analisando os valores de $j_{corr.}$, observa-se os aços que foram revestidos com o filme CuNi apresentaram valores de $j_{corr.}$ menores, protegendo assim o susbtrato contra corrosão.

3.6.3- Sistemas com complexos de Cu-Zn com oxalato, citrato, EDA e TEPA

A Figura 65 ilustra as curvas de polarização anódica dos filmes Cu-Zn. Através dessas curvas são obtidas os valores de E_{pite} de cada filme e do aço 1010 puro [79].

De forma similar aos casos anteriores, das curvas de polarização (Figura 66) obteve-se os valores de $E_{corr.}$ e $j_{corr.}$dos filmes obtidos Cu-Zn e do aço 1010 puro. A Tabela 20 apresenta os valores de $E_{corr.}$, E_{pite} e $j_{corr.}$

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.

Substrato	**E_{corr} / V**	**E_{pite} / V**	**$j_{corr.}$ / $\mu A\ cm^{-2}$**
Aço 1010	-0,83	-0,46	18,6
Aço 1010 com CuZn proveniente do oxalato	-0,72	-0,24	12,02
Aço 1010 com CuZn proveniente do citrato	-0,59	-0,23	9,54
Aço 1010 com CuZn proveniente do EDA	-0,75	-0,27	10,23
Aço 1010 com CuZn proveniente do TEPA	-0,68	-0,25	12,29

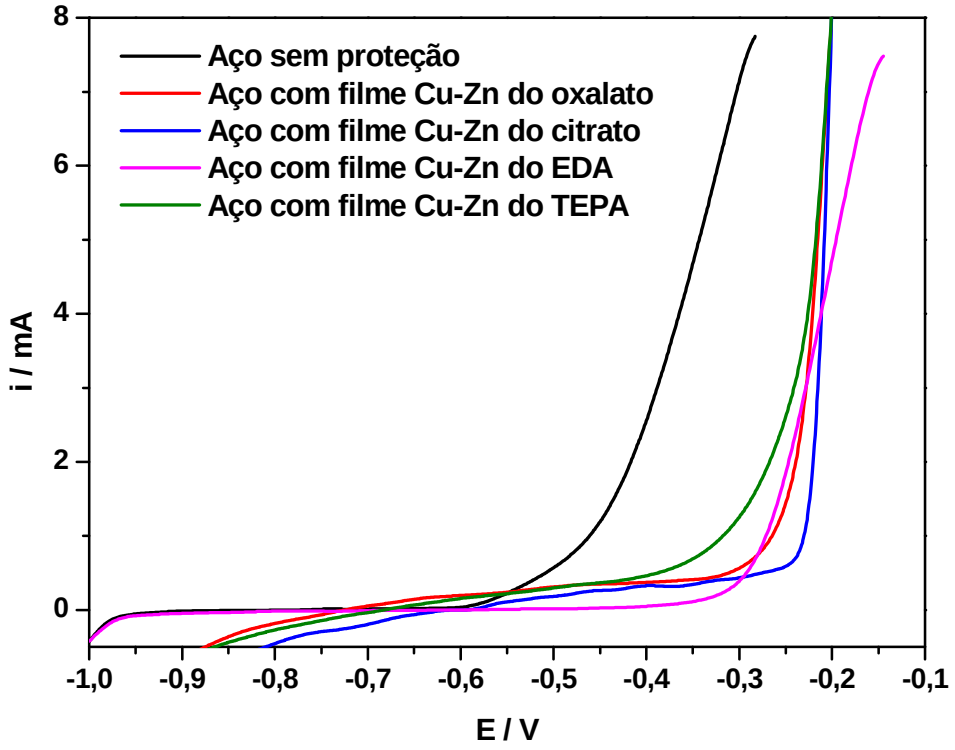


Figura 65: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Zn em NaCl 0,5 mol.L^{-1} v = 1,0 mV.s^{-1}.

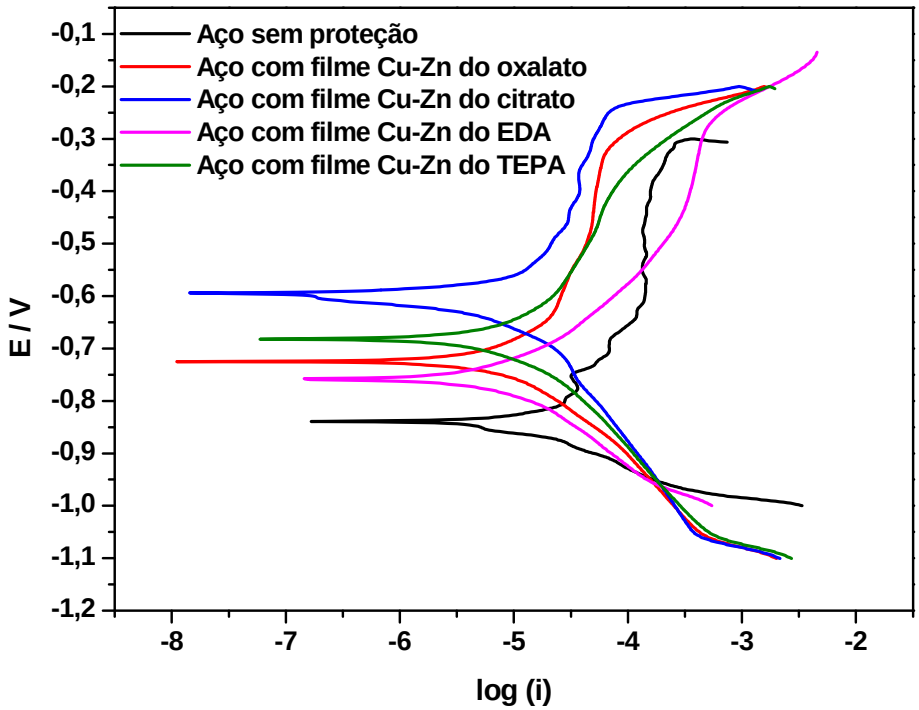


Figura 66.: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Zn.

Analisando os valores de Tabela 20, observa-se que os filmes Cu_5Zn_8 e CuZn obtidos melhoram a resistência a corrosão do aço 1010, onde o aço 1010 sem o filme Cu-Zn apresentou um $E_{corr.}$ em -0,83 V e quando revestido com o filme Cu_5Zn_8 ou CuZn houve um deslocamento de até 80 mV nos valores de E_{corr}. Esse deslocamento no valor de $E_{corr.}$ mostra está mais dificil de oxidar o aço.

Pelo resultado de difração de raio-X dos depósitos, pode-se observar que os filmes obtidos dos sistemas com os ligantes oxalato e EDA apresentaram a formação do filme do tipo CuZn. Já no caso dos filmes obtidos com os ligantes citrato e TEPA, o filme obtido foi Cu_5Zn_8, ao contrário do caso com o filme CuNi. Nesse caso não pode-se fazer uma comparação entre os filmes obtidos de todos os sistemas. Somente pode-se fazer comparação considerando os ligantes que obtiveram o mesmo tipo de filme formado.

Pelos resultados apresentado na Tabela 20, observa-se que os filmes CuZn e Cu_2Zn_8 melhoraram em muito a resistência à corrosão e a corrosão por pite. Fazendo uma comparação direta entre os filmes obtidos, pode-se observar que os filmes do tipo Cu_5Zn_8 obtidos dos sistemas com citrato e TEPA apresentaram um melhor resultado do que os filmes CuZn provenientes dos ligantes oxalato e EDA.

Comparando os resultados obtidos nos estudos de corrosão, observa-se que o filme $Cu_5Zn_{8,}$ proveniente do ligante citrato, apresentou o valor de $E_{corr.}$ = -0,59 V. Já o do filme Cu_5Zn_8, proveniente do TEPA, apresenta um valor mais negativo em -0,68 V. No caso do filme CuZn obtido, o filme oriundo do sistema com oxalato apresentou o valor de $E_{corr.}$ em -0,72 V. O filme preveniente com o ligante EDA apresentou um valor um pouco mais negativo, em -0,73V.

Pode-se observar que o filme do tipo Cu_2Zn_8 mostrou-se mais eficiente em proteção à corrosão do que o filme do tipo CuZn. Com esses resultados, pode-se observar que os filmes dos ligantes que coordenam ao metal pelo oxigênio foram os que apresentaram melhores resultados contra corrasão.

