

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Mariana Beatriz dos Reis Silva

**APLICAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} E Nb^{V} COM
LIGANTES CARBOXILATOS EM BANHOS DE
ELETRODEPOSIÇÃO**

São Carlos, 2009

Mariana Beatriz dos Reis Silva

**APLICAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} E Nb^{V} COM
LIGANTES CARBOXILATOS EM BANHOS DE
ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São
Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do
Título de Mestre em Ciências

Orientador: Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, 2009

Aos meus pais, *Milton* e *Josina*, pelo incentivo, apoio e carinho durante esses anos e por não medirem esforços para que esta etapa se concretizasse.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, por tudo.

Ao Prof. Benedito pela orientação, confiança, oportunidade e dedicação dispensada durante este período.

À minha irmã Ana, meus sobrinhos Matheus, Pedro e Thiago e ao meu cunhado Sérgio, pelo apoio, incentivo e carinho.

Ao Paulo e à Regina Nessralla pelo incentivo, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Douglas Wagner Franco e Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues pela convivência de laboratório.

Aos amigos e colegas de trabalho que fizeram e fazem parte do laboratório de Química Analítica e Inorgânica do Instituto de Química de São Carlos.

Ao IQSC e aos funcionários pelo suporte técnico.

À FAPESP pela bolsa concedida

A todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*"Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim
uma máquina utilizável e não uma personalidade.
É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que
vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente
correto"*

Albert Einstein

RESUMO

Complexos de coordenação de Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Nb(V) foram obtidos com os íons acetato, citrato e oxalato como ligantes (complexos *ex-situ*) para serem aplicados em banhos de eletrodeposição. O objetivo é usar estes complexos como fontes de metais sem adição de aditivos os quais são os ligantes que estão coordenados. Como estudos de referência, foram investigados banhos de eletrodeposição contendo sais de sulfatos dos íons metálicos na presença de ligantes nas razões metal:ligante de 10:1 e 1:5; assim, complexos de coordenações similares podem ser gerados em solução (complexos *in-situ*).

Os complexos *ex-situ* foram analisados por análise elementar, espectroscopias nas regiões do infravermelho e ultravioleta-visível e voltametria cíclica (em Pt). As eletrólises foram realizadas em substrato de aço 1020 com um ou dois complexos metálicos presentes no banho. Banhos de eletrodeposição de nióbio usando como substrato aço 1020 coberto com Cu e/ou Zn foram bem sucedidos. Os depósitos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de raios X (EDX), reflectância difusa, espectroscopia de difração de raios X (DRX) e por curvas de polarização anódica (estudos de corrosão).

Os banhos com complexos *in-situ* 10:1 forneceram depósitos com aspectos morfológicos ruins em relação aos depósitos obtidos de banhos com complexos *in-situ* 1:5 e *ex-situ*. As morfologias dos depósitos obtidos dos banhos com acetato foram dendríticos e com baixa aderência. Os depósitos dos banhos com complexos citrato e oxalato foram lisos, compactos, com boa aderência e brilhantes.

Diferentes fases estruturais foram observadas nos depósitos e a maioria deles protege contra a corrosão.

Os estudos concluíram que os ligantes analisados influenciam diferentemente nos processos de eletrodeposição.

ABSTRACT

Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Nb(V) coordination complexes were obtained with acetate, citrate and oxalate ions as ligands (*ex-situ* complexes) to be applied in electrodeposition baths. The aim is to use these complexes as metal sources without further addition of additives which are the coordinated ligands. As reference study, electroplating baths with sulfate salts of the metal ions in presence of the ligands were investigated in the metal:ligand ratio of 1:5 and 10:1; then, similar coordination complexes can be generate in solution (*in-situ* complexes).

The *ex-situ* complexes were characterized by elemental analysis, infrared and UV-vis spectroscopies and cyclic voltammetry (in Pt). The electrolyses were performed in 1020 steel as substrate with one or two metal complexes present in the bath. Niobium electroplating baths with 1020 steel previously covered with Cu and/or Zn as substrates were also successfully performed. The deposits were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS), diffuse reflectance, X-ray diffraction (XRD) and polarization curves (corrosion studies).

The bath with 10:1 *in-situ* complexes provided deposits with poor morphologic aspects in relation to the deposits obtained from bath with 1:5 *in-situ* and *ex-situ* complexes. The morphologies of the deposits obtained from bath with the acetate complexes were dendritics and with low adherence. The bath with both citrate- and oxalate-complexes were smoothes, compacts, with good adherence and brightness.

Different structural phases were observed in the deposits and the most of them provided protection against corrosion.

It was concluded that coordinated ligands influence differently in the electrodeposition processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações relacionadas à eletrodeposição com os aditivos acetato, citrato e oxalato no período de 1979 a 2009, conforme levantamento na rede “SCOPUS” em 06/12/09.....	29
Figura 2. Espectros na região do infravermelho do complexo Cu-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).....	44
Figura 3. Espectros na região do infravermelho do complexo Ni-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).....	44
Figura 4. Espectros na região do infravermelho do complexo Zn-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).....	45
Figura 5. Espectros na região do infravermelho do complexo Nb-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).....	45
Figura 6. Espectros na região do infravermelho do complexo Cu-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).....	47
Figura 7. Espectros na região do infravermelho do complexo Ni-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).....	47
Figura 8. Espectros na região do infravermelho do complexo Zn-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).....	48
Figura 9. Fórmula proposta para o complexo Cu-citrato.....	49
Figura 10. Fórmula proposta para o complexo Ni-citrato.....	50
Figura 11. Fórmula proposta para o complexo Zn-citrato.....	50
Figura 12. Fórmula proposta para o complexo Nb-citrato.....	50
Figura 13. Fórmula proposta para o complexo Cu-oxalato.....	51
Figura 14. Fórmula proposta para o complexo Ni-oxalato.....	51
Figura 15. Fórmula proposta para o complexo Zn-oxalato.....	51
Figura 16. Espectros eletrônicos do CuSO ₄ e dos complexos Cu-acetato (<i>in-situ</i>) e Cu-acetato (<i>ex-situ</i>)	54

Figura 17. Espectros eletrônicos do CuSO_4 e dos complexos Cu-citrato (<i>in-situ</i>) e Cu-citrato (<i>ex-situ</i>)	54
Figura 18. Espectros eletrônicos do CuSO_4 e dos complexos Cu-oxalato (<i>in-situ</i>) e Cu-oxalato (<i>ex-situ</i>)	55
Figura 19. Espectros eletrônicos do NiSO_4 e dos complexos Ni-acetato (<i>in-situ</i>) e Ni-acetato (<i>ex-situ</i>).....	56
Figura 20. Espectros eletrônicos do NiSO_4 e dos complexos Ni-citrato (<i>in-situ</i>) e Ni-citrato (<i>ex-situ</i>)	56
Figura 21. Espectros eletrônicos do NiSO_4 e dos complexos Ni-oxalato (<i>in-situ</i>) e Ni-oxalato (<i>ex-situ</i>).....	57
Figura 22. Voltametrias cíclicas das soluções do CuSO_4 e dos complexos de cobre com acetato em substrato de platina.....	59
Figura 23. Voltametrias cíclicas das soluções do NiSO_4 e dos complexos de níquel com acetato em substrato de platina.....	60
Figura 24. Voltametrias cíclicas das soluções do ZnSO_4 e dos complexos de zinco com acetato em substrato de platina.....	60
Figura 25. Voltametrias cíclicas das soluções do CuSO_4 e dos complexos de cobre com citrato em substrato de platina.....	62
Figura 26. Voltametrias cíclicas das soluções do NiSO_4 e dos complexos de níquel com citrato em substrato de platina.....	63
Figura 27. Voltametrias cíclicas das soluções do ZnSO_4 e dos complexos de zinco com citrato em substrato de platina.....	63
Figura 28. Voltametria cíclica da solução de Nb-citrato em substrato de platina.....	64
Figura 29. Voltametrias cíclicas das soluções do CuSO_4 e dos complexos de cobre com oxalato em substrato de platina.....	65
Figura 30. Voltametrias cíclicas das soluções do NiSO_4 e dos complexos de níquel com oxalato em substrato de platina.....	65
Figura 31. Voltametrias cíclicas das soluções do ZnSO_4 e dos complexos de zinco com oxalato em substrato de platina.....	66
Figura 32. Voltametria cíclica da solução de Nb-oxalato em substrato de platina.....	67
Figura 33. Gráfico da carga em função do tempo para as eletrólises do CuSO_4 e dos complexos de cobre com acetato em substrato de platina.....	70

Figura 34. Gráfico da carga em função do tempo para as eletrólises do CuSO_4 e dos complexos cobre com citrato em substrato de platina.....	70
Figura 35. Voltametrias cíclicas das soluções do CuSO_4 e dos complexos isolados (<i>ex-situ</i>) com os diferentes ligantes em substrato de platina.....	71
Figura 36. Gráfico da carga em função do tempo para as eletrólises do CuSO_4 e dos complexos <i>ex-situ</i> com os diferentes ligantes em substrato de platina, todos no potencial de $-0,63\text{ V}$	71
Figura 37. Voltamogramas das soluções dos sais de sulfatos em eletrodo de aço 1020.....	74
Figura 38. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos dos sais de sulfatos.....	77
Figura 39. Voltamograma da solução da mistura de CuSO_4 e ZnSO_4 em eletrodo de aço 1020.....	78
Figura 40. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos da mistura dos sulfatos de Cu e Zn, nos potenciais de $-1,10$, $-1,20$ e $-1,30\text{ V}$	80
Figura 41. Voltamogramas das soluções com CuSO_4 e dos complexos com acetato em eletrodo de aço 1020.....	81
Figura 42. Voltamogramas das soluções com NiSO_4 e dos complexos com acetato em eletrodo de aço 1020.....	82
Figura 43. Voltamogramas das soluções com ZnSO_4 e dos complexos com acetato em eletrodo de aço 1020.....	82
Figura 44. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos de cobre sem e com acetato.....	87
Figura 45. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos de níquel sem e com acetato.....	87
Figura 46. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos de zinco sem e com acetato.....	88
Figura 47. Voltamogramas das soluções das misturas de Cu e Zn sem e com acetato em eletrodo de aço 1020.....	90
Figura 48. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos da mistura de Cu e Zn com acetato em $-1,10$, $-1,20$ e $-1,30\text{ V}$	93
Figura 49. Voltamogramas das soluções do CuSO_4 e dos complexos de cobre com citrato em eletrodo de aço 1020.....	96

Figura 50. Voltamogramas das soluções do NiSO_4 e dos complexos de níquel com citrato em eletrodo de aço 1020.....	96
Figura 51. Voltamogramas das soluções do ZnSO_4 e dos complexos de zinco com citrato em eletrodo de aço 1020.....	97
Figura 52. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos CuSO_4 e dos complexos de cobre com citrato.....	101
Figura 53. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos NiSO_4 e dos complexos de níquel com citrato.....	102
Figura 54. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos ZnSO_4 e dos complexos de zinco com citrato.....	102
Figura 55. Voltamogramas das soluções do Cu-/Zn-SO_4 e da mistura dos complexos de Cu e Zn com citrato em eletrodo de aço 1020.....	104
Figura 56. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO_4 e da mistura dos complexos de Cu e Zn com citrato em -1,10 V.....	108
Figura 57. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO_4 e da mistura dos complexos de Cu e Zn com citrato em -1,20 V.....	108
Figura 58. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO_4 e da mistura dos complexos de Cu e Zn com citrato em -1,30 V.....	109
Figura 59. Voltamogramas das soluções do CuSO_4 e dos complexos de cobre com oxalato em eletrodo de aço 1020.	111
Figura 60. Voltamogramas das soluções do NiSO_4 e dos complexos de níquel com oxalato em eletrodo de aço 1020.....	111
Figura 61. Voltamogramas das soluções do ZnSO_4 e dos complexos de zinco com oxalato em eletrodo de aço 1020.....	113
Figura 62. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos CuSO_4 e dos complexos de cobre com oxalato.....	117
Figura 63. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos NiSO_4 e dos complexos de níquel com oxalato.....	117
Figura 64. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos ZnSO_4 e dos complexos de zinco com oxalato.....	118

Figura 65. Voltamogramas das soluções do Cu-/Zn-SO ₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com oxalato em eletrodo de aço 1020.....	119
Figura 66. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO ₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com oxalato em -1,10 V.....	124
Figura 67. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO ₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com oxalato em -1,20 V.....	124
Figura 68. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO ₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com oxalato em -1,30 V.....	125
Figura 69. Voltamogramas da solução de Nb-citrato em substrato dos depósitos obtidos dos sistemas <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com citrato	127
Figura 70. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-citrato (<i>ex-situ</i>) em 1,10, -1,20 e -1,30 V e os mesmos quando recoberto com Nb-citrato.....	130
Figura 71. Voltamogramas das soluções do Cu-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 4,5), Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 2,5) e Cu-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 2,8) em eletrodo de aço 1020.....	132
Figura 72. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>) nos potenciais de -1,10, -1,20 e 1,30 V	134
Figura 73. Voltamogramas das soluções do Ni-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 4,5), Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 2,5) e Ni-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 3,5) em eletrodo de aço 1020.....	135
Figura 74. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Ni-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>).....	138
Figura 75. Voltamogramas das soluções do Cu-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 4,5), Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 4,5), Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 2,5) e Cu-/Zn-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>) (pH = 3,5) em eletrodo de aço 1020.....	139
Figura 76. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Nb-/Zn-oxalato.....	142
Figura 77. Voltamogramas da solução de Nb-oxalato em substrato dos depósitos obtidos dos sistemas <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com oxalato.....	143
Figura 78. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>) e os mesmos quando recoberto com Nb-oxalato.....	147

Figura 79. Difratoograma de dispersão de raios X do aço 1020 puro.....	148
Figura 80. Difratoograma de dispersão de raios X do depósito obtido do sistema Cu-citrato <i>in-situ</i> 10:1 sobre eletrodo de aço 1020.....	149
Figura 81. Difratoograma de dispersão de raios X do depósito obtido do sistema Cu-citrato <i>in-situ</i> 1:5 sobre eletrodo de aço 1020.....	150
Figura 82. Difratoograma de dispersão de raios X do depósito obtido do sistema Cu-citrato <i>ex-situ</i> sobre eletrodo de aço 1020.....	151
Figura 83. Difratoograma de dispersão de raios X do depósito obtido do sistema Cu-citrato <i>ex-situ</i> recoberto com Nb-citrato (pós-deposição) sobre eletrodo de aço 1020.....	152
Figura 84. Difratoograma de dispersão de raios X dos depósitos obtidos dos complexos Zn-citrato (A) e Zn-oxalato (B), sobre eletrodo de aço 1020.....	154
Figura 85. Difratoograma de dispersão de raios X dos depósitos obtidos do sistema Cu-/Zn-citrato <i>ex-situ</i> nos potenciais de -1,10 V (A), -1,20 V (B) e -1,30 V (C), sobre eletrodo de aço 1020.....	157
Figura 86. Difratoograma de dispersão de raios X dos depósitos obtidos no potencial de -1,10V dos sistemas Cu-/Nb-oxalato (A), Cu-/Zn-oxalato (B) e Cu-/Zn-/Nb-oxalato (B), sobre eletrodo de aço 1020.....	160
Figura 87. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos de CuSO ₄ , Cu-acetato (<i>ex-situ</i>), Cu-oxalato (<i>ex-situ</i>) e Cu-citrato (<i>ex-situ</i>).....	163
Figura 88. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-citrato (<i>in-situ</i>) 10:1, Cu-citrato (<i>in-situ</i>) 1:5 e Cu-citrato (<i>ex-situ</i>).....	165
Figura 89. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-citrato (<i>ex-situ</i>) e Cu-citrato (<i>ex-situ</i>) recoberto com Nb-citrato (<i>ex-situ</i>).....	166
Figura 90. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-/Zn-citrato (<i>ex-situ</i>) e Cu-/Zn-citrato (<i>ex-situ</i>) recoberto com Nb-citrato (<i>ex-situ</i>).....	167
Figura 91. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>) em diferentes potenciais.....	169
Figura 92. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>) e Cu-/Zn-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>) em potenciais diferentes.....	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do aço 1020.....	39
Tabela 2. Resultados das análises elementares (C, H, N) dos complexos obtidos.....	49
Tabela 3. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sulfatos de Cu, Ni e Zn em substrato de aço 1020.....	75
Tabela 4. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes dos sais de sulfatos em substrato de aço 1020.....	76
Tabela 5. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos obtidos da mistura dos sulfatos de Cu e Zn em substrato de aço 1020.....	79
Tabela 6. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes da mistura dos sulfatos de Cu e Zn	80
Tabela 7. Micrografias dos depósitos dos sistemas <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com acetato em substrato de aço 1020, com aumento de 8000 vezes.....	84
Tabela 8. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes dos sistemas com acetato em substrato de aço 1020.....	85
Tabela 9. Fotografias sem aumento dos depósitos dos sistemas <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com acetato em substrato de aço 1020.....	86
Tabela 10. Micrografias dos depósitos do sistema Cu-/Zn-acetato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V, com aumento de 8000 vezes.....	91
Tabela 11. Fotografias sem aumento dos depósitos do sistema Cu-/Zn-acetato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V.....	92
Tabela 12. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes do sistema Cu-/Zn-acetato em substrato de aço 1020.....	93
Tabela 13. Micrografias dos depósitos dos sistemas <i>in-situ</i> (10:1 e 1:5) e <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com citrato em substrato de aço 1020, com aumento de 8000 vezes.....	98
Tabela 14. Fotografias sem aumento dos depósitos dos sistemas <i>in-situ</i> (10:1 e 1:5) e <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com citrato em substrato de aço 1020.....	99
Tabela 15. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes dos sistemas com citrato em substrato de aço 1020.....	100

Tabela 16. Micrografias dos depósitos do sistema Cu-/Zn-citrato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V, com aumento de 8000 vezes.....	105
Tabela 17. Fotografia sem aumento dos depósitos do sistema Cu-/Zn-citrato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V.....	106
Tabela 18. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes do sistema Cu-/Zn-citrato em substrato de aço 1020.....	107
Tabela 19. Micrografias dos depósitos dos sistemas <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com oxalato em substrato de aço 1020, com aumento de 8000 vezes.....	114
Tabela 20. Fotografias sem aumento dos depósitos dos sistemas <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com oxalato em substrato de aço 1020.....	115
Tabela 21. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes dos sistemas com oxalato em substrato de aço 1020.....	116
Tabela 22. Micrografias dos depósitos do sistema Cu-/Zn-oxalato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V, com aumento de 8000 vezes.....	121
Tabela 23. Fotografia sem aumento dos depósitos do sistema Cu-/Zn-oxalato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V.....	122
Tabela 24. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagem dos elementos e classificação em homogêneo ou não, dos depósitos resultantes do sistema Cu-/Zn-oxalato em substrato de aço 1020.....	123
Tabela 25. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn com citrato em substrato de aço 1020, recobertos com Nb-citrato.....	128
Tabela 26. Micrografias (8000 vezes), fotografias (sem aumento) e porcentagem dos elementos dos depósitos dos sistemas Cu-/Zn-citrato <i>ex-situ</i> nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V em substrato de aço 1020, recobertos com Nb-citrato em -1,30 V.....	129
Tabela 27. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas Cu-/Nb-oxalato <i>ex-situ</i> nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V em substrato de aço 1020.....	133
Tabela 28. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas Ni-/Nb-oxalato <i>ex-situ</i> em diferentes potenciais sobre substrato de aço 1020.....	137
Tabela 29. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas Cu-/Zn-/Nb-oxalato <i>ex-situ</i> nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V em substrato de aço 1020.....	140

Tabela 30. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas <i>ex-situ</i> de Cu, Ni e Zn em substrato de aço 1020, recobertos com Nb-oxalato.....	144
Tabela 31. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas Cu-Zn-oxalato <i>ex-situ</i> em diferentes potencias sobre substrato de aço 1020, recobertos com Nb-oxalato em -1,30 V.....	146
Tabela 32. Valores de $d(hkl)$ referente ao aço 1020.....	148
Tabela 33. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-citrato <i>in-situ</i> 10:1.....	149
Tabela 34. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-citrato <i>in-situ</i> 1:5.....	150
Tabela 35. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-citrato <i>ex-situ</i>	151
Tabela 36. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-citrato <i>ex-situ</i> recoberto com Nb-citrato (pós-deposição).....	153
Tabela 37. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Zn-citrato <i>ex-situ</i>	155
Tabela 38. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Zn-oxalato <i>ex-situ</i>	155
Tabela 39. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-citrato <i>ex-situ</i> no potencial de -1,10 V.....	158
Tabela 40. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-citrato <i>ex-situ</i> no potencial de -1,20 V.....	158
Tabela 41. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-citrato <i>ex-situ</i> no potencial de -1,30 V.....	158
Tabela 42. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Nb-oxalato <i>ex-situ</i> no potencial de -1,10 V.....	161
Tabela 43. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-oxalato <i>ex-situ</i> no potencial de -1,10 V.....	161
Tabela 44. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-/Nb-oxalato <i>ex-situ</i> no potencial de -1,10 V.....	161
Tabela 45. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem e com recobrimentos de Cu, obtidos a partir do CuSO ₄ ou dos sistemas <i>ex-situ</i> com os ligantes acetato, oxalato e citrato.....	164

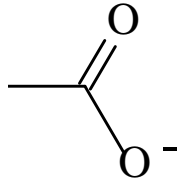
Tabela 46. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem e com recobrimentos para os sistemas Cu-citrato	166
Tabela 47. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com Cu-citrato <i>ex-situ</i> e deste com Nb-citrato.....	167
Tabela 48. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com Cu-/Zn-citrato <i>ex-situ</i> e deste com Nb-citrato.....	168
Tabela 49. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com Cu-/Zn-oxalato <i>ex-situ</i>	169
Tabela 50. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com Cu-/Zn-/Nb-oxalato <i>ex-situ</i>	171

ABREVIATURAS

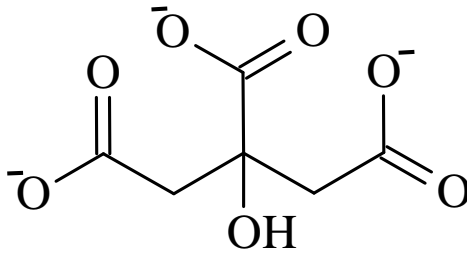
Cu-citrato.....	$\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]$
Ni-citrato.....	$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Zn-citrato.....	$\text{Na}_4[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]\cdot \text{H}_2\text{O}$
Nb-citrato.....	$(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]\cdot 1\text{H}_2\text{O}$
Cu-oxalato.....	$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Ni-oxalato.....	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Zn-oxalato.....	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Nb-oxalato.....	$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Cu-acetato.....	$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$
Ni-acetato.....	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zn-acetato.....	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

LIGANTES ESTUDADOS

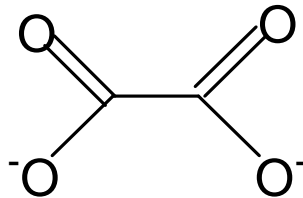
Íon Acetato: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$



Íon citrato: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{3-}$



Íon oxalato: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



SUMÁRIO

1 - Introdução.....	23
1.1 - Corrosão e o desenvolvimento de novos banhos.....	23
1.2 - Eletrodeposição.....	24
1.3 - Uso de agentes complexantes em eletrodeposição.....	25
1.4 - Alguns aspectos sobre o nióbio.....	28
1.5 - Proposta de trabalho.....	31
2 - Objetivos.....	34
3 - Parte Experimental	35
3.1 - Reagentes utilizados	35
3.2 - Instrumentação e medidas.....	35
3.2.1 - Análise elementar.....	35
3.2.2 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	35
3.2.3 - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	36
3.2.4 - Experimentos eletroquímicos.....	36
3.2.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
3.2.6 - Espectroscopia de dispersão de raios X (EDX).....	37
3.2.7 - Espectroscopia de difração de raios X (DRX).....	37
3.2.8 - Medidas de pH.....	38
3.2.9 - Estudos de reflectância.....	38
3.2.10 - Fotografias digitais.....	38
3.2.11 - Estudos de corrosão.....	38
3.2.12 - Aço 1020.....	39
3.3 - Sínteses dos complexos.....	39

3.3.1 - Síntese dos complexos Cu-citrato, Ni-citrato, Zn-citrato, Cu-oxalato, Ni-oxalato e Zn-oxalato	39
3.3.2 - Síntese do complexo Nb-citrato obtido a partir do Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	40
3.4 - Formação <i>in-situ</i>	40
4 - Resultados e Discussão	41
4.1 - Caracterizações dos complexos no estado sólido.....	41
4.1.1 - Estudos por espectroscopia de infravermelho.....	41
4.1.1.a - Estudos dos complexos com o ligante citrato.....	43
4.1.1.b - Estudos dos complexos com o ligante oxalato.....	46
4.1.2 - Estudos por análise elementar.....	48
4.2 - Caracterização dos complexos em solução.....	52
4.2.1 - Estudos dos complexos por espectrofotometria na região UV-visível.....	52
4.2.2 - Estudos dos complexos por voltametria cíclica.....	57
4.2.2.a - Estudos dos complexos com ligante acetato.....	58
4.2.2.b - Estudos dos complexos com ligante citrato.....	61
4.2.2.c - Estudos dos complexos com ligante oxalato.....	64
4.3 - Estudos de carga em função do tempo.....	68
4.4 - Estudos de eletrólise, morfologia e caracterização dos depósitos obtidos em substrato de aço 1020.....	72
4.4.1 - Sistemas com sais de sulfatos.....	73
4.4.1.a - Banhos dos metais individuais.....	73
4.4.1.b - Banhos com as misturas dos sais de sulfatos.....	77
4.4.2 - Sistemas dos complexos com acetato como fontes de metais.....	81
4.4.2.a - Banhos com complexos individuais com acetato.....	81
4.4.2.b - Banhos com mistura de complexos com acetato.....	88
4.4.3 - Sistemas dos complexos com citrato como fonte de metais.....	94

4.4.3.a - Banhos com complexos individuais com citrato.....	94
4.4.3.b - Banhos com mistura de complexos com citrato.....	103
4.4.4 - Sistemas dos complexos com oxalato como fontes de metais.....	109
4.4.4.a - Banhos com complexos individuais com oxalato.....	109
4.4.4.b - Banhos com mistura de complexos com oxalato.....	118
4.5 - Banhos com complexos de nióbio.....	125
4.5.1 - Sistema com Nb-citrato.....	125
4.5.2 - Sistema com Nb-oxalato.....	131
4.5.2.a - Codeposição com nióbio.....	131
4.5.2.a.1 - Liga de cobre e nióbio.....	131
4.5.2.a.2 - Liga de níquel e nióbio.....	134
4.5.2.a.3 - Liga ternária (cobre, zinco e nióbio).....	138
4.5.2.b – Pós-deposição de nióbio.....	142
4.6 - Estudos de difração de Raios X.....	147
4.6.1 - Aço 1020.....	148
4.6.2 - Depósitos obtidos dos banhos de cobre com citrato.....	149
4.6.3 - Depósitos obtidos dos banhos de zinco.....	153
4.6.4 - Depósitos obtidos dos banhos de cobre e zinco com citrato.....	156
4.6.5 - Depósitos obtidos dos banhos de cobre, zinco e nióbio com oxalato.....	159
4.7 - Estudos de corrosão.....	162
5 - Conclusões.....	172
Referências Bibliográficas.....	176

1- Introdução

1.1 - Corrosão e o desenvolvimento de novos banhos

A corrosão que consiste no processo de oxidação de um elemento por reação entre o metal e o oxigênio, produzindo um óxido metálico, é um entrave ao progresso em diversas áreas [1,2].

Estudos realizados pelo Congresso dos EUA mostraram que o custo total (direto e indireto) com a corrosão é da ordem de US\$ 276 bilhões, ou 3,1% do PIB americano [3]. No Brasil e a Europa, as porcentagens em relação aos respectivos PIB, ficaram próximas dos valores americanos [4]. O mesmo estudo mostrou que dos US\$ 121 bilhões gastos com métodos de combate à corrosão, 108,6 bilhões (89,7%) foram destinados para o tratamento de superfície (revestimento e pintura) [3].

Atualmente, a maioria dos processos de obtenção galvânica dos revestimentos faz uso de banhos contendo cianetos, cujos depósitos resultantes possuem excelentes propriedades, mas estes banhos exigem um rigoroso controle do ambiente de trabalho e dos efluentes [5-8]. Em função das crescentes exigências e regulamentações governamentais, tem-se procurado substituir estes banhos por alternativas capazes de minimizar os impactos ambientais [5,7,8].

Assim, a indústria de tratamento de superfície frente às exigências do mercado, vive uma gradual, mas densa evolução em constante batalha pela redução de custos nos processos industriais e no desenvolvimento de soluções que agridam menos o meio ambiente e a saúde do trabalhador.

Uma forma de evitar a corrosão é fazer eletrodepósitos em substratos menos nobres e esse trabalho busca propor alternativas para os banhos eletrólitos.

1.2 – Eletrodeposição

Nos últimos 150 anos é que a eletrodeposição passou a ser considerada como uma atividade industrial [9]. Nesse período ganhou importância como um método barato e versátil para processos de acabamentos de superfície, principalmente em aplicações decorativas e para proteção. Assim, a eletrodeposição de metais é uma área que vem sendo extensivamente estudada [9-11].

A eletrodeposição, que é um processo de deposição de um metal sobre determinado substrato por meio de eletrólise, é uma técnica bastante utilizada em tratamentos de superfície [6,10,11]. Esse processo tem por objetivo alterar as características de uma superfície fornecendo, por exemplo, um melhor acabamento estético, boa aderência e brilho, maior capacidade de opor-se à corrosão e resistência ao desgaste, implicando no aumento da vida útil do material [11]. Isso tudo reflete, na preservação ambiental ao prevenir o acúmulo de sucata ou ao diminuir a exploração de fontes naturais.

O mecanismo de eletrodeposição envolve primeiramente a redução do cátion metálico que se pretende depositar na superfície do substrato, por meio de um potencial ou corrente aplicada [12,13]. Em seguida, outros átomos do metal agregam-se ao primeiro, formando o núcleo de uma nova fase [12,13]. Quando toda superfície está coberta com pelo menos uma monocamada, a deposição passa a ocorrer sobre o mesmo metal e não sobre um metal de substrato diferente [12,13]. A formação das primeiras camadas determina a estrutura e a aderência dos eletrodepósitos.

Mesmo na era da tecnologia, a formação de ligas metálicas, tanto por processos metalúrgicos como por eletrodeposição, ainda é um dos problemas em diversas áreas como: física, química e engenharia de materiais. As buscas por novos materiais que apresentem propriedades

específicas com custos acessíveis tornam este tema sempre atual, gerando os mais diferentes tipos de estudos.

O termo “liga” refere-se à combinação de um elemento metálico, com um ou outros elementos (não necessariamente metálicos) [6,11]. Um exemplo importante de liga é o aço, sendo este constituído de ferro e carbono.

A produção de ligas visa obter determinadas propriedades, como maior resistência mecânica, dureza e maleabilidade, que possuem aplicações específicas em diversos ramos. A maioria dos materiais metálicos comercialmente disponíveis são ligas.

Entre as ligas mais estudadas está a liga Cu-Zn, conhecida popularmente como latão, que é muito utilizada industrialmente devido ao fato de oferecer proteção contra a corrosão e apresentar coloração com valor decorativo [14,15].

1.3 – Uso de agentes complexantes em eletrodeposição

Na eletrodeposição moderna é conhecido que a presença de pequenas quantidades de aditivos nos banhos de eletrodeposição leva à mudanças significativas na natureza dos depósitos [16-27]. Esses aditivos podem agir como abrillantadores ou niveladores afetando a estrutura e rugosidade dos depósitos [10,11,17,19].

Depósitos frágeis, irregulares e de pouco brilho são, na maioria das vezes, obtidos quando a deposição se faz sem aditivos. Assim aditivos são usados com o objetivo de obter filmes homogêneos e com propriedades desejadas. Mesmo em baixa concentração, a presença de aditivos modifica a estrutura, a morfologia e algumas propriedades tais como orientação cristalina, rugosidade e aderência [10,16,17]. No entanto, grande parte do que é chamado de aditivos é na

verdade, agentes complexantes ou coordenantes. Na química inorgânica de metais de transição, são tratados como ligantes, os quais se coordenam aos metais por átomos específicos.

Assim, um agente complexante pode formar complexos com um ou com ambos os metais presentes nos banhos eletrolíticos. Quando um agente complexante é efetivo na deposição de metais simples, também será apropriado para ser usado em banhos de deposição de ligas do mesmo tipo [28].

Os potenciais de redução de alguns pares de metais podem ser aproximados com a utilização de complexantes fornecendo ligas estáveis, homogêneas e com propriedades desejadas. Isso pode ser atribuído ao aumento da polarização nas soluções de deposição a partir de íons complexos, ou adsorção do complexo à superfície ativa do catodo [28,29]. Também, a complexação do íon metálico evita uma pequena tendência do metal mais ativo de deslocar o outro em solução [11,28].

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos nessa área do conhecimento, onde o número de aditivos estudados é muito grande. Além disso, muita atenção tem sido dada à eletrodeposição de ligas. Entre muitos trabalhos envolvendo estudos com aditivos têm-se os de:

- Mouanga *et al* estudaram a influência dos sítios ligantes dos aditivos nos processos de eletrodeposição, em que uma simples diferença nos átomos doadores alterava as características dos depósitos (orientação cristalográfica e resistência à corrosão). Eles analisaram os efeitos da tiouréia (enxofre), uréia (oxigênio) e guanidina (nitrogênio) em depósitos de zinco obtidos a partir de banhos contendo cloretos sobre corrente contínua [30];
- Fujiwara & Enomoto estudaram a deposição da liga Cu-Zn utilizando glucoptonato como aditivo em diferentes valores de pH (4,5 e 10,0) [31];

- Quinet *et al* verificaram a influência da sacarina e tiouréia nos estágios iniciais da eletrodeposição de cobre sobre substrato de platina, onde observaram que os depósitos na presença de tiouréia apresentaram morfologias lisas e brilhantes e com sacarina a morfologia do cobre é ligeiramente modificada [32];
- Lallemand *et al* utilizaram fitalimida e um novo aditivo (não informado) como aditivos orgânicos para entender a influência dos diferentes grupos funcionais destes compostos na obtenção de filmes finos de CoFe [33];
- Carlos *et al* analisaram a eletrodeposição da liga Zn-Fe a partir de banhos alcalinos na presença de sorbitol sobre substrato de platina. Observaram que depósitos lisos e rugosos foram obtidos dependendo da densidade da corrente de deposição e da composição do banho [34];
- Mouanga *et al* eletrodepositaram ligas de Zn-Co sobre corrente contínua na presença e ausência de cumarina, em pH = 5. As ligas não apresentaram orientação cristalográfica preferencial na ausência do aditivo. Já na presença de cumarina o depósito possui planos cristalográficos preferenciais e grãos refinados [35];
- Gómez *et al* analisaram as propriedades estruturais, magnéticas e corrosivas da liga ternária de Cu-Ni-Mo, eletrodepositada em pH 4,0 a partir de banhos contendo citrato como aditivo. Os depósitos foram brilhantes e mostraram baixa rugosidade. Os dados de corrosão mostraram que pequenas quantidades de níquel nos depósitos não causam mudanças significativas no potencial de corrosão para valores mais positivos, mas ocorre uma diminuição na taxa de corrosão [36];
- Juskenas *et al* estudaram o aditivo d-manitol na eletrodeposição de Cu-Zn utilizando uma solução alcalina em três valores de pH (13,0; 13,5, 14,0). O d-manitol pode atuar

como complexante do cobre. O depósito com 40% de zinco apresentou uma coloração amarelo ouro. Já o depósito rico em zinco (60-70%) foi obtido com coloração cinza e sem aparência decorativa [37].

Neste trabalho, foram estudados os aditivos: acetato, citrato e oxalato. Em relação a esses, surgiu à idéia de fazer um levantamento do número de trabalhos publicados em eletrodeposição, nas últimas três décadas, na rede eletrônica “SCOPUS” conjugando as palavras “electrodeposition and ligand (acetate, oxalate or citrate)”. Esta pesquisa teve a finalidade de observar o desenvolvimento da pesquisa nessa área do conhecimento.

A Figura 1 apresenta a pesquisa bibliográfica realizada em 06/12/09 sobre o número de publicações para cada aditivo nos últimos 30 anos. Observa-se um número considerável de trabalhos publicados na área de eletrodeposição com esses ligantes carboxilatos, com um crescimento de trabalhos nesse período para todos os ligantes individuais.

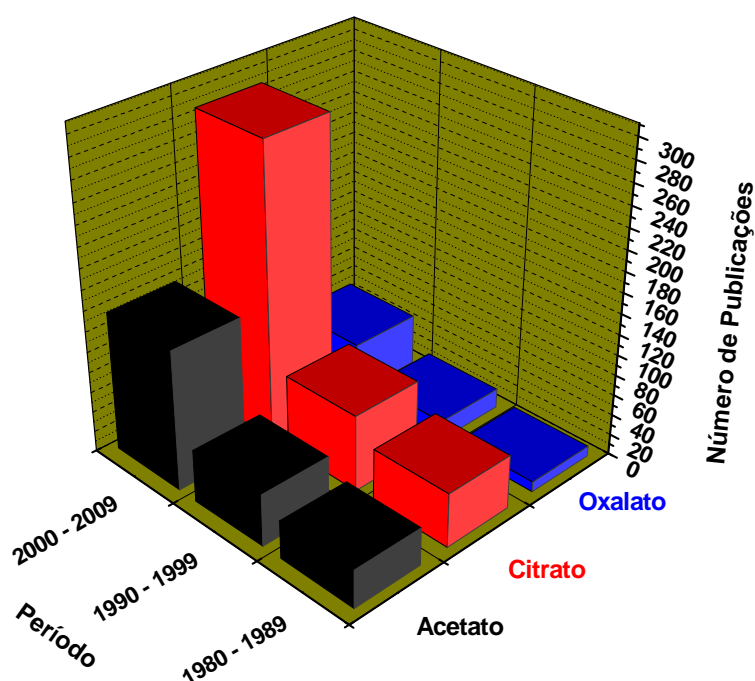


Figura 1: Número de publicações relacionadas à eletrodeposição com os aditivos acetato, citrato e oxalato no período de 1979 a 2009, conforme levantamento na rede “SCOPUS” em 06/12/09.

O citrato é o que apresenta maior crescimento, com cerca de 290 publicações na corrente década. Frente ao grande número de aditivos que são utilizados em banhos de eletrodeposição, pode-se dizer que os apresentados aqui possuem uma representação significativa nessa área de pesquisa, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais.

1.4 – Alguns aspectos sobre o nióbio

Dentro de um objetivo mais amplo, tem-se por mérito a pesquisa na química de nióbio, tal como eletrodeposição desse metal.

O nióbio recebeu seu nome em homenagem a Níobe, deusa grega, filha do mitológico rei Tântalo [38]. Foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett e foi isolado em 1866 por Blomstrand, através da redução do sal de cloreto em atmosfera de hidrogênio [39].

O nióbio, o qual se encontra associado ao tântalo, é um elemento metálico de filiação magmática e é uma das substâncias de menor concentração na crosta terrestre (24 ppm) [38].

É um metal refratário com ponto de fusão de 2468°C, promissor para aplicações em altas temperaturas e destaca-se pelas seguintes características: elevada resistência à corrosão de ácidos, baixa resistência à oxidação, é supercondutor abaixo de 270 °C negativos e possui forte afinidade com carbono, oxigênio e nitrogênio [40,41]. Sua estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (ccc) permite um fácil deslizamento das camadas permitindo assim, que o metal puro seja mole e dúctil.

O solo brasileiro detém 91% das reservas mundiais de nióbio [41,42]. O município de Araxá, em Minas Gerais, possui a maior reserva do metal. A empresa privada CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) realiza a extração, processamento, fabricação e comercialização de nióbio metálico e seus produtos [42]. É a única empresa do setor que opera

desde a mina até a manufatura de produtos de nióbio de alto valor agregado, incluindo o óxido, ligas de grau vácuo (FeNb e NiNb) e nióbio metálico [42].

Na década de 1950, com o início da corrida espacial, aumentou a procura por ligas de nióbio. Ligas metálicas de alta rigidez foram desenvolvidas para a utilização nas indústrias aeronáutica, espacial, nuclear, opto-eletrônica e siderúrgica [38,42].

O nióbio é utilizado na fabricação de diversas ligas aplicadas à indústria e ligas magnéticas supercondutoras. Sua presença em ligas melhora as propriedades do aço usado em sistemas de alta resistência como na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão. Superligas são usadas em turbinas das aeronaves a jato em altas temperaturas e suportam condições severas de oxidação. O nióbio é também usado na produção de ligas supercondutoras de nióbio-titânio para a fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética [38, 41,42].

Devido à formação de um filme de óxido (Nb_2O_5), o nióbio é um material bastante resistente à corrosão, principalmente em meios aquosos. Este filme possui características protetoras e fortemente aderentes. Por apresentar excelentes propriedades e alta resistência à corrosão, apesar do seu custo relativamente elevado, o nióbio é um material que tem se destacado no cenário científico e tecnológico, podendo se tornar um material muito promissor para ser usado em vários tipos de indústrias [43].

Apesar de excelentes propriedades físicas, o nióbio permanece como um elemento metálico difícil de eletrodepositar em condições moderadas [44]. Alguns dos fatores que podem contribuir para a dificuldade em eletrodepositá-lo incluem: um potencial de redução bastante negativo que leva a interferência por evolução de hidrogênio em soluções aquosas, tendência das

espécies de nióbio para reagir com oxigênio para formar espécies eletroquimicamente inativas e normalmente ele forma complexos em baixo estado de oxidação (IV, III e II) [44].