Analisando os valores de $j_{corr.}$, observa-se que os aços revestidos com os filmes CuZn e Cu_5Zn_8 apresentaram valores de $j_{corr.}$ menores em relação ao aço sem depósito o que mostra que esses filmes protegem o aço da corrosão.

3.7- Estudos de comparação de eficiência dos complexos gerados *ex-situ* com os complexos gerados *in-situ*

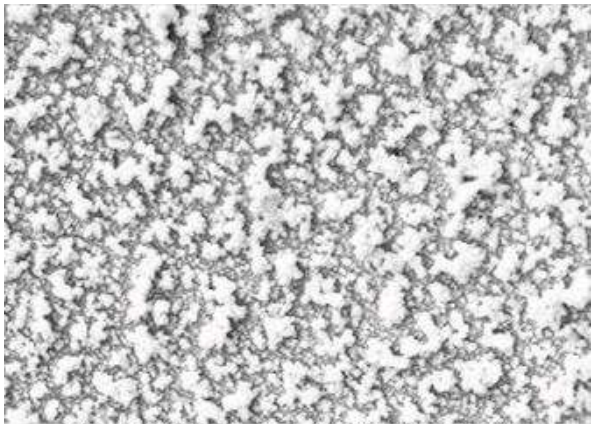
Este estudo foi realizado para comparar a eficiência dos complexos gerados *ex-situ* frente aos complexos gerados *in-situ*. Os valores de $E_{red.}$ utilizados nestes estudos são os mesmos utilizados pelos complexos *ex-situ*. Nesse caso, os banhos dos complexos *in-situ* estão com o excesso do ligante.

As soluções dos complexos *in-situ* foram preparadas da mesma maneira como descrito na rota sintética: dissolve-se 40,0 mmol do sal do ligante em água destilada (15 mL), seguido da adição do sal do metal (8,0 mmols de sulfato de cobre, 7,6 mmol de sulfato de níquel ou 6,9 mmol de sulfato de zinco. As concentrações dos estudos com os complexos *ex-situ* são as mesmas utilizadas em experimentos anteriores.

Após as eletrodeposições, estudos foram realizados estudos de micrografias, análises de porcentagens dos metais envolvidos e estudos de corrosão.

3.7.1- Depósitos do filme Cu-Nb e Ni-Nb obtidos de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ*

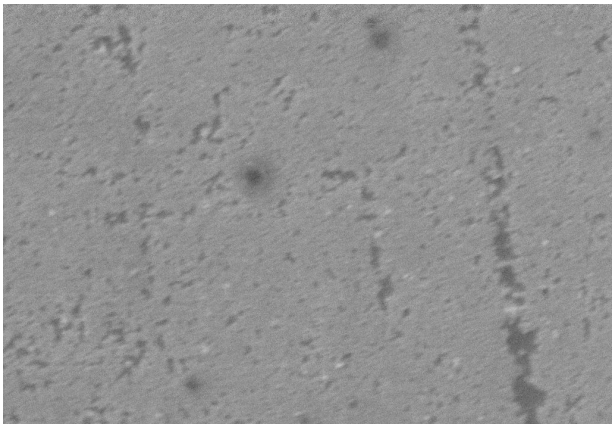
A Figura 67 apresenta as micrografias dos depósitos obtidos dos complexos gerados *ex-situ* e *in-situ* do sistema Cu-Nb-oxalato. Pode-se observar que nos dois casos há um recobrimento da superfície. O depósito obtido do complexo *in-situ* (Figura 67 B) é mais liso, embora seja evidente algumas falhas. O depósito obtido do complexo gerado *ex-situ* (Figura 67 A) apresenta mais rugoso, porém não tem problemas de falhas no depósito.



E – 1,29 V
Metal (%)
Cobre 51,64
Nióbio 48,36

E – 1,29 V
Metal (%)
Cobre 52,70
Nióbio 33,87
Oxigênio 13,43

(A)



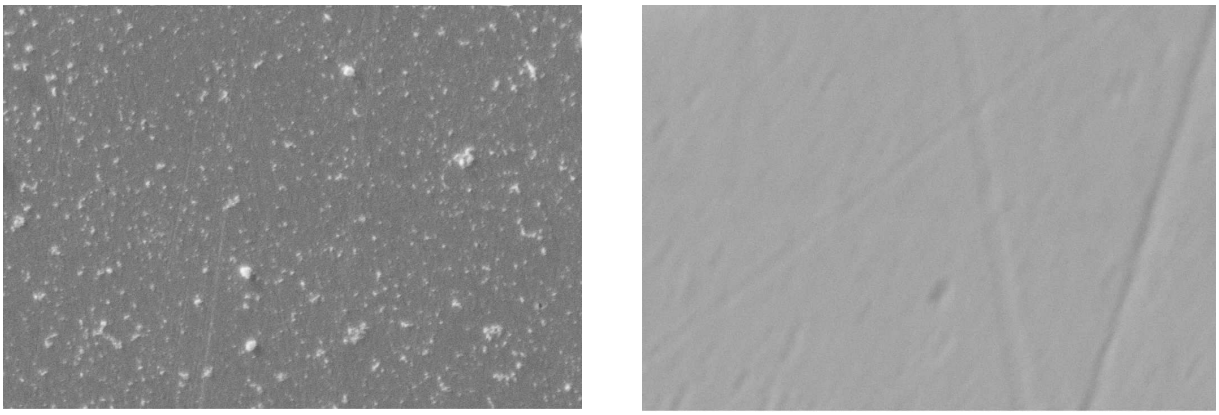
E – 1,29 V
Metal (%)
Cobre 53,73
Nióbio 46,27

E – 1,29 V
Metal (%)
Cobre 51,43
Nióbio 37,79
Oxigênio 10,78

(B)

Figura 67: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) dos compostos de Cu-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010 .

A Figura 68 apresenta as micrografias dos depósitos dos complexos gerados *ex-situ* e *in-situ* para os sistemas Ni-Nb-oxalato. Pode-se observar que nos dois casos ocorre recobrimento da superfície. Para ambos os casos, tanto o depósito obtido com o complexo *ex-situ* (Figura 68 A) como para o depósito obtido do complexo *in-situ* (Figura 68 B) observam-se boa qualidade morfológicas sem problemas de trincas ou falhas.



E = -1,15 V
Metal (%) ele/ato
Níquel 59,85
Nióbio 40,15

E = -1,15 V
Metal (%)
Níquel 53,06
Nióbio 32,85
Oxigênio 14,09

(A)

E = -1,15 V
Metal (%) ele/ato
Níquel 62.18
Nióbio 35.82

E = -1,15 V
Metal (%)
Níquel 55,97
Nióbio 31,40
Oxigênio 12,63

(B)

Figura 68: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Ni-Nb-oxalato em eletrodo de aço 1010.

Foram realizados estudos de polarização anódica dos filmes dessa sessão na presença de NaCl 0,5 mol.L^{-1} com velocidade de 1 mV.s^{-1} (Figura 69). Os resultados obtidos com esses filmes foram comparados com o resultado da curva de polarização anódica do aço 1010 puro nas mesmas condições, com o objetivo de observar as alterações que esses filmes proporcionam frente à proteção contra corrosão. Na Tabela 21 observa-se os valores de $E_{corr.}$, E_{pite} e $j_{corr.}$ dos filmes e do aço 1010.

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 *ex-situ* e *in-situ*.

Substrato	**E_{corr} / V**	**E_{pite} / V**	**$j_{corr.}$ / µA cm^{-2}**
Aço 1010	-0,83	-0,46	18,6
Aço 1010 com CuNb de complexo *ex-situ*	-0,70	-0,35	5,24
Aço 1010 com NiNb de complexo *ex-situ*	-0,71	-0,33	5,01
Aço 1010 com CuNb de complexo *in-situ*	-0,78	-0,37	13,4
Aço 1010 com NiNb de complexo *in-situ*	-0,74	-0,39	5,75

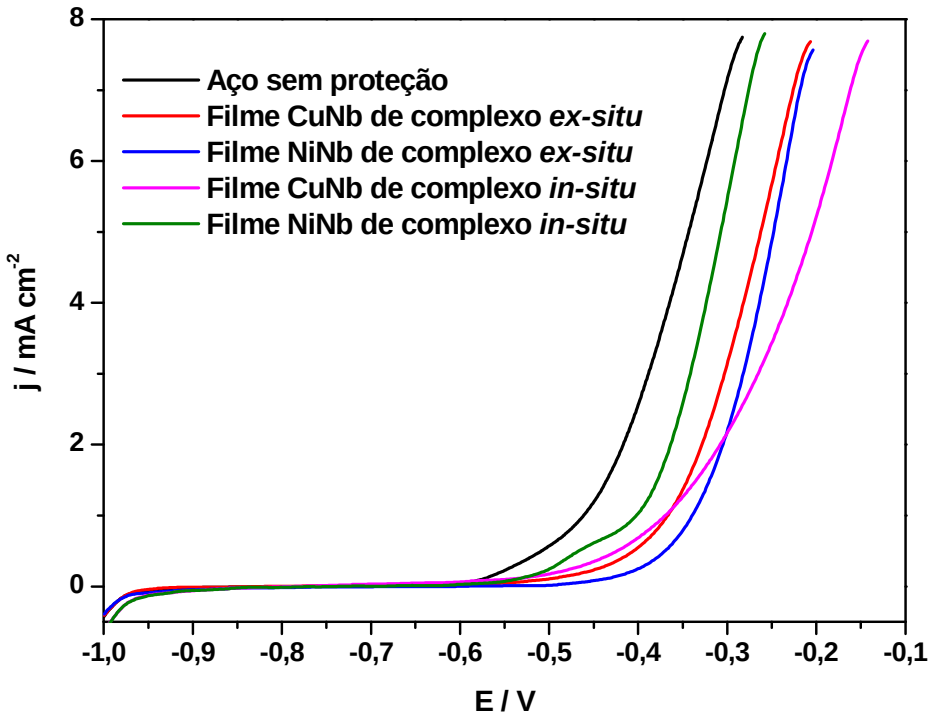


Figura 69: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Nb ou Ni/Nb proveniente de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ* NaCl 0,5 mol.L^{-1} v = 1,0 mV.s^{-1}.

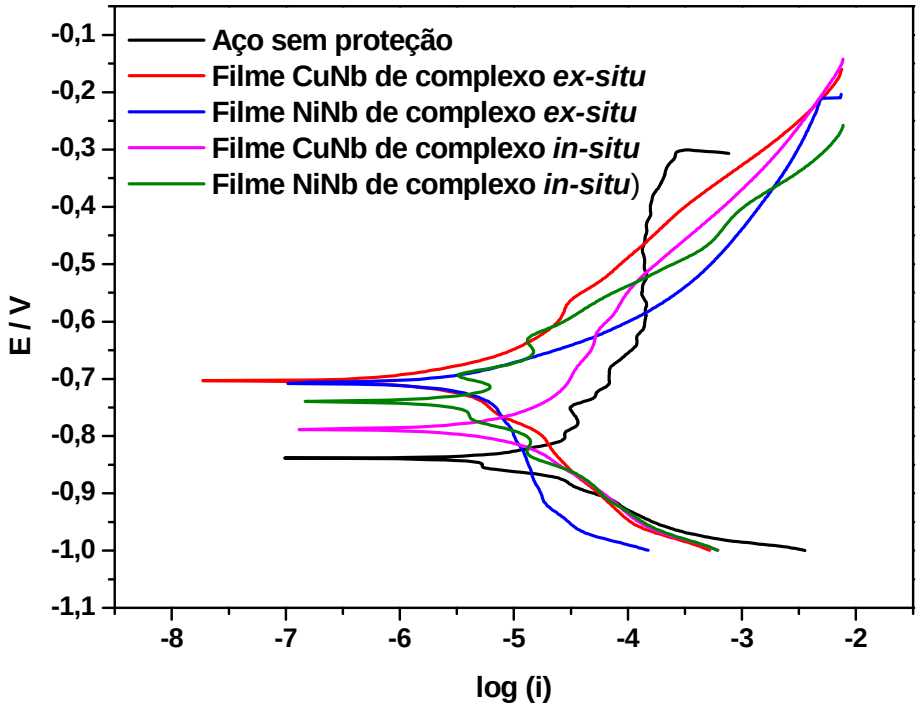


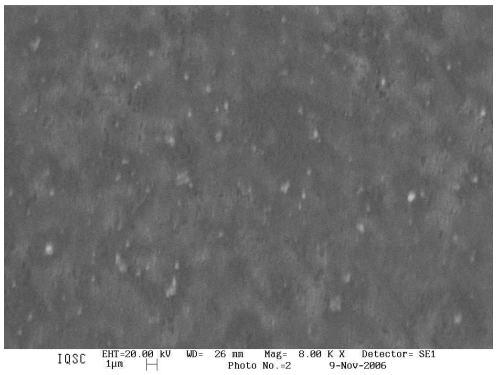
Figura 70: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Nb ou Ni/Nb proveniente de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ.*

Nos casos dos filmes CuNb e NiNb, os depósitos obtidos com complexos gerados *ex-situ* foram os que apresentaram as melhores micrografias. Também apresentaram valores menos negativo de E_{corr} (Tabela 21), apresentando melhor resistência à corrosão se comparado ao complexo gerado *in-situ*.

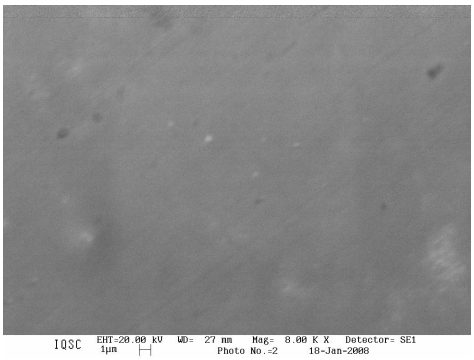
Os filmes obtidos de complexos gerados *ex-situ* apresentaram valores de $j_{corr.}$ menor do que os filmes obtidos dos complexos gerados *in-situ*, mostrando assim que os filmes obtidos dos complexos *ex-situ* protegem melhor o substrato contra corrosão.

3.7.2- Depósitos do filme Cu-Ni obtidos de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ*

As Figuras 71-74 apresentam as micrografias dos depósitos obtidos dos filmes CuNi provenientes de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ*. As micrografias não apresentaram problemas de trincas ou falhas, exceto para o depósito proveniente do complexo com EDA gerado *in-situ* (Figura 73 B).

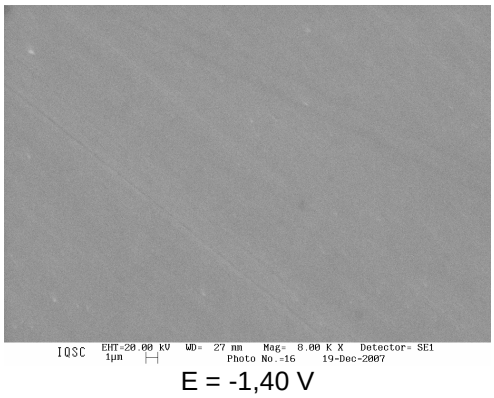


E = -1,20 V
metal %
cobre 51,75
níquel 48,25
(A)

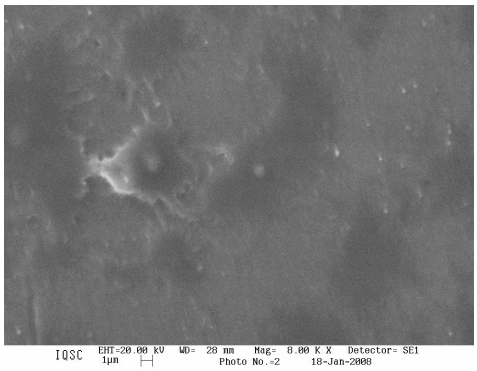


E = -1,20 V
metal %
cobre 67,70
níquel 32,30
(B)

Figura 71: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Cu-Ni-oxalato em eletrodo de aço 1010.