Os atuais métodos de eletrodeposição de nióbio envolvem altas temperaturas, isto é, temperaturas acima de 700 °C, a partir de uma mistura de sais fundidos de haletos alcalinos [45-48]. A literatura também tem reportado tentativas de eletrodeposição de composto nióbio em solventes orgânicos à temperatura ambiente [44] e através de outros processos como o de fosfatização [49,50], o que difere deste trabalho.

1.5 – Proposta de trabalho

Como já comentado, a maioria dos processos de obtenção galvânica dos revestimentos faz uso de banhos contendo cianetos [5,7,8], que exigem um rigoroso controle do ambiente de trabalho e dos efluentes. O uso de aditivos orgânicos é uma alternativa menos tóxica e extremamente importante na formação das estruturas dos depósitos, influenciando diretamente na granulometria, brilho, tensão interna, porosidade e até mesmo na composição química dos filmes formados.

De modo geral, observa-se que a química de eletrodeposição é bastante explorada. Embora se tenha tido muitos avanços nos estudos da cinética dos processos de deposições, há ainda muitos aspectos desconhecidos sobre a ação dos aditivos [16,21], sendo um campo de estudos em potencial.

A ação de muitos aditivos nos processos de eletrodeposição envolve suas reações com os íons metálicos para formação *in-situ* de compostos de coordenação. Complexos formados *in-situ* podem estar sujeitos a diferentes composições de ligantes. Até mesmo os eletrólitos podem ser

coordenantes, prejudicando as coordenações dos ligantes. Ainda, o controle de protonação dos sítios ligantes deve ser severo.

O grupo tem buscado desenvolver novos banhos eletrolíticos usando compostos de coordenação gerados *ex-situ* com diferentes agentes complexantes [51-54]. Isso pode viabilizar o controle das condições de eletrodeposição, uma vez que os iniciadores dos processos seriam complexos bem definidos e isto poderá influenciar diretamente na formação dos átomos, que são os primeiros átomos adsorvidos na superfície e são eles que determinam as características dos depósitos.

Watanabe em 2003 realizou sínteses de cobre com diferentes ligantes (uréia, acetato, tartarato, oxalato e citrato) nas proporções de 1:1 e 1:5 (metal:ligante) e observou que a estequiometria de síntese é relevante para o tipo de complexo. Com complexos formados na proporção de 1:1 apresentaram potenciais de redução mais positivos do que os obtidos na proporção 1:5, mostrando que os aditivos influenciavam diretamente nas densidades eletrônicas dos metais, propiciando diferentes depósitos sobre substrato de platina [55].

Boechat em 2003 estudou a eletrodeposição de complexos de cobre em substrato de platina e aço 1010 com os ligantes derivados do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA), ácido nitrotriácético (NTA) e tetraetilenopentamina (TEPA). Realizou sínteses nas proporções de 1:1 e 1:2 (metal:ligante) e observou que os complexos com EDTA, CDTA e DTPA não apresentaram deposição de cobre sobre platina no intervalo de potenciais estudado [56].

Watanabe em 2008 analisou atuação de complexos de Cu(II), Ni(II), Zn(II) e a formação de diversas ligas destes metais com os ligantes etilenodiamina (EDA), tetraetilenopentamina (TEPA), oxalato ou citrato, sobre substrato de aço 1010. Foi observado que os ligantes

nitrogenados atuam diferentemente dos ligantes carboxilatos nos processo de eletrodeposição [57].

Assim, tem-se buscado a geração de complexos *ex-situ* de íons de Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Nb(V), em comparação à banhos obtidos por complexos formados *in-situ* (na presença de pouco e em excesso de ligante), buscando evitar o excesso de aditivos e melhorar o controle das condições de operação. Trata-se de um aspecto diferenciado nesta área do conhecimento.

2 – Objetivos

- ✓ Sintetizar e caracterizar complexos de Cu(II), Ni (II), Zn(II) e Nb(V) com os ligantes acetato, citrato e oxalato;
- ✓ Caracterizações dos complexos, utilizando-se as técnicas de espectrofotometria na região do Ultra Violeta-Vísivel, espectrofotometria na região do infravermelho e análise elementar;
- ✓ Estudos de caracterização dos banhos de eletrodeposição dos complexos isolados e dos complexos gerados *in-situ* na presença de 0,1 e 5 equivalentes de ligante;
- ✓ Aplicação dos complexos em eletrodeposição;
- ✓ Caracterização morfológica dos eletrodepósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e quantificação percentual dos elementos por Energia Dispersiva de Raios X (EDX);
- ✓ Estudos de corrosão e difração de Raios X dos depósitos obtidos.

3 - Parte experimental

3.1 - Reagentes utilizados

Para as realizações das sínteses e caracterizações foram utilizados acetona, metanol e etanol da Chemis, destilados por fracionamento. Sulfato de sódio, acetato de sódio, oxalato de potássio e ácido nítrico da J.T.Baker. Citrato de sódio, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio de procedência Mallinckrodt. Ácido cítrico e ácido acético da Synth. Água oxigenada e amônia de procedência da Merck. Acetato de zinco e cobre da Reagen. Acetato de níquel da Acros. Amônio-oxalato de nióbio e pentóxido de nióbio foram obtidos da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

3.2 – Instrumentação e medidas

3.2.1 – Análise elementar

Para a realização dos experimentos de determinações de análise elementar, foi utilizado um analisador elementar automático, modelo EA 1110 – CHNS da Fisons Instruments. Determinaram-se o teor de C, H e N para os complexos sintetizados.

3.2.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos no espectrofotômetro Bomem-Hartmann & Braun – MB – Series. As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio, KBr, na proporção de 1:100 (complexo:KBr)

3.2.3 – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Para os estudos de espectrofotometria, utilizou-se um espectrofotômetro de UV-visível da marca Jasco modelo V-630. Para a realização das medidas, foram utilizadas cubetas retangulares de quartzo de caminho ótico de 1,00 cm. Os espectros foram obtidos em solução aquosa de Na_2SO_4 , que foi o eletrólito utilizado nas voltametrias e eletrólises. A concentração dos metais em solução foi de $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.2.4 – Experimentos eletroquímicos

Nos estudos de voltametrias cíclicas e nos estudos de deposição dos metais nos substratos de interesse (platina ou aço 1020), foi utilizado o potenciostato MQPG-01 da Micro-Química interfaceado a um computador. A cela utilizada foi do tipo METHRON de 30 mL, sendo que os banhos estudados foram preparados com os metais na concentração de $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. O eletrólito suporte foi Na_2SO_4 ($\mu = 0,50$; concentração de $0,167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e tipicamente o pH das soluções foram ajustados para o valor de $4,5 \pm 0,1$ (exceto para soluções com complexo Nb-oxalato, onde pH foi o pH resultante da dissolução dos componentes) com a adição de H_2SO_4 ou NaOH . Os valores de pH e força iônica (μ) foram escolhidos com base em estudos anteriores [58], onde as voltametrias apresentaram picos bem definidos.

Nas caracterizações por voltametria os eletrodos utilizados foram: eletrodo de calomelano saturado como referência, placa de platina como eletrodo auxiliar e disco de platina ($A = 0,20 \text{ cm}^2$) ou aço 1020 ($A = 0,28 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho. As varreduras foram feitas no sentido de potenciais mais positivos para potenciais mais negativos. Antes das medidas, a cela e os eletrodos foram limpos em solução sulfonítrica e as soluções foram degaseadas com argônio.

As eletrólises foram realizadas utilizando eletrodos de aço 1020 ($A = 0,28 \text{ cm}^2$) ou disco de platina ($A = 0,20 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, calomelano saturado como referência e

placa de platina como eletrodo auxiliar, sem agitação do banho e a temperatura de 24 ± 1 °C. Antes das eletrodeposições, os eletrodos foram mergulhados em solução sulfonítrica, exceto os de aço que foram lixados em lixa de 320 e 1500, e polidos na politriz com alumina de 1,0 e 0,3 μm . As deposições foram realizadas a potencial constante aplicando uma carga de 300 mC. Como o tempo da eletrólise dependia do consumo total da carga aplicada, os depósitos apresentaram tempos diferentes.

3.2.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os estudos da morfologia dos eletrodepósitos, obtidos em substrato de aço 1020, foram realizados utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um microscópio LEO 440 ZEISS/LAICA modelo DSM 960, equipado com um sistema de EDX OXFORD com janela de SiLi. As micrografias foram obtidas com ampliações de 200, 1000 e 8000 vezes, sendo que são apresentadas apenas com ampliação de 8000 vezes. A potência do feixe para a obtenção das fotografias foi de 20 KeV.

3.2.6 – Espectroscopia de dispersão de raios X (EDX)

Os dados de EDX foram coletados usando o feixe com uma potência de 15 KeV e em ampliações de 100 e 600 vezes, sendo $3,17 \text{ mm}^2$ e $531,97 \mu\text{m}^2$ as áreas analisadas, respectivamente.

3.2.7 – Espectroscopia de difração de raios X (DRX)

As análises por Difração de raios X foram realizadas no difratômetro de raios X Rigaku Rotaflex RU200B, a partir de radiação Cu K α filtrada ($1,5405 \text{ \AA}$) em 40 kV, 80 mA e varredura

de 2θ (fixando-se $\theta = 2^\circ$). Como os filmes tinham espessura fina utilizou-se ângulo rasante de incidência, no qual o feixe de raios X incide com ângulo θ ($\theta = 2^\circ$) com a amostra girando 2θ .

3.2.8 – Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas com um pHmetro PHM 250 Ion Analyzer Meterlab Radiometer Copenhagen, calibrado com soluções padrões de pH 4, 7 e 10. Usou-se H_2SO_4 ou NaOH para corrigir o pH das soluções.

3.2.9 – Estudos de reflectância

Para estudos de reflectância foi utilizado um espectrofotômetro da marca Varian modelo Cary 5G. Como branco foi utilizado uma pastilha de óxido de magnésio, que devido à cor branca apresenta alta reflectância.

3.2.10 – Fotografias digitais

Fotos sem aumento foram obtidas com uma câmara digital da marca Olympus, modelo FE-210/X-775.

3.2.11 – Estudos de corrosão

Os estudos de corrosão do aço 1020 e deste com revestimentos foram realizados em solução de NaCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, com aeração natural e sem agitação, usando uma célula típica de três eletrodos. O contra eletrodo foi uma placa de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS). As curvas de polarização foram obtidas usando um potenciostato PGSTAT302 (Autolab). As polarizações foram realizadas anodicamente com uma velocidade de varredura do potencial a 1 mVs^{-1} . As medidas foram realizadas em triplicata.

3.2.12 – Aço 1020

Os ensaios foram realizados em substrato de aço 1020 com o objetivo de avaliar uma aplicação mais real do trabalho pois a platina é um material inerte e também pelo fato de que o aço é utilizado em diversas aplicações. Para caráter informativo as especificações de composição do aço 1020, conforme ABNT, seguem na Tabela 1.

Tabela 1: Composição do aço 1020

Aço	C	Mn	P máx.	S máx.
1020	0,18 - 0,23	0,30 - 0,60	0,030	0,050

3.3 - Sínteses dos complexos

3.3.1 – Síntese dos complexos Cu-citrato, Ni-citrato, Zn-citrato, Cu-oxalato, Ni-oxalato e Zn-oxalato [57]

Dissolveram-se os sais dos ligantes em água destilada (menor volume possível), seguindo da adição de 8 mmols de sulfato de cobre, níquel ou zinco, na proporção 1:5 (metal:ligante). As soluções ficaram sob agitação por duas horas à temperatura ambiente. As soluções foram rotoevaporadas até quase a secura. Notou-se nas soluções a formação de um gel. Foram adicionados 10 mL de uma mistura de acetona e metanol (1:2) e após um dia em baixa temperatura (geladeira) obteve-se o precipitado. Após a obtenção dos precipitados, estes foram filtrados, lavados com álcool e éter e secos à vacuo. O rendimento das sínteses ficou entre 55 e 70%.

3.3.2 – Síntese do complexo Nb-citrato obtido a partir do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [59]

Inicialmente foi preparado o composto $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, dissolvendo 1 g (3,8 mmol) de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) em 25 mL de água destilada, foram adicionados 25 mL de água oxigenada à 29% e 6 mL de amônia. A solução ficou mediante agitação por mais de três horas até ficar transparente. Precipitou-se o complexo por adição de 100 mL de acetona destilada, sendo em seguida filtrado, lavado com acetona e seco à vácuo.

Em seguida, 0,4 g (1,44 mmol) do composto $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$ e 1,44 mmol do ligante citrato (proporção de 1:1) foram dissolvidos em 10 mL de água. A solução foi tratada com um excesso de 12 mL de água oxigenada e após 1 hora foi evaporada até a redução do volume pela metade. Adicionou-se etanol e formou-se um precipitado amarelo que foi estocado a 5 °C. Após 24 horas, efetuou-se a rotoevaporação, obtendo um rendimento de 30,9% para o $\text{NH}_4[\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, de cor amarelo claro.

3.4 – Formação *in-situ*

O termo *in-situ* foi utilizado para designar os complexos formados pela adição do ligante sobre a solução contendo metal, sendo este oriundo de um sal de sulfato. As razões metal:ligante utilizadas foram 10:1 e 1:5, ou seja, 0,1 e 5 equivalentes de ligante.

4 - Resultados e Discussões

4.1 - Caracterizações dos complexos no estado sólido

4.1.1 - Estudos por espectroscopia de infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho pode propiciar informações sobre as formações dos complexos sintetizados, bem como auxiliar nas determinações das estruturas dos complexos em estudo, observando-se as absorções dos ligantes. As bandas referentes aos sítios ligantes podem se deslocar em função da coordenação ao centro metálico [60].

Os complexos obtidos podem apresentar em comum, grupos carboxilatos e íons sulfatos (exceto para o complexo de nióbio).

O ânion carboxilato possui duas ligações C=O fortes, 1,44 mol entre acopladas e de força de ligação intermediária entre C=O e C—O [61], com duas bandas de absorção. Uma das quais é intensa com absorção entre 1650 – 1550 cm⁻¹ e provém da deformação axial assimétrica. A outra, mais fraca, é observada em torno de 1400 cm⁻¹ e provém da deformação axial simétrica [61].

Dependendo da espécie ligada ao grupo carboxilato, a frequência de estiramento assimétrico do grupo carbonila varia consideravelmente. Quando a espécie é um próton, a absorção da carbonila ocorre em 1700 cm⁻¹. Se for um íon potássio, por exemplo, a absorção ocorre em 1595 cm⁻¹ [61]. A ligação a um metal de transição (M), a absorção está entre 1650-1600 cm⁻¹, aproximadamente [60].

Duas bandas provenientes da deformação axial de C—O e da deformação angular de O—H, são observadas no espectro dos ácidos carboxílicos entre 1320 e 1210 cm^{-1} e entre 1440 e 1395 cm^{-1} , respectivamente [60]. Ambas envolvem interação entre a deformação axial de C—O e a deformação angular no plano de C—O—H.

O íon sulfato também pode ser observado quando coordenado ao metal, pois apresenta duas bandas fortes. Uma se dá pelo estiramento simétrico em 1180-1140 cm^{-1} , referente ao estiramento de vibrações do grupo “S = O”. A outra ocorre na região entre 650-600 cm^{-1} , referente ao estiramento “S—O” [60]. Em particular essa banda em menor energia sofre um deslocamento quando coordenado ao metal, sendo útil para a indicação se o íon sulfato está na esfera de coordenação dos complexos ou está como contra-íon.

Outro grupo de interesse para ser observado no infravermelho é a hidroxila da água. Estiramento vibracional do grupo OH aparecem como uma banda larga de intensidade média na região entre 3100 e 3500 cm^{-1} [60].

Alguns complexos apresentam o íon NH_4^+ como contra-íon. Grupos N—H apresentam absorção na região de 3450-3160 cm^{-1} [60].

Quanto aos grupos peróxidos em complexos de nióbio, devem ser observadas duas bandas de estiramento $\nu(\text{O—O})$ com intensidades médias na faixa de 855-875 cm^{-1} , designadas para as espécies diperoxo [62]. Outras bandas devido à presença de ligantes peroxo coordenados surgem entre 550 e 650 cm^{-1} e correspondem aos $\nu_{\text{as}}(\text{Nb}(\text{O}_2))$ e $\nu_{\text{s}}(\text{Nb}(\text{O}_2))$, respectivamente.

As Figuras 2 a 8 apresentam os espectros na região do infravermelho dos complexos isolados, com os ligantes citrato e oxalato. Todos os espectros foram obtidos na proporção de 1:100 (complexo:KBr), e todos foram reproduzidos.

Não foram realizadas as caracterizações dos complexos com acetato e do Nb-oxalato porque foram obtidos comercialmente e já possuem fórmulas estruturais definidas.

4.1.1.a - Estudos dos complexos com o ligante citrato

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os espectros para os complexos de Cu, Ni e Zn com citrato, respectivamente.

Inicialmente procurou-se observar as regiões referentes ao íon SO_4^{-2} . Verificaram-se bandas de média intensidade em aproximadamente 625 cm^{-1} em cada caso, que são referentes aos estiramentos do íon sulfato coordenado ao metal, além das bandas em 1100 cm^{-1} de forte intensidade. Isso indica que os íons sulfatos estão presentes nas esferas de coordenações dos metais.

Banda em torno de 1630 cm^{-1} referentes aos estiramentos dos grupos carboxilatos estão presentes nos espectros dos complexos de Cu, Ni e Zn sugerindo que esses grupos também estão coordenados aos metais. As bandas em 1600 cm^{-1} correspondem às deformações dos grupos HOH presentes nos complexos isolados. A banda em 1280 cm^{-1} é referente à ligação do grupo iônico $\text{CH}_2\text{-CO}_2^-$ para o Cu-citrato. Já para os complexos Ni-citrato e Zn-citrato essas bandas se localizam em 1300 cm^{-1} .

Nos três casos em questão, observam-se nos espectros bandas em torno de 1400 cm^{-1} que são referentes aos estiramentos simétricos do grupo carboxílico. As bandas em torno de 410 cm^{-1} são referentes às ligações M-OH₂. 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} .

A Figura 5 refere-se ao complexo de nióbio. O ácido cítrico isolado, usado nas sínteses, apresenta uma banda em 1710 cm^{-1} referente aos grupos carboxilatos protonados. Já o complexo isolado apresenta uma banda em 1650 cm^{-1} . Assim, sugerindo que o grupo carboxilato está coordenado. Observam-se bandas entre 800 e 900 cm^{-1} que podem ser associadas aos grupos

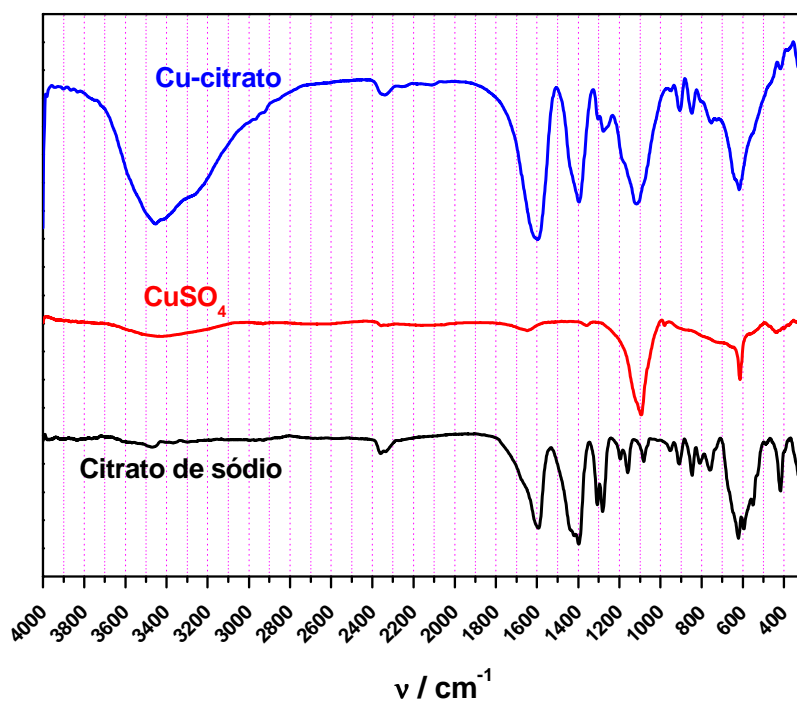


Figura 2. Espectros na região do infravermelho do complexo Cu-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).

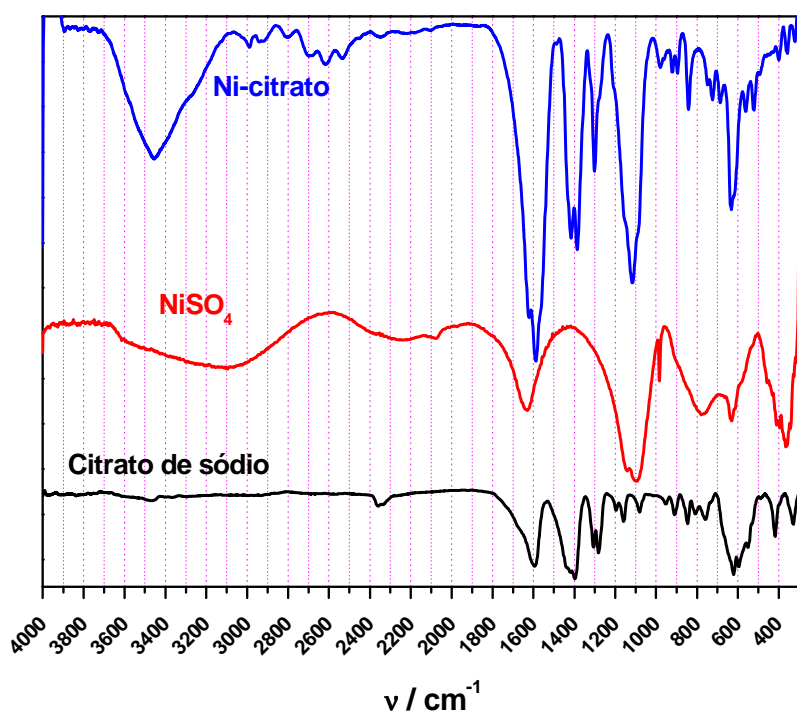


Figura 3. Espectros na região do infravermelho do complexo Ni-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).

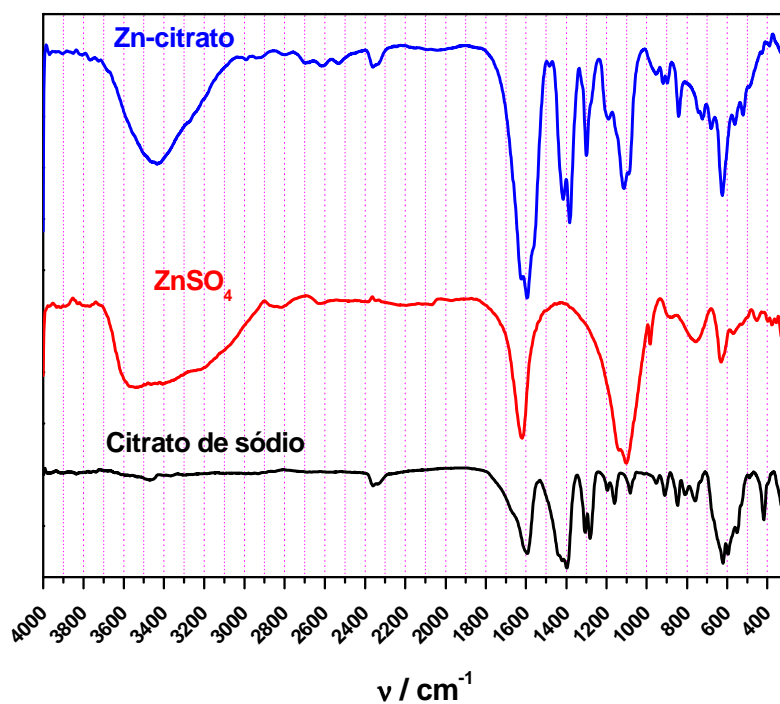


Figura 4. Espectros na região do infravermelho do complexo Zn-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).

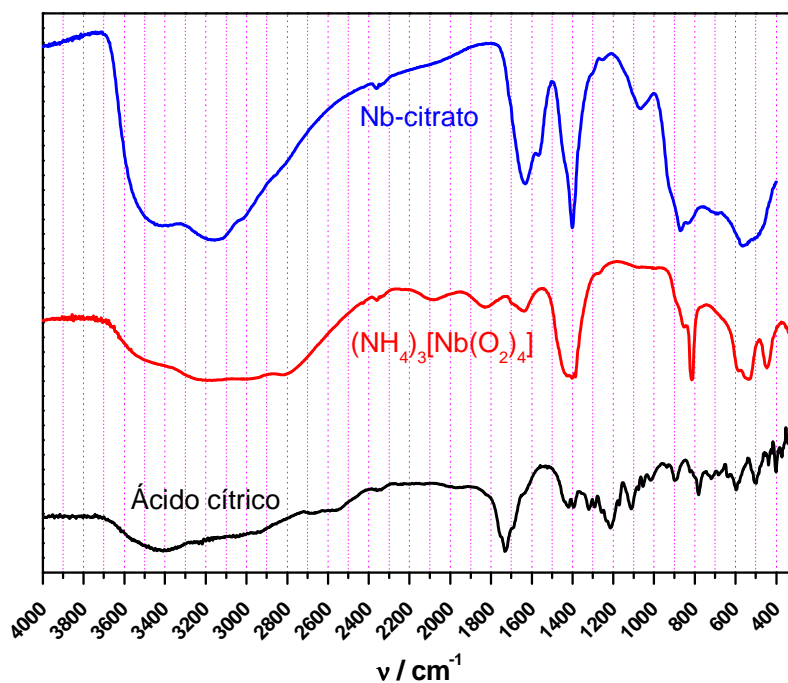


Figura 5. Espectros na região do infravermelho do complexo Nb-citrato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).

peróxidos presentes no complexo precursor. A banda larga entre 3000 e 3500 cm^{-1} é devido aos estiramentos dos grupos O-H da água, pois o complexo é muito higroscópico, e aos estiramentos N-H do íon NH_4^+ .

4.1.1.b - Estudos dos complexos com ligante oxalato

As Figuras 6 a 8 apresentam as famílias de espectros para os complexos com o ligante oxalato. Inicialmente não se observam bandas referentes ao grupo do sulfato (620 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}), indicando que esse íon não está presente nos complexos isolados, embora tenham sido obtidos a partir dos sais de sulfatos.

Para os complexos isolados, observam-se bandas em torno de 1620 cm^{-1} referente ao estiramento dos grupos carboxilatos, indicando que esses grupos estão coordenados aos metais. Nessas bandas podem estar envelopadas bandas das deformações das moléculas de água.

As bandas em 1282, 1310 e 1314 cm^{-1} nos espectros dos complexos de Cu, Ni e Zn, respectivamente, são referentes aos grupos iônicos C-CO_2^- . Isso acentua as coordenações dos grupos carboxilatos aos metais.

Observam-se também bandas em 380, 400 e 402 cm^{-1} nos espectros dos complexos de Cu, Ni e Zn, respectivamente, referentes aos estiramento Metal-O.

Em todos os três espectros dos complexos com o ligante oxalato, podem ser observados bandas em torno de 490 cm^{-1} que são referentes as ligações M-OH_2 .

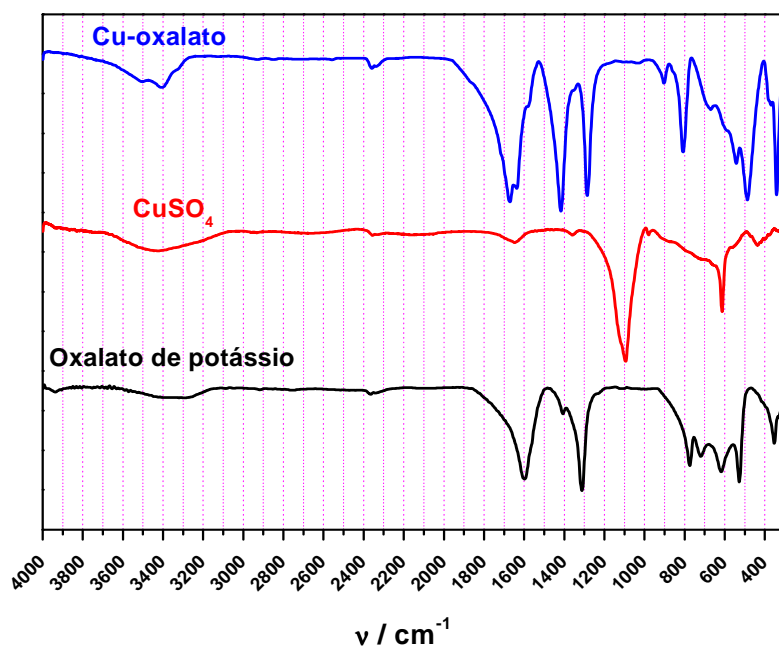


Figura 6. Espectros na região do infravermelho do complexo Cu-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).

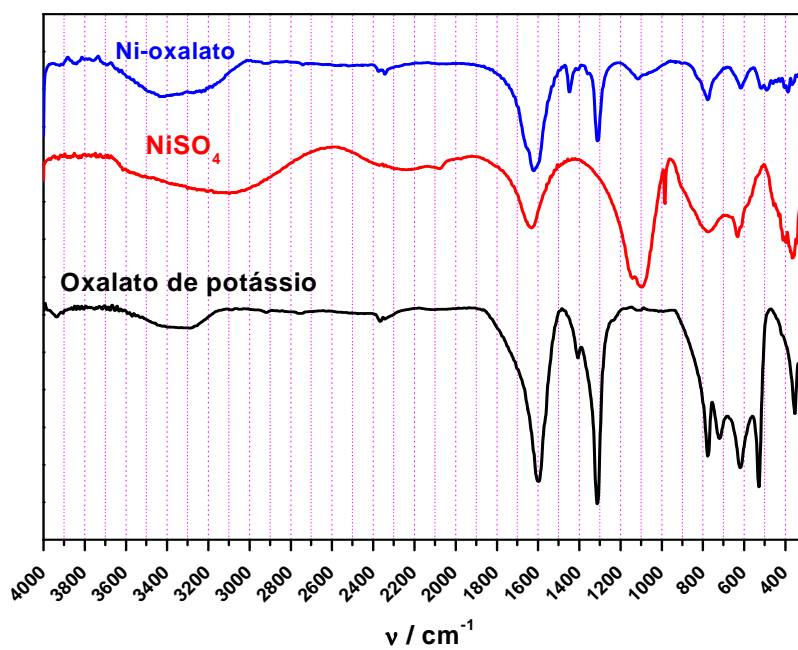


Figura 7. Espectros na região do infravermelho do complexo Ni-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).

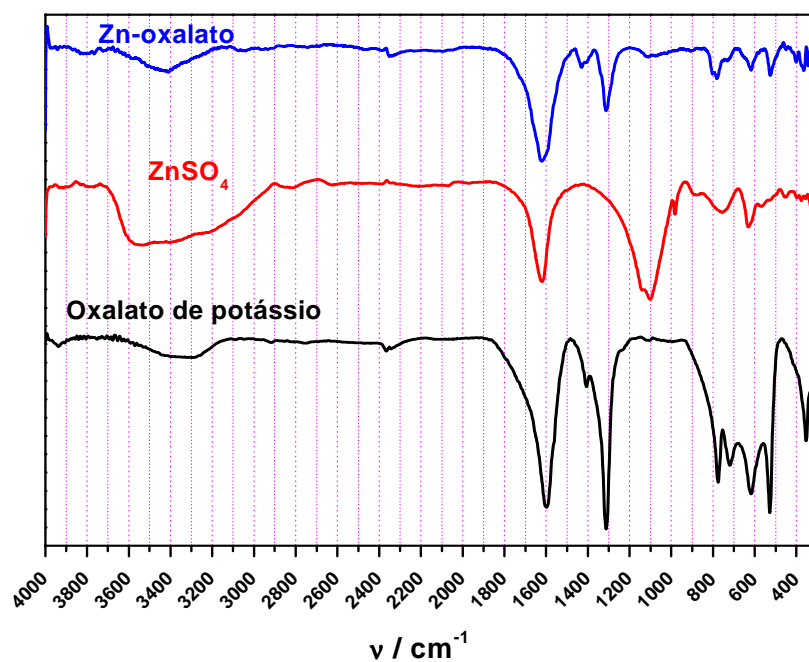


Figura 8. Espectros na região do infravermelho do complexo Zn-oxalato e dos sais de partida, em pastilhas de KBr (1:100).

4.1.2 - Estudos por análise elementar

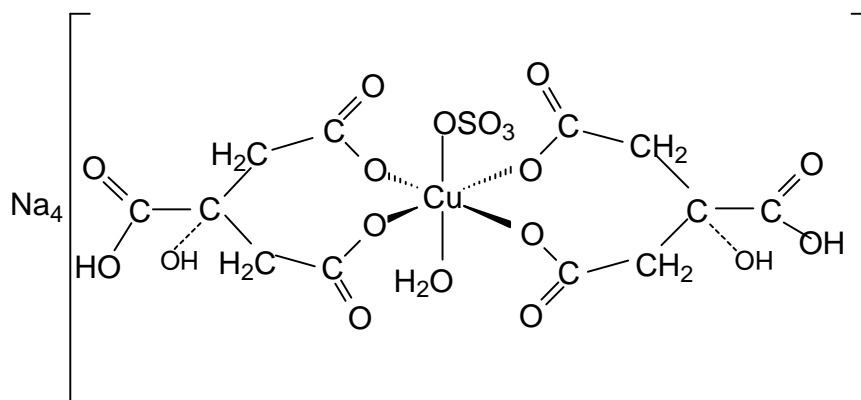
Os resultados obtidos de análise elementar estão apresentados na Tabela 2, com as possíveis formulações. As fórmulas foram propostas combinando-se os principais dados de infravermelho (grupos carboxilatos e sulfatos) com os resultados das análises elementares de CHN.

Na grande maioria dos casos, o erro nas análises de C é menor que 4%. Os erros nas análises de H estão na ordem de 8 a 10%.

Desses resultados, as Figuras 9 a 15 apresentam as propostas das composições das esferas de coordenação dos complexos obtidos, onde não são consideradas as organizações geométricas dos ligantes.

Tabela 2. Resultados das análises elementares (C, H, N) dos complexos obtidos

Complexos	C	H	N	Fórmulas propostas
	Calc.(anal.)	Calc.(anal.)	Calc.(anal.)	
Cu-citrato	22,2 (22,7)	1,85 (2,06)	-	$\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]$
Ni-citrato	21,2 (20,7)	2,36 (2,16)	-	$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}].2\text{H}_2\text{O}$
Zn-citrato	21,6 (21,8)	2,09 (2,13)	-	$\text{Na}_4[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}].\text{H}_2\text{O}$
Nb-citrato	16,0 (15,4)	4,26 (4,44)	9,7 (9,5)	$(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)].\text{H}_2\text{O}$
Cu-oxalato	13,6 (13,4)	1,13 (1,06)	-	$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Ni-oxalato	11,9 (11,4)	2,48 (2,23)	-	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$
Zn-oxalato	11,7 (11,1)	2,44 (2,69)	-	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$

**Figura 9.** Fórmula proposta para o complexo Cu-citrato.

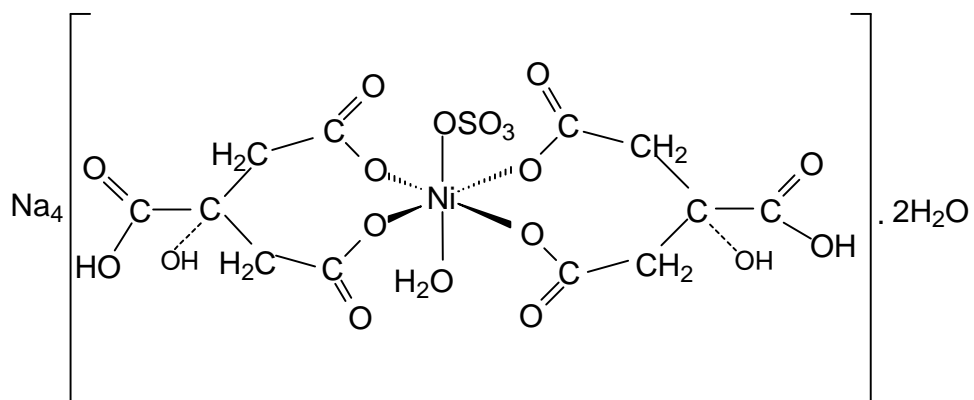


Figura 10. Fórmula proposta para o complexo Ni-citrato.

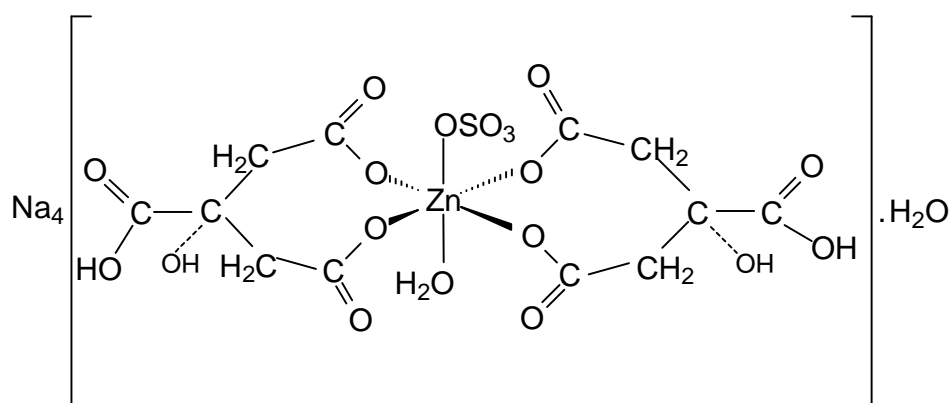


Figura 11. Fórmula proposta para o complexo Zn-citrato.

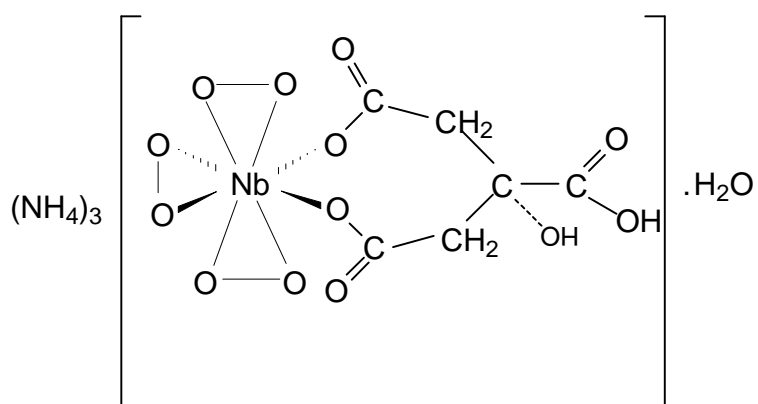


Figura 12. Fórmula proposta para o complexo Nb-citrato.

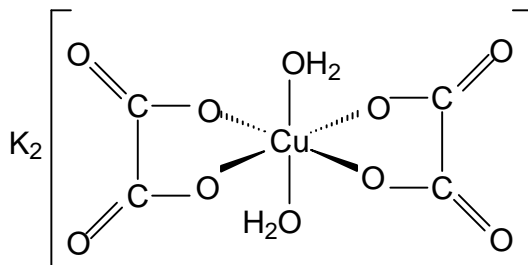


Figura 13. Fórmula proposta para o complexo Cu-oxalato.

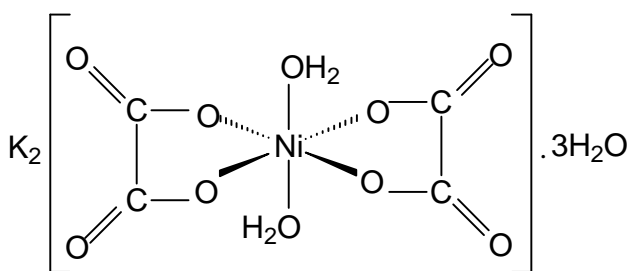


Figura 14. Fórmula proposta para o complexo Ni-oxalato.

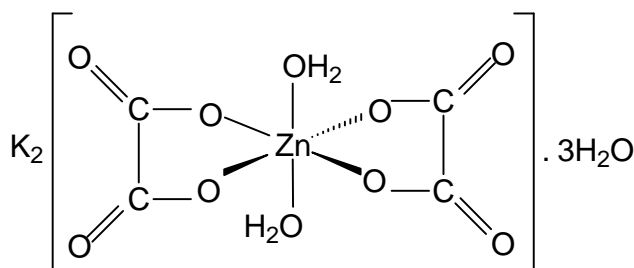


Figura 15. Fórmula proposta para o complexo Zn-oxalato.

4.2 - Caracterização dos complexos em solução

4.2.1 - Estudos dos complexos por espectrofotometria na região UV-visível

Com o objetivo de ajudar nas caracterizações dos complexos formados em solução (*in-situ* 1:5) e isolados (*ex-situ*) e para verificar a influência dos ligantes nas densidades eletrônicas dos metais, foram realizadas medidas na região do ultra-violeta visível. Para comparação foram feitas medidas dos sais de partida dos metais utilizados nas sínteses.