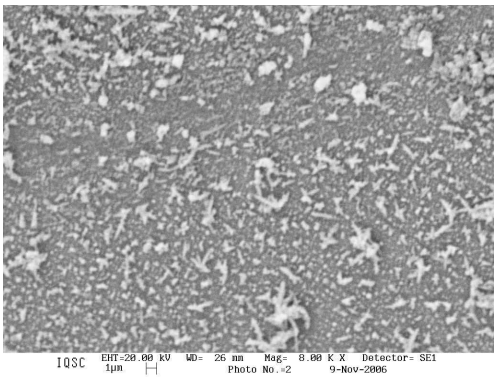


E = -1,40 V
metal %
cobre 56,52
níquel 43,48
(A)

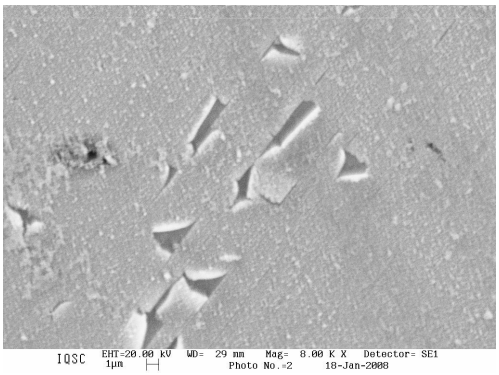


E = -1,40 V
metal %
cobre 79,09
níquel 20,91
(B)

Figura 72: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010.

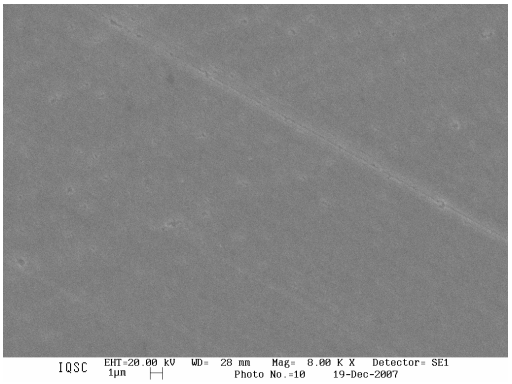


E = -1,40 V
metal %
cobre 56,52
níquel 43,48
(A)

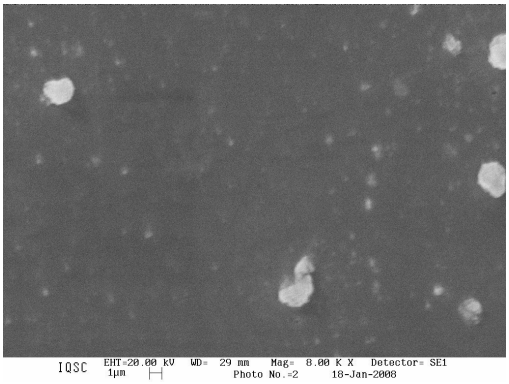


E = -1,40 V
metal %
cobre 75,19
níquel 24,81
(B)

Figura 73: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Cu-Ni-EDA em eletrodo de aço 1010.



E = -1,50 V
metal %
cobre 65,34
níquel 34,66
(A)



E = -1,50 V
metal %
cobre 70,53
níquel 29,47
(B)

Figura 74: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Cu-Ni-citrato em eletrodo de aço 1010.

Foram realizados estudos de polarização anódica de forma similar aos casos anteriores (Figura 75). Os resultados obtidos com esses filmes foram comparados com o resultado da curva de polarização anódica do aço 1010 puro nas mesmas condições. Na Tabela 22 observa-se os valores de $E_{corr.}$, E_{pite} e $j_{corr.}$ dos filmes e do aço 1010.

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 *ex-situ* e *in-situ*.

Substrato	**E_{corr} / V**	**E_{pite} / V**	**$j_{corr.}$ / $\mu A\ cm^{-2}$**
Aço 1010	-0,83	-0,46	18,6
CuNi do complexo com oxalato *ex-situ*	-0,57	-0,31	5,75
CuNi do complexo com citrato *ex-situ*	-0,64	-0,27	4,57
CuNi do complexo com EDA *ex-situ*	-0,69	-0,30	7,58
CuNi do complexo com TEPA *ex-situ*	-0,68	-0,23	8,12
CuNi do complexo com oxalato *in-situ*	-0,75	-0,40	11,40
CuNi do complexo com citrato *in-situ*	-0,76	-0,31	10,04
CuNi do complexo com EDA *in-situ*	-0,78	-0,38	12,30
CuNi do complexo com TEPA *in-situ*	-0,78	-0,39	12,58

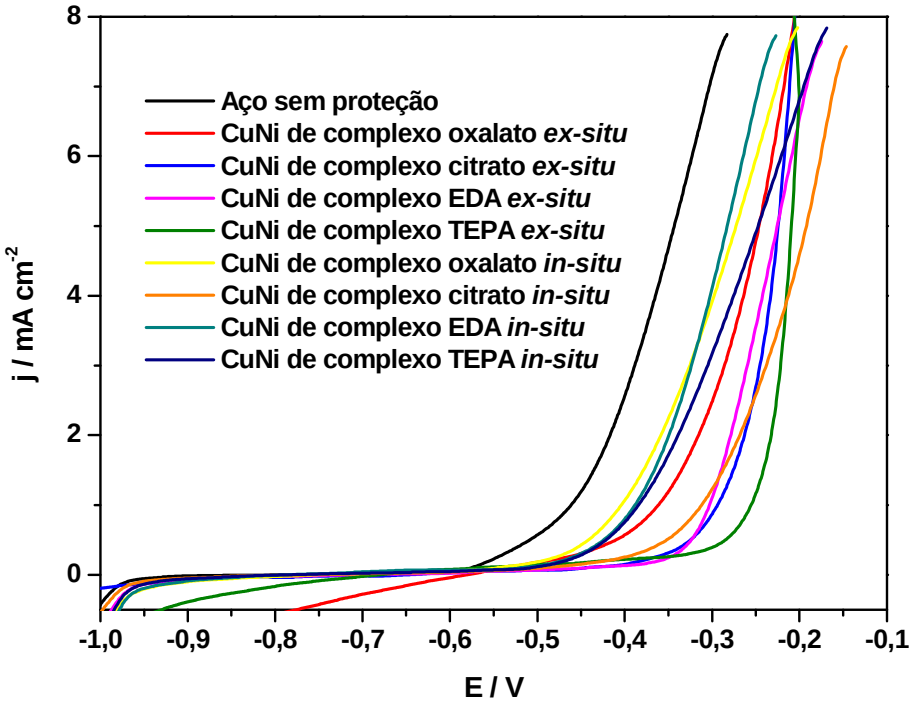


Figura 75: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Ni proveniente de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ* NaCl 0,5 mol.L^{-1} v = 1,0 mV.s^{-1}.

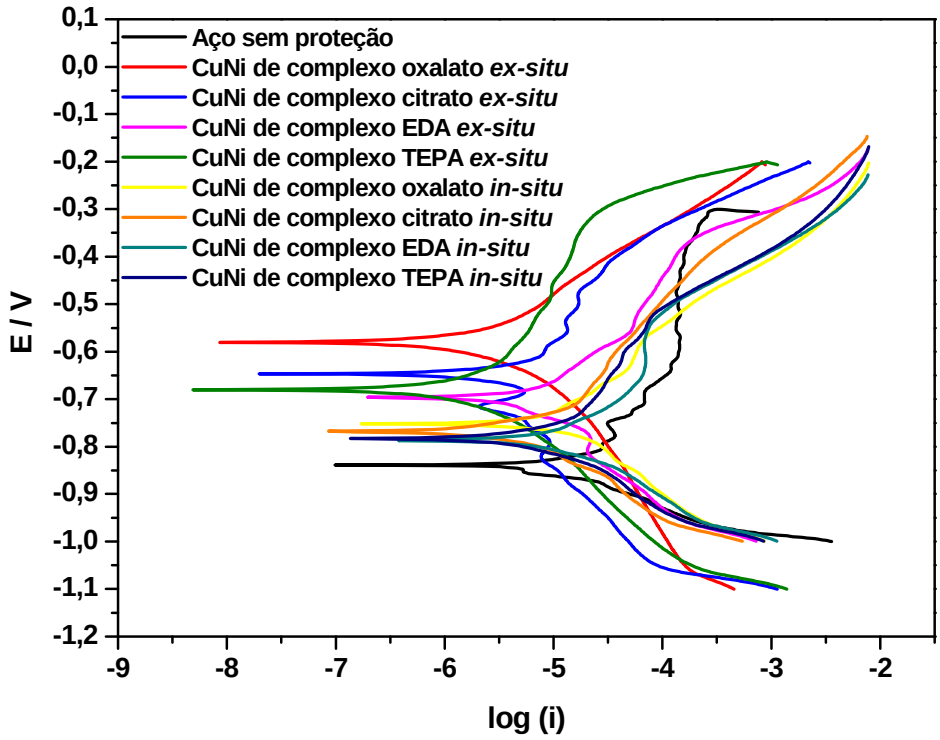
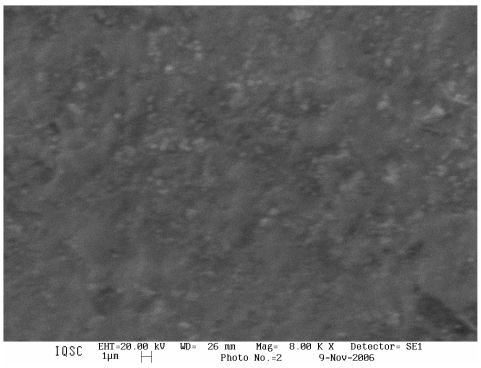


Figura 76: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Ni proveniente de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ.*

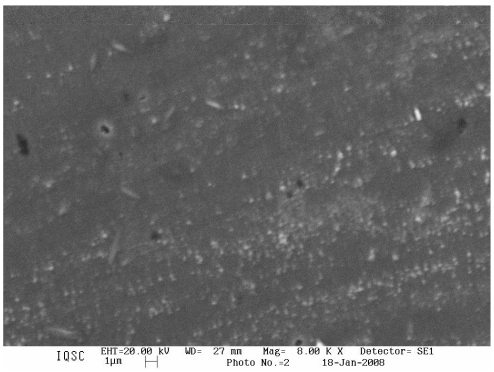
No caso do filme CuNi, os depósitos obtidos com complexos gerados *ex-situ* foram os que apresentaram melhores micrografias e também apresentaram menores valores de $E_{corr.}$e $j_{corr.}$ (Tabela 22), mostrando mais uma vez que os depósitos obtidos a partir de complexos gerados *ex-situ* foram melhores do que os depósitos obtidos a partir dos complexos gerados *in-situ*.

3.7.3- Depósitos do filme Cu-Zn obtidos de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ*

As Figuras 77-80 apresentam as micrografias dos depósitos obtidos dos filmes CuNi provenientes de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ*. As micrografias não apresentaram problemas de trincas ou falhas.

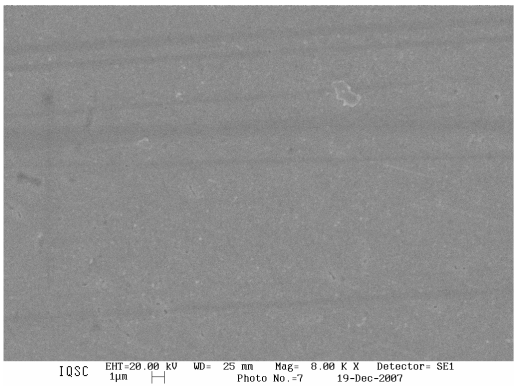


E = -1,50 V
metal %
cobre 69,29
zinco 30,71
(A)



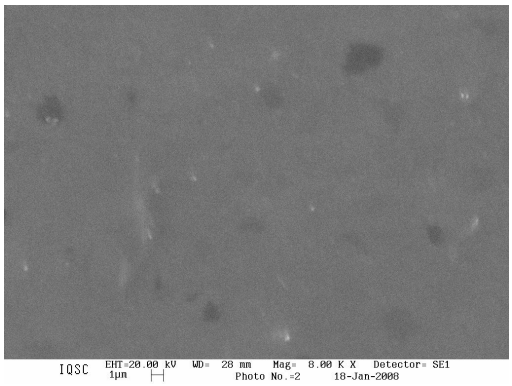
E = -1,50 V
metal %
cobre 95,01
zinco 4,99
(B)

Figura 77: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Cu-Zn-oxalato em eletrodo de aço 1010.



E = -1,50 V
metal %
cobre 43,53
zinco 56,41

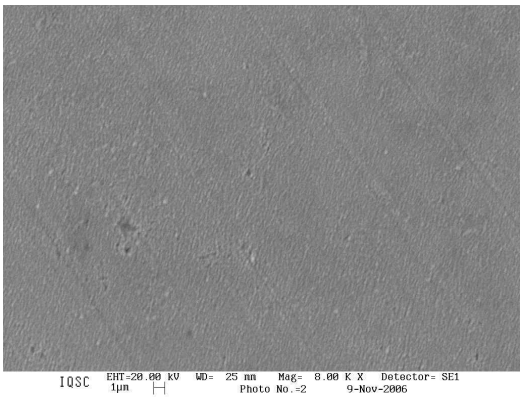
(A)



E = -1,50 V
metal %
cobre 66,42
zinco 33,58

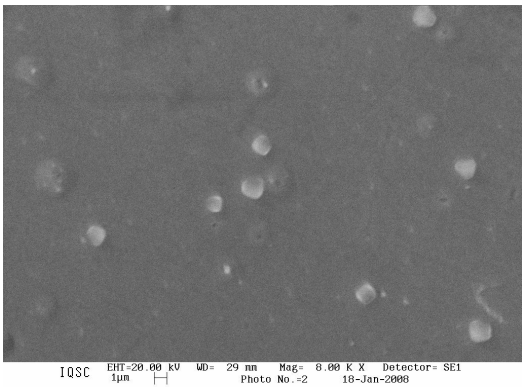
(B)

Figura 78: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Cu-Zn-citrato em eletrodo de aço 1010.



E = -1,50 V
metal %
cobre 49,81
zinco 50,19

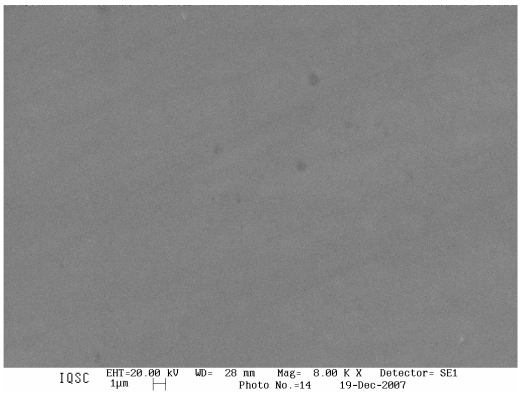
(A)



E = -1,50 V
metal %
cobre 72,86
zinco 27,14

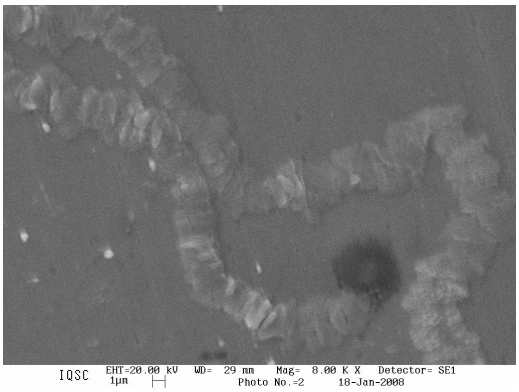
(B)

Figura 79: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Cu-Zn-EDA em eletrodo de aço 1010.



E = -1,60 V
metal %
cobre 73,98
zinco 26,02

(A)



E = -1,60 V
metal %
cobre 95,07
zinco 4,93

(B)

Figura 80: Micrografias dos depósitos gerados a partir dos complexos gerados *ex-situ* (A) e *in-situ* (B) da solução Cu-Zn-TEPA em eletrodo de aço 1010.

Os resultados obtidos com esses filmes das curvas de polarização foram comparados com o resultado da curva de polarização anódica do aço 1010 puro nas mesmas condições (Figuras 81 e 82). Na Tabela 23 observa-se os valores de $E_{corr.}$, E_{pite} e $j_{corr.}$ dos filmes e do aço 1010.

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 *ex-situ* e *in-situ*.