As medidas das soluções dos complexos e dos sais dos metais foram realizadas em soluções aquosas de Na_2SO_4 (que é o eletrólito usado nos estudos de voltametria e eletrólise). As concentrações das soluções foram de $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$. Esse valor de pH foi selecionado devido aos estudos eletroquímicos serem realizados neste pH.

Ao utilizar somente Na_2SO_4 como branco as absorvâncias apresentaram valores negativos, por isso, o branco foi uma solução do ligante em estudo dissolvido em Na_2SO_4 .

Os ligantes e os complexos com Zn(II) não apresentam bandas na região do visível por serem complexos de coloração branca na forma sólida e em solução são incolores. Ao contrário, os complexos com Cu e Ni apresentam colorações características. O complexo Nb-citrato é amarelo claro e o Nb-oxalato é branco e não apresentam observações na região do UV-visível.

A Figura 16 apresenta os espectros eletrônicos do CuSO_4 , Cu-acetato *in-situ* e *ex-situ*. Observa-se que o CuSO_4 apresenta um $\lambda_{\text{máx}}$ em 806 nm e na presença de excesso de acetato ocorre um deslocamento para 790 nm, sugerindo que há formação *in-situ* de um complexo. O complexo bem definido de Cu-acetato, não apresenta deslocamento do máximo de absorção em

relação ao complexo *in-situ* 1:5, mostrando que são semelhantes quanto à composição dos ligantes.

Os espectros de absorções das soluções de Cu com citrato são mostrados na Figura 17. Em relação ao $\lambda_{\text{máx}}$ do CuSO_4 (806 nm) ocorre um deslocamento para 744 nm quando o citrato está presente seja na solução do complexo formado *in-situ* assim como do complexo isolado e caracterizado (*ex-situ*).

Na Figura 18 tem-se os espectros Cu-oxalato *in-situ* 1:5 e *ex-situ*, estes apresentam um $\lambda_{\text{máx}}$ em 704 nm, sendo que este valor encontra-se deslocado para menores comprimentos de onda em relação ao valor do CuSO_4 .

De modo geral, observa-se que os espectros dos complexos de Cu formados em solução (*in-situ* 1:5) e dos complexos isolados (*ex-situ*) não apresentam diferenças entre si quanto aos valores de $\lambda_{\text{máx}}$, para todos os ligantes em estudo, mostrando que eles possuem o mesmo ambiente químico.

Dos ligantes estudados, nota-se que o oxalato foi o que proporcionou maior deslocamento ($\Delta = 102$ nm), seguido do citrato ($\Delta = 64$ nm) e por fim o acetato ($\Delta = 16$ nm), como já comentado. Esses deslocamentos certamente estão relacionados com poder complexante dos ligantes.

O fato do acetato não exercer forte influência no deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ pode estar associado ao fato de que esse ligante atua apenas como coordenante, enquanto citrato e oxalato podem ser quelantes, como observados nas formulações sugeridas (Figuras 9 a 15).

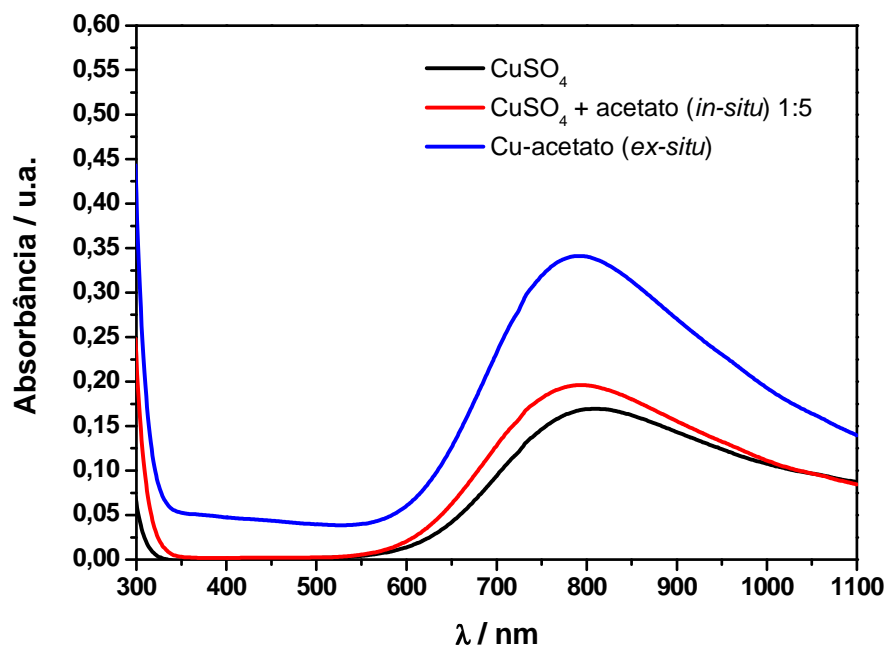


Figura 16. Espectros eletrônicos do CuSO_4 e dos complexos Cu-acetato (*in-situ*) e Cu-acetato (*ex-situ*) em solução aquosa de Na_2SO_4 ($\mu = 0,5$); $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$.

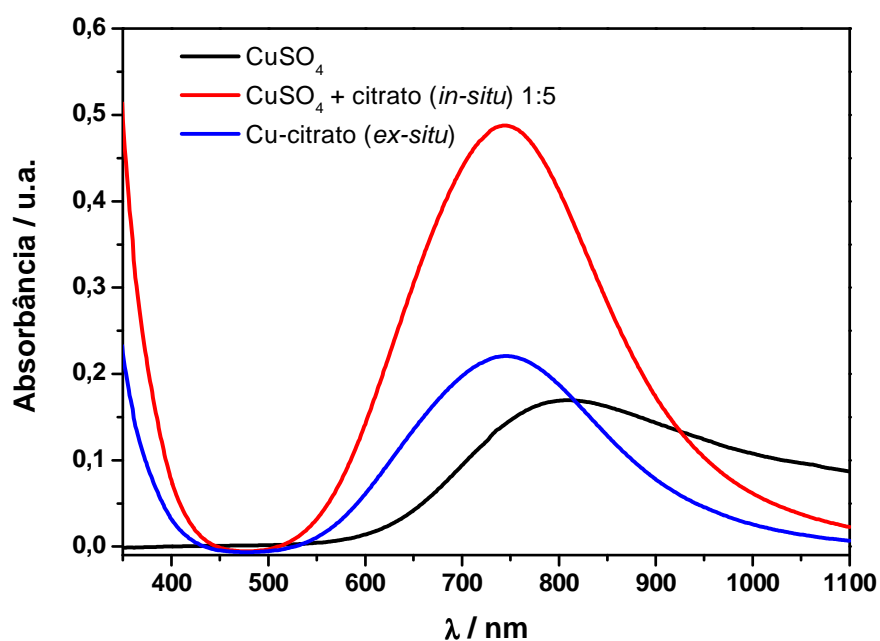


Figura 17. Espectros eletrônicos do CuSO_4 e dos complexos Cu-citrato (*in-situ*) e Cu-citrato (*ex-situ*) em solução aquosa de Na_2SO_4 ($\mu = 0,5$); $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$.

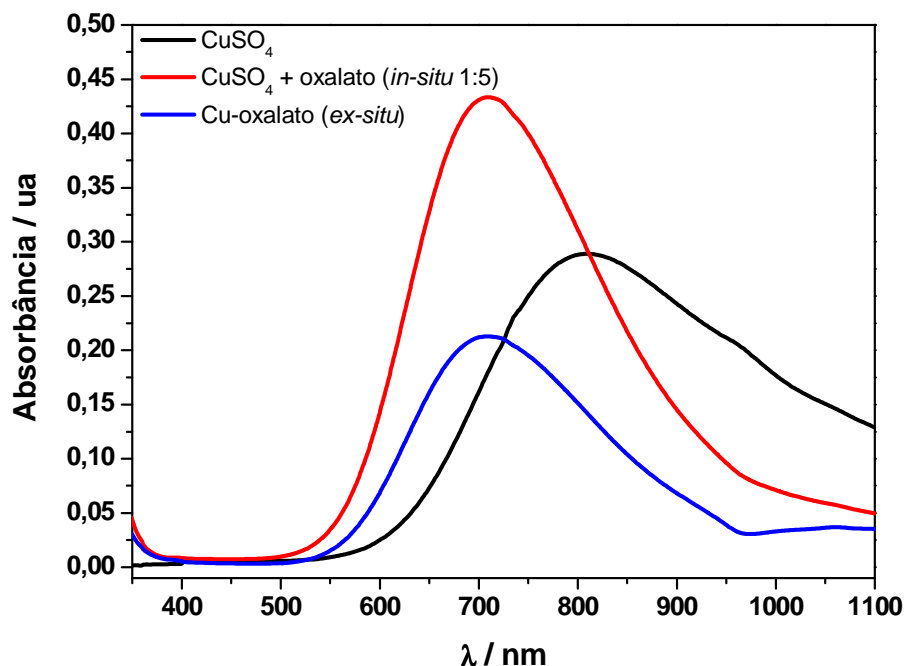


Figura 18. Espectros eletrônicos do CuSO_4 e dos complexos $\text{Cu-oxalato (in-situ)}$ e $\text{Cu-oxalato (ex-situ)}$ em solução aquosa de Na_2SO_4 ($\mu = 0,5$); $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$.

Os espectros eletrônicos para os complexos de níquel são apresentados nas Figuras 19 a 21. O NiSO_4 tem duas bandas em região de menor energia, uma em 720 nm e outra em 655 nm, uma banda mais intensa em 393 nm. Quando o acetato está presente em solução e no complexo isolado, não se observa deslocamento das bandas (Figura 19). Deve ser observado que os espectros do NiSO_4 e do complexo *in-situ* 1:5 são de mesma intensidade.

Na Figura 20 têm-se os espectros com citrato. Os deslocamentos de $\lambda_{\text{máx}}$ observados em relação ao NiSO_4 são para maior energia quanto às bandas na região de 380-400 nm e em torno de 650 nm. Essas duas bandas aumentam de intensidade. A banda de menor energia praticamente não sofre alteração no valor de $\lambda_{\text{máx}}$. Os espectros dos complexos *in-situ* e *ex-situ* são similares, sugerindo o mesmo tipo e composição dos complexos.

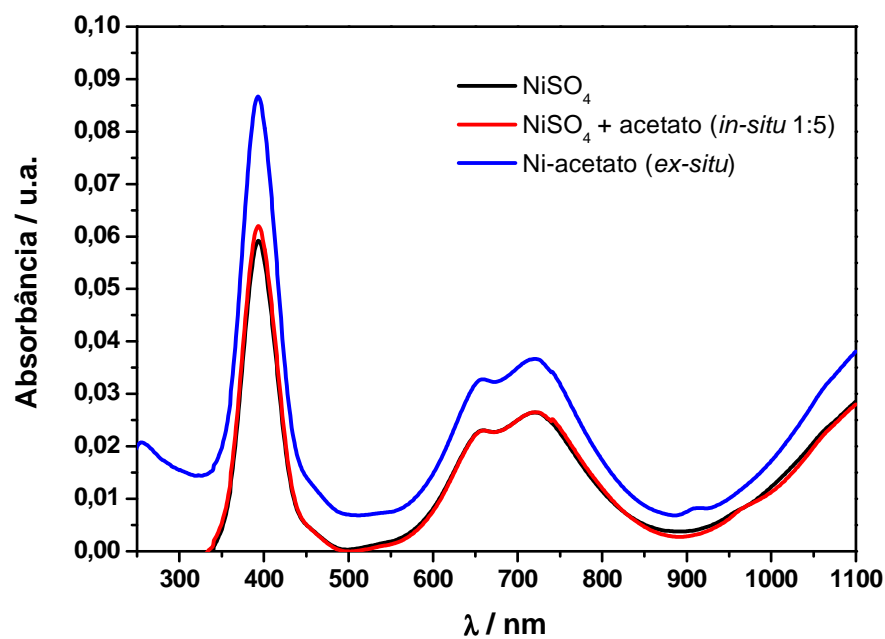


Figura 19. Espectros eletrônicos do NiSO_4 e dos complexos Ni-acetato (*in-situ*) e Ni-acetato (*ex-situ*) em solução aquosa de Na_2SO_4 ($\mu = 0,5$); $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$.

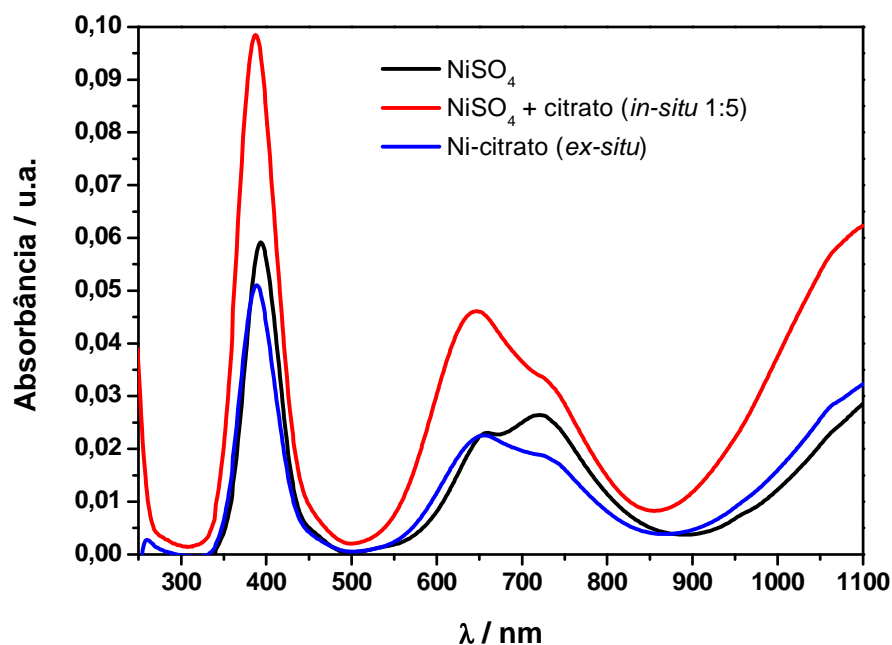


Figura 20. Espectros eletrônicos do NiSO_4 e dos complexos Ni-citrato (*in-situ*) e Ni-citrato (*ex-situ*) em solução aquosa de Na_2SO_4 ($\mu = 0,5$); $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$.

Os espectros com o ligante oxalato são mostrados na Figura 21. Não se nota deslocamentos significativos nas bandas de absorções; o que muda são as intensidades dos picos. Mais uma vez, os complexos *in-situ* e *ex-situ* devem ser similares.

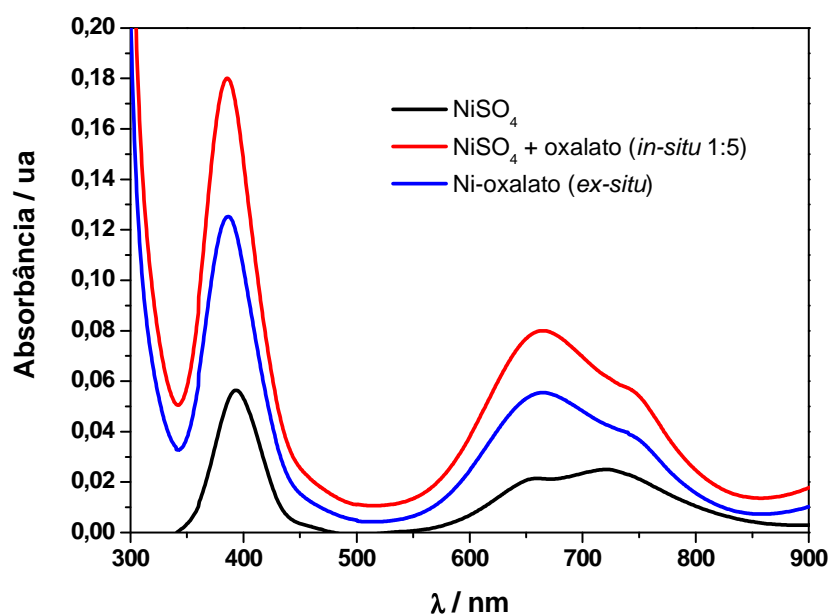


Figura 21. Espectros eletrônicos do NiSO_4 e dos complexos Ni-oxalato (*in-situ*) e Ni-oxalato (*ex-situ*) em solução aquosa de Na_2SO_4 ($\mu = 0,5$); $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$.

4.2.2 - Estudos dos complexos por voltametria cíclica

Os ligantes em estudo possuem características similares quanto ao sítio de coordenação, isto é, grupos carboxilatos, mas com diferenças no tamanho de cadeia e no número de sítios ligantes. É conhecido que as propriedades redoxes do íon metálico estão fortemente relacionadas à formação de complexos. É esperado que quanto maior a estabilidade do complexo, mais negativo será o seu potencial de redução. Desta forma, espera-se observar diferentes

comportamentos nos estudos voltamétricos ao comparar os ligantes acetato, citrato e oxalato quando coordenados ao centro metálico.

Nesses estudos foram utilizados: disco de platina ($\phi = 0,5$ cm) como eletrodo de trabalho, eletrodo de calomelano saturado como referência e placa de platina como eletrodo auxiliar. O eletrólito utilizado foi uma solução de Na_2SO_4 com $\mu = 0,5$ ($0,167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). O pH das soluções foi ajustado para $4,5 \pm 0,1$ utilizando H_2SO_4 ou NaOH . As concentrações dos metais em solução foram de $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Antes de cada corrida voltamétrica os eletrodos foram mergulhados em solução sulfonítrica para limpeza da superfície.

As varreduras foram feitas partindo de $0,6$ V indo até $-1,2$ V, sendo realizado a varredura reversa no mesmo intervalo de potencial. As soluções antes das medidas foram desaeradas com argônio.

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados para os sulfatos dos sais (que foram utilizados como sais de partida), para os complexos formados em solução (*in-situ* 10:1 e 1:5) e para os complexos bem-definidos (*ex-situ*). Os ligantes não apresentaram processos de redução ou oxidação.

4.2.2.a - Estudos dos complexos com ligante acetato

Os complexos formados *in-situ* com o ligante acetato foram analisados somente na proporção de 1:5 (metal:ligante), uma vez que mesmo com excesso de ligante os estudos mostraram que não havia uma mudança significativa nos depósitos obtidos.

O voltamograma do CuSO_4 apresentou apenas um processo de redução (- 0,13 V) que foi atribuído à passagem de Cu^{2+} a Cu^0 (Fig. 22). Quando o acetato está presente, o potencial de pico de redução para ambos os sistemas, *in-situ* e *ex-situ*, foi deslocado para aproximadamente -0,4 V. Nota-se que este ligante proporciona uma diminuição de aproximadamente 0,3 V o que indica sua ligação aos íons de Cu(II) , seja *in-situ* ou no complexo adquirido no mercado.

Na Figura 23, tem-se que o sulfato de níquel apresenta um ombro no voltamograma em - 0,6 V, associado à redução de Ni^{2+} a Ni^0 . O complexo formado *in-situ*, assim como o complexo *ex-situ*, possuem processos bem definidos, sendo que para o primeiro o pico de redução está em - 0,7 V e em - 0,64 V para o complexo *ex-situ*.

A curva voltamétrica do ZnSO_4 (Fig. 24) não apresenta processo de redução definido, mas tem um processo de oxidação em - 0,36 V sugerindo que a redução do Zn (II) tenha ocorrido. As curvas dos complexos zinco-acetato são similares entre si e possuem largos processos de reduções que não estão bem definidos em torno de - 0,85 V.

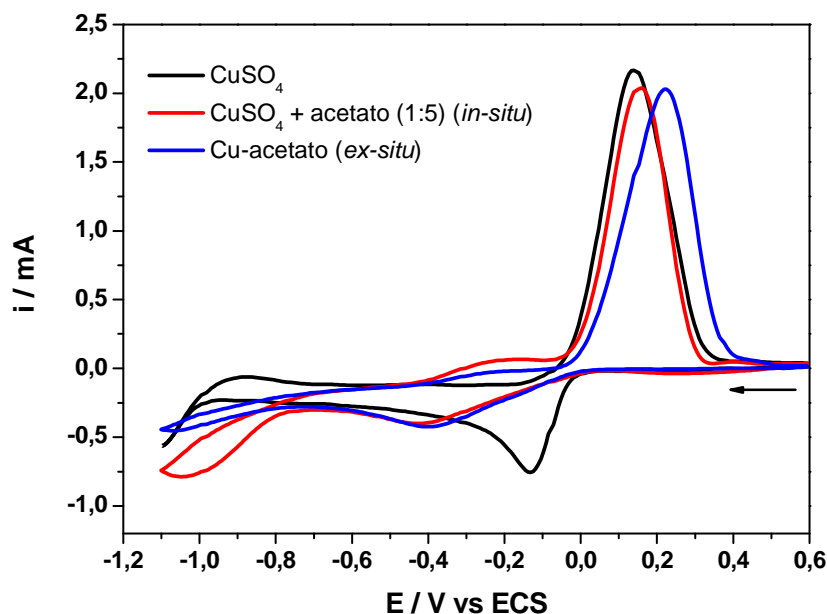


Figura 22. Voltametrias cíclicas das soluções do CuSO_4 e dos complexos de cobre com acetato em substrato de platina; $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

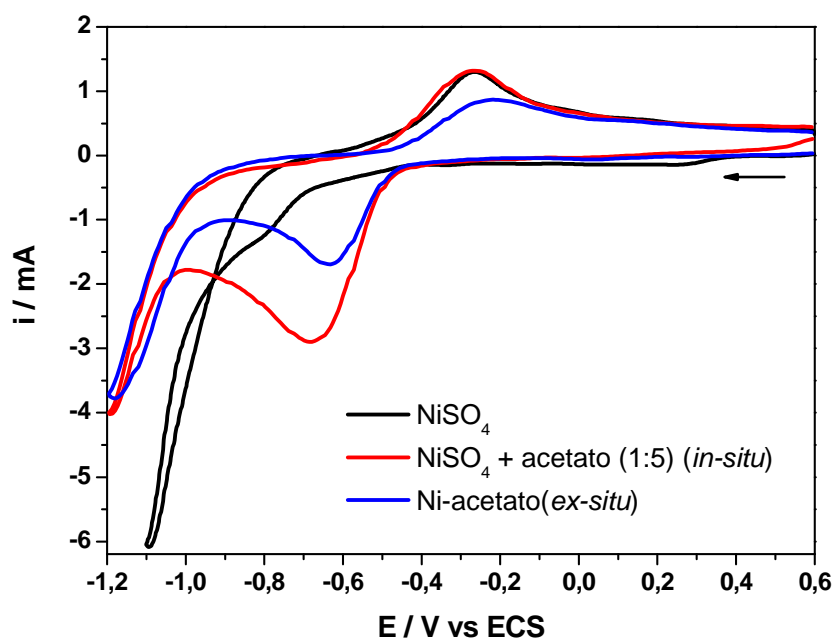


Figura 23. Voltametrias cíclicas das soluções do $NiSO_4$ e dos complexos de níquel com acetato em substrato de platina; $[Ni^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $pH = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

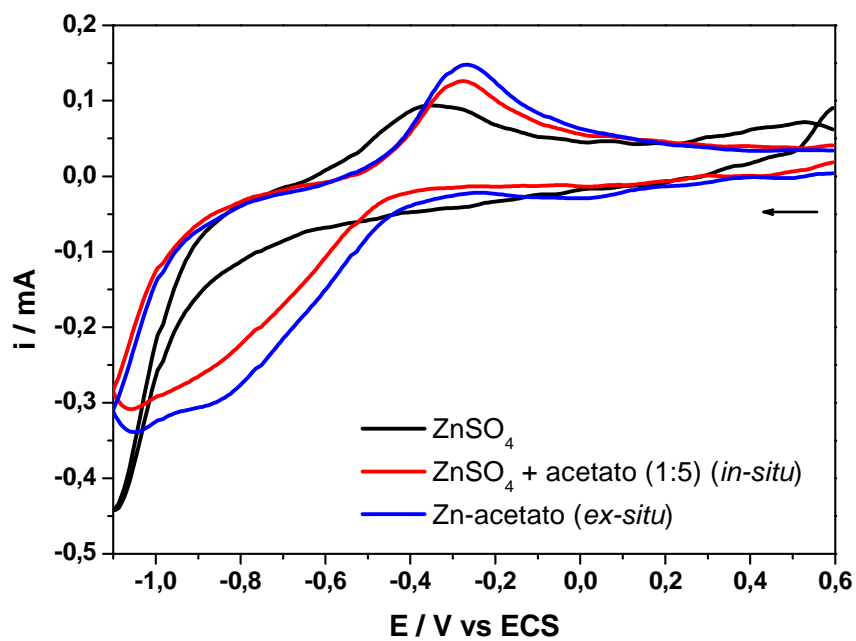


Figura 24. Voltametrias cíclicas das soluções do $ZnSO_4$ e dos complexos de zinco com acetato em substrato de platina; $[Zn^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $pH = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

4.2.2.b - Estudos dos complexos com ligante citrato

Nos estudos com os ligantes citrato e oxalato, os complexos formados *in-situ* foram analisados nas proporções de 10:1 e 1:5 (metal:ligante), com o objetivo de verificar os comportamentos dos metais na presença de pouco e em excesso de ligante.

A Figura 25 apresenta as voltametrias para o sistema Cu/citrato. O complexo formado em solução (*in-situ*) na razão de 10:1 (metal:ligante), apresenta o potencial de pico de redução em -0,21 V, sendo este ligeiramente mais negativo que o potencial apresentado pelo CuSO₄.

Para o sistema *in-situ* (1:5) assim como para o *ex-situ*, foram observados dois processos de redução e dois de oxidação que podem estar relacionados com a passagem de Cu²⁺ a Cu⁺ e de Cu⁺ a Cu⁰ na redução e Cu⁰ a Cu⁺ e de Cu⁺ a Cu²⁺ na oxidação. Os potenciais de pico de redução estão em: - 0,52 V e - 0,88 V para o sistema *in-situ* (1:5) e - 0,45 V e - 0,79 V para o sistema *ex-situ*.

As curvas voltamétricas para os sistemas Ni/citrato *in-situ* (10:1 e 1:5) e *ex-situ* são mostradas na Figura 26 e diferem bem entre si, inclusive do NiSO₄. Para os complexos formados *in-situ* (10:1 e 1:5) os picos de redução estão em torno de - 0,91 V e são mais negativo do que o apresentado pelo sulfato de níquel. Para o sistema *ex-situ*, o processo de redução é centrado em -0,69 V. Os processos de oxidação são definidos.

O conjunto de voltamogramas para o Zn/citrato é mostrado na Figura 27. Nas curvas voltamétricas do ZnSO₄ e do complexo *in-situ* (10:1), os picos dos processos de reduções não apresenta resoluções bem definidas e estão em torno de - 0,4 V. Os sistemas *in-situ* (1:5) e *ex-situ*, apresentaram processos de reduções distintos e nítidos, onde é observado apenas um pico de redução correspondente ao Zn²⁺ indo a Zn⁰ em cada caso. Assim como o cobre e o níquel, o

sistema *in-situ* (1:5) do zinco apresentou um pico de redução mais negativo (- 0,83 V) do que o sistema *ex-situ* (- 0,65 V). Os processos de oxidação são únicos.

A Figura 28 apresenta a voltametria cíclica do complexo Nb-citrato. Não foi realizado o estudo do complexo formado *in-situ* porque o precursor para a síntese do complexo é o composto $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, que é instável no estado sólido; com o tempo os grupos que estão como contra-íons são liberados na forma de NH_3 , já que é percebido um odor característico deste grupo e o composto resultante é insolúvel em meio aquoso. Pode-se observar que o Nb-citrato possui um processo de redução em -0,63 V e a oxidação ocorre em -0,52 V. Com o objetivo de verificar a estabilidade deste complexo em solução, foram feitos cinco ciclos da voltametria cíclica e observou-se que estes são reproduzidos.

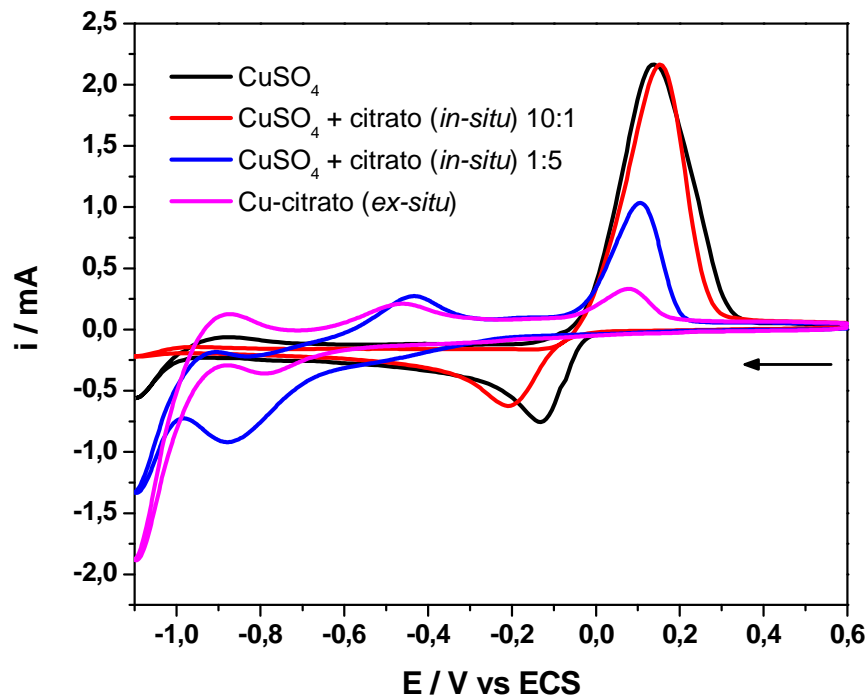


Figura 25. Voltametrias cíclicas das soluções do CuSO_4 e dos complexos cobre com citrato em substrato de platina; $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

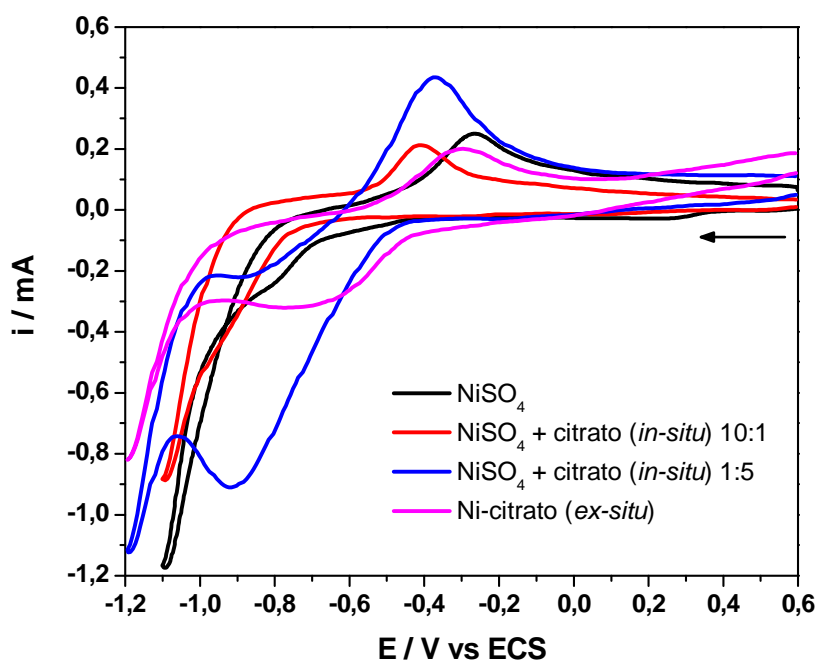


Figura 26. Voltametrias cíclicas das soluções do NiSO₄ e dos complexos de níquel com citrato em substrato de platina; [Ni^{II}] = 12 mmol·L⁻¹, μ = 0,5 (Na₂SO₄), pH = 4,5 ± 0,1 e v = 50 mVs⁻¹.

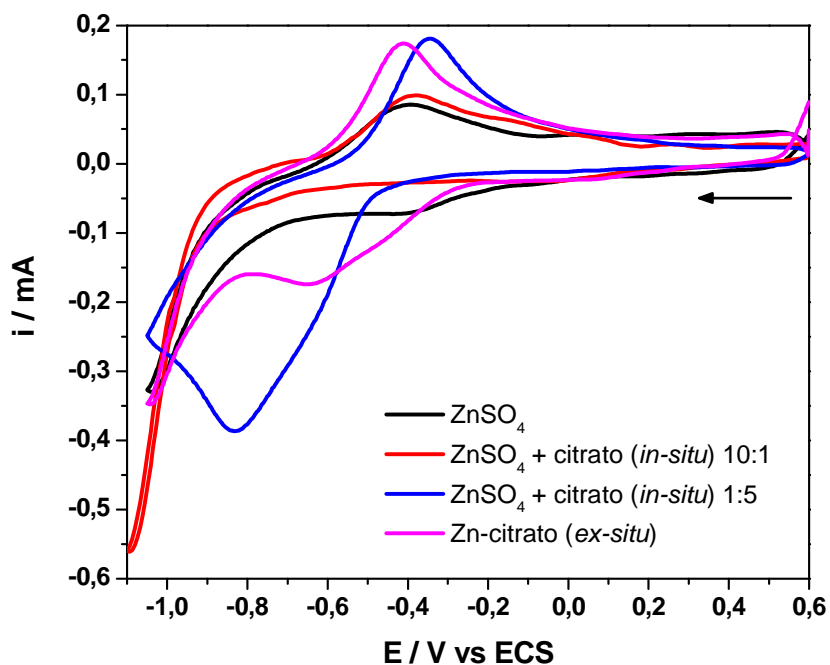


Figura 27. Voltametrias cíclicas das soluções do ZnSO₄ e dos complexos de zinco com citrato em substrato de platina; [Zn^{II}] = 12 mmol·L⁻¹, μ = 0,5 (Na₂SO₄), pH = 4,5 ± 0,1 e v = 50 mVs⁻¹.

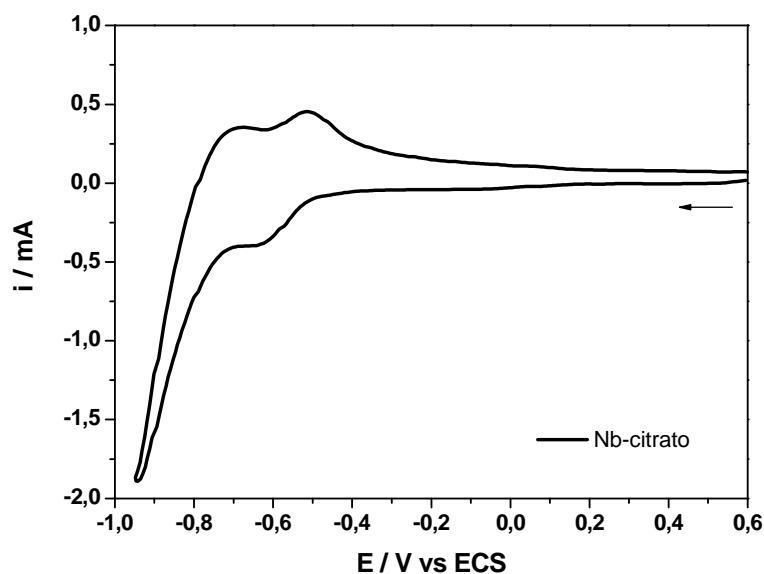


Figura 28. Voltametria cíclica da solução de Nb-citrato em substrato de platina; $[Nb^V] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

4.2.2.c - Estudos dos complexos com ligante oxalato

Os voltamogramas do sistema Cu/oxalato são mostrados na Figura 29. O complexo Cu-oxalato *ex-situ* apresenta um potencial de pico de redução (- 0,66 V) menos negativo do que o observado para o Cu-oxalato *in-situ* (1:5), que é de - 0,78 V. Porém ambos são bem mais negativos em relação aos potenciais de reduções do CuSO_4 (- 0,13 V) e o do Cu-oxalato *in-situ* (10:1), sendo que este último apresenta um ligeiro deslocamento no E_{pico} em relação ao sal de sulfato.

Para os sistemas Ni/oxalato (Figura 30) e Zn/oxalato (Figura 31), de modo geral, nota-se que os voltamogramas dos complexos *in-situ* (1:5) e *ex-situ* mostraram comportamentos parecidos entre si e potenciais deslocados para valores mais negativos em relação aos sulfatos.

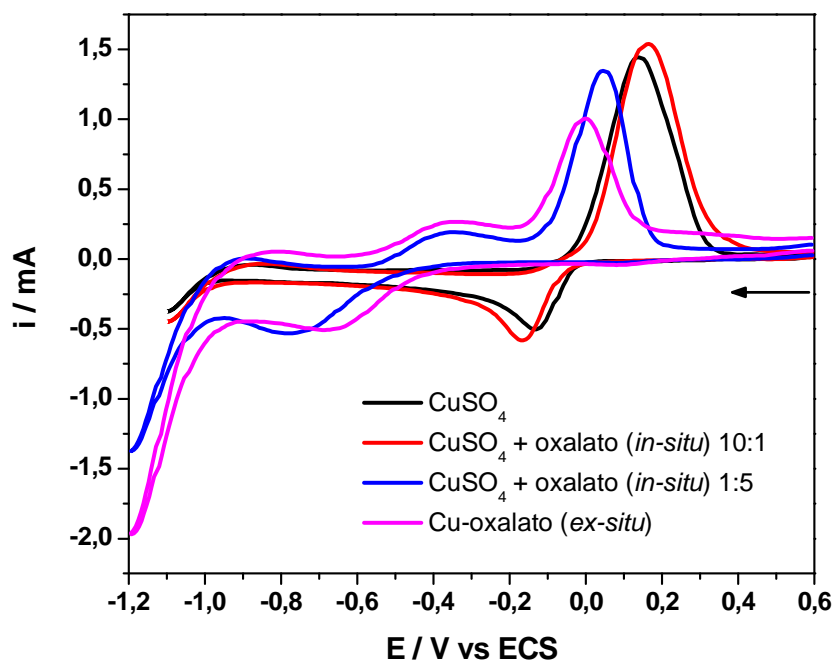


Figura 29. Voltametrias cíclicas das soluções do $CuSO_4$ e dos complexos de cobre com oxalato em substrato de platina; $[Cu^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot L^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $pH = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

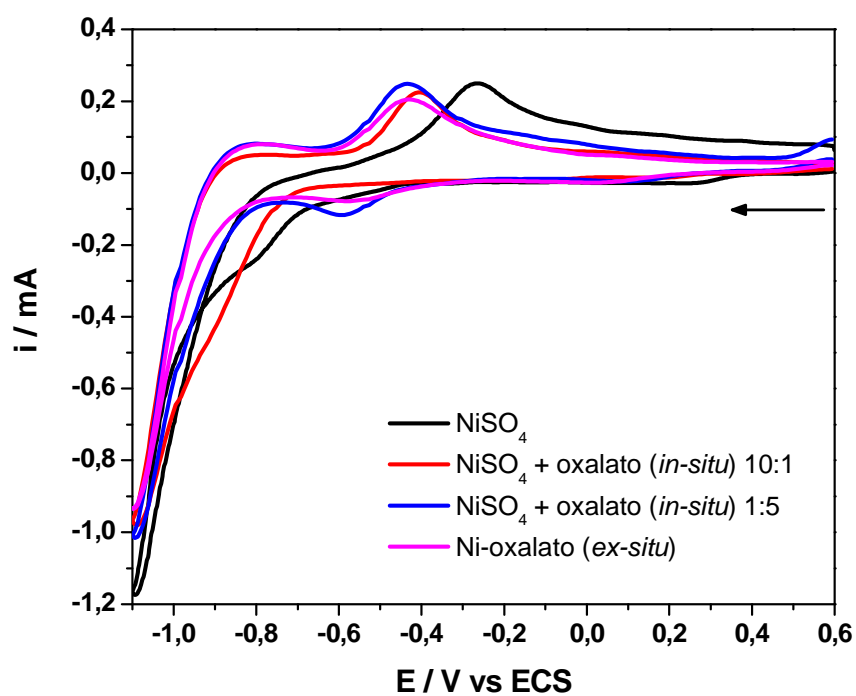


Figura 30. Voltametrias cíclicas das soluções do $NiSO_4$ e dos complexos de níquel com oxalato em substrato de platina; $[Ni^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot L^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $pH = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Na Figura 32, tem-se a voltametria do complexo Nb-oxalato em pH 2,5 (foi realizado neste pH porque na tentativa de elevá-lo à 4,5, o composto sofre hidrólise). Este apresenta um perfil voltamétrico bem definido, sendo que o pico do potencial de redução ocorre em - 0,51 V e o de oxidação em - 0,42 V. Estes valores são menos negativos do que os valores obtidos para o Nb-citrato mostrando que o complexo com citrato possui maior estabilidade. Foram realizados vários ciclos voltamétricos do composto e pode-se observar que estes foram coerentes entre si, mostrando que o complexo em solução é estável e não sofre processo de aquação.