Substrato	**E_{corr} / V**	**E_{pite} / V**	**$j_{corr.}$ / $\mu A\ cm^{-2}$**
Aço 1010	-0,83	-0,46	18,6
CuZn do complexo com oxalato *ex-situ*	-0,72	-0,24	12,02
CuZn do complexo com citrato *ex-situ*	-0,59	-0,23	9,54
CuZn do complexo com EDA *ex-situ*	-0,75	-0,27	10,23
CuZn do complexo com TEPA *ex-situ*	-0,68	-0,25	12,29
CuZn do complexo com oxalato *in-situ*	-0,75	0,36	13,20
CuZn do complexo com citrato *in-situ*	-0,79	-0,35	18,61
CuZn do complexo com EDA *in-situ*	-0,69	-0,35	10,78
CuZn do complexo com TEPA *in-situ*	-0,71	-0,43	12,12

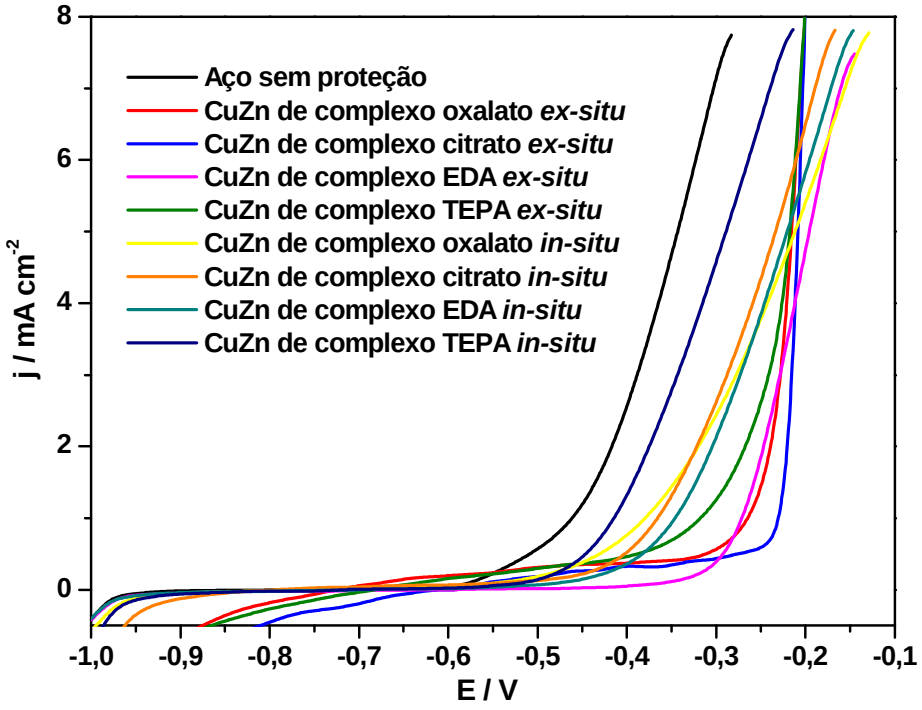


Figura 81: Curvas de polarização anódica dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Zn proveniente de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ* NaCl 0,5 mol.L^{-1} v = 1,0 mV.s^{-1}.

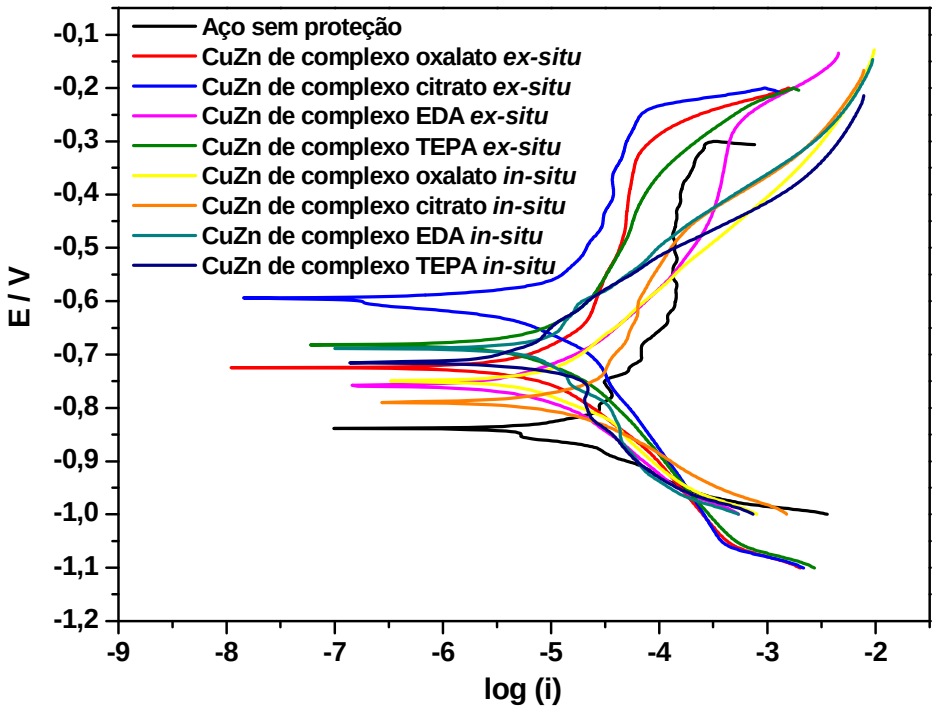


Figura 82: Curva de polarização dos substratos de aço 1010 sem e com os filmes contendo os elementos Cu/Zn proveniente de complexos gerados *ex-situ* e *in-situ.*

Pode-se observar na Tabela 23 que os depósitos provenientes dos complexos gerados *ex-situ* foram os que apresentaram melhores resultados. No caso do filme CuZn, os depósitos obtidos com os complexos gerados *ex-situ* foram os que apresentaram as melhores micrografias e também apresentaram E_{corr} menos negativos e menores valores de j_{corr},.

O único caso que o depósito proveniente de complexos gerados *in-situ* apresentou melhor resultado no valor de $E_{corr.}$ foi com o ligante EDA. Porém, ao comparar o valor de E_{pite} entre os dois sistemas, nota-se que o depósito proveniente do complexo gerado *ex-situ* apresenta um valor de E_{pite} menos negativo tendo uma diferença de 80 mV. Mais uma vez, os depósitos provenientes de complexos gerados *ex-situ* mostraram-se melhores do que os depósitos provenientes de complexos gerados *in-situ.*

Conclusões

As formulações dos complexos no estado sólido foram sugeridas após estudos de análise elementar e espectroscopia na região de infravermelho.

Dos estudos de espectroscopia de infravermelho observou-se que em alguns complexos o íon SO_4^{2-} está diretamente coordenado ao centro metálico, em outros casos aparece somente como contra-íon. Essa informação foi de grande valia nos estudos para a formulação das estruturas dos complexos.

Os dados obtidos por espectrofotometria na região do visível mostraram que os complexos com os ligantes EDA e TEPA apresentam valores de $\lambda_{máx}$ mais baixos em relação aos complexos com os ligantes oxalato e citrato, indicando a influência do ligante no centro metálico. Os ligantes EDA e TEPA agem como ligantes de campo mais forte e com isso deslocam os valores de $\lambda_{máx}$. para valores menores.

A influência dos ligantes no centro metálico também foi observada nos estudos de voltametria cíclica usando eletrodo de Pt onde os ligantes nitrogenados apresentaram valores de $E_{red.}$ menos negativos que os complexos com os íons oxalato e citrato (ligantes carboxilatos).

Das micrografias dos depósitos, observou-se que os banhos constituídos pelos complexos Cu-oxalato e Nb-oxalato ou Ni-oxalato e Nb-oxalato, apresentam bons resultados de morfologia. Somente no caso da formação do filme Ni-Nb em potencias mais negativos nota-se problemas de trincas e falhas. Porém depósitos com até 50% de Nb foram obtidos conforme estudos de EDX.

Os estudos de difração de raio-X das amostras mostraram que para esses sistemas houve a formação dos filmes do tipo $CuNb_2O_6$ e $NiNb_2O_6$. Esse resultado é

bem coerente, uma vez que estudos de EDX apontaram a presença de oxigênio nos filmes formados. Ainda, é conhecido que normalmente ocorre somente a formação de óxidos de Nb quando trabalha-se à temperatura ambiente.