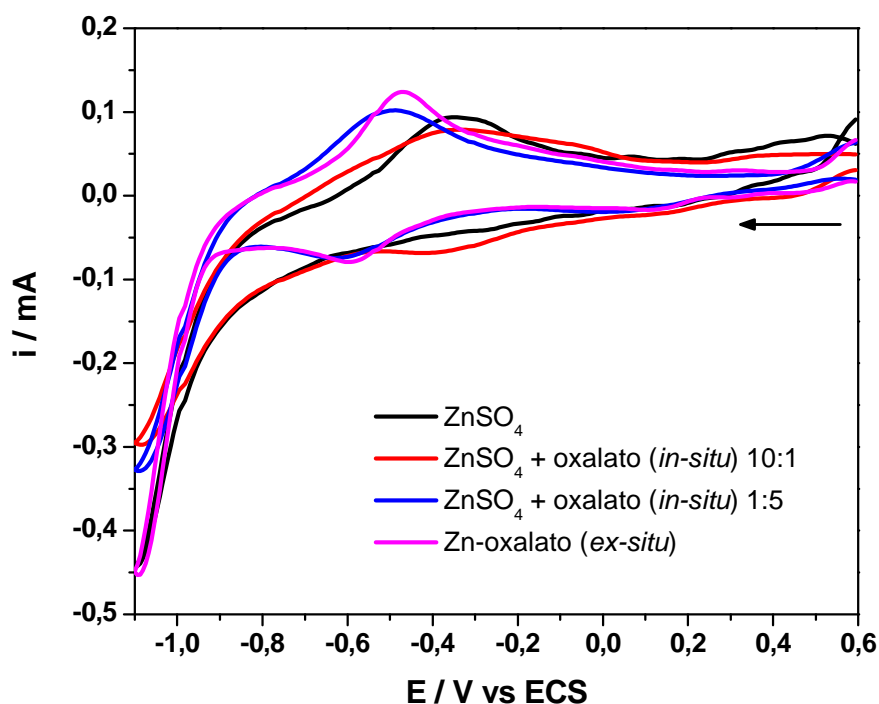


Figura 31. Voltametrias cíclicas das soluções do ZnSO₄ e dos complexos de zinco com oxalato em substrato de platina; [Zn^{II}] = 12 mmol·L⁻¹, μ = 0,5 (Na₂SO₄), pH = 4,5 ± 0,1 e v = 50 mVs⁻¹.

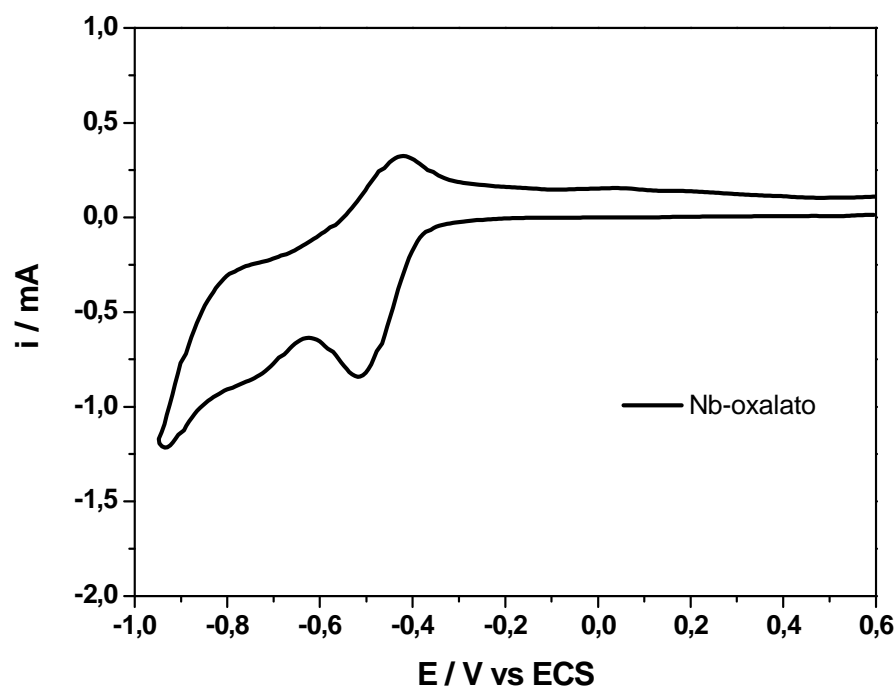


Figura 32. Voltametria cíclica da solução de Nb-oxalato em substrato de platina; $[\text{Nb}^{\text{V}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 2,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Mediante os resultados obtidos nos estudos de voltametria cíclica para os ligantes citrato e oxalato, pode-se observar que a presença do ligante, mesmo em pequena quantidade desloca os processos de pico de reduções para valores mais negativos, porém os complexos formados na presença de excesso de ligante (*in-situ* 1:5), mostraram potenciais de picos bem mais negativos do que os complexos formados na razão de 10:1 (metal:ligante), indicando que os últimos possuem menor estabilidade.

Os complexos *ex-situ* apresentaram comportamentos distintos em relação aos dois tipos de complexos formados *in-situ* (10:1 e 1:5). Nos complexos *ex-situ*, teoricamente não se tem excesso de ligantes, embora as sínteses tenham sido realizadas na presença de 5 equivalentes destes, os complexos isolados apresentaram no máximo dois ligantes carboxilatos coordenados ao centro metálico (Figura 9 a 15).

Entre os ligantes analisados observa-se que os potenciais de pico de redução para os complexos com citrato foram os mais negativos do que com acetato ou oxalato, ou seja, o citrato proporciona maior estabilidade ao centro metálico já que possui um caráter de campo ligante mais forte.

4.3 - Estudos de carga em função do tempo

Os estudos de carga em função do tempo mostrados nas Figuras 33 e 34 foram realizados com o objetivo de verificar o tempo necessário para o consumo da carga aplicada (300 mC). Os depósitos foram feitos a potenciais constantes, sendo que os potenciais aplicados foram os potenciais de pico apresentados nos voltamogramas em substrato de platina.

Na Figura 33, tem-se os gráficos para o sistema Cu/acetato. Os potenciais aplicados na eletrodeposição foram de - 0,12 V para o sulfato de cobre e - 0,40 V para os complexos *in-situ* (1:5) e *ex-situ*, conforme apresentado nos voltamogramas da Figura 22. O consumo da carga do complexo *in-situ* (1:5) foi similar ao comportamento apresentado para o CuSO₄. Os sistemas *in-situ* e *ex-situ* possuem comportamentos distintos entre si para o consumo da carga, sendo necessários para ambos 5 minutos a mais no tempo de eletrodeposição, em relação ao tempo gasto na deposição do CuSO₄.

Os estudos com o citrato são mostrados na Figura 34. O potencial aplicado para o sistema *in-situ* (1:5) foi - 0,88 V com um tempo de deposição de 1 hora e 30 minutos. O complexo *in-situ* (1:5) apresenta um tempo de consumo de carga similar ao do CuSO₄, porém com um perfil diferente. Para o complexo *ex-situ*, a deposição foi feita no potencial de -0,79 V e demorou aproximadamente 4 horas para o consumo total da carga. Isso mostra que as espécies apresentam

comportamentos diferentes com o mesmo ligante, embora as espécies possuam o mesmo ambiente químico conforme analisado pelos estudos de espectrofotometria (Figura 17).

A diferença entre os complexos do sistema com citrato é mais acentuada do que em relação aos complexos do sistema com acetato.

Para melhor visualização e comparação entre os diferentes ligantes estudados neste trabalho, a Figura 35 mostra a sobreposição dos voltamogramas dos complexos isolados. Pode-se notar que o citrato foi o ligante que provocou o maior deslocamento no potencial de redução para valores mais negativos, seguido pelo oxalato. O acetato foi o que menos influenciou no potencial de redução. Uma vez que o potencial de redução está relacionado com a estabilidade do complexo, espera-se que o consumo de carga seja diretamente influenciado pelos ligantes.

Assim, com a finalidade de observar se o tamanho, ou natureza, dos ligantes influenciava no processo de eletrodeposição, foi realizado um estudo com todos os complexos isolados de Cu (*ex-situ*) aplicando-se o mesmo potencial de redução (Figura 36). O potencial escolhido foi - 0,63 V, representando a média dos potenciais apresentados nos voltamogramas dos três complexos.

As curvas da Figura 36 mostram que a deposição de cobre sem nenhum aditivo ocorre de maneira mais abrupta. Quando o ligante é o acetato, o comportamento é similar ao do CuSO_4 sozinho mostrando que este afeta muito pouco no processo. Já no caso com o ligante citrato, o tempo de deposição foi o maior e do oxalato foi intermediário a estes. Os resultados apontam que os tamanhos dos ligantes, ou natureza, interferem diretamente na chegada das espécies a serem reduzidas na superfície do substrato durante o processo de eletrólise.

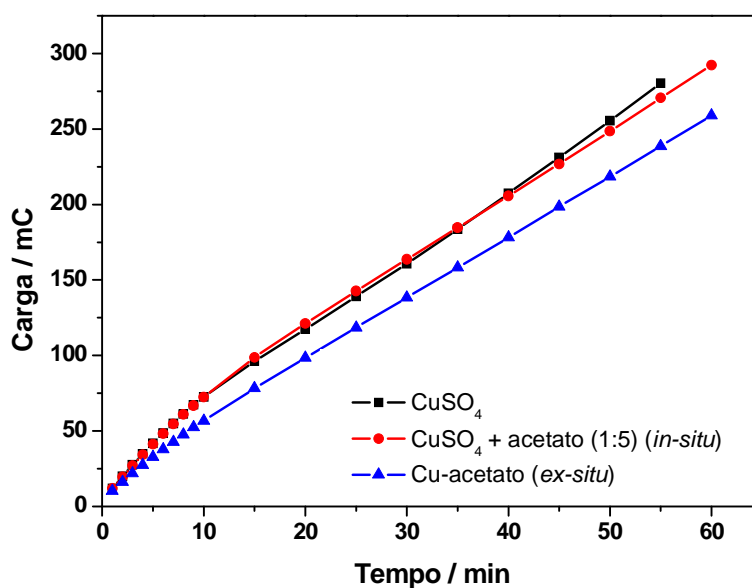


Figura 33. Gráfico da carga em função do tempo para as eletrólises do CuSO_4 e dos complexos de cobre com acetato em substrato de platina.

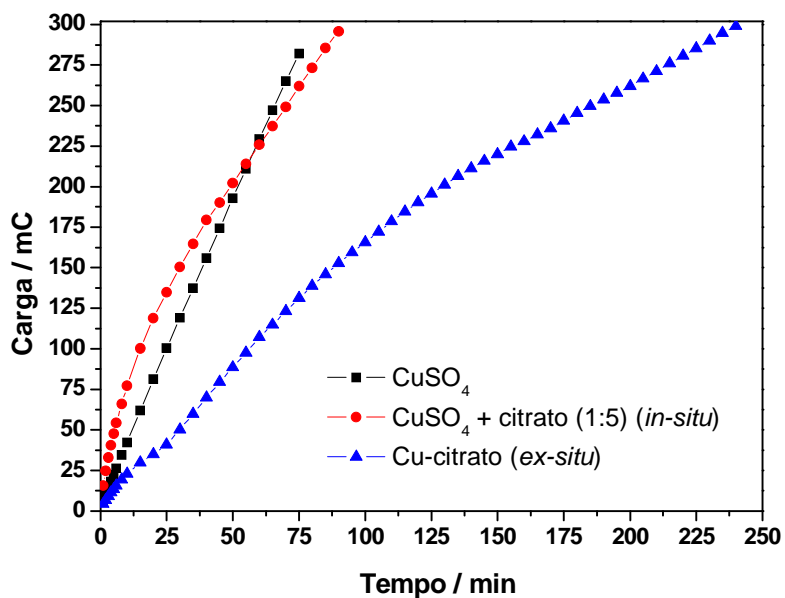


Figura 34. Gráfico da carga em função do tempo para as eletrólises do CuSO_4 e dos complexos cobre com citrato em substrato de platina.

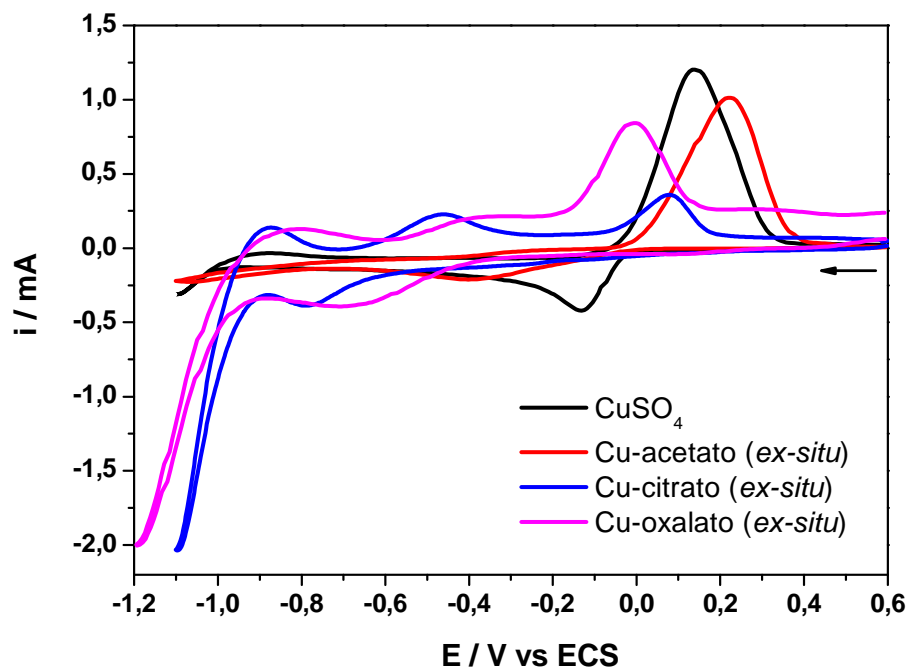


Figura 35. Voltametrias cíclicas das soluções do CuSO_4 e dos complexos isolados (*ex-situ*) com os diferentes ligantes em substrato de platina; $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

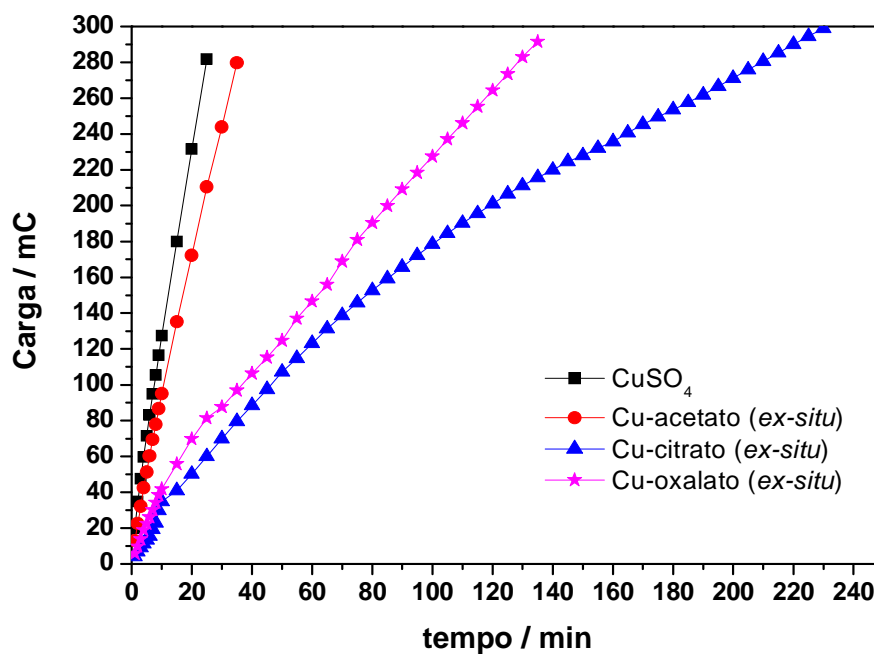


Figura 36. Gráfico da carga em função do tempo para as eletrólises do CuSO_4 e dos complexos *ex-situ* com os diferentes ligantes em substrato de platina, todos no potencial de $-0,63 \text{ V}$.

4.4 - Estudos de eletrólise, morfologia e caracterização dos depósitos obtidos em substrato de aço 1020.

Após os estudos de caracterização dos complexos formados em solução (*in-situ*) e dos complexos isolados (*ex-situ*), passou-se a realizar estudos de eletrodeposição. Para os eletrodepósitos foram realizados: análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas através da técnica de espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) para obtenção das porcentagens dos metais e estudos de reflectância.

Inicialmente, realizaram-se estudos de voltametria em substrato de aço 1020 dos sistemas para se obter os potenciais de reduções de cada um. Os voltamogramas foram feitos em aço 1020 como eletrodo de trabalho, calomelano saturado como referência e placa de platina como contra eletrodo. Na₂SO₄ foi usado como eletrólito suporte com $\mu = 0,5$ (0,167 mol·L⁻¹) e o pH da solução foi ajustado para $4,5 \pm 0,1$ (H₂SO₄), exceto quando destacado. As varreduras foram feitas de - 0,6 à - 1,5 V, partindo-se do potencial menos negativo para o potencial mais negativo. A varredura reversa não foi realizada porque provocaria a oxidação no eletrodo de trabalho, do Fe ali contido, influenciando na análise dos metais de interesse.

As eletrólises foram realizadas aplicando-se uma carga de 300 mC a potencial constante utilizando os valores de potenciais de pico dos processos de redução apresentados nos voltamogramas. Após a eletrólise, os depósitos foram lavados com água destilada, secos com papel macio e armazenado a vácuo até as análises de MEV, EDX e reflectância.

As micrografias foram tiradas com ampliações de 8000 vezes. Com o intuito de mostrar os aspectos visuais a olho nu do filmes resultantes, foram tiradas fotografias com câmara digital convencional, sem aumento.

Os dados de EDX foram obtidos com aumento de 100 e 600 vezes. As porcentagens dos elementos apresentados nos resultados deste trabalho correspondem a um aumento de 100 vezes, que representa a maior área ($3,17 \text{ mm}^2$) possível de ser analisada. Os dados obtidos com ampliação de 600 vezes ($531,97 \mu\text{m}^2$) foram obtidos em três pontos diferentes do depósito e serviram para classificar se a eletrodeposição foi homogênea ou não. Para essa classificação foi tirada a média das porcentagens dos elementos. Para os depósitos com valores fora dos 5% da média, adotou-se que estes eram heterogêneos.

A espessura dos filmes não foi medida nem calculada. Porém, baseando-se na porcentagem do Fe encontrada através das medidas de EDX, pode dizer se um depósito foi ou não mais espesso que outro.

Foram realizados estudos de reflectância com objetivo de avaliar qualitativamente o brilho dos depósitos obtidos. Como branco foi utilizado uma pastilha de óxido de magnésio, que apresenta coloração branca e reflete grande parte da luz. A curva de reflectância do aço 1020 polido sem recobrimento foi usada para efeito comparativo.

4.4.1 - Sistemas com sais de sulfatos

4.4.1.a – Banhos dos metais individuais

A Figura 37 mostra os voltamogramas das soluções dos sais de sulfatos dos metais em aço 1020. Nota-se que o CuSO_4 apresenta um pico de redução bem definido em $-1,0 \text{ V}$ e o NiSO_4 em $-0,97 \text{ V}$. Dois processos são observados para o ZnSO_4 , um em $1,20 \text{ V}$ e o outro em $-1,28 \text{ V}$.

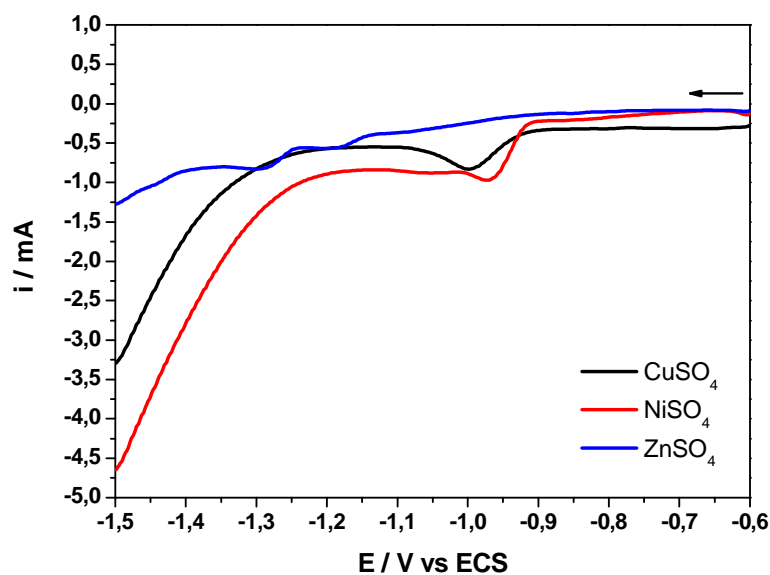


Figura 37. Voltamogramas das soluções dos sais de sulfatos em eletrodo de aço 1020, $[M^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

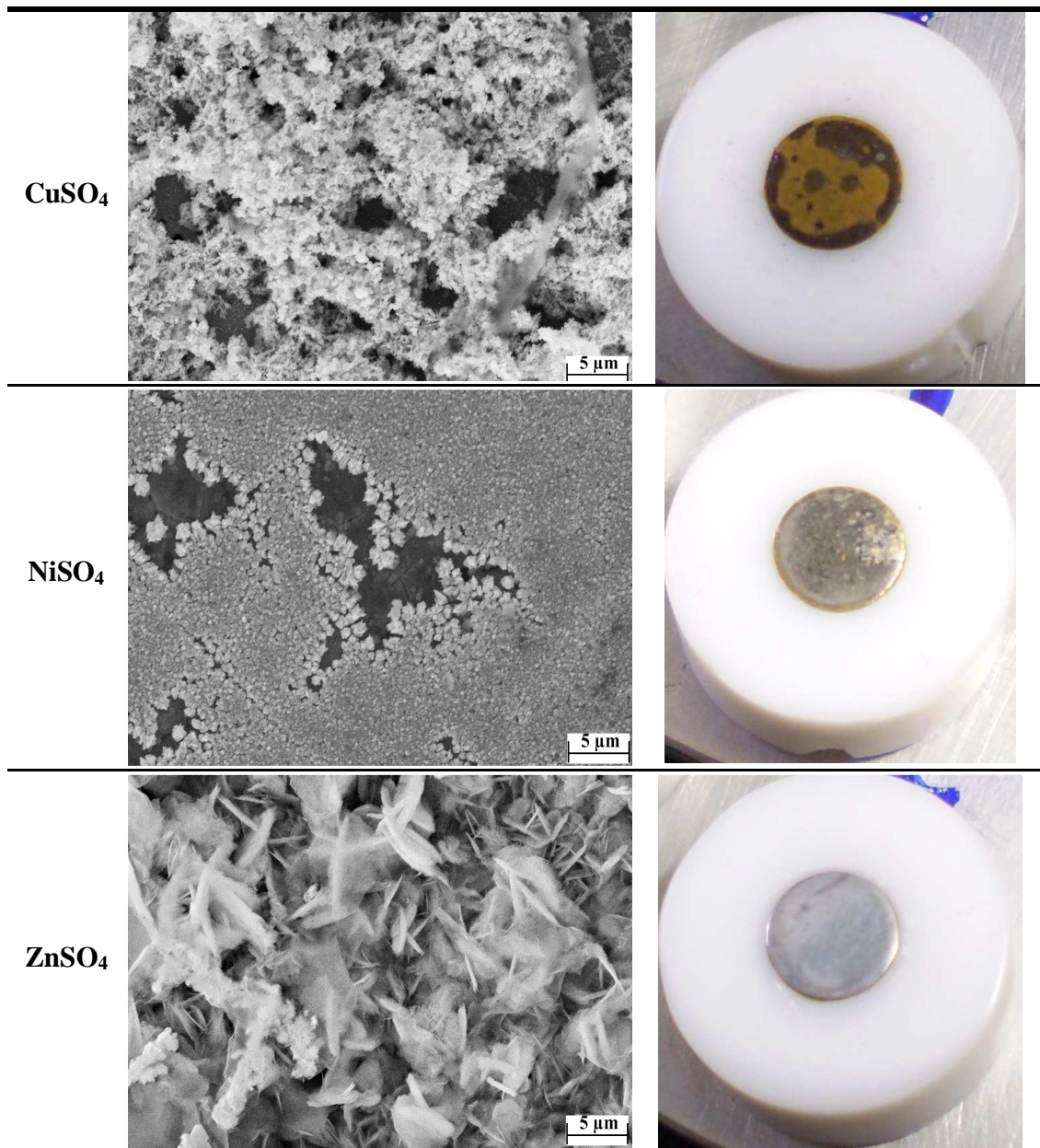
Na Tabela 3 tem-se as micrografias e fotografias dos depósitos a partir dos sais de sulfatos. A Tabela 4 apresenta os valores dos potenciais aplicados na eletrólise, que foram selecionados a partir dos potenciais de pico apresentados nos voltamogramas, a porcentagem dos elementos encontrados nos depósitos e classificação em homogêneo ou heterogêneo, com base nos resultados de EDX.

O filme obtido do banho com CuSO_4 recobriu a superfície, apresentando-se pulverulento, com uma distribuição bastante heterogênea, coloração escura e com pouca aderência ao aço, pois foi facilmente retirado com jato de água e/ou passando papel. Os dados de EDX mostram que a porcentagem de cobre é 61% e a de oxigênio é 3,3%.

O depósito resultante da eletrodeposição com sulfato de níquel apresenta uma morfologia heterogênea no recobrimento do substrato, com a formação de cristalitos. Os dados de EDX

comprovam a distribuição irregular dos elementos no filme, onde as análises não são reproduzidas sobre a superfície. Ainda, o depósito resultante é pouco aderente.

Tabela 3. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sulfatos de Cu, Ni e Zn em substrato de aço 1020



O filme resultante do banho da solução de $ZnSO_4$ apresentou-se branco acinzentado, com pouca aderência e com cobertura porosa irregular, sendo bastante heterogêneo e com quantidade expressiva de óxido.

De um todo, pode-se afirmar que os filmes dos sais de sulfatos foram de má qualidade, uma vez que são retirados facilmente e não apresentam bom aspecto visual.

Observando-se os resultados de EDX (Tabela 4), consideram-se os filmes obtidos dos sais de cobre e níquel foram espessos, uma vez que a porcentagem de Fe encontrada foi baixa (< 50%). O depósito do sulfato de zinco é menos espesso que os anteriores e apresentou maior porcentagem de oxigênio.

As curvas de reflectância para esses depósitos são mostradas na Figura 38. Nota-se que todos os filmes apresentam porcentagem de reflectância inferior ao do aço sem recobrimento, indicando a opacidade dos depósitos obtidos sem a presença de qualquer aditivo.

Tabela 4. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes dos sais de sulfatos em substrato de aço 1020

Sal	E_{aplic} na eletrólise (V)	% O	% Fe	% metal	Homogêneo (Sim / Não)
$CuSO_4$	- 1,00	3,3	35,8	60,9	Não
$NiSO_4$	- 0,97	1,6	22,7	75,7	Não
$ZnSO_4$	- 1,28	11,3	50,4	38,3	Não

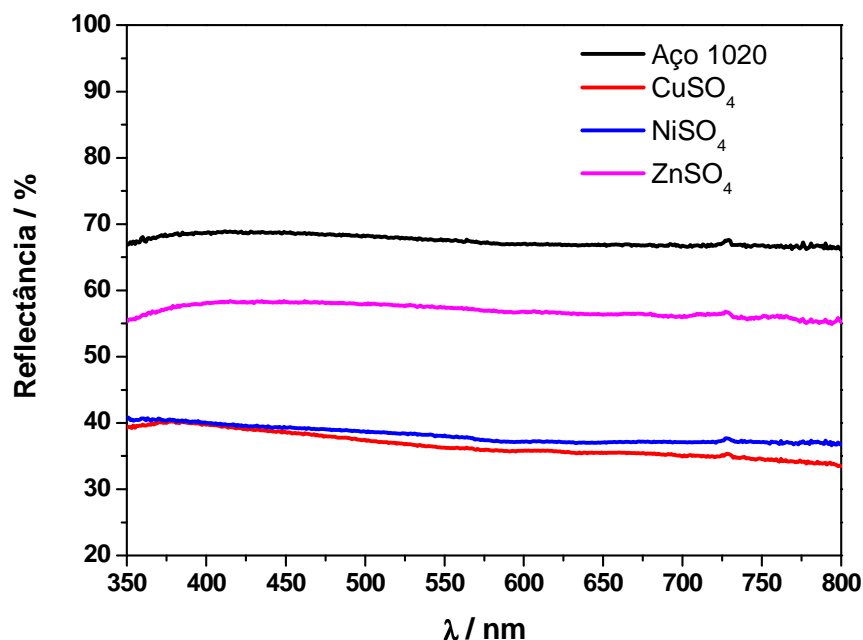


Figura 38. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos dos sais de sulfatos.

4.4.1.b – Banhos com as misturas dos sais de sulfatos

A Figura 39 apresenta o voltamograma da solução contendo a mistura dos sais de CuSO₄ e ZnSO₄. Um pico do processo redução é observado em -1,02 V e outros dois em -1,20 e -1,23 V, que podem ser associados aos processos de redução de Cu(II) e Zn(II), tal como nos banhos isolados (Fig. 37)

A Tabela 5 contém as micrografias e fotografias dos depósitos obtidos nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V. As porcentagens dos metais eletrodepositados e de oxigênio estão na Tabela 6 e as curvas de reflectância na Figura 40.

A micrografia obtida no potencial de -1,10 V apresentam a formação de núcleos dispersos que possuem diferentes tamanhos recobrando a superfície de maneira heterogênea. A porcentagem de Cu foi de 38,7% e 42,5% de Zn, sendo encontrado quase 20% oxigênio. O filme formado mostrou-se bastante escuro e opaco, sendo que este aspecto é verificado nas curvas de reflectância (Fig. 40).

Os filmes formados nos potenciais de -1,20 e -1,30 V também foram rugosos e não homogêneos, sendo constituídos por aglomerados dispersos. A quantidade de oxigênio foi alta nestes depósitos e não há uma regularidade em termos de deposição preferencial de um metal em potenciais mais negativos, conforme os dados de EDX. As curvas de reflectância (Fig. 40) dos filmes obtidos ficaram abaixo da curva do aço puro mostrando que eles foram bastante opacos.

Devido à facilidade com que foram retirados com papel os filmes obtidos nos potenciais de -1,10 e -1,20 V foram considerados não aderentes.

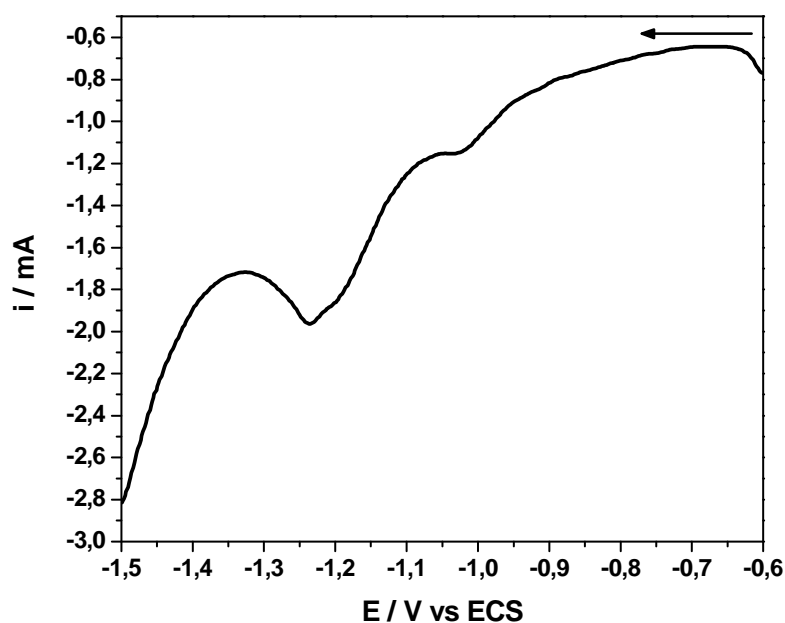


Figura 39. Voltamograma da solução da mistura de CuSO_4 e ZnSO_4 em eletrodo de aço 1020, $[\text{M}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Tabela 5. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos obtidos da mistura dos sulfatos de Cu e Zn em substrato de aço 1020

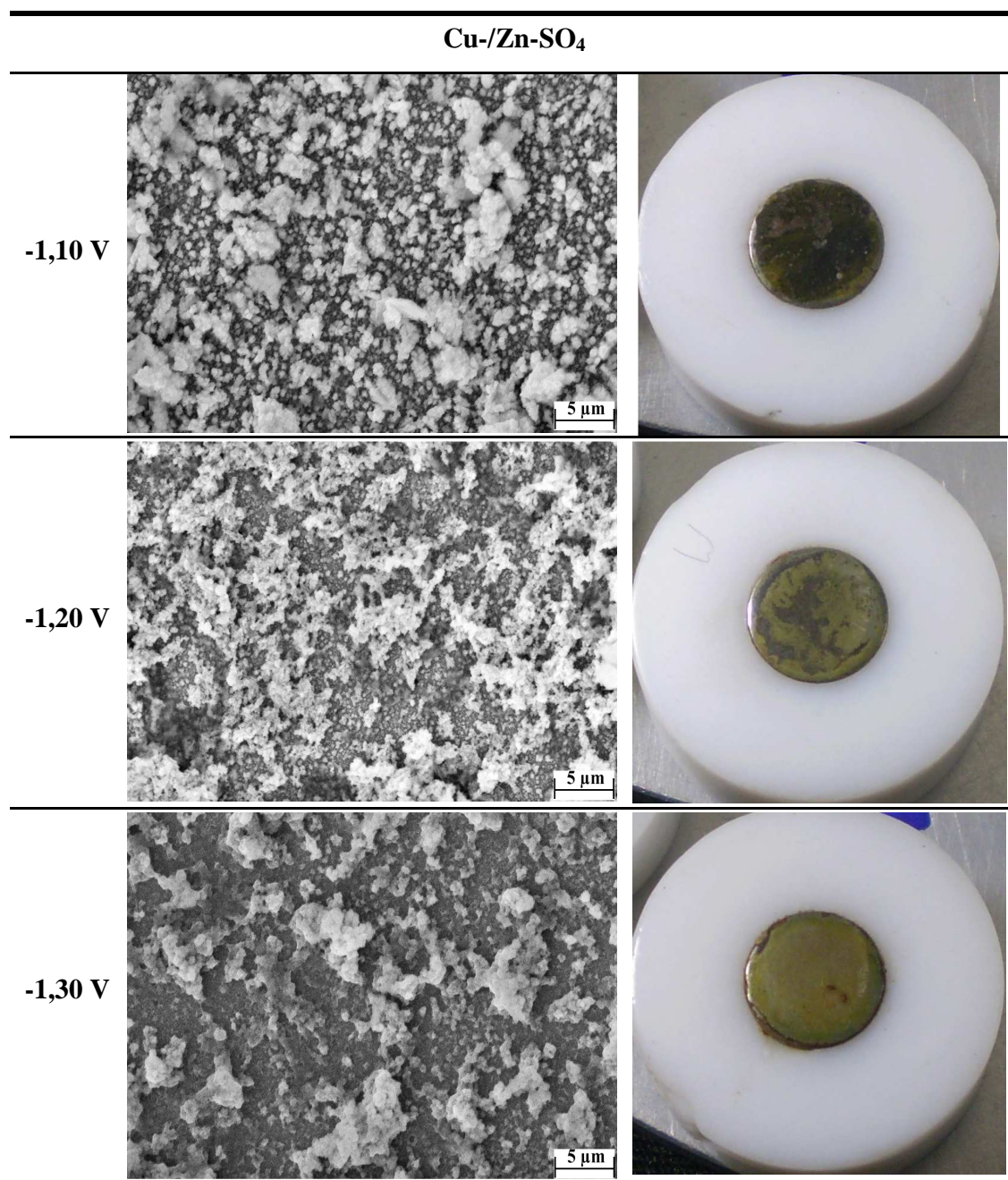


Tabela 6. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes da mistura dos sulfatos de Cu e Zn

Sistema Cu/Zn-SO ₄	% O	% Cu	% Zn	Homogêneo (Sim / Não)
- 1,10 V	18,8	38,7	42,5	Não
- 1,20 V	23,6	33,2	43,2	Não
- 1,30 V	32,8	35,9	31,3	Não

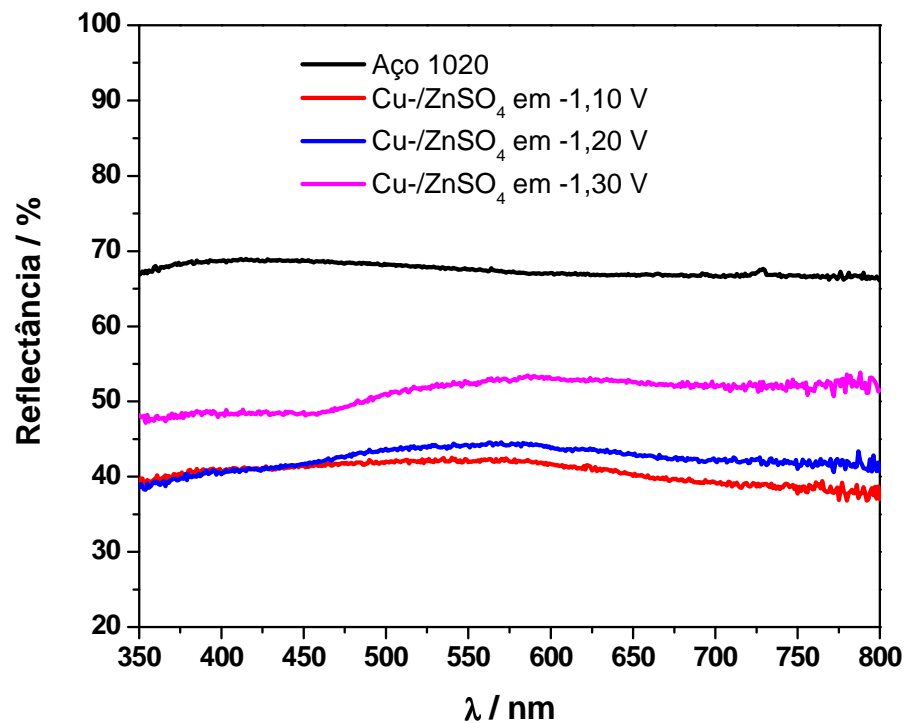


Figura 40. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos da mistura dos sulfatos de Cu e Zn, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V.

4.4.2 - Sistemas dos complexos com acetato como fontes de metais

4.4.2.a – Banhos com complexos individuais com acetato

Os voltamogramas do sistema Cu/acetato em substrato de aço 1020 são apresentados na Figura 41. Como já comentado, o CuSO_4 possui um pico de redução bem definido em $-1,0$ V. Tanto o complexo formado em solução, Cu-acetato (*in-situ* 1:5), como o complexo Cu-acetato (*ex-situ*) apresentaram picos de processos de redução largos, sendo que em ambos os casos foram deslocados para valores mais negativos e são coincidentes.

Os voltamogramas para o sistema Ni/acetato (Figura 42) apresentaram potenciais de pico de redução bem definidos, sendo de $-1,24$ V para o Ni-acetato (*in-situ* 1:5) e $-1,18$ V para o Ni-acetato (*ex-situ*). O complexo *ex-situ* apresenta potencial intermediário entre os dois outros sistemas.

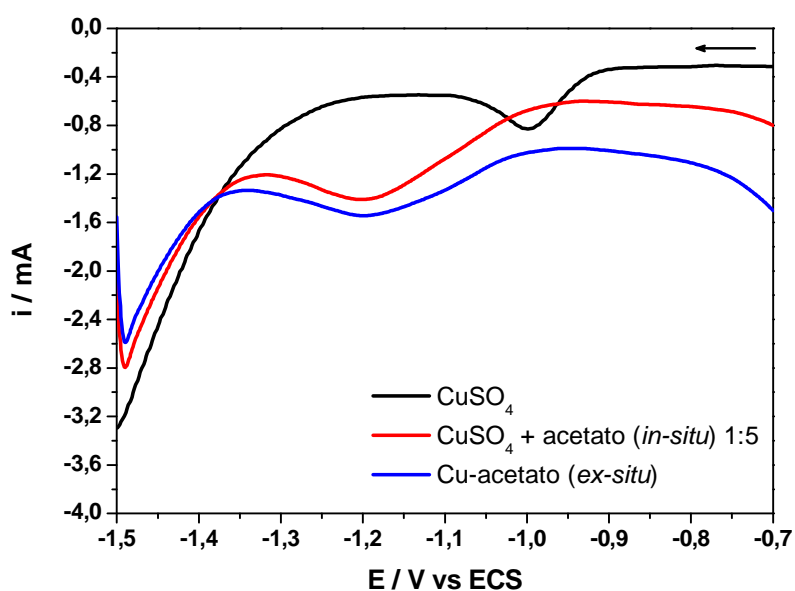


Figura 41. Voltamogramas das soluções com CuSO_4 e dos complexos com acetato em eletrodo de aço 1020, $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

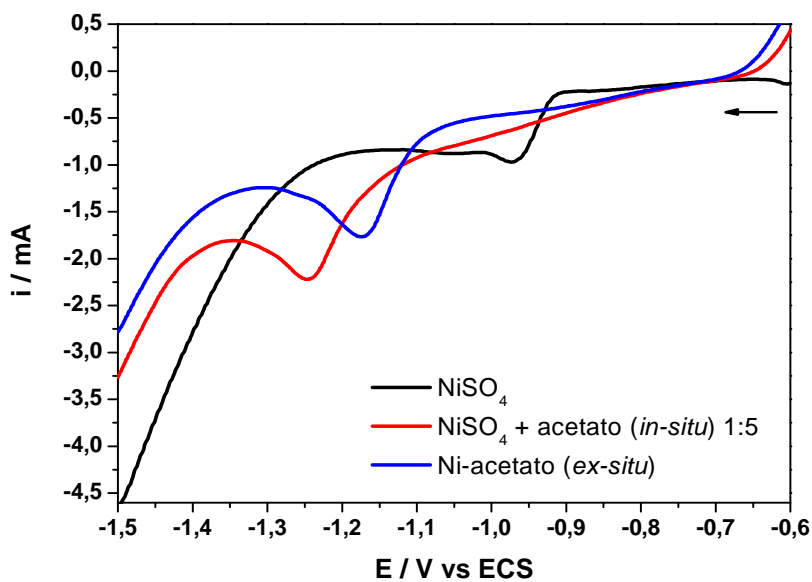


Figura 42. Voltamogramas das soluções com NiSO₄ e dos complexos com acetato em eletrodo de aço 1020, [Ni^{II}] = 12 mmol·L⁻¹; μ = 0,5 (Na₂SO₄), pH = 4,5 ± 0,1 e v = 50 mVs⁻¹.

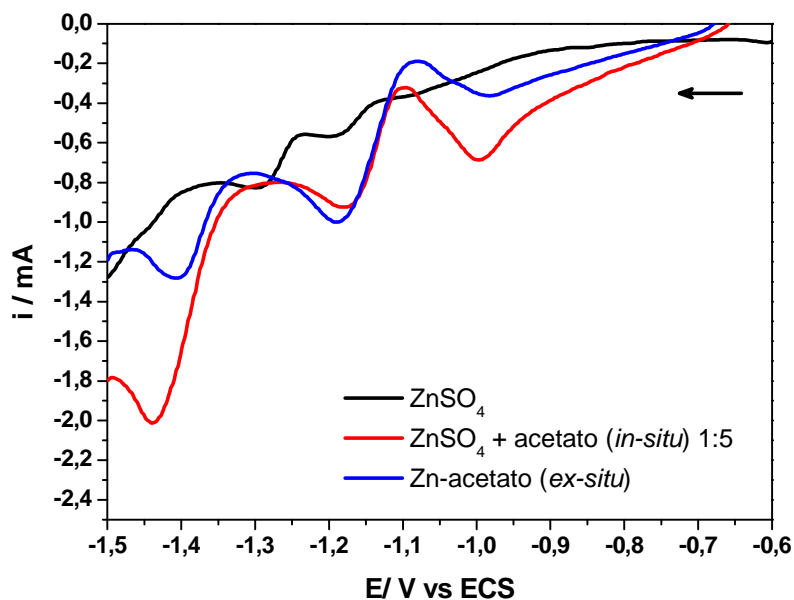


Figura 43. Voltamogramas das soluções com ZnSO₄ e dos complexos com acetato em eletrodo de aço 1020, [Zn^{II}] = 12 mmol·L⁻¹; μ = 0,5 (Na₂SO₄), pH = 4,5 ± 0,1 e v = 50 mVs⁻¹.

Para o sistema Zn/acetato (Figura 43) observa-se que os processos do zinco foram deslocados, intensificados e mais bem definidos na presença do ligante.

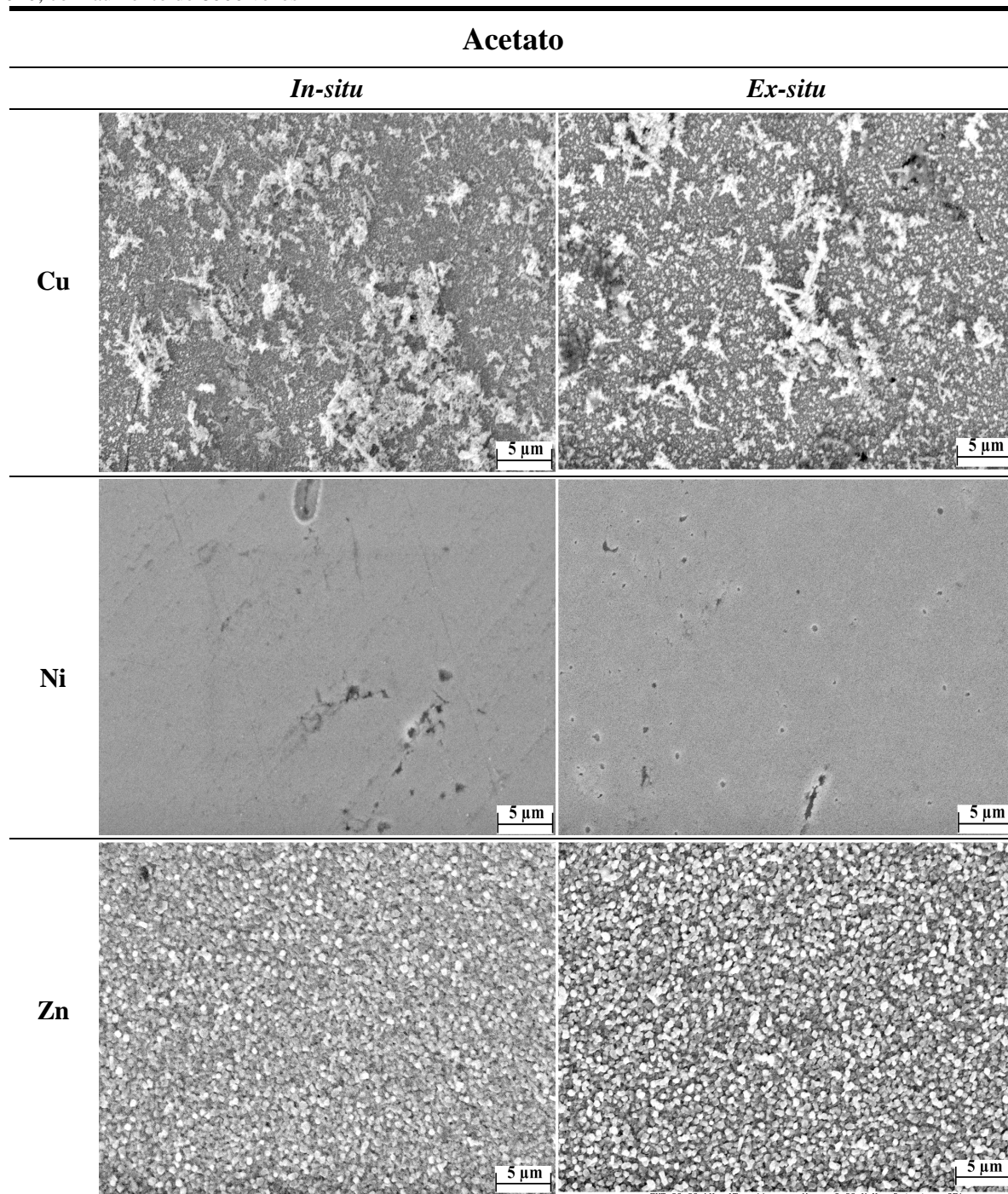
Os estudos voltamétricos em aço 1020 permitem concluir que a presença do ligante acetato desloca o potencial de redução em todos os casos.

A Tabela 7 apresenta as micrografias das camadas para os sistemas com acetato. Inicialmente não se observam diferenças significativas entre as morfologias dos depósitos obtidos dos banhos gerados *in-situ* (1:5) e *ex-situ*. Para o sistema Cu/acetato, tanto *in-situ* como *ex-situ*, observa-se que os filmes formados foram irregulares com a formação de aglomerados na forma dendrítica. A distribuição dos elementos nos depósitos não ocorre de forma homogênea e praticamente não há diferença na porcentagem do cobre eletrodepositado (Tabela 8). De modo geral, os dois depósitos de Cu/acetato não apresentaram boa aderência, o que pode estar relacionado com os dendritos formados.

Os depósitos do sistema Ni-acetato *in-situ* (1:5) e *ex-situ* foram similares, sendo ambos de granulação fina. Entretanto, a micrografia do depósito gerado do sistema *in-situ* apresenta algumas riscas, provavelmente do processo de polimento do aço, que podem ser atribuídas ao menor recobrimento do substrato. Os dados de EDX confirmam que a quantidade de Fe é maior no depósito a partir do complexo *in-situ*. Isso pode fazer uma diferença entre os filmes, considerando então que o sistema *ex-situ* apresentou uma distribuição mais homogênea dos elementos e o *in-situ* não. Os filmes foram mais aderentes que os obtidos a partir dos sais de sulfatos.

No caso do sistema Zn/acetato, nota-se os depósitos foram semelhantes, compactos e com grãos na forma esférica (Tab. 7). Praticamente não há diferença entre a porcentagem dos

Tabela 7. Micrografias dos depósitos dos sistemas *in-situ* e *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com acetato em substrato de aço 1020, com aumento de 8000 vezes



elementos eletrodepositados (Tab. 8), mas o depósito resultante do sistema *ex-situ* foi homogêneo e o outro não.

Tabela 8. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes dos sistemas com acetato em substrato de aço 1020

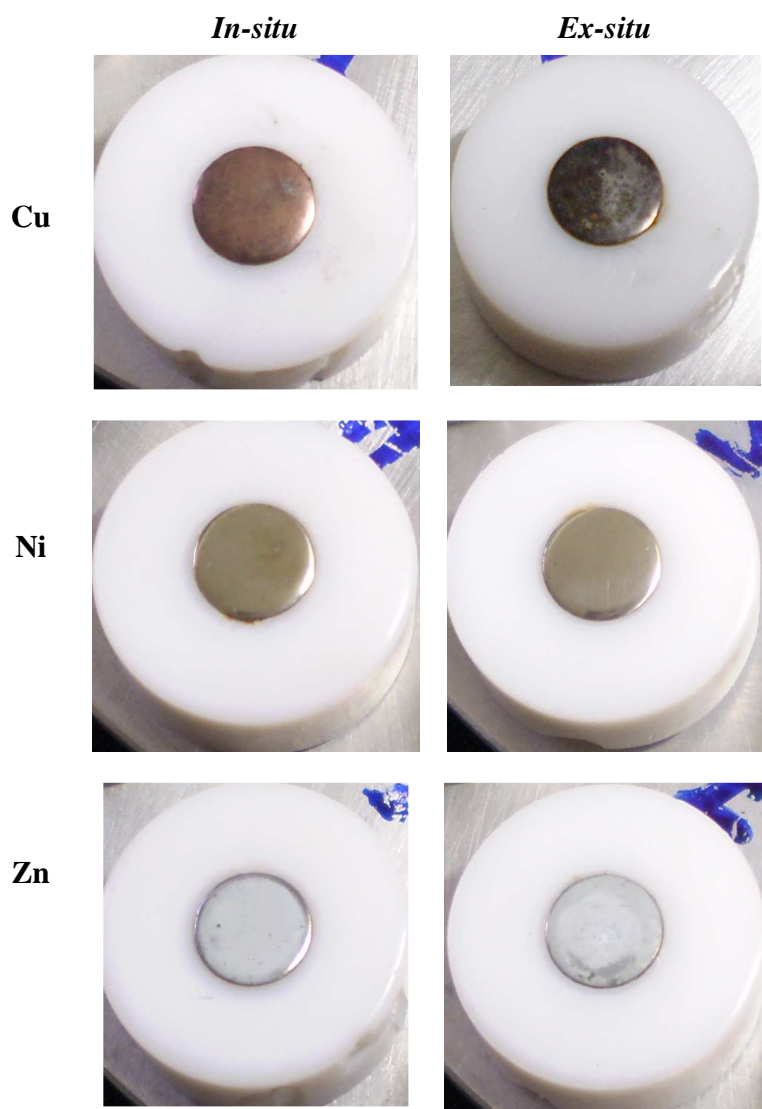
Sistema	E_{aplic} na eletrólise (V)	% O	% Fe	% metal	Homogêneo (Sim / Não)	
Cu-acetato	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,20	1,0	70,8	28,2	Não
	<i>Ex-situ</i>	-1,20	1,4	72,6	26,0	Não
Ni-acetato	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,24	0,6	56,4	43,0	Não
	<i>Ex-situ</i>	- 1,18	0,6	45,9	53,5	Sim
Zn-acetato	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,18	0,6	22,1	77,0	Não
	<i>Ex-situ</i>	- 1,18	0,6	24,1	75,3	Sim

Em relação às fotografias (Tabela 9), os depósitos de cobre com acetato, visualmente não foram melhores do que o do $CuSO_4$ (Tabela 3), mostrando que o acetato tem pouca influência na eletrodeposição desse metal. Os filmes resultantes do sistema Ni/acetato foram brilhantes lembrando o aço quando polido e melhores do que o obtido a partir do $NiSO_4$ (Tabela 3). Os filmes de zinco com acetato embora foram opacos são menos irregulares do que sem ligante (Tabela 3).

Os estudos de reflectância são mostrados nas Figuras 44 a 46. As curvas do sistema com cobre mostram que, assim como o depósito a partir do sulfato de cobre, os depósitos obtidos na presença de complexos com acetato possuem pouca reflectância (Figura 44). Diferentemente, os filmes a partir de níquel com acetato foram brilhantes, com uma porcentagem de reflectância bem

superior que a do NiSO_4 e próxima ao do aço polido sem recobrimento (Figura 45). Quanto ao zinco observa-se que as curvas de reflectância para os sistemas *in-situ* e *ex-situ* possuem perfis de reflectância semelhantes. Porém a curva do filme a partir de Zn-acetato *in-situ* possui menor porcentagem de reflectância, ou seja, o filme é mais opaco que o do depósito a partir com complexo isolado.

Tabela 9. Fotografias sem aumento dos depósitos dos sistemas *in-situ* e *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com acetato em substrato de aço 1020



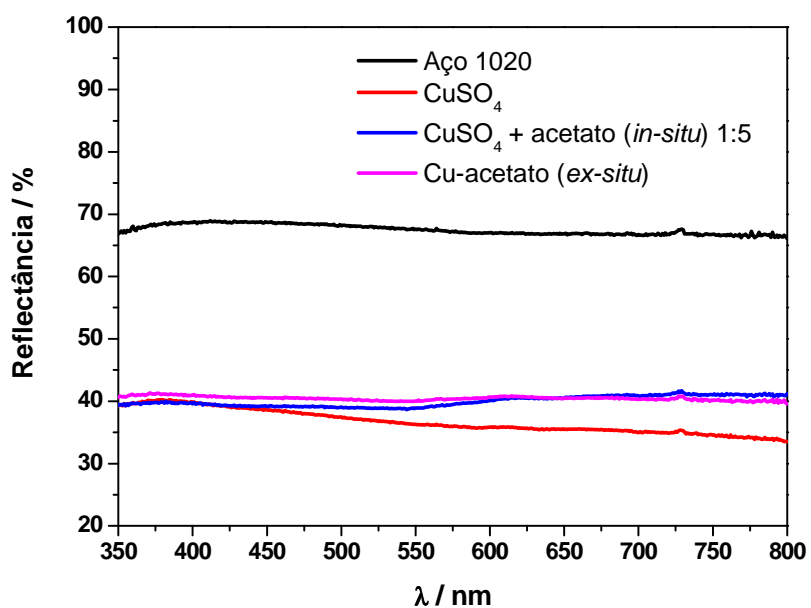


Figura 44. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos de cobre sem e com acetato.

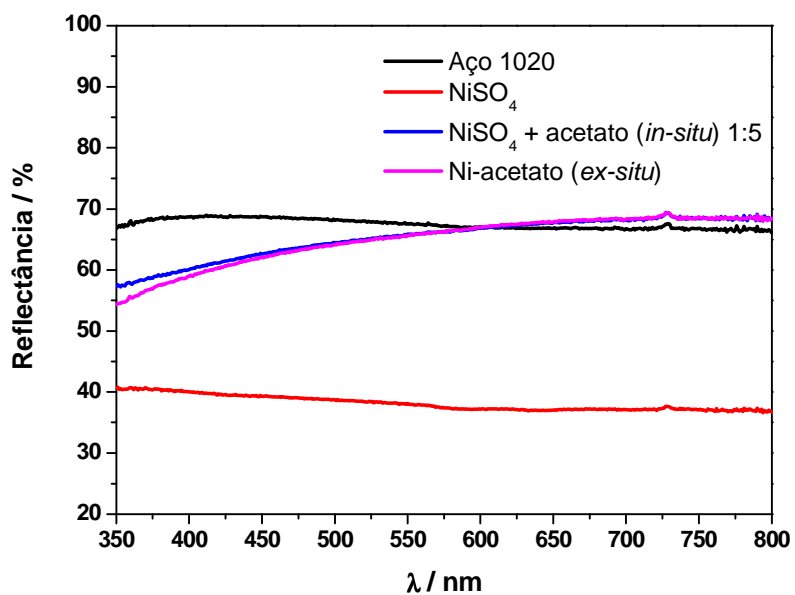


Figura 45. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos de níquel sem e com acetato.

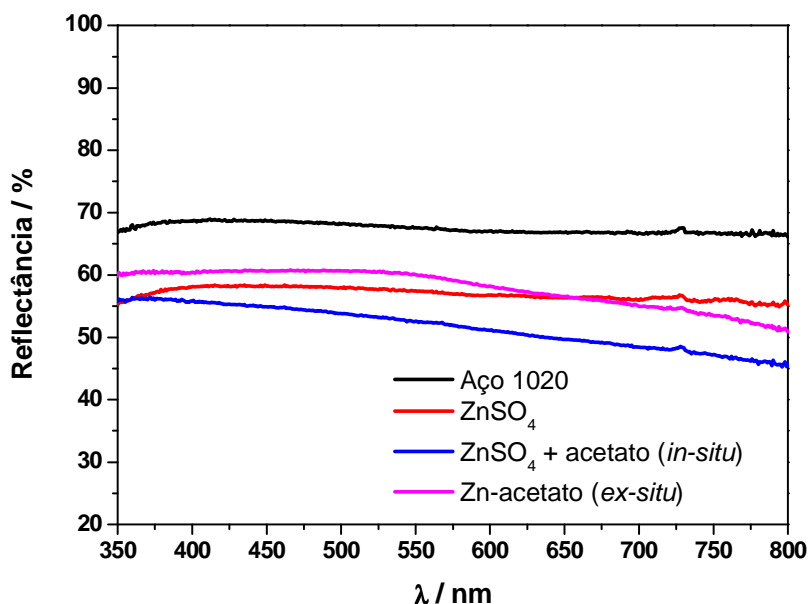


Figura 46. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos de zinco sem e com acetato.

4.4.2.b – Banhos com mistura de complexos com acetato

As curvas voltamétricas dos banhos das misturas de Cu-Zn com sulfato ou acetato *in-situ* (1:5) e *ex-situ* são mostradas na Figura 47. Nota-se que as espécies apresentam picos definidos que estão próximos aos potenciais observados para Cu ou Zn isolados (Figuras 41 e 43). As curvas das misturas apresentam diferenças entre si, mostrando que para a formação de ligas os sistemas *in-situ* (1:5) e *ex-situ* assumem comportamentos diferentes.

Na Tabela 10 tem-se as micrografias dos depósitos obtidos a partir dos banhos das misturas aplicando-se potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V. Esses potenciais foram uniformizados

para todos os demais estudos, assim como já mostrado para a mistura dos sais de sulfatos. As fotografias correspondentes estão na Tabela 11 e os dados de EDX na Tabela 12.

Os filmes obtidos em -1,10 V recobriram de forma homogênea a superfície, possuem pequenos aglomerados e não se apresentam muito diferentes entre si (Tabela 10). Visualmente apresentam pouco brilho e possuem colorações similares (Tabela 11). Nesse potencial, a porcentagem de cobre eletrodepositada é maior do que a de zinco. Entre os sistemas *in-situ* e *ex-situ*, o conteúdo dos elementos no depósito não foram iguais.

Vale ressaltar que há uma mudança significativa quanto à formação de óxidos nos depósitos. A quantidade de oxigênio presente nos depósitos dos dois sistemas com acetato está em torno de 0,4%. No filme resultante dos sais de sulfatos de Cu e Zn, 18,8% de O foi encontrado (Tabela 6).

No potencial de -1,20 V, os depósitos foram diferentes entre si (Tabela 10). O depósito a partir do complexo *in-situ* foi granular e no outro caso ocorre a formação de dendritos. A diferença é notada a olho nu, sendo que o *in-situ* possui um tom acobreado e não é escuro como o do *ex-situ* (Tabela 11). Os dados de EDX mostram que para ambos os sistemas a quantidade de cobre diminui em relação aos depósitos em -1,10 V (Tabela 12), porém nos dois casos a distribuição dos elementos ocorre homogeneamente. O filme do sistema *ex-situ* apresenta alto teor de oxigênio.

Por último, as camadas formadas em -1,30 V foram totalmente dendríticas para os dois sistemas, mostrando a fragilidade dos depósitos quanto à adesão. As fotografias mostram que os depósitos são escuros.

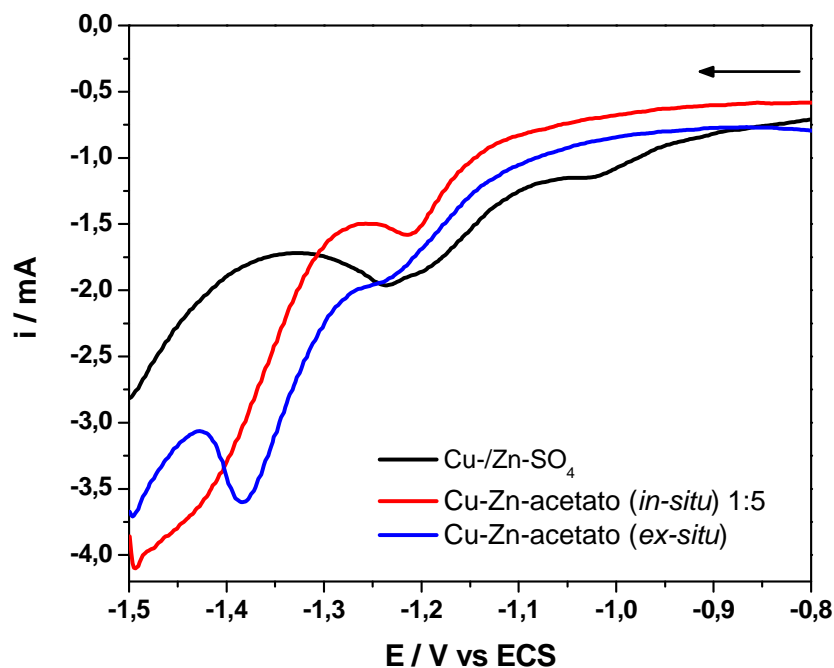


Figura 47. Voltamogramas das soluções das misturas de Cu e Zn sem e com acetato em eletrodo de aço 1020, $[M^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Os dados de reflectância para as ligas são mostrados na Figura 48. As curvas de reflectância dos filmes formados em $-1,10 \text{ V}$ foram os que apresentaram maior porcentagem de reflectância e foram similares entre si. Os menores índices de reflectância foram observados para as camadas obtidas em $-1,30 \text{ V}$, mas os perfis foram semelhantes.

De modo geral, tem-se que os depósitos com acetato não foram de boa qualidade, com baixa aderência e sem valor estético para recobrimento de superfície. Os sistemas apresentam comportamentos diferentes entre si, principalmente quanto à porcentagem dos elementos depositados nos mesmos potenciais. Ocorre um aumento na porcentagem de zinco em potenciais mais negativos, assim como um ligeiro aumento no teor de oxigênio. Porém, as quantidades de oxigênio encontradas nos depósitos na presença de acetato são consideravelmente menor que as

obtidas nos banhos dos sais de sulfatos (Tab. 6), nos três valores de potenciais estudados. E os dados de reflectância foram concordantes com o que foi observado nas micrografias e fotos.

Tabela 10. Micrografias dos depósitos do sistema Cu-/Zn-acetato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V, com aumento de 8000 vezes

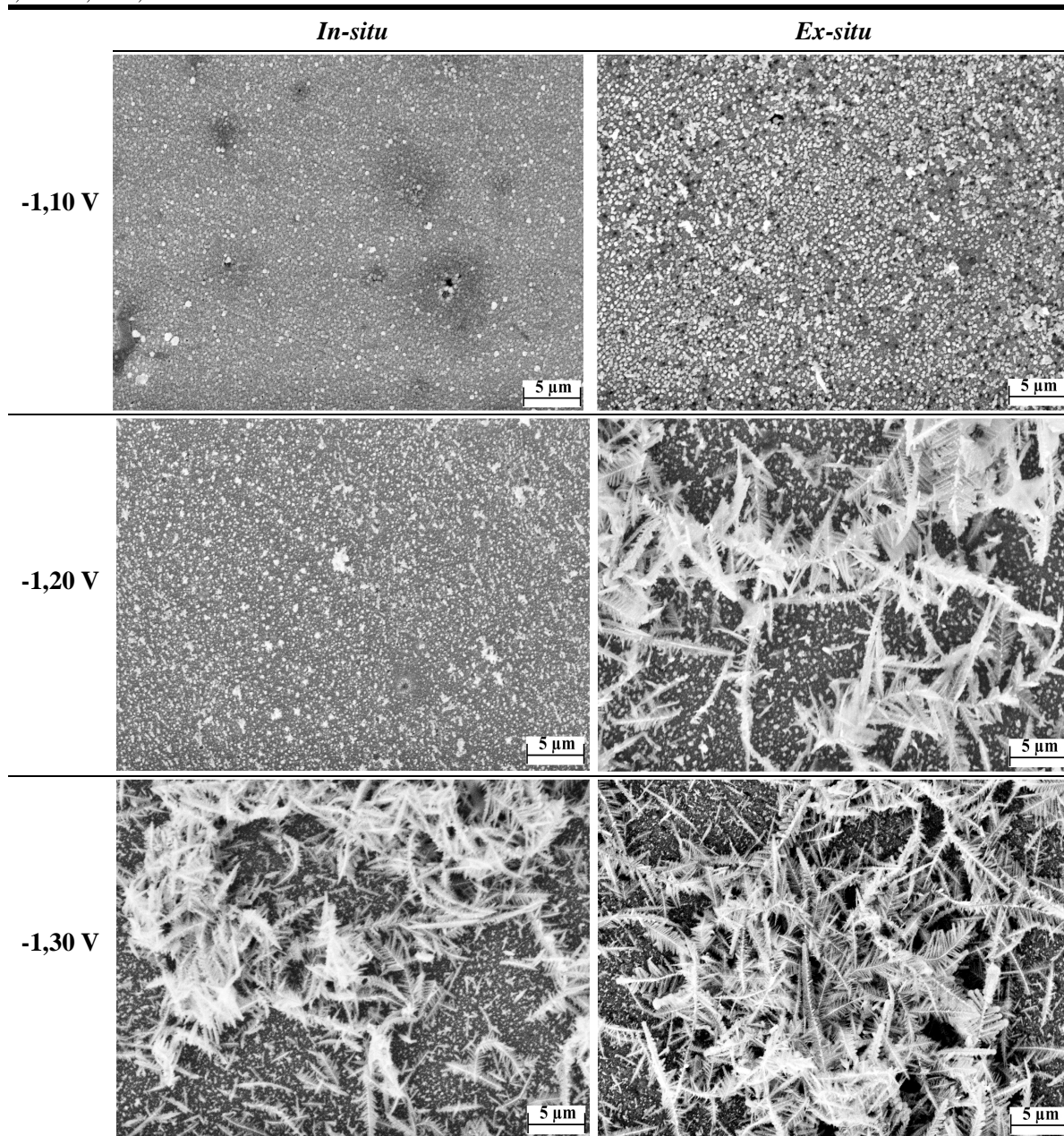


Tabela 11. Fotografias sem aumento dos depósitos do sistema Cu-/Zn-acetato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V

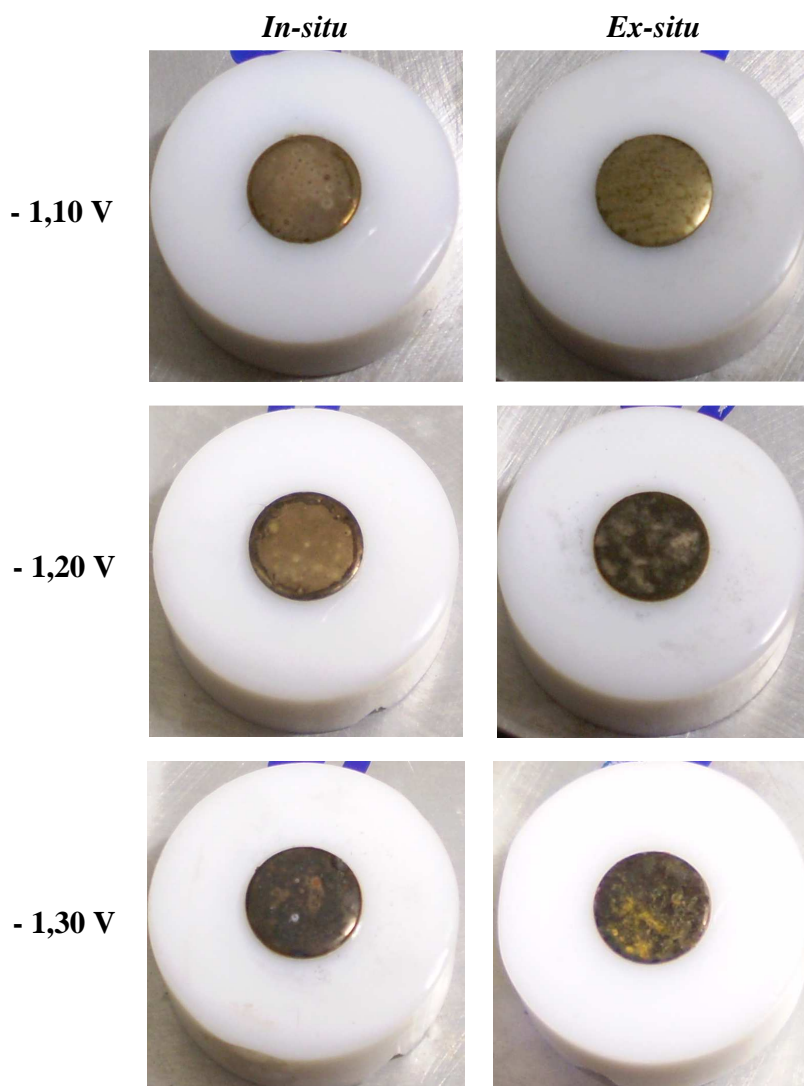


Tabela 12. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes do sistema Cu-/Zn-acetato em substrato de aço 1020

Sistema Cu/Zn-acetato	% O	% Cu	% Zn	Homogêneo (Sim / Não)	
- 1,10 V	<i>In-situ</i>	0,3	67,0	32,7	Sim
	<i>Ex-situ</i>	0,5	77,4	22,1	Sim
- 1,20 V	<i>In-situ</i>	0,8	53,8	45,4	Sim
	<i>Ex-situ</i>	6,7	63,4	29,9	Sim
- 1,30 V	<i>In-situ</i>	1,6	51,3	47,1	Sim
	<i>Ex-situ</i>	1,5	67,1	31,4	Sim

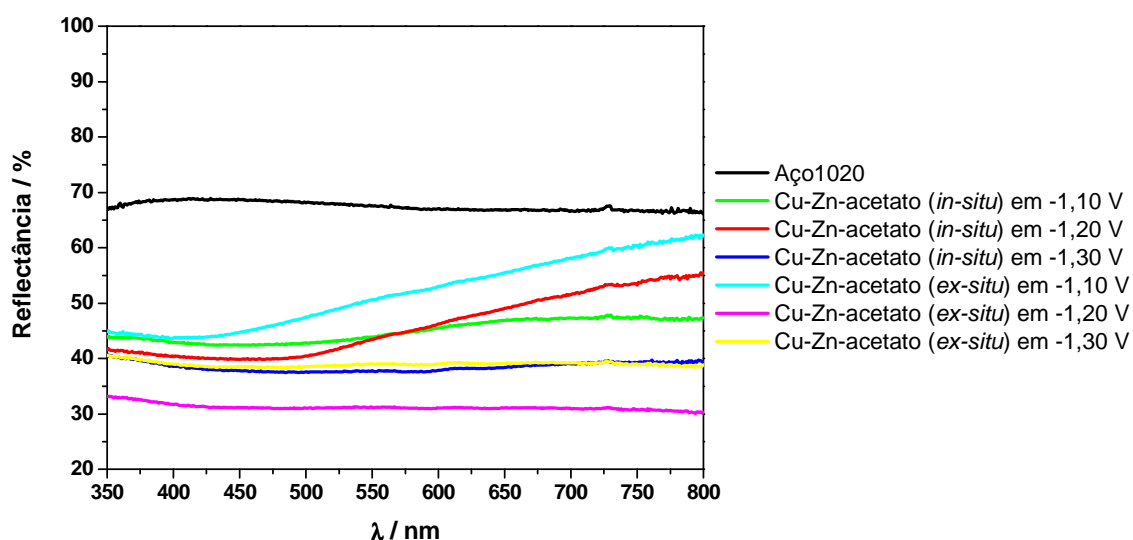


Figura 48. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos da mistura de Cu e Zn com acetato em -1,10, -1,20 e -1,30 V.

4.4.3 - Sistemas dos complexos com citrato como fonte de metais

4.4.3.a – Banhos com complexos individuais com citrato

A Figura 49 mostra as curvas voltamétricas para o sistema de Cu com citrato. Os voltamogramas dos complexos Cu-citrato *in-situ* (10:1 e 1:5) e *ex-situ* apresentam processos de potenciais de pico em -1,10, -1,20 e -1,18 V, respectivamente. O comportamento dos processos de redução em aço foi parecido com os observados em platina, sendo que de modo geral observa-se que CuSO₄ apresenta o potencial de pico de redução mais positivo e o complexo Cu-citrato *in-situ* (1:5) o mais negativo, ficando o *in-situ* (10:1) e *ex-situ* em posições intermediárias aos anteriores.

Para o sistema de Ni com citrato (Figura 50), os voltamogramas mostram que o NiSO₄ apresenta um pico de redução em -0,97 V e o Ni-citrato *in-situ* (10:1) em -1,03 V. O Ni-citrato *in-situ* (1:5) possui um processo em -1,22 V, sendo que o potencial do *ex-situ* também ficou próximo a este valor.

As curvas para o sistema de Zn com citrato são apresentadas na Figura 51. Em geral, notam-se dois picos de redução sendo que os picos de maior intensidade foram de: -1,27 V para o Zn-citrato *in-situ* (10:1), -1,20 V para Zn-citrato *in-situ* (1:5) e -1,24 V para o Zn-citrato *ex-situ*.

As Tabelas 13 e 14 mostram respectivamente as micrografias e fotografias digitais dos depósitos resultantes dos banhos de Cu, Ni e Zn com citrato. A Tabela 15 apresenta as porcentagens dos metais eletrodepositados.

Em relação ao sistema Cu/citrato tem-se que o filme formado na presença de pouco ligante (*in-situ* 10:1) possui aglomerados de diversos tamanhos espalhados de maneira

heterogênea, alto conteúdo de oxigênio e é visualmente escuro. No entanto, o depósito apresenta uma morfologia significativamente melhor do que a resultante do banho de CuSO_4 , onde a morfologia foi totalmente porosa (Tab. 3).

Nos depósitos dos sistemas Cu-citrato *in-situ* (1:5) e *ex-situ*, nota-se que os filmes foram homogêneos, com baixo teor de oxigênio e de granulação fina sugerindo depósitos lisos. O sistema *in-situ* (1:5) recobriu mais o substrato do que o *ex-situ*, considerando o aspecto morfológico e os dados de EDX. As fotos mostram que os filmes resultantes foram brilhantes e de boa aparência visual.

Os dados de reflectância para este sistema são apresentados na Figura 52. Para uma melhor comparação, as curvas do aço 1020 e do filme resultante do banho de CuSO_4 , também foram sobrepostas com as obtidas para o sistema Cu/citrato. A curva do Cu-citrato *in-situ* (10:1) foi similar à do CuSO_4 , apresentando baixa porcentagem de reflectância. O depósito obtido do banho de cobre na presença de excesso de citrato (*in-situ* 1:5) foi o mais brilhante e aquele resultante do complexo *ex-situ* apresentou uma menor porcentagem de reflectância do que o anterior, porém bem superior em relação ao depósito oriundo do CuSO_4 e o *in-situ* (10:1). Os resultados são concordantes com o que é observado nas fotografias.

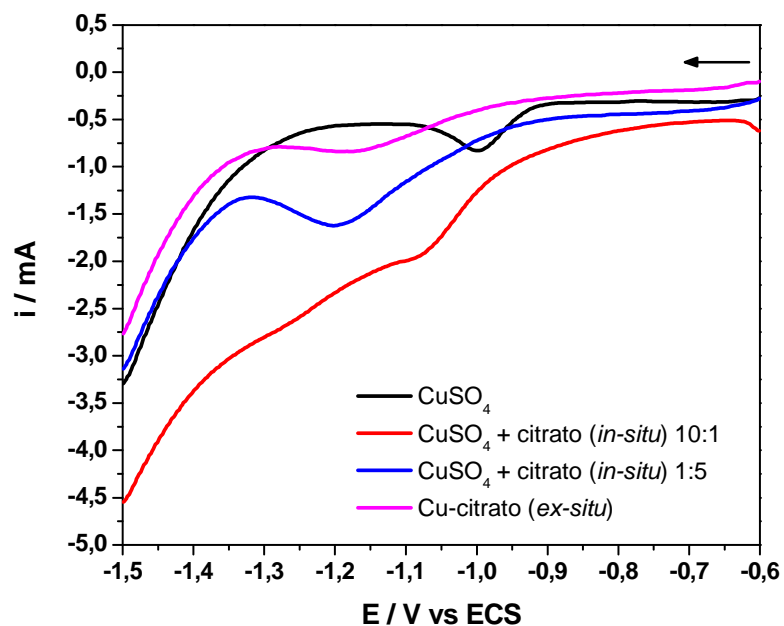


Figura 49. Voltamogramas das soluções do CuSO_4 e dos complexos de cobre com citrato em eletrodo de aço 1020, $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

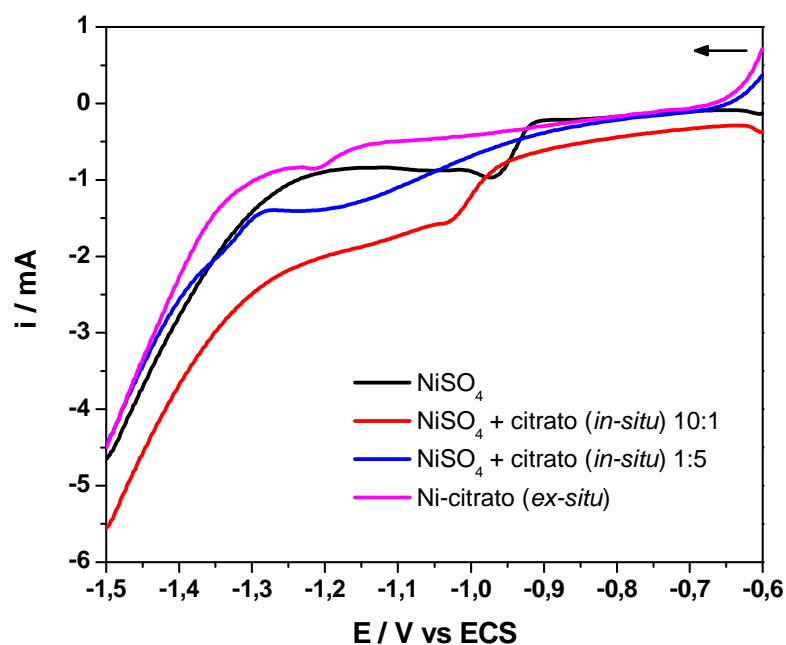


Figura 50. Voltamogramas das soluções do NiSO_4 e dos complexos de níquel com citrato em eletrodo de aço 1020, $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

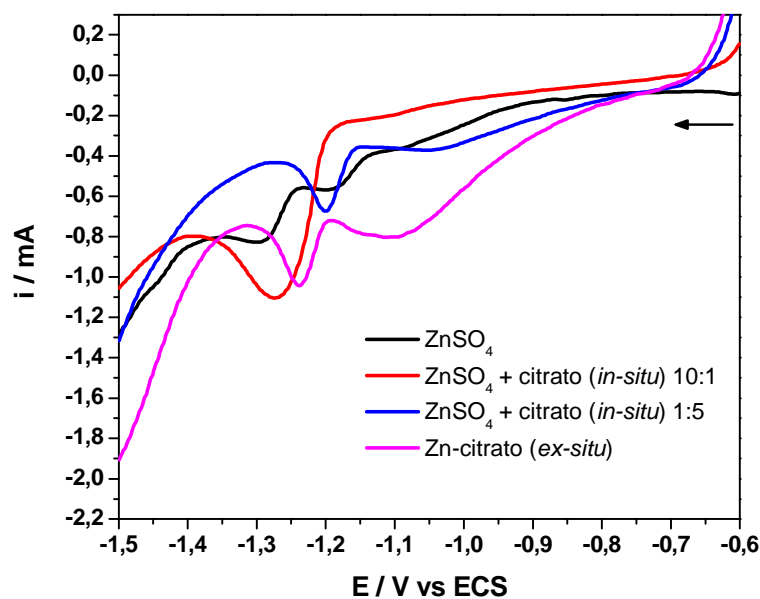


Figura 51. Voltamogramas das soluções do ZnSO_4 e dos complexos de zinco com citrato em eletrodo de aço 1020, $[\text{Zn}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Para o sistema de Ni com citrato, as morfologias foram lisas, sem a formação de globulares ou trincas e recobrindo o substrato de maneira homogênea para os três sistemas analisados. O depósito resultante do banho com pouco ligante *in-situ* (10:1) foi o que se apresentou menos liso, porém a quantidade de níquel eletrodepositado foi superior em relação aos demais depósitos. Os sistemas *in-situ* (1:5) e *ex-situ* apresentam comportamentos bastante diferentes quanto o grau de recobrimento, uma vez que a quantidade de níquel eletrodepositado no *in-situ* foi muito pequena conforme dados de EDX (Tabela 15).