Para os sistemas Cu-Ni, os estudos de micrografias dos filmes obtidos a partir de complexos gerados *ex-situ* utilizando ligantes como oxalato, citrato, EDA e TEPA foram de boa qualidade. O único depósito que teve problemas de trincas foi o depósito obtido do sistema Cu-Ni-oxalato em valor de potencial bem negativo. Os demais casos não apresentaram esse tipo de problema. Os resultados de EDX mostraram que filmes com a composição de 50% de Cu e Ni foram obtidos utilizando complexos com ligantes oxalato e citrato. A formação de filmes do tipo CuNi em todos os casos foi verificada por estudos de difração de raio-X.

Os depósitos de CuZn obtidos não apresentaram problemas de trincas ou falhas. Estudos de EDX mostraram que depósitos com 50% de Cu e Zn foram obtidos utilizando os complexos com citrato e EDA. Em estudos de difração de raio-X nota-se a formação de filmes de tipos diferentes, onde a formação do filme do tipo Cu_5Zn_8 ocorre para casos oriundos dos complexos com ligantes citrato e TEPA. A formação do filme do tipo CuZn ocorre nos filmes oriundos dos ligantes oxalato e EDA.

Estudos de corrosão realizados com os filmes obtidos a partir complexos gerados *ex-situ* apresentaram bons resultados. Em comparação ao aço 1010 sem depósito, os substratos protegidos com os filmes apresentaram valores de $E_{corr.}$ menos negativos. Isto indica que é mais difícil a oxidação. Além disso, os substratos recobertos apresentam valores de $j_{corr.}$ menores, aumentando o caráter protetor que cada filme oferece ao substrato.

Em estudos de comparação dos depósitos obtidos de complexos gerados *ex-situ* com aqueles depósitos obtidos de complexos *in-situ*, nota-se que os depósitos obtidos dos complexos gerados *ex-situ* foram mais eficientes na proteção do substrato contra corrosão, uma vez que mostraram melhores resultados de $E_{corr.}$ e $j_{corr.}$

De uma maneira geral, os estudos realizados indicaram que os complexos gerados *ex-situ* como fontes de metais para banhos de eletrodeposição mostraram bons resultados, sendo assim, promissora a aplicação deste tipo de metodologia.

Referências bibliográficas

1- LEE, J. D. **Química inorgânica :** um novo texto conciso. São Paulo: Edgard Blucher,1991. p. 348-361.

2- LOWENHEIM, F. A. **Modern electroplating**. New York: John Wiley, 1974. p. 165-171.

3- GRUJICIC, D.; PESIC, B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2901-2912, 2001.

4- DONEPUDI, V. S.; VENKATACHALAPATHY, R.; OZEMOYAH, P. O.; JOHNSON, C. S.; PRAKASH, J. Electrodeposition of copper from sulfate electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 4, n. 2, p. C13-C16, 2001.

5- KRISHNAN, R. M.; ELEANKOVAN, T.; ARUNA, A.; SRIVEERAGHAVAN, S.; JAYAKRISHNAN, S.; NATARAJAN, S. R. Effect of organic acids in nickel plating. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 12, n. 5-6, p. 270-273, 1996.

6- ZHU, Z.; ZHU, D.; QU, N.; LEI, W. Electrodeposition of bright nickel coating under perturbation of hard particles. **Materials and Design**, v. 28, p. 1776-1779, 2007.

7- RAESSI, K.; SAATCHI, A.; GOLOZAR, M. A.; SZPUNAR, J. A. Texture and surface morphology in zinc electrodeposits. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 1249-1258, 2004.

8- PEREIRA M. S.; BARBOSA, L. L.; SOUZA, C. A. C.; MORAES, A. C. M.; CARLOS, I. A. The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 722-732, 2006.

9- FINAZZI, G. A.; OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. Development of a sorbitol alkaline Cu-Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu-Sn films. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, p. 377-387, 2004.

10- CARLOS, I. A.; BIDOIA, E. D.; PALLONE, E. M. J. A.; ALMEIDA, M. R. H.; SOUZA, C.A.C. Effect of tartrate content on aging and deposition condition of copper-tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 157, p. 14-18, 2002.

11- COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. Disponível em : <http://www.cbmm.com.br/portug/capitulos/niobium/niobium.htm>. Acesso em: 14 mar. 2008.

12- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003. p. 2-6.

13- RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1969. p. 75-81.

14- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/news/noticia_integra.asp?cd=2232>. Acesso em: 09 abr. 2008.

15- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. Disponível em: <http://www.abraco.org.br/corrosi.htm>. Acesso em: 05 abr. 2008.

16- LOWENHEIM, F. A. **Electroplating**. New York: McGraw-Hill, 1978. p. 358-367.

17- PLETCHER, D.; WALSH, F.C. **Industrial electrochemistry**. New York: Chapman and Hall, 1990. p. 385-392.

18- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.**Electrochemical methods:** fundamentals and application. New York: John Wiley. 1980. p. 92-101.

19- BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M. **Eletroquímica:** príncipios, métodos e aplicação. Oxford: Oxford University Press, 1993, p. 273-277.

20- SENNA, L. F.; DÍAZ, S. L.; SATHLER, L. Electrodeposition of copper-tin alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1155-1161, 2003.

21- FERREIRA, F. B. A.; SILVA, F. L. G.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 473-381, 2007.

22- KOLOSOV, V. N. Criteria for Selecting Substrates for Nb_3Sn Electrodeposition. **Inorganic Materials**,v. 41, n. 9, p. 1094-1105, 2005.

23- FUJIWARA, Y.; ENOMOTO, H. Electrodeposition of Cu-Zn alloys from glucoheptonate baths. **Surface and Coatings Technology**, v.35, p.101-11, 1988.

24- CARLOS, I.A.; ALMEIDA, M.R.H. Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper-zinc films from a non-cyanide bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.562, p.153-159, 2004.

25- GLIBIN, V. P.; KUZNTSOV, B. V.; VOROBYOVA, T. N. Investigation of the thermodynamic properties of Cu-Ni alloys obtained by electrodeposition or by casting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 386, p. 139-143, 2005.

26- MANZOLI, A.; SANTOS, M. C.; BULHÕES, L. O. S. A model for the flux of the species generated during the electrodissolution of a copper-nickel alloy on Pt in acidic media. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2990-2994, 2006.

27- DINI, J. W. **Electrodeposition**: the materials science of coatings and substrates. New Jersey: Noyes Publications, 1993. p.195-238.

28- FRANKLIN, T. C. Some mechanisms of action of additives in electrodeposition process. **Surface and Coatings Technology**, v. 30, p. 415-428, 1987.

29- ONICIU, L.; MURESAN, L. Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 565-574, 1991.

30- BONOU, L.; EYRAUD, M.; DENOYEL, R.; MASSIANI, Y. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 4139-4148, 2002.

31- KIM, J. W.; LEE, J. Y.; PARK, S. M. Effects of organic additives on zinc electrodeposition at iron electrodes studied by EQCM and in situ STM. **Langmuir**, v. 20, p. 459-466, 2004.

32- KIM, S. J.; KIM, H. T.; PARK, S. M. Effects of o-Vanillin as a brightener on zinc electrodeposition at iron electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 12, p. C850-C854, 2004.

33- ROZIK, R.; ORINAKOVÁ, R.; MARKUSOVÁ, K.; TRNKOVÁ, L. The study of Ni-Co alloy deposition on iron powder particles in a fluidized bed from sulphate bath. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 10, p. 423-429, 2006.

34- MURESAN, L.; VARVARA, S.; MAURIN, G.; DORNEANU, S. The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes. **Hydrometallurgy**, v. 54, p. 161-169, 2000.

35- CARLOS, I. A.; SOUZA, C. A. C.; PALLONE, E. M. J. A.; FRANCISCO, R. H. P.; CARDOSO, V.; LIMA-NETO, B. S. Effect of tartrate on the morphological characteristics of the copper-tin electrodeposits from a noncyanide acid bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 987-994, 2000.

36- TANTAVICHET, N.; PRITZKER, M. Copper electrodeposition in sulphate solutions in the presence of benzotriazole. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 49-61, 2006.