A porcentagem de oxigênio foi pequena em todos os depósitos de níquel, mesmo com o ligante em pequena quantidade.

As fotografias mostram que os filmes são brilhantes e possuem tonalidades diferentes. Na Figura 53, as curvas de reflectância mostram que mesmo com pouco citrato (*in-situ* 10:1) o

Tabela 13. Micrografias dos depósitos dos sistemas *in-situ* (10:1 e 1:5) e *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com citrato em substrato de aço 1020, com aumento de 8000 vezes

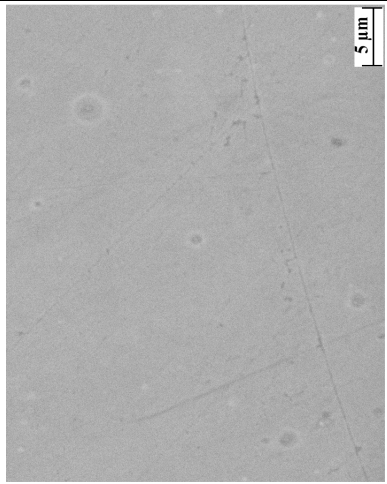
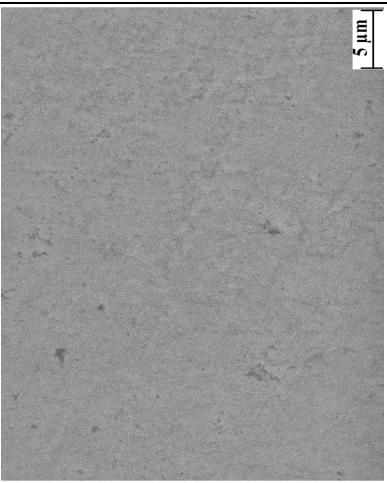
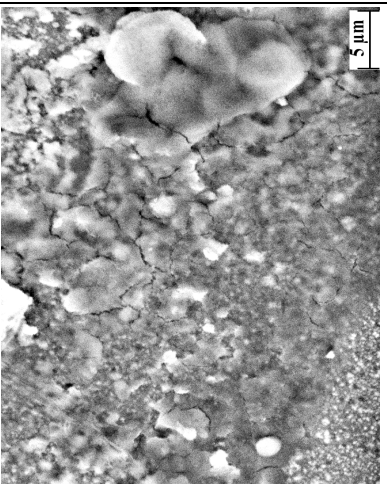
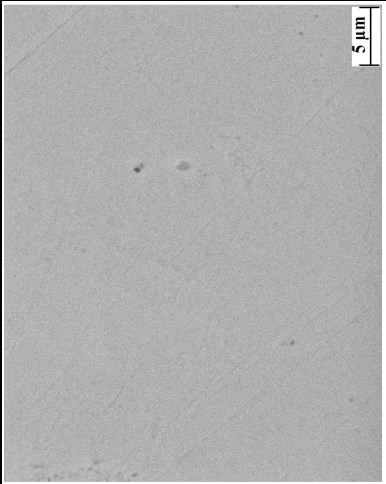
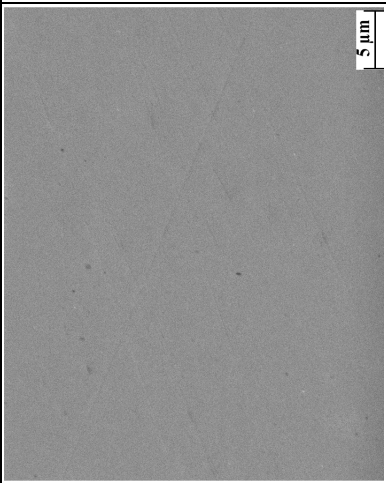
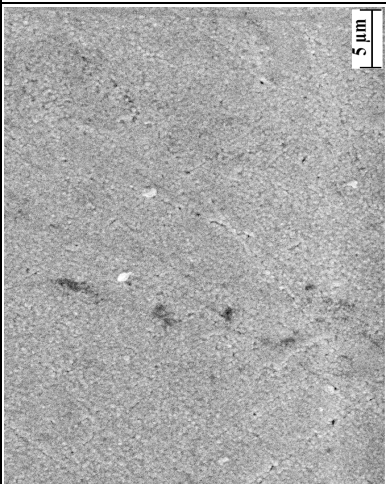
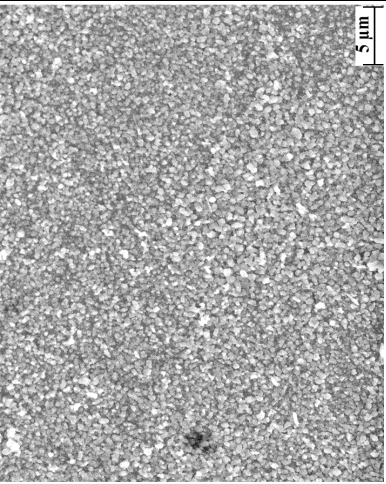
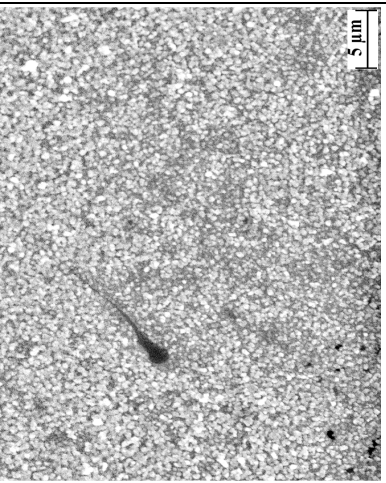
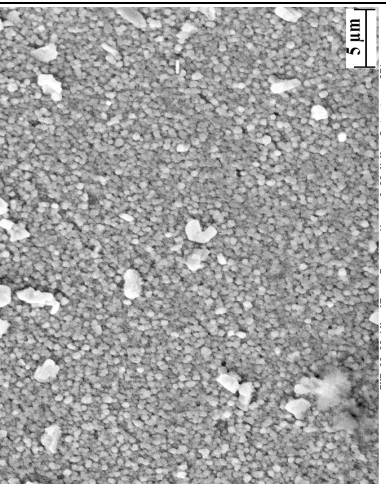
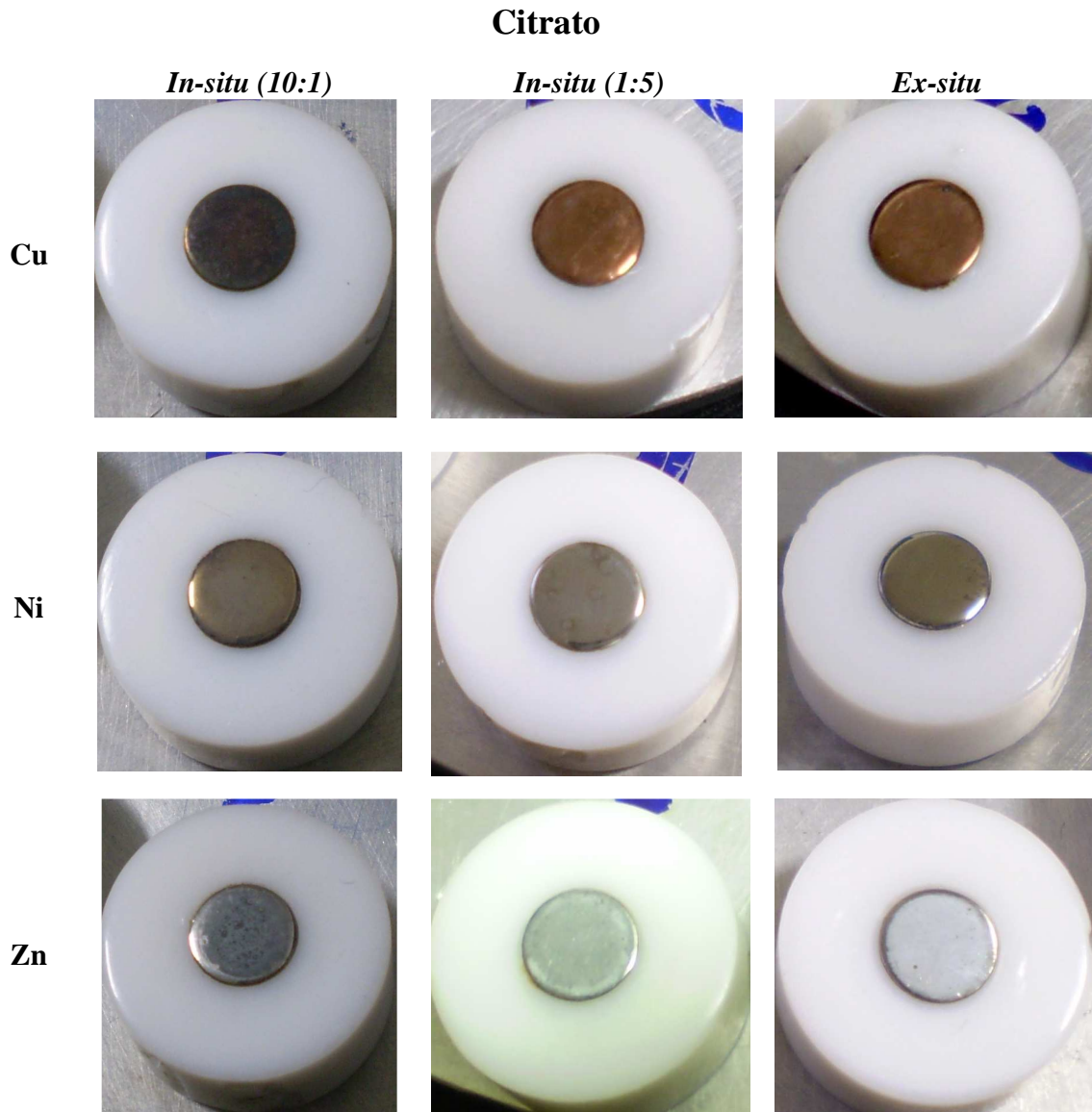
	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ (1:5)</i>	<i>In-situ (10:1)</i>
Cu			
Ni			
Zn			

Tabela 14. Fotografias sem aumento dos depósitos dos sistemas *in-situ* (10:1 e 1:5) e *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com citrato em substrato de aço 1020



depósito formado tem maior brilho que o oriundo do sal na forma simples. Além disso, nota-se que a camada resultante do banho *in-situ* (1:5) possui aspecto bem similar ao do aço e que a do *ex-situ* é bastante refletiva, sendo que ambas têm porcentagem de reflectância superiores à do banho de sulfato.

As micrografias para os sistemas Zn/citrato mostram a formação de pequenos núcleos que se distribuem de forma regular pela superfície (Tabela 13). Esses núcleos são um pouco maiores para o filme obtido do banho Zn-citrato *in-situ* (10:1), e este sistema apresenta bastante oxigênio. Como comentado anteriormente no caso com acetato, esses pequenos aglomerados parecem caracterizar os depósitos de zinco. Mas no caso com citrato, eles foram ainda menores que com acetato ou oxalato (que será apresentado posteriormente).

Tabela 15. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes dos sistemas com citrato em substrato de aço 1020

Sistema	E_{aplic} na eletrólise (V)	% O	% Fe	% metal	Homogêneo (Sim / Não)	
Cu-citrato	<i>In-situ</i> (10:1)	- 1,10	6,4	64,9	28,7	Não
	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,20	0,6	56,2	43,2	Sim
	<i>Ex-situ</i>	- 1,18	0,8	62,5	36,6	Sim
Ni-citrato	<i>In-situ</i> (10:1)	- 1,03	0,8	20,4	78,9	Sim
	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,22	0,7	98,1	1,2	Sim
	<i>Ex-situ</i>	- 1,22	0,5	83,7	15,8	Sim
Zn-citrato	<i>In-situ</i> (10:1)	- 1,27	6,1	36,9	57,0	Não
	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,24	0,8	45,0	54,2	Sim
	<i>Ex-situ</i>	- 1,18	0,7	66,4	32,9	Sim

Através dos resultados de EDX, nota-se que o filme oriundo do complexo *ex-situ* foi mais fino do que o do complexo *in-situ* (1:5), mas ambos são considerados homogêneos. As fotografias dos filmes mostram que os obtidos dos sistemas *in-situ* (1:5) e *ex-situ* apresentaram uma coloração mais branca que o obtido do sistema *in-situ* (10:1) (Tabela 14). As curvas de reflectância (Figura 54) mostram comportamentos similares entre os depósitos a partir de complexos *in-situ* (1:5) e *ex-situ*, sendo que para este último o caráter refletivo é maior.

De maneira geral, observa que os filmes com o ligante citrato foram lisos e homogêneos para os sistemas *in-situ* 1:5 e *ex-situ*. Os estudos *in-situ* 10:1 mostraram que mesmo em pequena quantidade, o citrato proporciona mudanças significativas na morfologia e nas curvas de reflectância dos depósitos obtidos, mas principalmente para o caso do cobre o aspecto visual do recobrimento não foi bom. Exceto para o depósito de níquel, os filmes obtidos na presença de pouco ligante apresentaram uma expressiva porcentagem de oxigênio, sendo que este elemento é encontrado em quantidades ainda menores para os sistemas *in-situ* 1:5 e *ex-situ*.

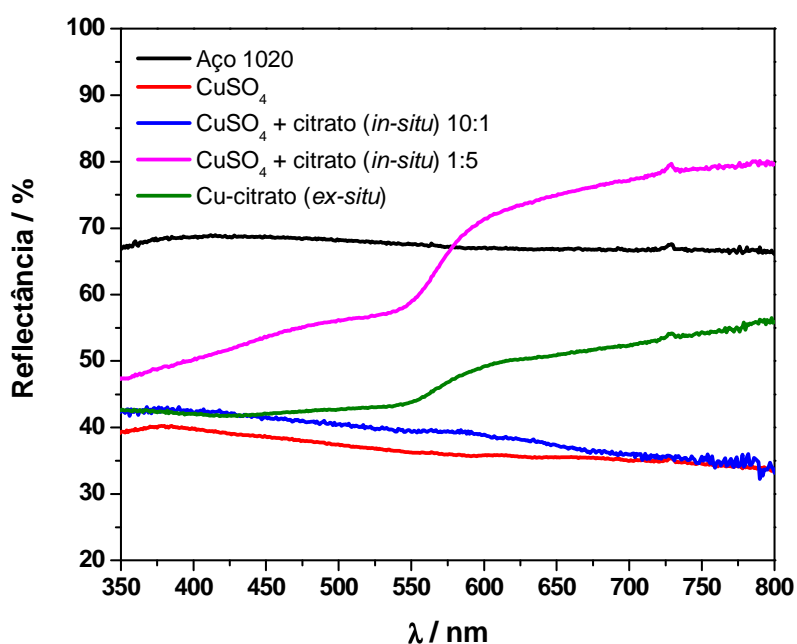


Figura 52. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos CuSO₄ e dos complexos de cobre com citrato.

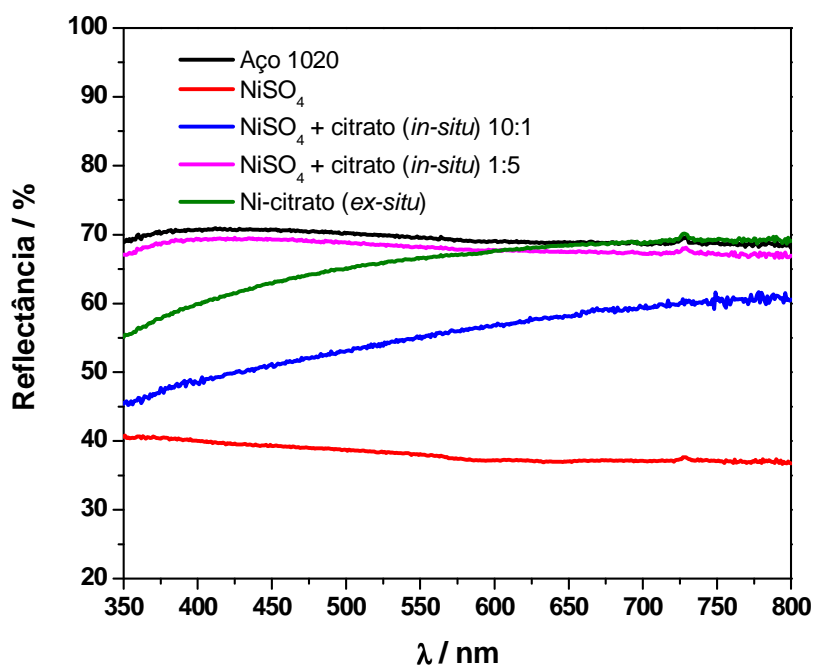


Figura 53. Curvas de reflectância do aço 1020 sem revestimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos NiSO₄ e dos complexos de níquel com citrato

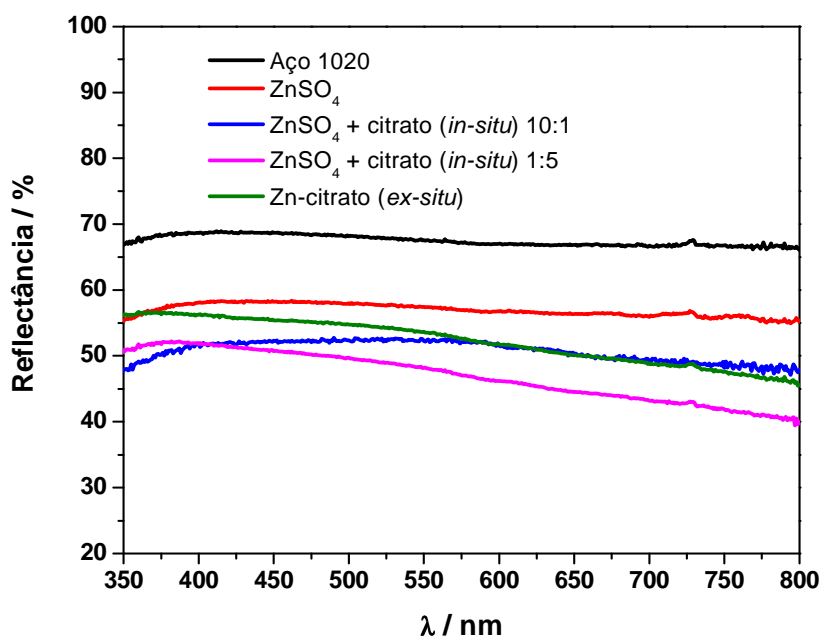


Figura 54. Curvas de reflectância do aço 1020 sem revestimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos ZnSO₄ e dos complexos de zinco com citrato.

4.4.3.b – Banhos com mistura de complexos com citrato

Na Figura 55 tem-se os perfis voltamétricos das misturas dos complexos de Cu e Zn, *in-situ* (10:1), *in-situ* (1:5) e *ex-situ*, com citrato, além do voltamograma da mistura dos sais de sulfatos. Há dois picos de redução para a mistura Cu-/ZnSO₄ e um para o sistema *in-situ* (10:1). Para os sistemas *in-situ* (1:5) e *ex-situ* potências de pico bem definidos não são observados, indicando que a presença de citrato provocou uma mudança no comportamento dos íons metálicos, ao contrário das misturas com acetato (Figura 47), onde os picos são nítidos. Isso pode ser associado ao forte caráter quelante desse íon ligante.

A Tabela 16 mostra as morfologias dos depósitos das ligas Cu-/Zn-citrato nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V e na Tabela 17 tem-se as fotografias dos mesmos, sem aumento.

Todos os depósitos não apresentaram falhas ou trincas.

Os filmes obtidos a partir do sistema *in-situ* (10:1) apresentaram um número elevado de núcleos que são arredondados e uniformes, estando distribuídos homogeneamente sobre a superfície. Estes filmes diferem significativamente dos obtidos para o sistema Cu-/ZnSO₄ (Tabela 5), onde observa-se que a formação de filmes bastante rugosos.

As camadas resultantes para os sistemas *in-situ* (1:5) e *ex-situ* foram lisas e homogêneas, sendo que no filme obtido em -1,20 V do banho *ex-situ* observa-se a presença de pequenos aglomerados.

Através das fotografias, nota-se que os depósitos oriundos do banho do sistema com pouco citrato (*in-situ* 10:1) foram bastante escuros e opacos, apresentando baixa aderência ao substrato. Já os filmes resultantes dos sistemas *in-situ* (1:5) e *ex-situ* recobriram de forma homogênea o substrato de aço e não há diferenças significativas entre os filmes obtidos no

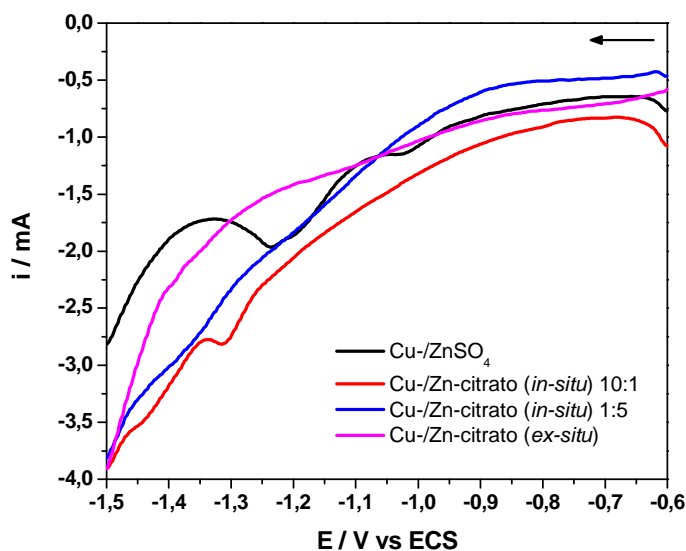


Figura 55. Voltamogramas das soluções do Cu-/ZnSO₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com citrato em eletrodo de aço 1020, [M^{II}] = 12 mmol·L⁻¹; μ = 0,5 (Na₂SO₄), pH = 4,5 ± 0,1 e v = 50 mVs⁻¹.

mesmo potencial. Existe uma singela mudança de cor quando o potencial varia que pode estar relacionada com a porcentagem dos metais eletrodepositados (Tabela 17).

Na Tabela 18 tem-se a quantidade de cada metal depositado. Nas ligas produzidas a partir dos sistemas *in-situ* (10:1), *in-situ* (1:5) e *ex-situ*, observa-se que quanto mais negativo o potencial aplicado na eletrólise, a porcentagem de cobre diminui e a de zinco aumenta. No entanto, as porcentagens entre os diferentes sistemas em um mesmo potencial não são iguais, indicando que o processo de deposição ocorre de maneira diferente. A porcentagem de oxigênio é alta para os depósitos resultantes do sistema *in-situ* (10:1) e baixa para os outros dois.

As curvas de reflectância para a codeposição de Cu e Zn com citrato estão nas Figuras 56 a 58, que estão separadas de acordo com o potencial aplicado na eletrodeposição. De modo geral, nota-se que os depósitos obtidos na presença de pouco ligante (*in-situ* 10:1) ficaram opacos e

Tabela 16. Micrografias dos depósitos do sistema Cu-/Zn-citrato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V, com aumento de 8000 vezes

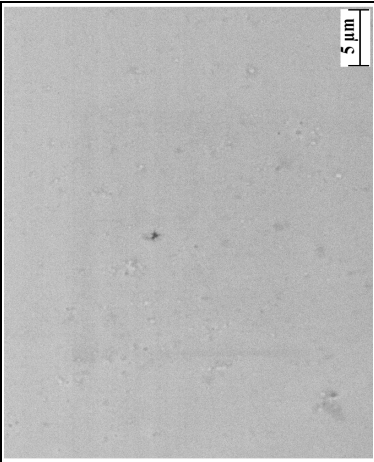
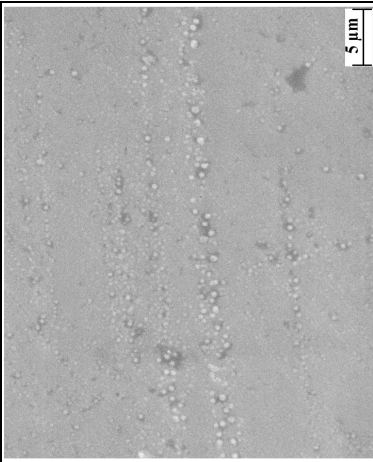
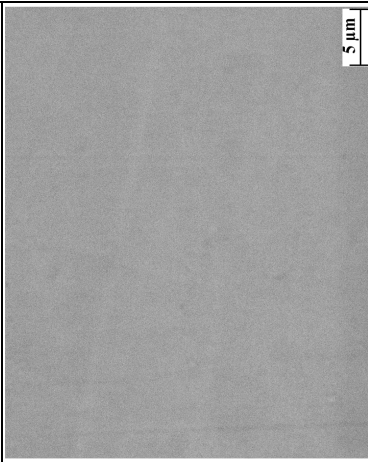
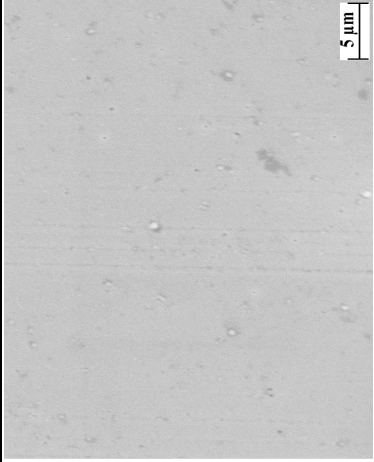

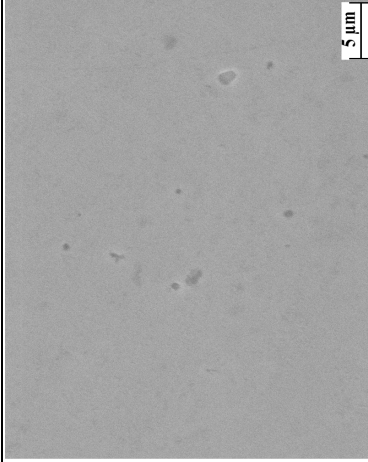
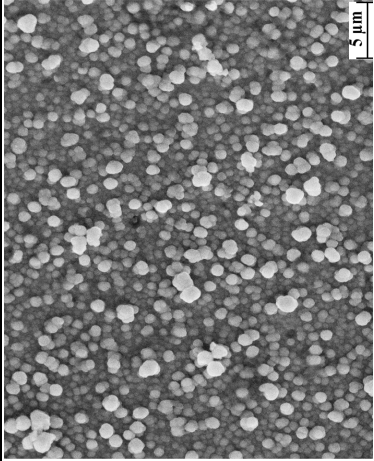
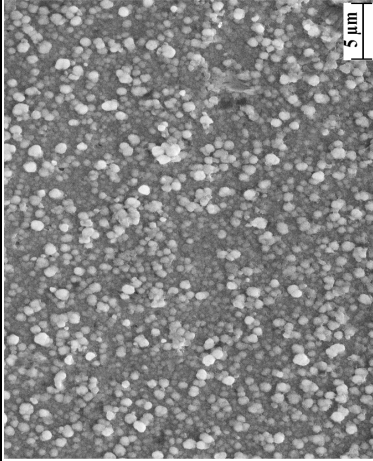
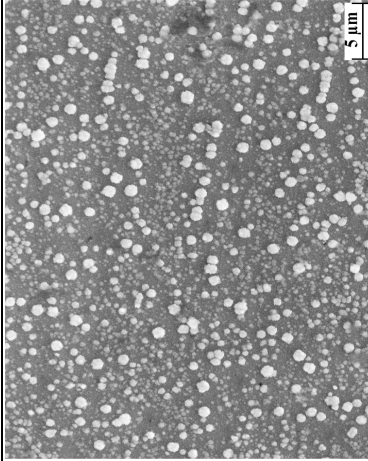
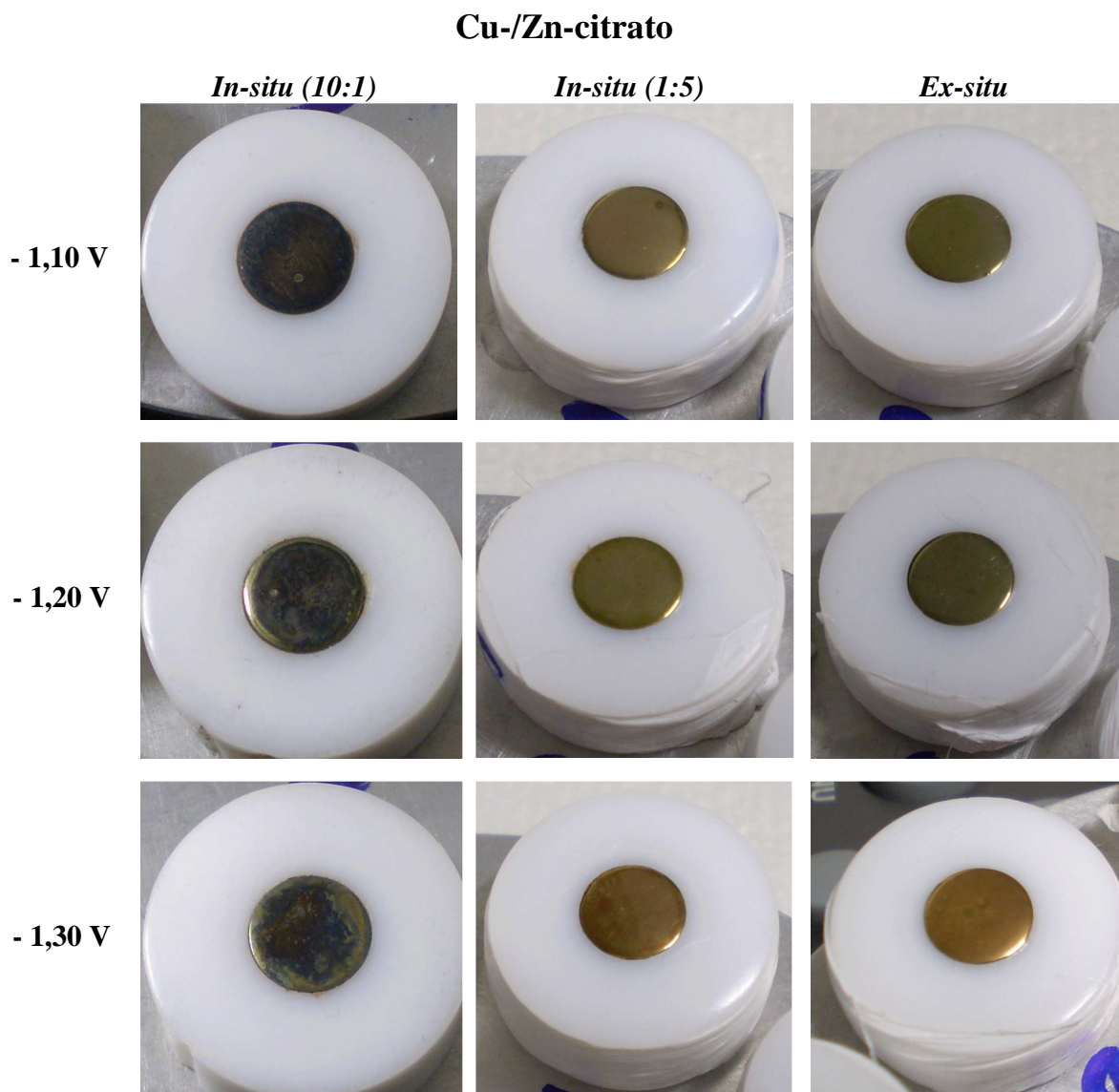
<i>Ex-situ</i>	 5 μm	 5 μm	 5 μm
<i>In-situ (1:5)</i>	 5 μm	 5 μm	 5 μm
<i>In-situ (10:1)</i>	 5 μm	 5 μm	 5 μm
	-1,10 V	-1,20 V	-1,30 V

Tabela 17. Fotografia sem aumento dos depósitos do sistema Cu-/Zn-citrato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V



escuros com baixos valores da porcentagem de reflectância, sendo que os perfis destas curvas ficaram próximos aos das curvas correspondentes ao sistema Cu-/ZnSO₄.

Na faixa de comprimento de onda entre 800 a 550 nm, observa-se que todos os filmes produzidos para os sistemas *in-situ* (1:5) e *ex-situ* possuem maior reflectância do que o aço polido sem recobrimento, indicando que eles foram mais brilhantes.

Tabela 18. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes do sistema Cu-/Zn-citrato em substrato de aço 1020

Sistema Cu/Zn-citrato		% O	% Cu	% Zn	Homogêneo (Sim / Não)
	<i>In-situ</i> (10:1)	9,1	51,4	39,5	Sim
- 1,10 V	<i>In-situ</i> (1:5)	1,0	85,1	13,9	Sim
	<i>Ex-situ</i>	0	77,6	22,4	Sim
	<i>In-situ</i> (10:1)	9,6	42,5	47,9	Sim
- 1,20 V	<i>In-situ</i>	0,4	72,4	27,2	Sim
	<i>Ex-situ</i>	0	57,8	42,2	Sim
	<i>In-situ</i> (10:1)	12,5	59,7	27,8	Não
- 1,30 V	<i>In-situ</i>	0	53,1	46,9	Sim
	<i>Ex-situ</i>	0	48,7	51,3	Sim

Diferentemente do comportamento com acetato e oxalato (este será apresentado posteriormente), os depósitos obtidos em - 1,30 V (onde a porcentagem de Zn é maior) a partir do sistema com citrato, não foram opacos (exceto para o sistema *in-situ* 10:1). Pelo contrário, refletiram maior porcentagem que nos outros casos. Isso vai ao encontro do que foi observado nas morfologias, onde mesmo em potenciais mais negativos não houve a formação de aglomerados.

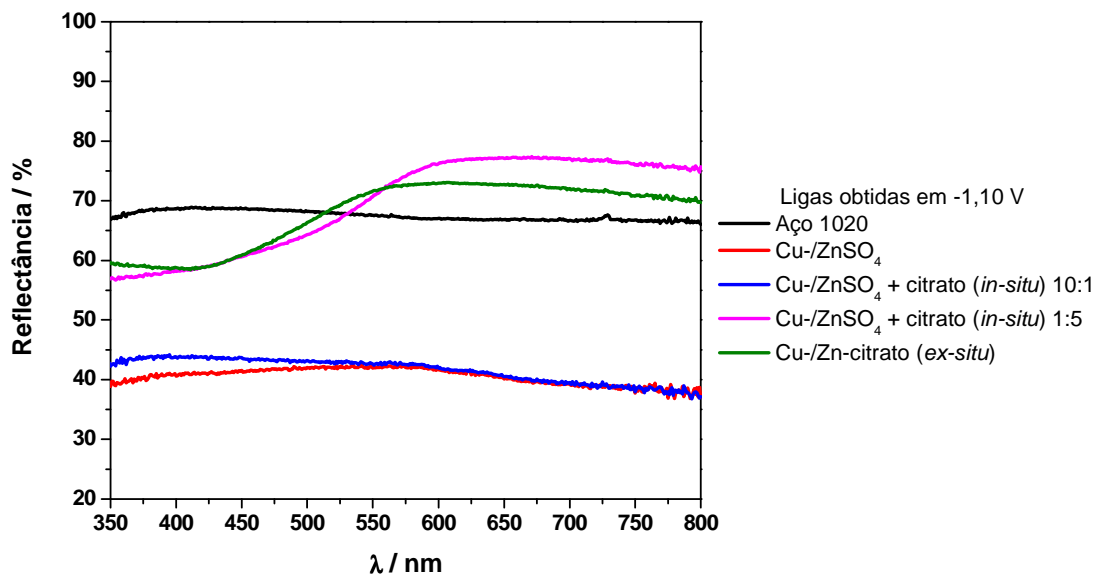


Figura 56. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com citrato em -1,10 V.

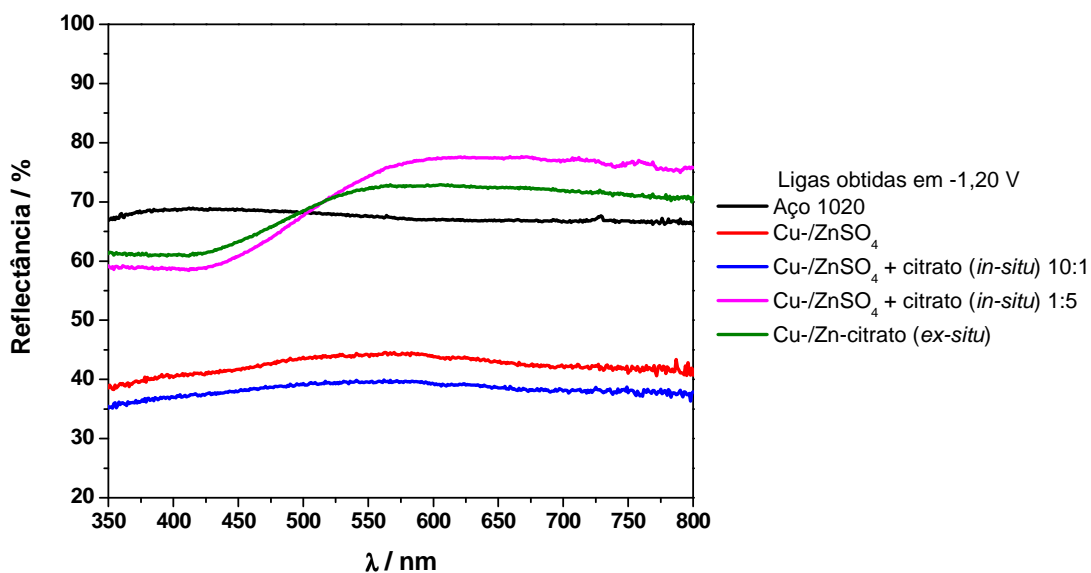


Figura 57. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com citrato em -1,20 V.

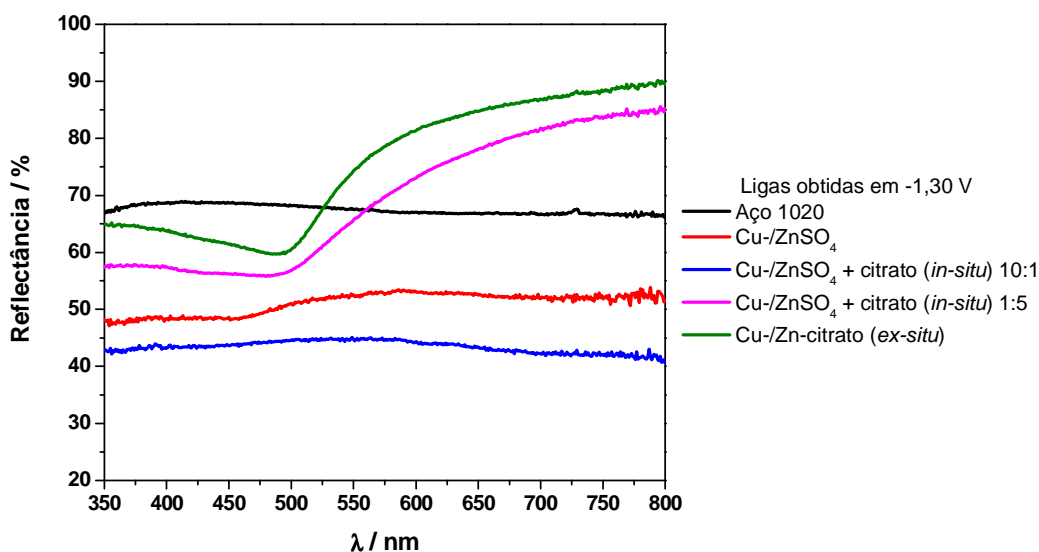


Figura 58. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com citrato em -1,30 V.

4.4.4 - Sistemas dos complexos com oxalato como fontes de metais

4.4.4.a – Banhos com complexos individuais com oxalato

As Figuras 59 a 61 contêm os voltamogramas das soluções dos banhos dos sistemas com oxalato. Observa-se que o pico do sistema *in-situ* 10:1 está em -1,03 V, que está ligeiramente deslocado em relação do CuSO₄. O complexo de Cu formado em solução (*in-situ* 1:5) apresenta um potencial em torno de -1,24 V e o *ex-situ*, possui um potencial de pico em -1,18 V (Figura 59), ambos os potenciais foram deslocados para valores mais negativos em relação aos potenciais apresentados para o sulfato de cobre e o *in-situ* 10:1.

Em relação ao sistema de Ni com oxalato (Figura 60) tem-se que o NiSO₄ na presença de pouco ligante (*in-situ* 10:1) tem o potencial de pico de redução deslocado em apenas 0,02 V.

Nota-se um comportamento similar ao do cobre para os sistemas *in-situ* 1:5 e *ex-situ*, onde os potenciais de pico foram deslocados para valores mais negativos, porém não apresentam processos bem definidos. Os valores de -1,09 e -1,15 V foram atribuídos como sendo os potenciais de pico.

Na Figura 61, sistema de Zn-oxalato, o complexo *in-situ* 10:1 apresenta picos em -1,24 e -1,33 V, o sistema do complexo *in-situ* 1:5 apresenta dois processos de redução, um em -1,27 e outro em -1,35 V. O complexo *ex-situ* também possui dois picos de redução, em -1,24 e -1,35 V. Os potenciais em torno de -1,25 V foram escolhidos para aplicação em eletrólise, uma vez que os potenciais para os sistemas com acetato e citrato não foram mais negativos que -1,30 V.

As micrografias dos depósitos são mostradas na Tabela 19 e as fotografias digitais dos mesmos na Tabela 20.

Para o sistema de Cu com oxalato verifica-se a morfologia do depósito obtido para o sistema *in-situ* 10:1 possui cristalitos irregulares não coalescidos, distribuídos de maneira irregular sobre a superfície. O filme formado a partir do complexo *in-situ* 1:5 difere do filme do Cu-oxalato (*ex-situ*). O primeiro apresentou-se um pouco mais rugoso e com a formação de pequenos núcleos esféricos espalhados. Já o segundo, possui uma morfologia bastante homogênea, porém ambos são de granulação fina. Visualmente observa-se que o depósito gerado a partir do complexo *in-situ* (1:5) é mais opaco do que o obtido do complexo *ex-situ*, porém estes apresentam cores similares e são melhores do que o *in-situ* 10:1.

Em relação à porcentagem dos elementos encontrados nas camadas depositadas (Tabela 21), nota-se que a camada do depósito oriundo do complexo *in-situ* (1:5) foi mais espessa que a do depósito obtido do complexo *ex-situ*, uma vez que a porcentagem de ferro encontrada foi bem menor. A primeira camada mostrou-se ligeiramente heterogênea enquanto a segunda foi homogênea.

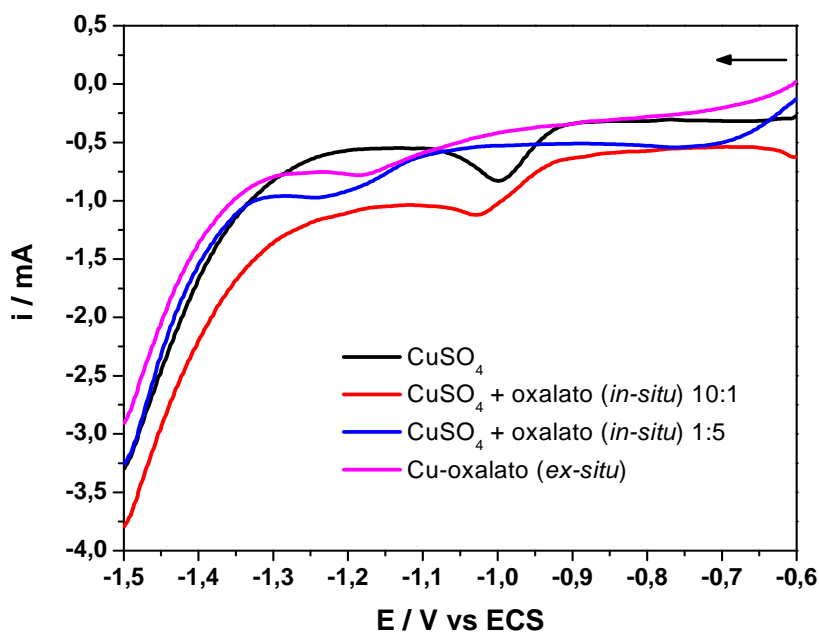


Figura 59. Voltamogramas das soluções do CuSO_4 e dos complexos de cobre com oxalato em eletrodo de aço 1020, $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

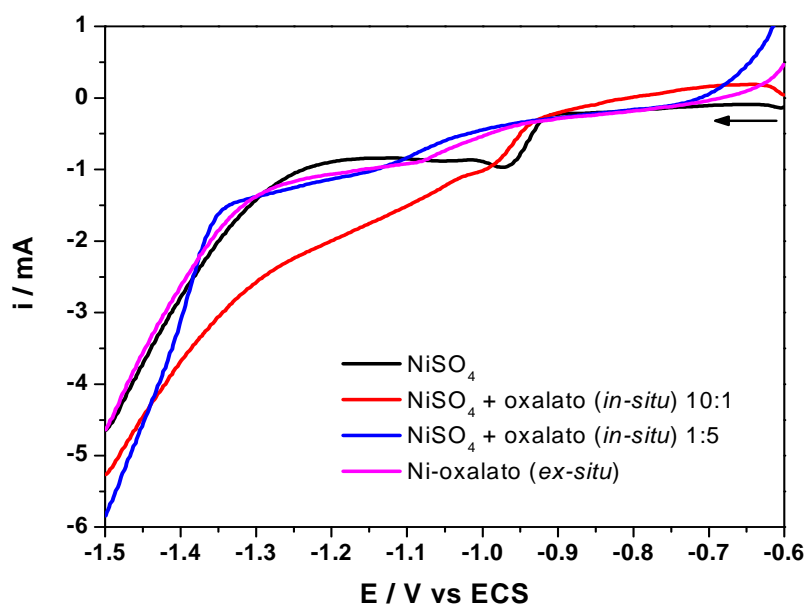


Figura 60. Voltamogramas das soluções do NiSO_4 e dos complexos de níquel com oxalato em eletrodo de aço 1020, $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Os dados de reflectância para o conjunto de cobre com oxalato são apresentados na Figura 62 e mostram que os depósitos dos complexos *in-situ* 1:5 e *ex-situ* foram mais brilhantes que os filmes formados a partir dos sais de sulfato e do complexo *in-situ* 10:1. Eles também apresentaram uma maior porcentagem de reflectância que o aço sem recobrimento na faixa de comprimento de onda de 800 nm até aproximadamente 500 nm. O filme resultante do banho do complexo de cobre *ex-situ* apresentou uma maior porcentagem de reflectância do que aquele obtido do complexo *in-situ* 1:5, concordando com o que é observado nas fotografias.

No sistema de Ni com oxalato observa-se que o filme resultante do banho do complexo formado *in-situ* com pouco ligante (10:1) mostrou-se homogêneo, mas foi poroso. As morfologias dos depósitos dos sistemas *in-situ* 1:5 e *ex-situ* apresentaram trincas. Através das fotografias, não se notam diferenças significativas, a não ser o fato de que o filme obtido do complexo gerado *in-situ* 1:5 possui uma maior quantidade de óxido formado e a camada oriunda do complexo *in-situ* 10:1 foi mais escura do que as outras. Os dados de EDX confirmam que os três depósitos apresentaram uma quantidade significativa de oxigênio sendo que a maior porcentagem foi encontrada no filme do sistema *in-situ* 1:5.

As curvas de reflectância para esse sistema com níquel são apresentadas na Figura 63, onde se observa que nenhum dos filmes obtidos foram mais refletivos do que o aço puro, porém todos possuem maior porcentagem de reflectância do que o filme resultante do NiSO₄. Dos complexos com ligante, a camada que apresentou maior opacidade foi a obtida do complexo *in-situ* 10:1 e a obtida do complexo *ex-situ* foi a que obteve maior porcentagem de reflectância. O depósito resultante do sistema *in-situ* 1:5 apresentou valores intermediários aos anteriores.

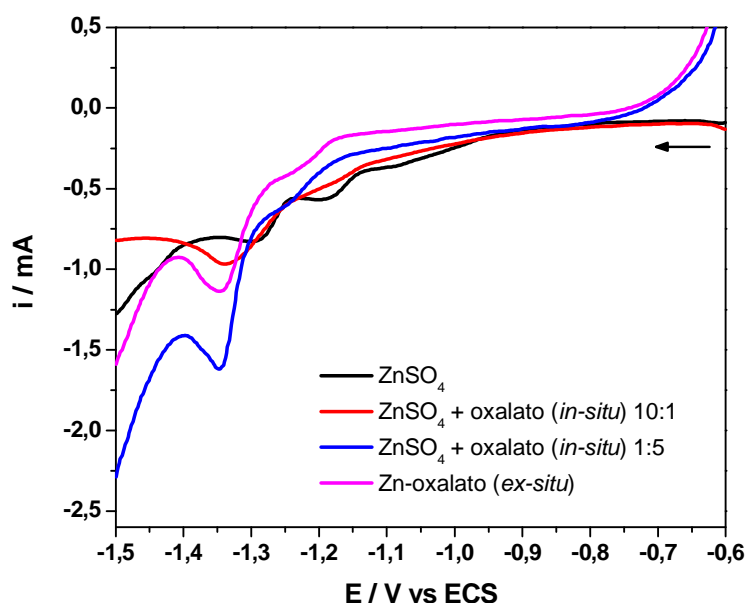


Figura 61. Voltamogramas das soluções do ZnSO_4 e dos complexos de zinco com oxalato em eletrodo de aço 1020, $[\text{Zn}^{\text{II}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Para o sistema de Zn com oxalato observa-se que o depósito resultante do complexo *in-situ* 10:1 foi totalmente dendrítico e irregular, porém dos dados de EDX mostram que os elementos distribuem se homogeneamente pela superfície (Tabela 21). As micrografias e fotografias foram bem similares para os sistemas *in-situ* 1:5 e *ex-situ*, as morfologias apresentam-se rugosas, compactas e com a formação de núcleos bastantes próximos uns dos outros, sendo que os cristalitos do filme resultante do complexo *ex-situ* possuem uma forma mais arredondada. Os dados na Tabela 21 mostram que as distribuições dos elementos nos filmes ocorrem de maneira homogênea para os dois últimos sistemas, e que o filme obtido do complexo *ex-situ* é o mais fino.

Na Figura 64, tem-se os dados de reflectância para esse sistema. É observado que os perfis das curvas são bem parecidos. Ainda, é observado que todos possuem menor porcentagem de reflectância do que o aço sem recobrimento ou que o filme oriundo do ZnSO_4 .

Tabela 19. Micrografias dos depósitos dos sistemas *in-situ* e *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com oxalato em substrato de aço 1020, com aumento de 8000 vezes

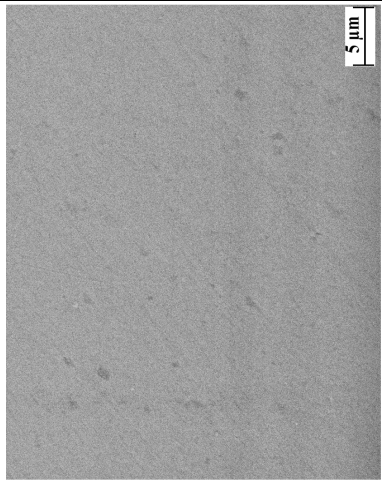
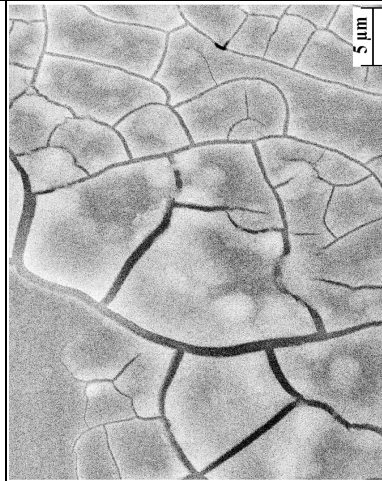
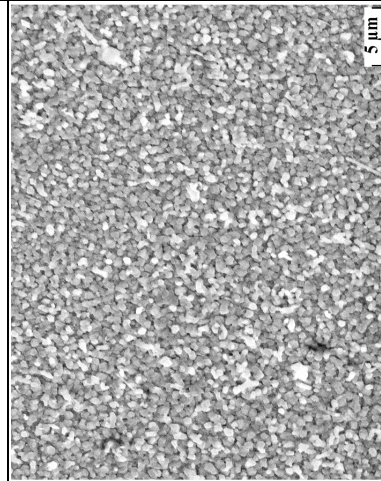
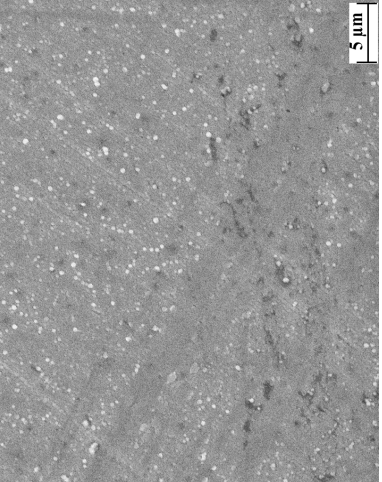
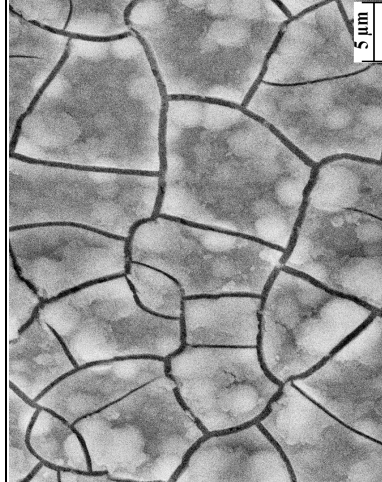
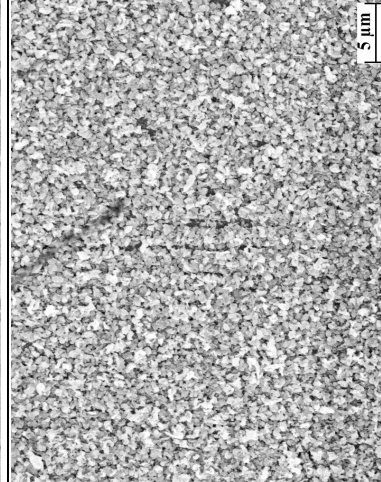
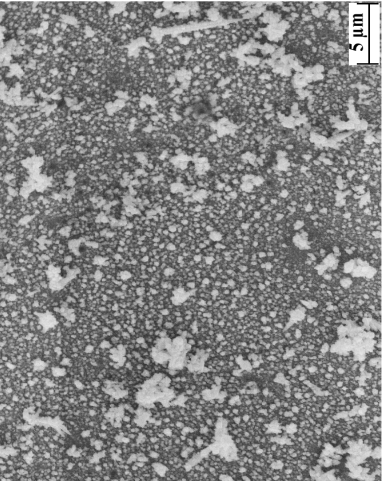
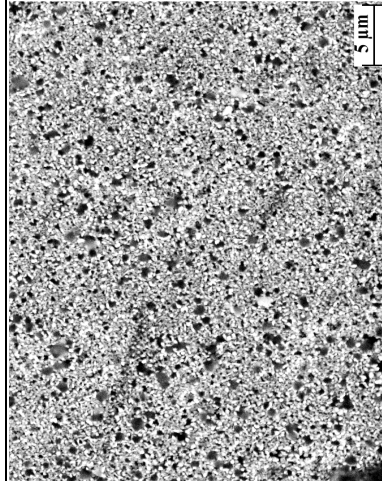
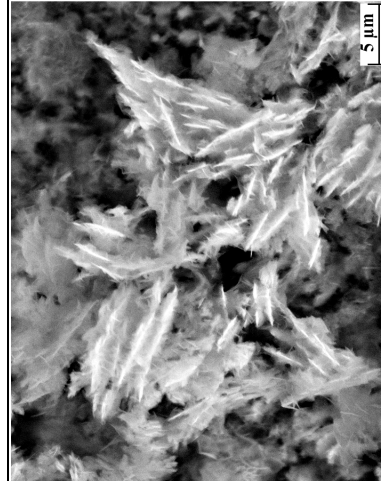
<i>Ex-situ</i>			
			
			
	Cu	Ni	Zn

Tabela 20. Fotografias sem aumento dos depósitos dos sistemas *in-situ* e *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com oxalato em substrato de aço 1020

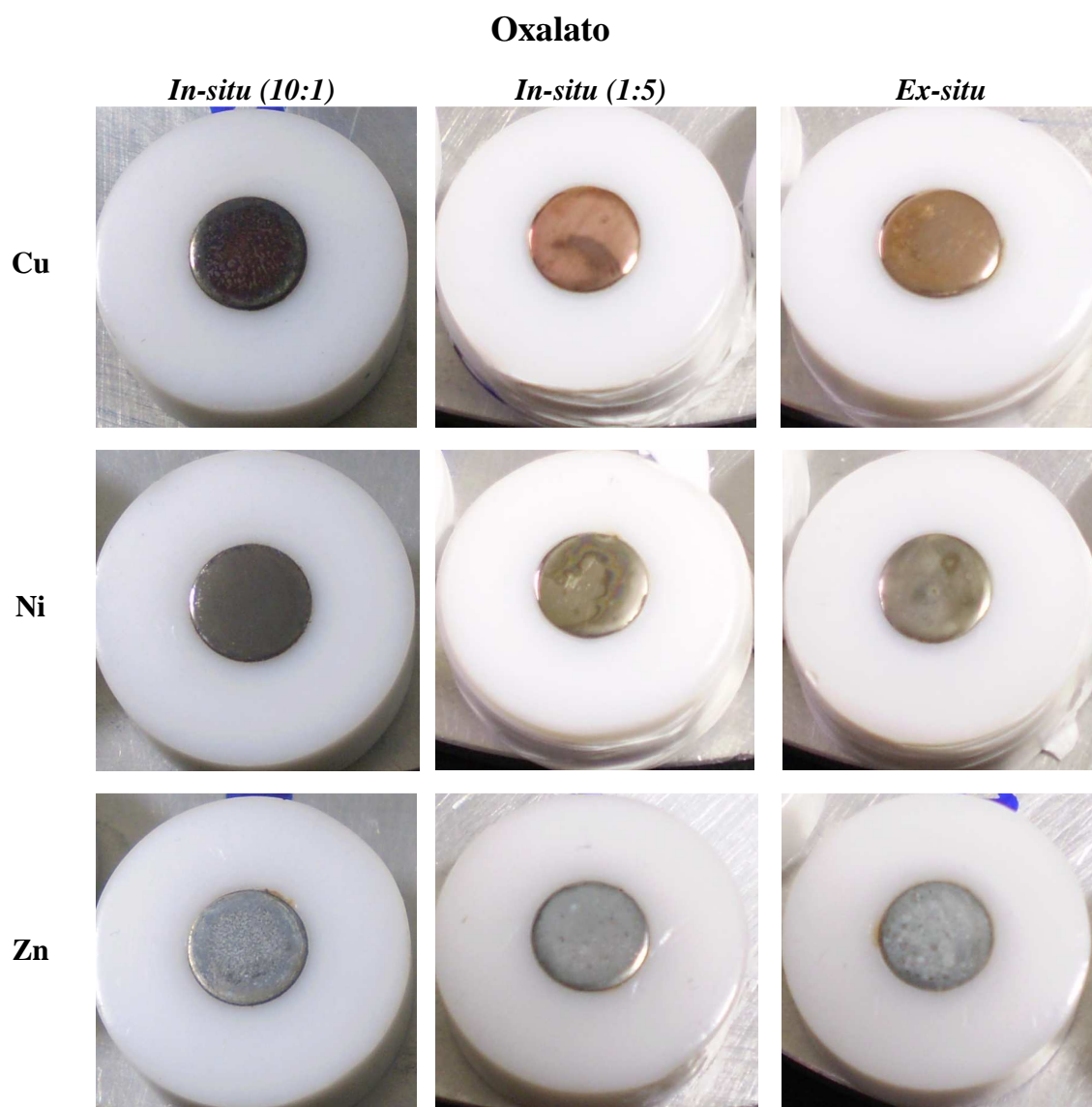


Tabela 21. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagens (a 100 X) dos elementos e classificação em homogêneo ou não (com base nos dados a 600 X), dos depósitos resultantes dos sistemas com oxalato em substrato de aço 1020

Sistema	E_{aplic} na eletrólise (V)	% O	% Fe	% metal	Homogêneo (Sim / Não)	
	<i>In-situ</i> (10:1)	- 1,03	5,2	44,4	50,4	Não
Cu-oxalato	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,24	0,6	36,2	63,2	Não
	<i>Ex-situ</i>	- 1,18	0,9	78,8	20,3	Sim
	<i>In-situ</i> (10:1)	- 1,04	5,3	32,4	62,3	Não
Ni-oxalato	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,15	19,4	32,8	47,8	Não
	<i>Ex-situ</i>	- 1,09	5,4	73,2	21,4	Não
	<i>In-situ</i> (10:1)	- 1,24	15,9	10,1	74,0	Sim
Zn-oxalato	<i>In-situ</i> (1:5)	- 1,27	1,2	29,5	69,3	Sim
	<i>Ex-situ</i>	- 1,24	1,0	42,9	56,1	Sim

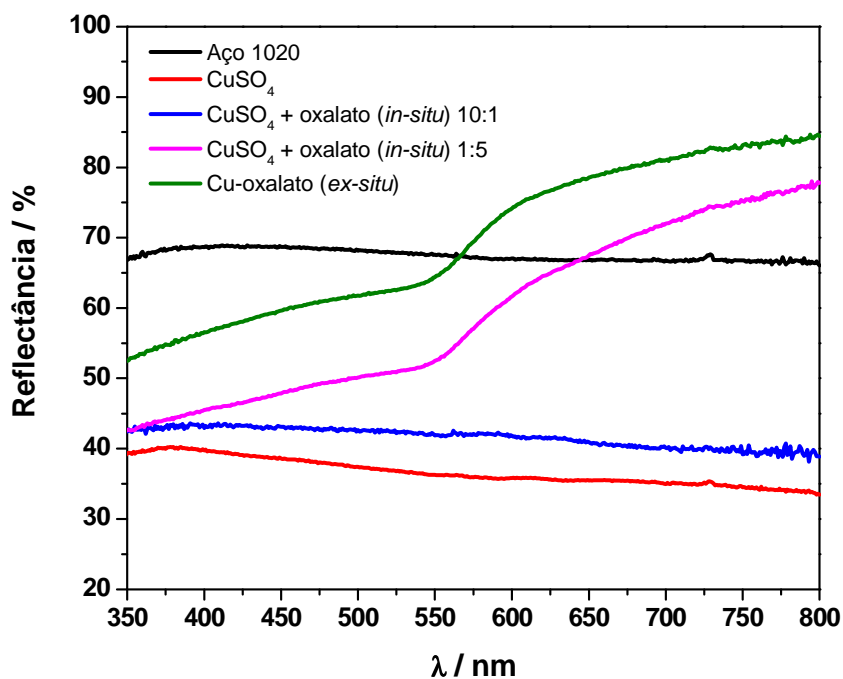


Figura 62. Curvas de reflectância do aço 1020 sem revestimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos CuSO₄ e dos complexos de cobre com oxalato.

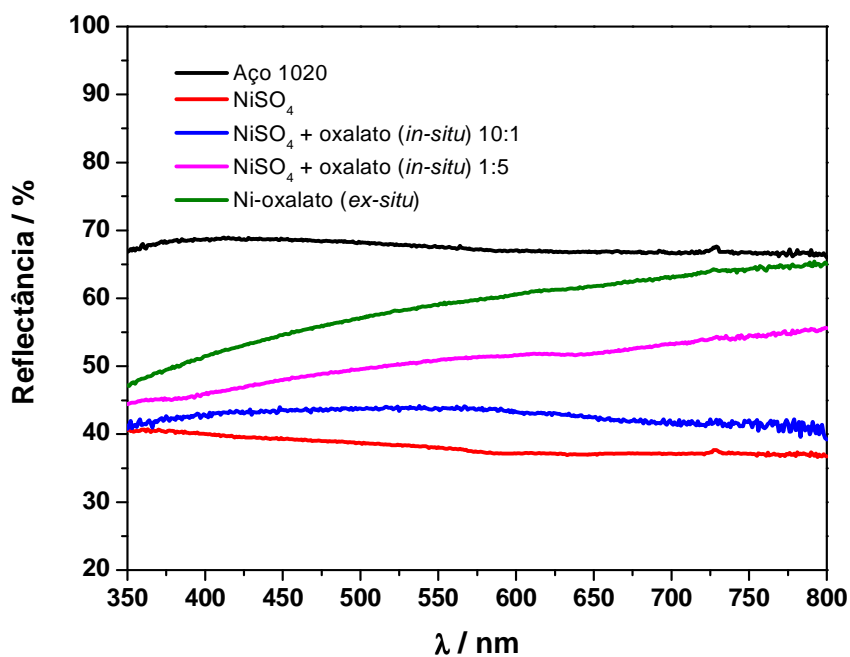


Figura 63. Curvas de reflectância do aço 1020 sem revestimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos NiSO₄ e dos complexos de níquel com oxalato.

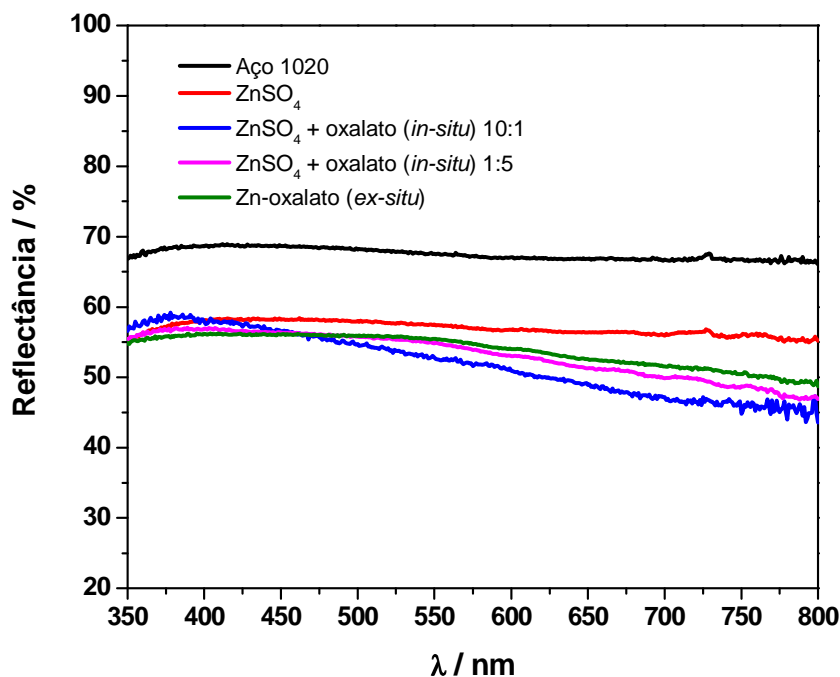


Figura 64. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos ZnSO₄ e dos complexos de zinco com oxalato.

4.4.4.b – Banhos com mistura de complexos com oxalato

Assim como para os sistemas com acetato e citrato, também foi realizado a codeposição de Cu-Zn para o sistema com oxalato. Na Figura 65 tem-se os voltamogramas das misturas dos complexos de cobre e zinco. Todos os sistemas apresentam potenciais de pico nítidos e comportamentos diferentes entre si, sendo observado dois processos para cada sistema.

As micrografias são mostradas na Tabela 22 e as fotografias digitais sem aumento estão na Tabela 23.

As camadas obtidas para o sistema *in-situ* 10:1 apresentam-se rugosas com o crescimento irregular de cristalitos de diversos tamanhos sobre a superfície do substrato. No entanto, estas camadas foram melhores do que as resultantes dos banhos dos sais de sulfatos, que foram porosas

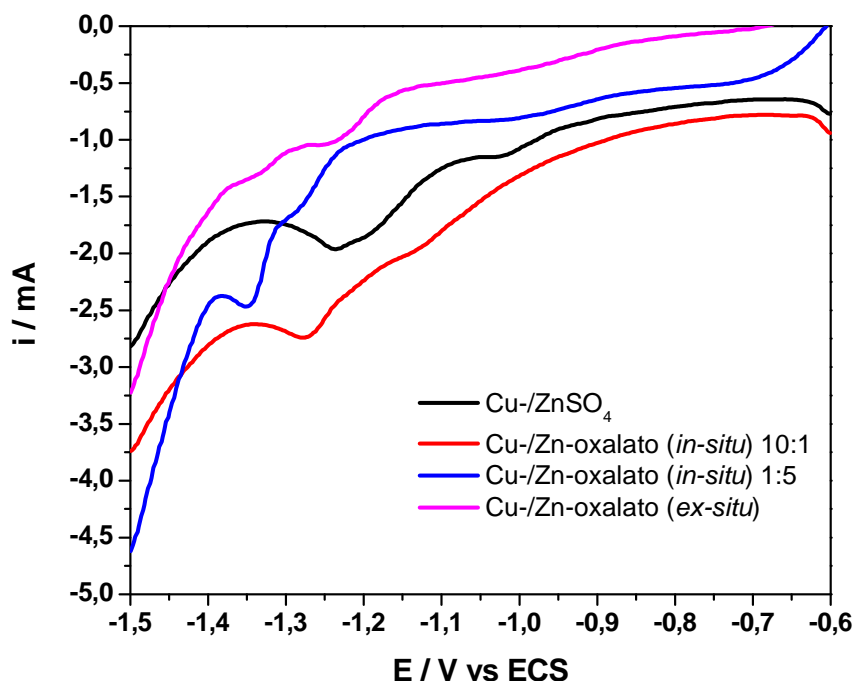


Figura 65. Voltamogramas das soluções do Cu-/Zn-SO₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com oxalato em eletrodo de aço 1020, [M^{II}] = 12 mmol·L⁻¹; μ = 0,5 (Na₂SO₄), pH = 4,5 ± 0,1 e v = 50 mVs⁻¹.

(Tabela 5). Quanto às morfologias dos depósitos obtidos entre os sistemas *in-situ* 1:5 e *ex-situ*, observa-se que os substratos foram recobertos uniformemente e as diferenças não são muito significativas, para os mesmos potenciais aplicados na eletrodeposição. Porém os aspectos observados a olho nu e a porcentagem dos metais obtidos nos eletrodepósitos são completamente diferentes entre os sistemas analisados (Tabelas 23 e 24).

Para os sistemas *in-situ* 1:5 e *ex-situ*, tem-se que os filmes obtidos nos potenciais de -1,10 e -1,20 V foram homogêneos e de granulação fina. Sendo que os depósitos dos sistemas *ex-situ* foram mais lisos. As colorações são bem diferentes. Os filmes resultantes do sistema *in-situ* 1:5 apresentam-se acobreados com tom rosado e opacos enquanto que os oriundos do sistema *ex-situ* tem tonalidade amarela. Algumas falhas no recobrimento podem ser associadas às bolhas

formadas durante o processo de eletrólise. Os filmes formados do complexo *ex-situ* são mais brilhosos.

Os filmes obtidos do sistema *in-situ* 10:1 foram todos escuros e sem brilho.

De modo geral, observa-se que em potenciais mais negativos, a porcentagem do cobre diminui. As porcentagens dos metais eletrodepositados são bastante diferentes entre os sistemas *in-situ* 10:1, *in-situ* 1:5 e *ex-situ*. No sistema *in-situ* 1:5 a quantidade de zinco depositado foi bem menor do que nos outros sistemas. Os depósitos do sistema *in-situ* 10:1 apresentam alto teor de oxigênio, sendo que a quantidade deste é bem menor para os outros sistemas, onde o oxalato está presente em maior quantidade.

Nas Figura 66 a 68 são mostradas as curvas de reflectância das ligas eletrodepositadas. Nos depósitos em -1,10 e -1,20 V observa-se que as camadas resultantes do banho do complexo *in-situ* 10:1, apresentam baixa porcentagem de reflectância indo ao encontro do que é observado nas fotografias. Os filmes do sistema *ex-situ* foram os que apresentaram maior porcentagem de reflectância em todos os comprimentos de onda, com perfil característico dos depósitos de cobre quando estes não são totalmente opacos. Nota-se que os filmes obtidos em -1,30 V possuem pouca refletividade, sendo que todas as curvas de reflectância dos filmes formados ficaram abaixo da curva do aço sem recobrimento.

Tabela 22. Micrografias dos depósitos do sistema Cu-/Zn-oxalato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V, com aumento de 8000 vezes

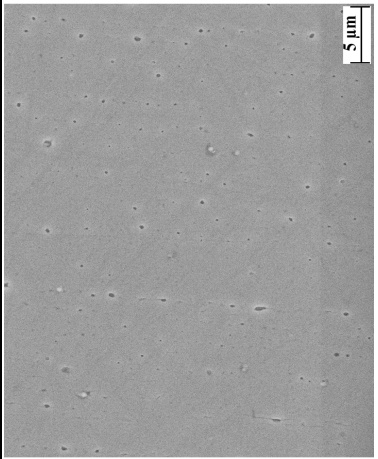
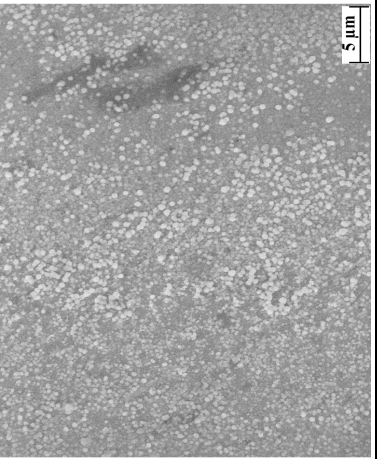
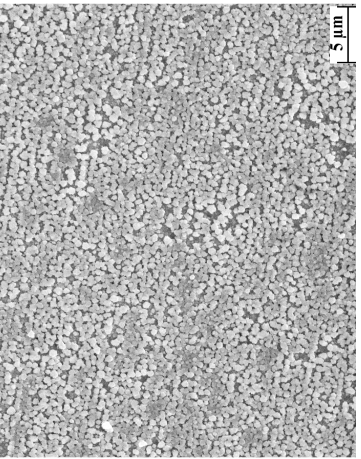
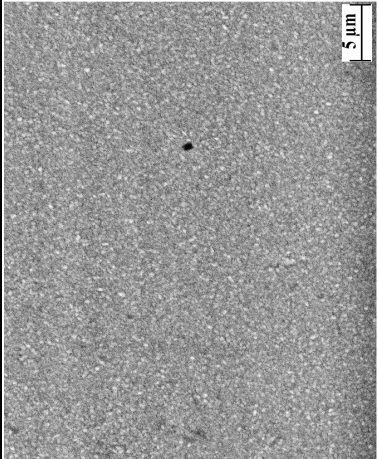
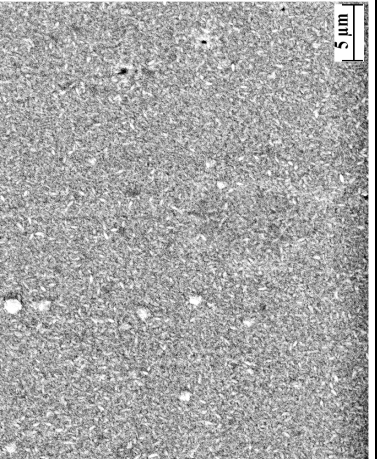
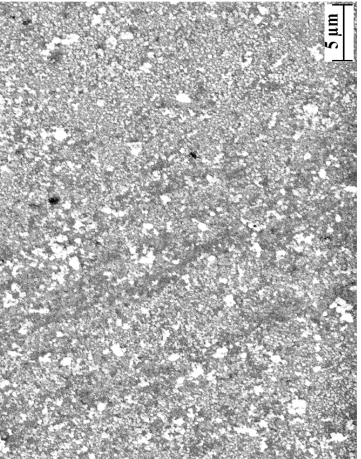
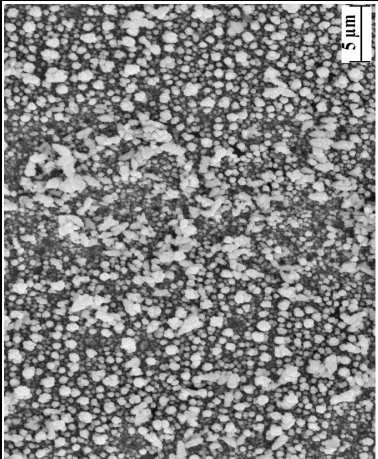
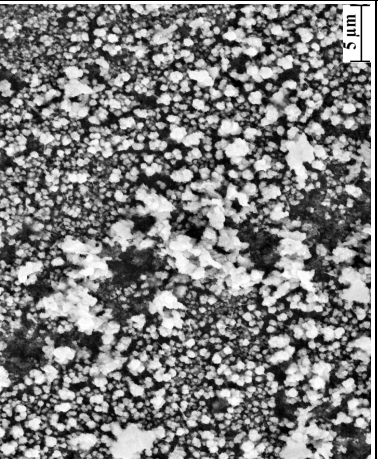
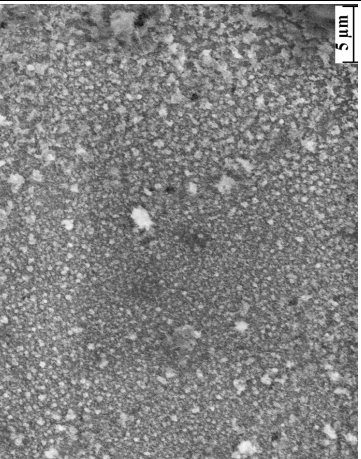
<i>Ex-situ</i>	 5 µm	 5 µm	 5 µm
<i>In-situ (1:5)</i>	 5 µm	 5 µm	 5 µm
<i>In-situ (10:1)</i>	 5 µm	 5 µm	 5 µm
	-1,10 V	-1,20 V	-1,30 V

Tabela 23. Fotografia sem aumento dos depósitos do sistema Cu-/Zn-oxalato em substrato de aço 1020, nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V

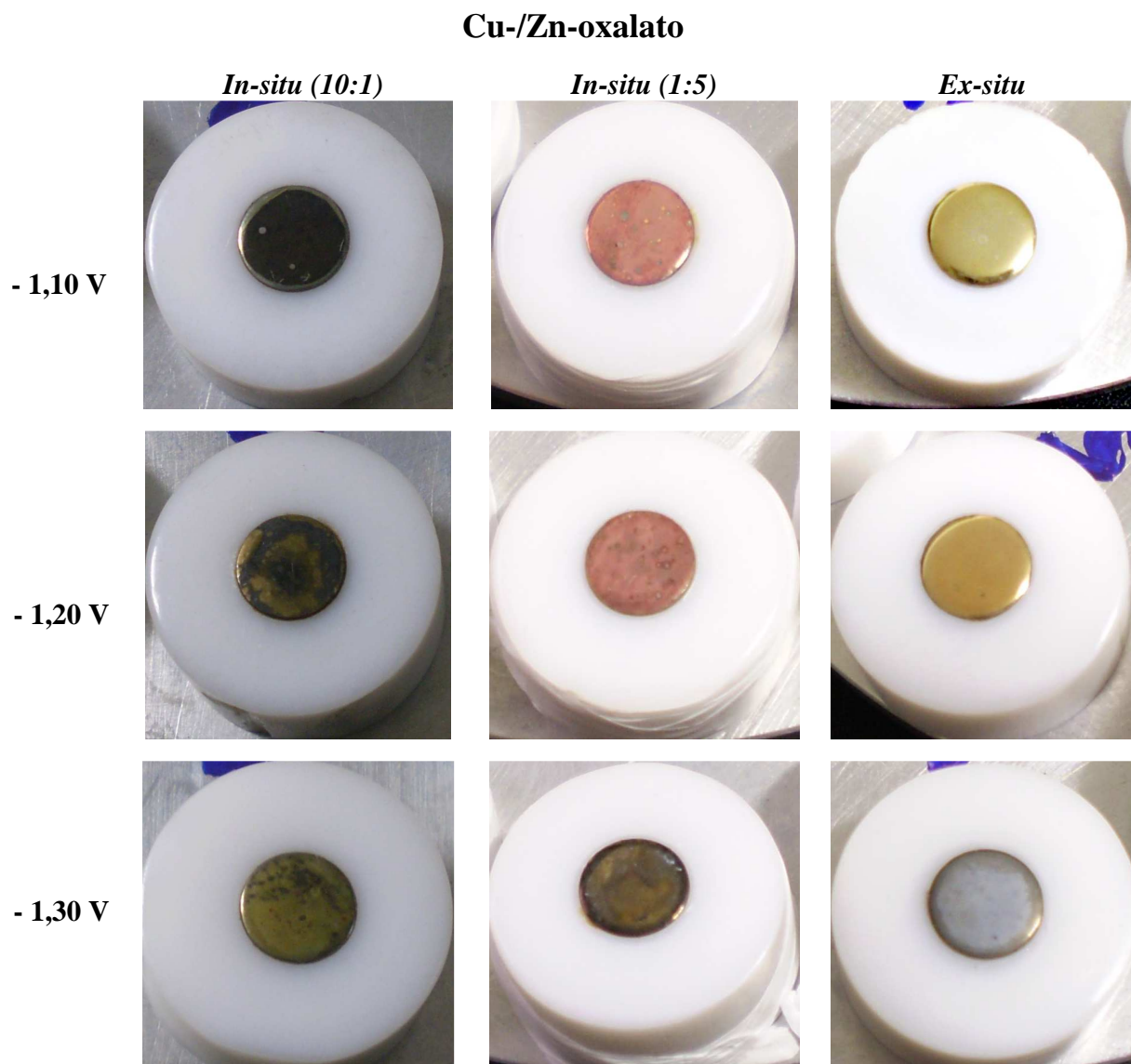


Tabela 24. Valores dos potenciais aplicados nas eletrólises, porcentagem dos elementos e classificação em homogêneo ou não, dos depósitos resultantes do sistema Cu-/Zn-oxalato em substrato de aço 1020

Sistema Cu-/Zn-oxalato		% O	% Cu	% Zn	Homogêneo (Sim / Não)
	<i>In-situ</i> (10:1)	9,8	47,9	42,3	Sim
- 1,10 V	<i>In-situ</i> (1:5)	1,3	96,9	1,8	Sim
	<i>Ex-situ</i>	0,2	76,2	23,6	Sim
	<i>In-situ</i> (10:1)	19,6	40,7	39,7	Sim
- 1,20 V	<i>In-situ</i> (1:5)	7,6	87,9	4,5	Sim
	<i>Ex-situ</i>	0,7	47,2	52,1	Sim
	<i>In-situ</i> (10:1)	28,3	38,2	33,5	Sim
- 1,30 V	<i>In-situ</i> (1:5)	0,9	81,8	17,3	Sim
	<i>Ex-situ</i>	0,1	27,4	72,5	Sim

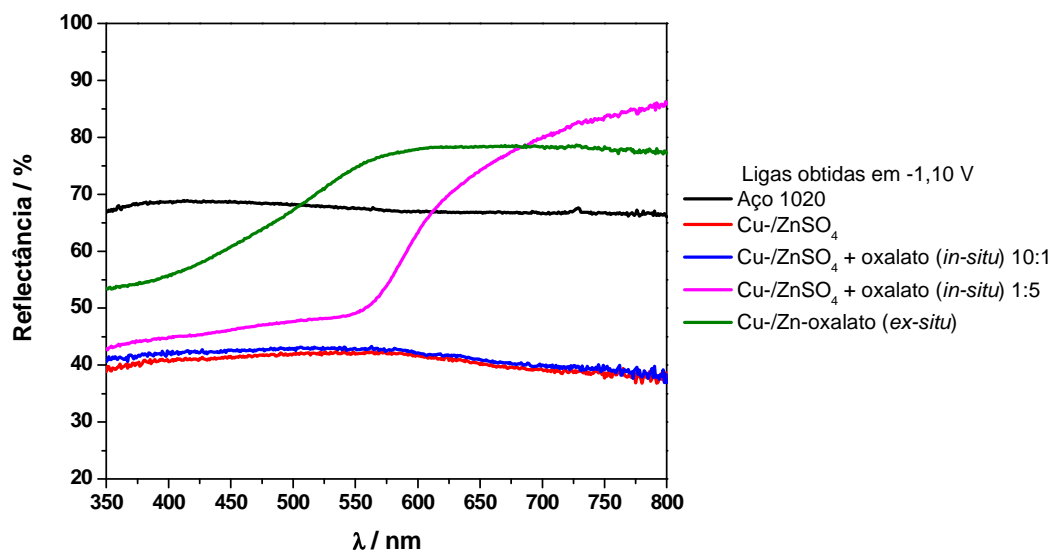


Figura 66. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com oxalato em -1,10 V.