37- GHORBANI, M.; DOLATI, A. G.; AFSHAR, A. Electrodeposition of Ni-Fe alloys in the presence of complexing agents. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 11, p. 1173-1177, 2002.

38- MEDVEDEV, G. I.; MAKRUSHIN, N. A.; DUBENKOV, A. N. Electrodeposition of tin-bismuth alloy from sulfate bath containing organic additives. **Protection of Metals**, v. 39, n. 4, p. 381-384, 2003.

39- LAN, C. J.; LIU, W. Y.; KE, S. T.; CHIN, T. S. Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn-Fe alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3103-3108, 2006.

40- BADAWY, W. A.; ISMAIL, K. M.; FATHI, A. M. Corrosion control of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4182-4189, 2006.

41- WEI, G.; GE, H.; ZHU, X.; WU, Q.; YU, J.; WANG, B. Effect of organic additives on characterization of electrodeposited Co-W thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7461-7466, 2007.

42- EL REHIM, S. S. A.; SAYYAH, S. M.; EL DEEB, M. M. Electroplating of copper films on steel substrates from acidic gluconate baths. **Applied Surface Science**, v. 165, p. 249-254, 2000.

43- MOUANGA, M.; RICQ, L.; BERÇOT, P. Effects of thiourea and urea on zinc-cobalt electrodeposition under continuous current. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 231-238, 2008.

44- RADISIC, A.; WEST, A. C.; SEARSON, P. C. Influence of additives on nucleation and growth of copper on n-Si(111) from acidic sulfate solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. C94-C99, 2002.

45- LALLEMAND, F.; RICQ, L.; WERY, M.; BERÇOT, P.; PAGETTI, J. The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloy from sulfate electrolyte. **Applied Surface Science**, v. 228, p. 326-333, 2004.

46- SYLLA D.; REBERE, C.; GADOULEAU, M.; SAVALL, C.; CREUS, J.; REFAIT,P. H. Electrodeposition of Zn-Mn alloys in acidic and alkaline baths. Influence of additives on the morphological and structural properties. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 1133-1139, 2005.

47- MEDVEDEV, G. I.; MAKRUSHIN, N. A. Electrodeposition of Tin-Antomony-Copper Alloy from sulfate electrolytes with organic additives. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 8, p. 1400-1402, 2001.

48- MARIKKANNU, K. R.; KALAIGNAN, G. P.; VASUDEVAN, T. The role of additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloy from acetate electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 438, p. 332-336, 2007.

49- MOUANGA, M.; RICQ, L.; DOUGLADE, J.; BERÇOT, P. Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 283-289, 2007.

50- FUJIWARA, Y.; ENOMOTO, H. Characterization of Cu-Zn alloy deposits from glucoheptonate baths. **Surface and Coating Technology**, v. 35, p. 113-124, 1988.

51- BERTRAND, C.; DALTIN, A. L.; DOUGLADE, J.; TOESCA, S. Influence of additives on characterisation and high temperature corrosion of electrodeposited copper and nickel. **Materials Science Forum**, v. 369-372, p. 215-222, 2001.

52- ALMEIDA, M. R. H.; CARLOS, I. A.; BARBOSA, L. L.; CARLOS, R. M.; LIMA-NETO, B. S.; PALLONE, E. M. J. A. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 763-773, 2002.

53- IVANOV, S.; TSAKOVA, V. Influence of copper anion complexes on the incorporation of metal particles in polyaniline. Part I: copper citrate complex. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 701-707, 2002.

54- IVANOV, S.; TSAKOVA, V. Influence of copper anion complexes on the incorporation of metal particles in polyaniline. Part II: copper oxalate complex. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 709-715, 2002.

55- HONG, K.; KIM, J. K.; LEE, S. K.; PARK, S.; GYUN, B.; KO, Y. D.; JEON, N. J.; CHUNG, J. S. Effects of organic additives on magnetoresistance of electrodeposited Ni-Cu thin films. **Physics State Solid**, v. 241, n. 7, p. 1681-1685, 2004.

56- RAEISSI, K.; SAATCHI, A.; GOLOZAR, M. A. Effect of nucleation mode on the morphology and texture of electrodeposited zinc. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 635-642, 2003.

57- RASHWAN, S. M. Study on the behaviour of Zn-Co-Cu alloy electroplating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, p. 192-204, 2005.

58- EL-CHIEKH, F.; EL-HATY, M. T.; MINOURA, H.; MONTASER, A. A. Electrodeposition and characterization of Cu-Ni-Zn and Cu-Ni-Cd alloys. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2857-2864, 2005.

59- MOUSSA, S. O.; IBRAHIM, M. A. M.; EL REHIM, S. S. A. Induced electrodeposition of tungsten with nickel from acidic citrate electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 333-338, 2006.

60- BRIZUELA, F.; PROCACCINI, R.; CERÉ, S.; VÁZQUEZ, M. Anodically grown films on copper and copper-nickel alloys in slightly alkaline solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 583-590, 2006.

61- ISMAIL, K. M.; FATHI, A. M.; BADAWY, W. A. Electrochemical behavior of copper-nickel alloys in acidic chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1912-1925, 2006.

62- JUSKENAS, R.; KARPAVICIENCE, V.; PAKSTAS, V.; SELSKIS, A.; KAPOCIUS, V. Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with D-mannitol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 602, p. 237-244, 2007.

63- RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: McGraw-Hill, 1980. p. 717-720.

64- SHRIVER, D .F.; ATKINS, P .W. **Química inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003. p. 239-245.

65- VOGEL,A. I. **Análise inorgânica quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. p. 273-279.

66- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 782-788.

67- Watanabe, R. H. **Desenvolvimento de banhos bem definidos com complexos de cobre(II) para processos de eletrodeposição.** 2003. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

68-WATANABE, R. H.; LIMA-NETO, B. S. Utilização de complexos bem definidos de cobre, estanho, níquel e nióbio em banhos de eletrodeposição de metais. **Tratamento de Superfície**, v. 138, p. 38-44, 2006.

69- WATANABE, R. H.; LIMA-NETO, B. S.Desenvolvimento de banhos eletrolíticos para tratamentos de superfícies usando compostos bem definidos de metais de transição. **Analytica**, v. 31, p. 72-77, 2007.

70- SILVA, M. B. R.; WATANABE, R. H.; LIMA-NETO, B. S. Desenvolvimento de banhos para eletrodeposição contendo complexos de nióbio. **Tratamento de Superfície**, v. 143, p. 26-30, 2007.

71- PEACOCK, R. D. The preparation and investigation of bis(acetylacetonato) copper(II). **Journal of the Chemical Education**, v. 48, n. 32, p.133-134, 1971.

72- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1986. p. 230-251.

73- SÓCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies.** New York: John Wiley, 2001. p. 305-315.

74-EDWARDS, H. G. M.; FARWELL, D. W.; ROSE, S. J.; SMITH, D. N. Vibrational spectra of copper (II) oxalate dehydrate, $CuC_2O_4.2H_2O$, and dipotassium bis-oxalato copper(II) tetrahydrate, $K_2Cu(C_2O_4)2.4H_2O$. **Journal of Molecular Structure**, v. 249, p. 233-243, 1991.

75- GABELICA, Z. Vibrational studies of metal-ethylenediamine thiosulfates-I. Infrared and Raman spectra of the tris-ethylenediamine thiosulfates $M^{II}(en)_3S_2O_3$(M^{II} = Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn) and some of their N-deuterated analogues. **Spectrochimica Acta**, v. 32A, p. 327-336, 1976.

76- HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry principles of structure and reactivity**. New York: Harper Collins, 1993. p. 387-389.

77- BAKER, A. T. The ligand filed spectra of copper(II) complexes. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 1, p. 98-99, 1998.

78- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). **Powder Diffraction File – PDF-2**: Database Sets 1-49. Pennsylvania: ICDD, 2000. (CD-ROM).

79- LALLEMAND, F.; RICQ, L.; DESCHASEAUX, E.; CE VETTOR, L.; BERÇOT, P. Electrodeposition of cobalt-iron alloys in pulsed current from electrolytes containing organic additives. **Surface and Coatings Technology**, v. 197, p. 10-17, 2005.