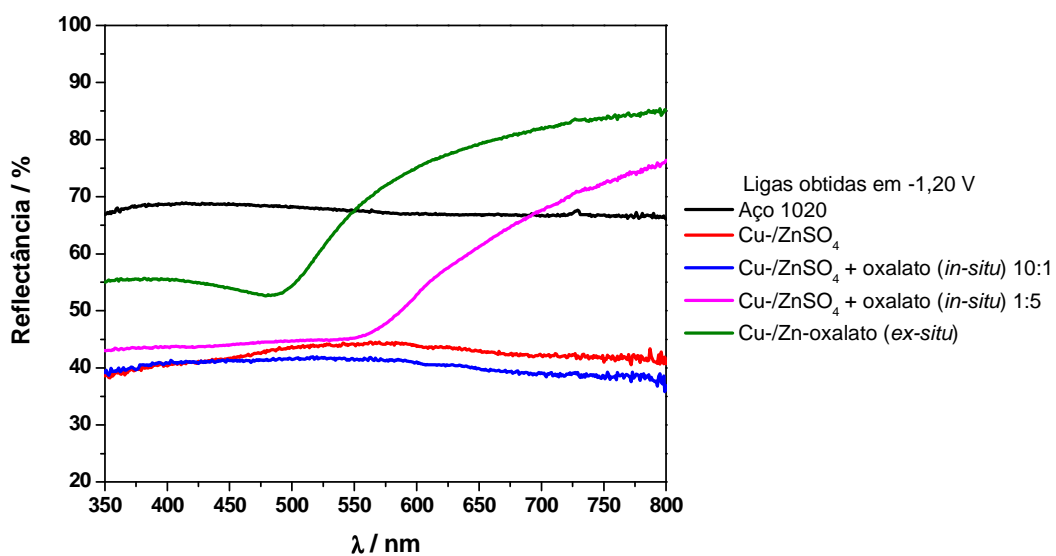


Figura 67. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com oxalato em -1,20 V.

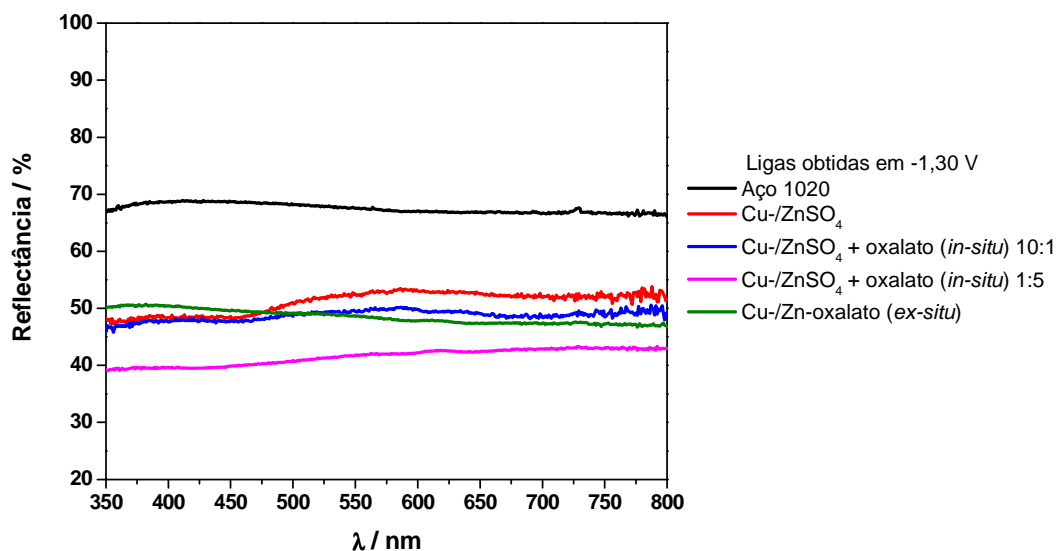


Figura 68. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-SO₄ e da mistura dos complexos de Cu e Zn com oxalato em -1,30 V.

4.5. – Banhos com complexos de nióbio

4.5.1 – Sistema de nióbio com citrato

Não se teve sucesso na codeposição de nióbio com outros metais a partir do complexo de nióbio com citrato, $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)].1\text{H}_2\text{O}$. Várias tentativas foram realizadas, mas os dados de EDX sempre mostravam que o Nb não estava presente nos filmes obtidos na faixa de potencial estabelecido (-1,1 à -1,3 V). Isso ocorreu também em experimentos usando excesso em mol de dez vezes mais nióbio do que cobre.

Depois de muitos experimentos, chegou-se a alternativa de fazer pós-deposição; isto é, realizar a deposição de um dado metal (Cu, Ni ou Zn) e usar esse “novo substrato” como eletrodo de trabalho em banho de nióbio.

Os voltamogramas da solução do complexo Nb-citrato sobre os substratos de aço recobertos com os filmes obtidos dos banhos dos complexos de Cu-citrato, Ni-citrato e Zn-citrato são mostrados na Figura 69. Para os substratos recobertos com Cu e Ni, os potenciais de pico não estão bem definidos, e os valores dos potenciais escolhidos para a deposição foram -1,32 e -1,27 V, respectivamente. O voltamograma sobre substrato de zinco mostra dois processos de redução, porém o que ocorre em -1,30 V é o de maior intensidade e este foi o valor aplicado na eletrólise.

A Tabela 25 mostra as micrografias, fotografias e porcentagens dos elementos eletrodepositados dos depósitos obtidos do Nb-citrato sobre os filmes resultantes dos banhos dos sistemas *ex-situ* de Cu-citrato, Ni-citrato e Zn-citrato.

A camada resultante do banho do complexo Cu-citrato *ex-situ* apresentou-se lisa, brilhante e homogênea, como dito anteriormente (Tabelas 13 e 14). Quando esta foi recoberta com Nb-citrato a morfologia continuou apresentando granulometria fina sem a presença de trincas. A fotografia mostra uma pequena diferença quanto à coloração, sendo que o depósito de Nb deixou a superfície menos brilhante. Através de dados de EDX obteve-se que o filme tem uma distribuição heterogênea dos elementos e que a porcentagem de nióbio é cerca de 3%.

Ao tentar eletrodepositar o complexo Nb-citrato sobre o substrato recoberto com Ni-citrato no potencial de -1,27 V, não se obteve sucesso (Tabela 25). Não se observa alteração significativa na morfologia do filme após a eletrólise e o EDX não detecta a presença de nióbio.

O filme resultante do banho com o complexo de Zn-citrato foi homogêneo e com aglomerados bem próximos uns dos outros com granulometria fina (Tabelas 13 e 14). Após ter sido submetido à eletrólise com a solução de Nb, apresentou-se liso, sem glóbulos e a distribuição dos elementos ocorre de forma homogênea. A porcentagem de oxigênio é em torno de 2% e a quantidade de Nb encontrada foi de 4,7%. Visualmente o depósito é menos esbranquiçado do que o só com Zn-citrato *ex-situ* (Tabela 13).

Os filmes obtidos pela codeposição de Cu e Zn a partir do sistema *ex-situ* também foram recobertas com Nb-citrato. As micrografias, fotografias e dados de EDX são mostrados na Tabela 26. Os depósitos do complexo de Nb foram realizados a potencial constante em -1,30 V. Esse potencial foi escolhido por estar entre os potenciais apresentados pelo Nb sobre os substratos de Cu e Zn; também processos com potenciais muito mais negativos pode sofrer forte influência da reação de evolução de hidrogênio.

No potencial de -1,10 V, o depósito de Nb sobre o substrato com Cu-Zn não apresenta mudanças em relação ao filme anterior, preservando um aspecto morfológico liso. No entanto, é observado na fotografia a formação de mancha. A porcentagem de nióbio eletrodepositado foi de 2,2 % e a quantidade de oxigênio é de 1%.

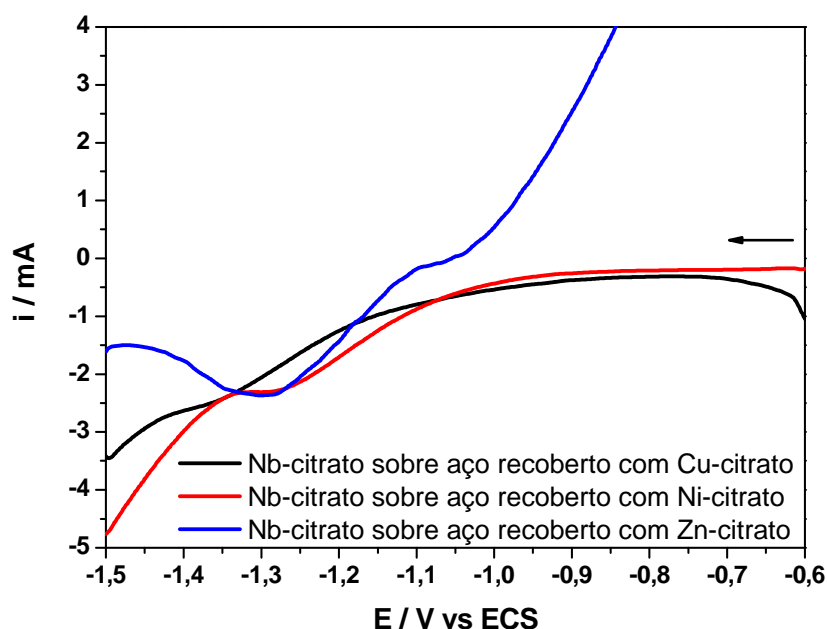


Figura 69. Voltamogramas da solução de Nb-citrato em substrato dos depósitos obtidos dos sistemas *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com citrato $[Nb^{5+}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Tabela 25. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com citrato em substrato de aço 1020, recobertos com Nb-citrato

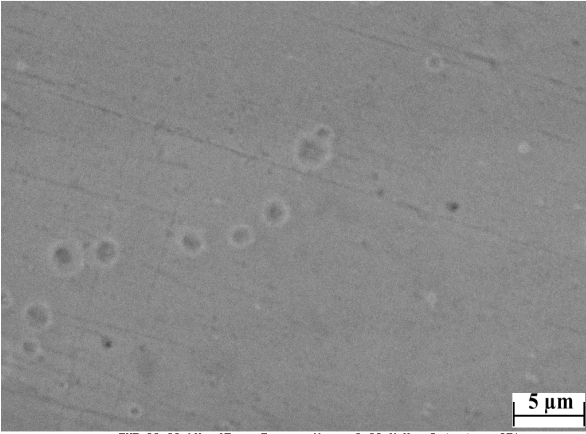
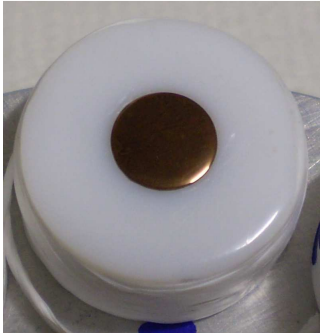
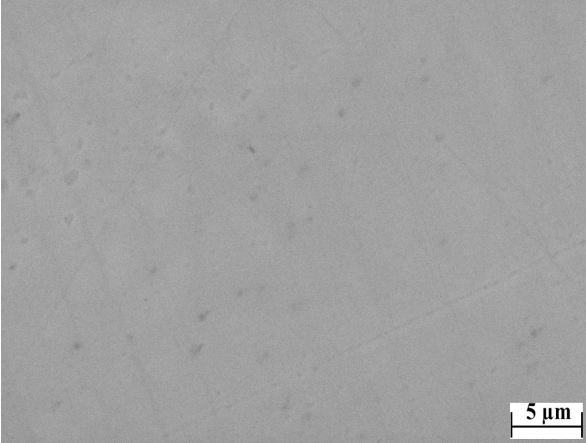

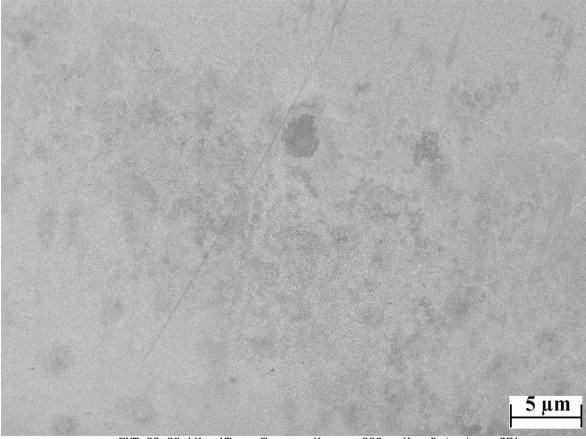

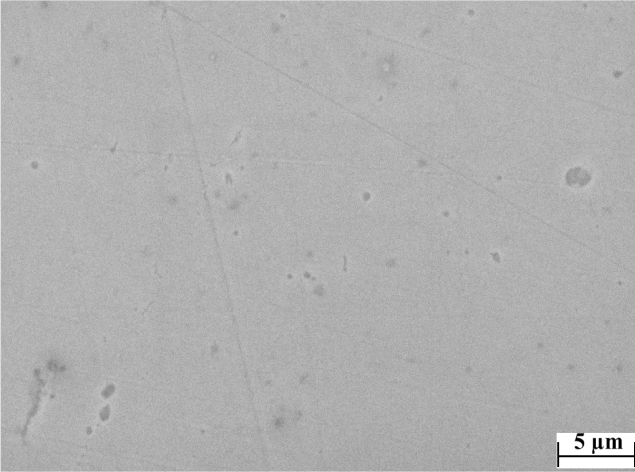
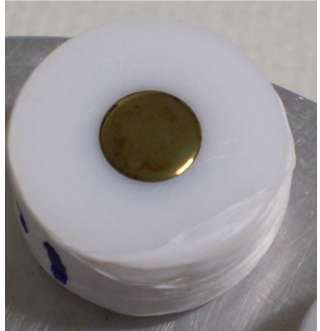
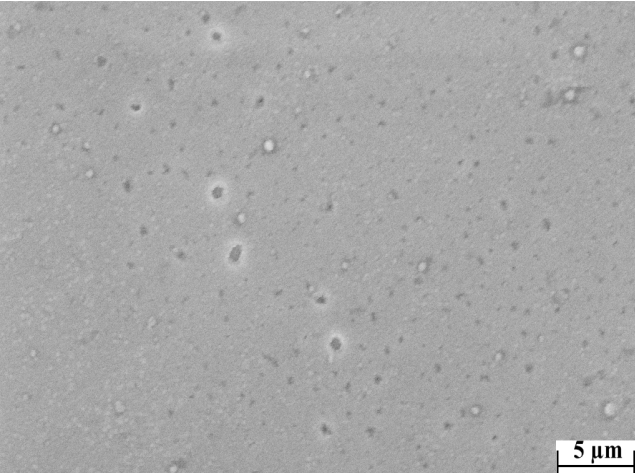



<p>Cu-citrato <i>(ex-situ)</i> recoberto com Nb-citrato ($E_{aplic} = -1,32$ V)</p>			<p>O 4,1 % Cu 93,1 % Nb 2,8 %</p>
<p>Ni-citrato <i>(ex-situ)</i> recoberto com Nb-citrato ($E_{aplic} = -1,27$ V)</p>			<p>O 0,7 % Ni 99,3 % Nb 0 %</p>
<p>Zn-citrato <i>(ex-situ)</i> recoberto com Nb-citrato ($E_{aplic} = -1,30$ V)</p>			<p>O 1,9 % Zn 93,4 % Nb 4,7 %</p>

Tabela 26. Micrografias (8000 vezes), fotografias (sem aumento) e porcentagem dos elementos dos depósitos dos sistemas Cu-/Zn-citrato *ex-situ* nos potências de -1,10, -1,20 e -1,30 V em substrato de aço 1020, recobertos com Nb-citrato em -1,30 V

<p>Cu-/Zn-citrato (<i>ex-situ</i>), -1,10 V recoberto com Nb-citrato ($E_{aplic} = -1,30$ V)</p>			<table> <tbody> <tr><td>O</td><td>1,0 %</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>78,4 %</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>18,4 %</td></tr> <tr><td>Nb</td><td>2,2 %</td></tr> </tbody> </table>	O	1,0 %	Cu	78,4 %	Zn	18,4 %	Nb	2,2 %
O	1,0 %										
Cu	78,4 %										
Zn	18,4 %										
Nb	2,2 %										
<p>Cu-/Zn-citrato (<i>ex-situ</i>), -1,20 V recoberto com Nb-citrato ($E_{aplic} = -1,30$ V)</p>			<table> <tbody> <tr><td>O</td><td>0,3 %</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>44,2 %</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>54,6 %</td></tr> <tr><td>Nb</td><td>0,9 %</td></tr> </tbody> </table>	O	0,3 %	Cu	44,2 %	Zn	54,6 %	Nb	0,9 %
O	0,3 %										
Cu	44,2 %										
Zn	54,6 %										
Nb	0,9 %										
<p>Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), -1,30 V recoberto com Nb-citrato ($E_{aplic} = -1,30$ V)</p>			<table> <tbody> <tr><td>O</td><td>1,1 %</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>40,3 %</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>58,1 %</td></tr> <tr><td>Nb</td><td>0,5 %</td></tr> </tbody> </table>	O	1,1 %	Cu	40,3 %	Zn	58,1 %	Nb	0,5 %
O	1,1 %										
Cu	40,3 %										
Zn	58,1 %										
Nb	0,5 %										

O depósito Cu-Zn obtido em -1,20 V apresentava-se morfológicamente liso (Tabela 16), e após submetido à eletrólise na presença de Nb, observa-se modificações com formação de pequenos aglomerados dispersos, sendo visualmente mais opaco que o anterior. A porcentagem de nióbio é pequena.

Na eletrólise sobre o depósito em -1,30V a porcentagem do Nb foi também pequena. O depósito não se apresenta alterado morfológicamente, porém a olho nu é diferente.

As curvas de reflectância dos depósitos da eletrólise com nióbio são mostradas na Figura 70. O depósito obtido em -1,10 V quando recoberto com nióbio apresenta menor porcentagem de reflectância, porém o perfil é bem similar ao do seu precursor. Nos outros filmes onde o conteúdo de nióbio é menor, nota-se que os perfis das curvas de reflectância foram alterados. Isso pode estar associado ao fato de que a aplicação de uma corrente tenha perturbado os filmes das ligas, além da ocasional presença de Nb, mesmo que em pequenas quantidades.

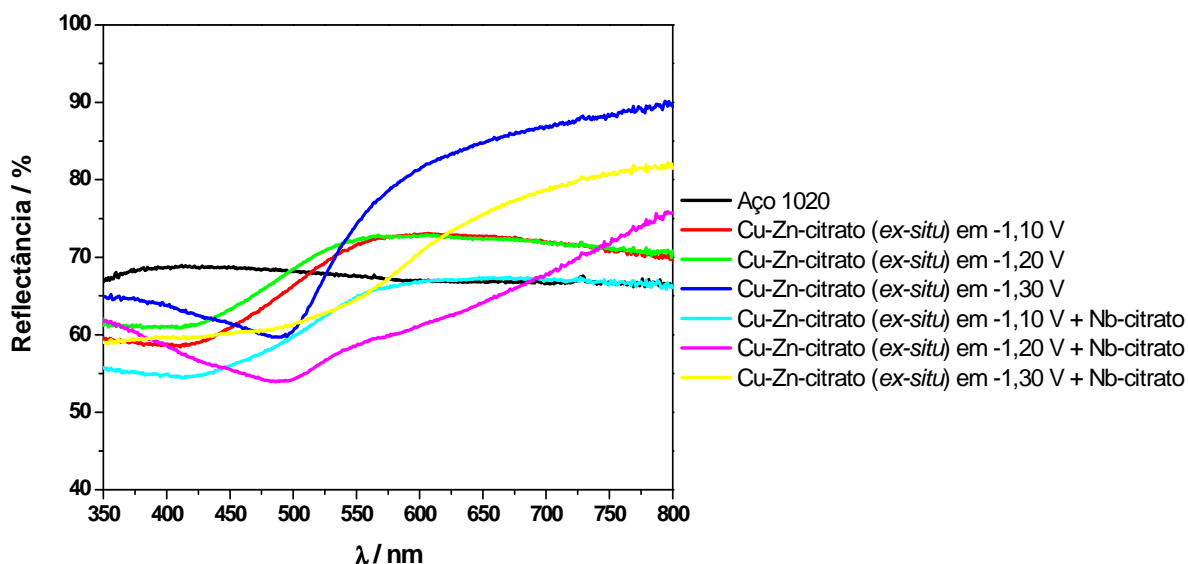


Figura 70. Curvas de reflectância do aço 1020 sem revestimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Zn-citrato (*ex-situ*) em 1,10, -1,20 e -1,30 V e os mesmos quando recoberto com Nb-citrato.

4.5.2 – Sistema de nióbio com oxalato

Conforme comentado anteriormente, a dissolução de $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ do composto de nióbio em solução aquosa de Na_2SO_4 ($0,167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) possui um pH resultante de 2,5. A tentativa de elevar este pH para o valor de 4,5 provoca a hidrólise do complexo tornando a solução de trabalho totalmente turva. Frente a isto, as eletrodeposições com o complexo de nióbio-oxalato foram realizadas em $\text{pH} = 2,5$.

4.5.2.a – Codeposição com nióbio

A codeposição do complexo oxalato de nióbio foi possível com os metais cobre e níquel. A mistura do complexo de nióbio com o complexo de cobre (todos na concentração de $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), resultou em uma solução límpida com $\text{pH} = 2,8$ e para mistura dos complexos de Nb e Ni o pH foi 3,5. No entanto, estas soluções ficaram turvas ao tentar elevar o pH. Sendo assim, as codeposições de Nb-Cu ou Nb-Ni foram feitas nos valores dos pH resultantes das dissoluções das misturas, onde as soluções foram transparentes.

Em relação ao complexo de Zn-oxalato não foi possível realizar a sua codeposição com Nb, já que uma solução totalmente turva foi obtida quando se combinou os dois complexos.

4.5.2.a.1 – Liga de cobre e nióbio

Na Figura 71 tem-se os voltamogramas das soluções dos complexos *ex-situ* Cu-oxalato e Nb-oxalato e a mistura dos dois complexos. O complexo de Nb-oxalato apresenta um largo

processo de pico de redução, estando mais acentuado em torno de -1,26 V. A curva da combinação dos dois complexos possui picos em -1,18 e -1,33 V.

A Tabela 27 mostra as micrografias, fotografias e porcentagem dos elementos, obtidos para os eletrodepósitos de Cu-/Nb-oxalato nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V.

No potencial de -1,10 V obteve-se um filme escuro com tom esverdeado, apresentando algumas manchas brancas que podem ser decorrentes da formação de bolhas durante a eletrólise. Na micrografia são observados cristaltos arredondados que estão espalhados de forma heterogênea sobre a superfície do substrato. A porcentagem de oxigênio é alta (aproximadamente 17%), e a quantidade de cobre (58,1%) é superior à de nióbio (25%), sendo que a distribuição dos elementos não ocorre de forma homogênea. Deve ser notado o grande aumento da porcentagem de Nb em relação ao sistema com citrato.

Nos potenciais de -1,20 e -1,30 V, os filmes obtidos apresentaram uma morfologia de granulação fina, sem a formação de núcleos. Visualmente observa-se que os depósitos possuem

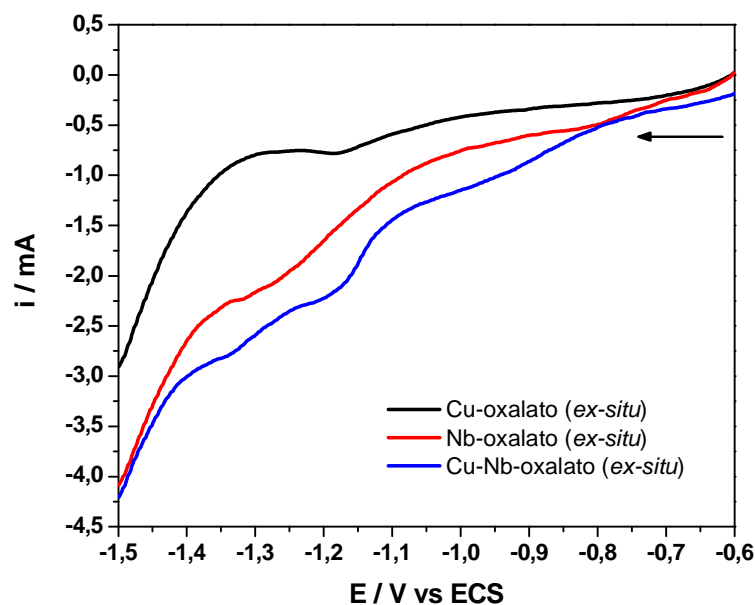
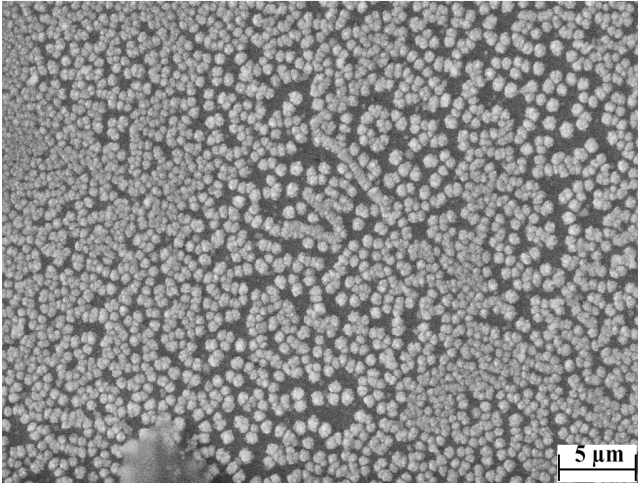

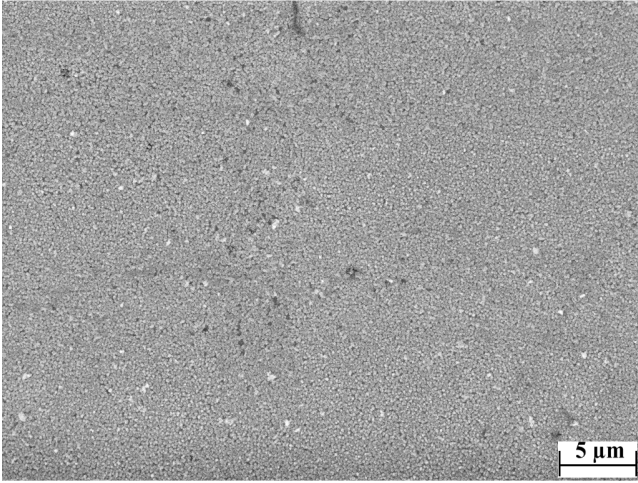

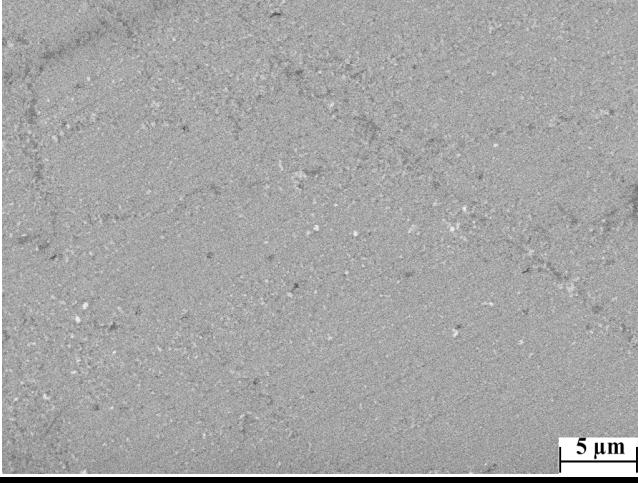
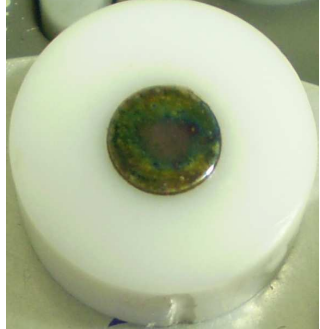


Figura 71. Voltamogramas das soluções do Cu-oxalato (*ex-situ*) (pH = 4,5), Nb-oxalato (*ex-situ*) (pH = 2,5) e Cu-/Nb-oxalato (*ex-situ*) (pH = 2,8) em eletrodo de aço 1020, $[M^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5 \text{ (Na}_2\text{SO}_4)$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Tabela 27. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas Cu-/Nb-oxalato *ex-situ* nos potências de -1,10, -1,20 e -1,30 V em substrato de aço 1020

Cu-/Nb-oxalato -1,10 V			O 16,9% Cu 58,1% Nb 25,0%
Cu-/Nb-oxalato -1,20 V			O 2,5% Cu 84,9% Nb 12,5%
Cu-/Nb-oxalato -1,30 V			O 2,4% Cu 89,6% Nb 8,0%

uma larga borda clara e o centro está mais escuro. Também pode ser constatada a presença de óxidos, sendo que nestes potenciais a porcentagem de oxigênio foi bem menor do que a encontrada no potencial de -1,10 V. Em relação ao teor de nióbio, nota-se que em potenciais mais negativos a sua quantidade diminui.

As curvas de reflectância são mostradas na Figura 72. As porcentagens de reflectância dos filmes formados ficaram abaixo da curva do aço, corroborando com o aspecto escuro e sem brilho que é observado nas fotos.

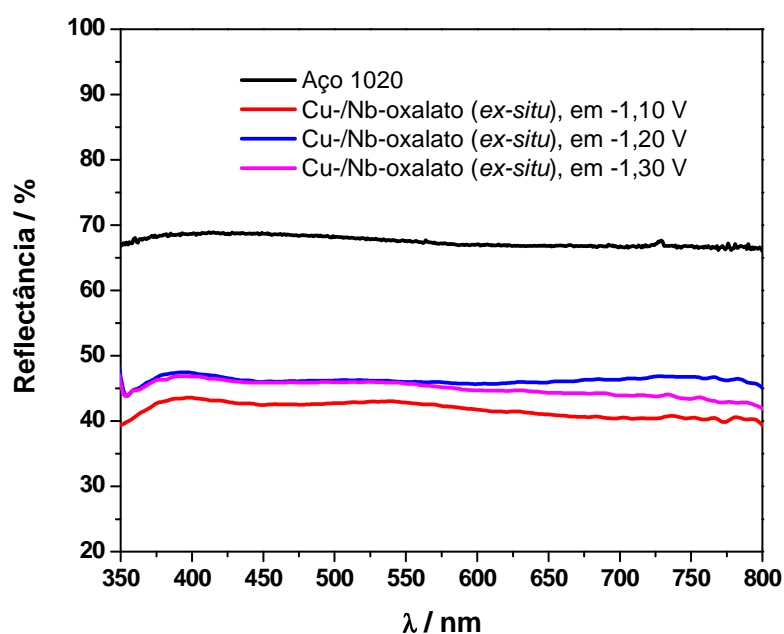


Figura 72. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Nb-oxalato (*ex-situ*) nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V .

4.5.2.a.2 – Liga de níquel e nióbio

O voltamograma da solução da mistura dos complexos de Ni-oxalato (*ex-situ*) e Nb-oxalato (*ex-situ*), juntamente com os voltamogramas das soluções individuais são mostrados na

Figura 73. A solução da mistura apresenta um potencial de pico em -1,33 V, que é bem mais negativo do que os observados para as soluções dos complexos isolados.

Assim como realizado para os outros sistemas, as deposições foram feitas nos potenciais de -1,10, -1,20 e -1,30 V e em pH = 3,5 conforme justificado anteriormente. Na Tabela 28, estão as micrografias, fotografias e dados de EDX para as ligas Ni-/Nb-oxalato.

Na micrografia resultante do depósito realizado no potencial de -1,10 V observam-se finos grupos de aglomerados que possuem formatos de linhas. A fotografia mostra que o filme não recobre a superfície homogeneamente além de ter a presença de manchas. O teor de O é alto, estando em 9,3%, e a porcentagem de nióbio foi maior do que a de níquel.

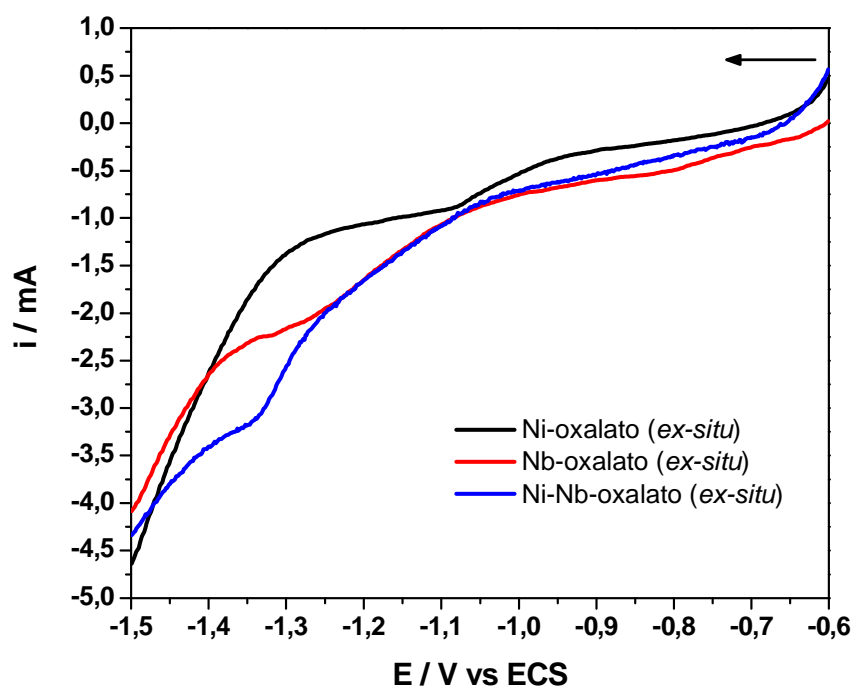


Figura 73. Voltamogramas das soluções do Ni-oxalato (*ex-situ*) (pH = 4,5), Nb-oxalato (*ex-situ*) (pH = 2,5) e Ni-/Nb-oxalato (*ex-situ*) (pH = 3,5) em eletrodo de aço 1020, $[M^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5 (\text{Na}_2\text{SO}_4)$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

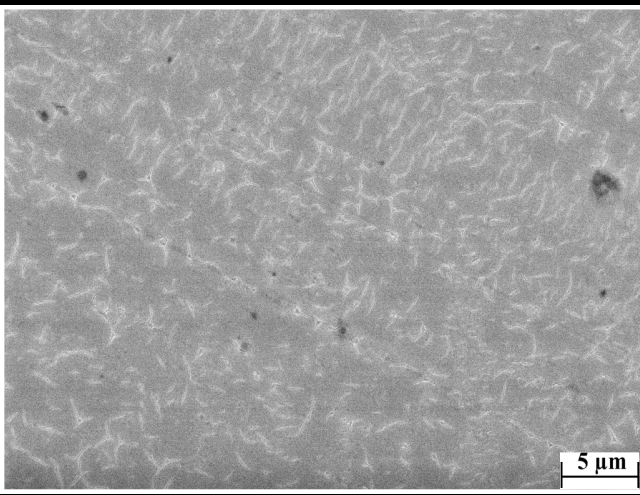
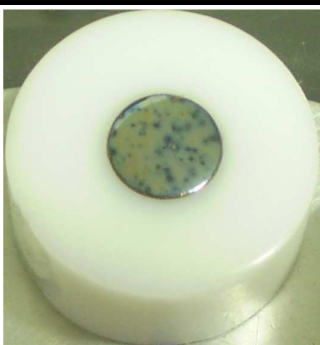
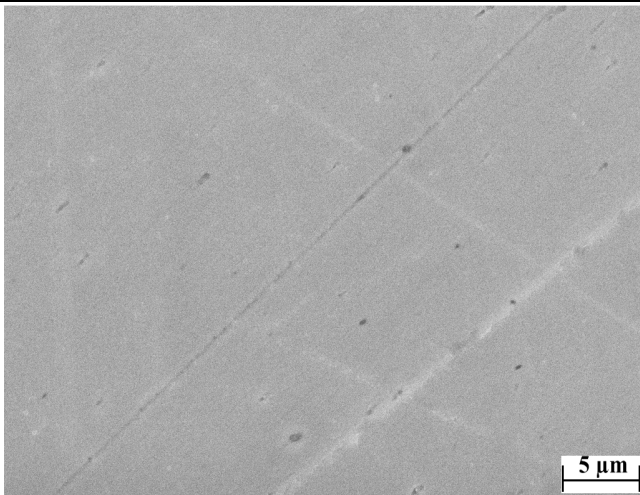
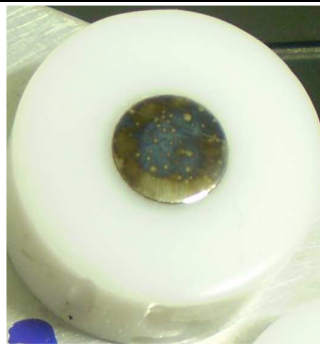
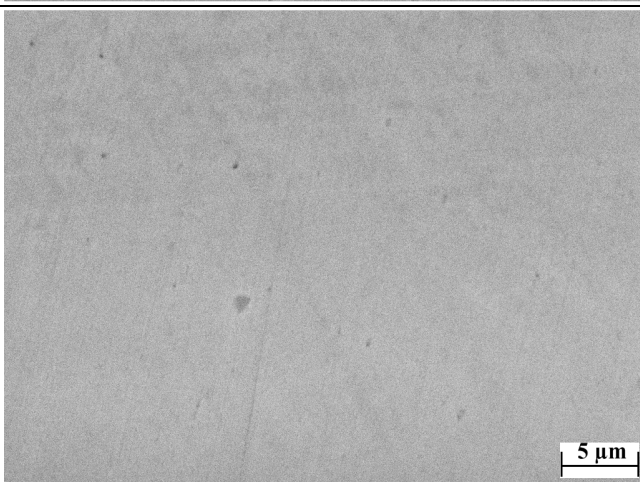

No potencial de -1,20 V, a micrografia mostra que o filme resultante possui granulometria fina onde alguns riscos são observados, sendo que estes devem ser provenientes do processo de lixamento do substrato. O filme é escuro e possui áreas com diferentes tonalidades, além da presença de manchas. As porcentagens de nióbio e de oxigênio foram menores em relação ao último depósito.

Neste conjunto, a camada que apresentou os grãos mais refinados foi a obtida no potencial de -1,30 V. A fotografia mostra que o filme é uniforme e brilhoso. A quantidade de oxigênio é pequena (0,9%) e a porcentagem de nióbio encontrada neste potencial é de 6,7%.

O comportamento observado para o sistema Cu-/Nb-oxalato, onde em potenciais mais negativos ocorre uma menor porcentagem de nióbio eletrodepositado e o teor de oxigênio diminui, também foi verificado para o sistema Ni-/Nb-oxalato. Os voltamogramas das soluções mostram que o potencial de pico do nióbio é mais negativo dos que o do cobre ou níquel, assim esperava-se que o nióbio deposita-se preferencialmente em potenciais mais negativos. Uma possível explicação para o comportamento observado é que em potenciais mais negativos ocorre em paralelo a reação de evolução de hidrogênio, portanto isso pode ter dificultado a redução do nióbio [44].

A Figura 74 mostra as curvas de reflectância para o sistema Ni-/Nb-oxalato. A curva correspondente para a camada formada no potencial de -1,30 V foi a que apresentou maior brilho, sendo que na faixa de 800 à 650 nm esta tem a mesma porcentagem de reflectância do aço. De modo geral, nota-se que as curvas obtidas possuem perfis bem diferentes entre si.

Tabela 28. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas Ni-/Nb-oxalato *ex-situ* em diferentes potenciais sobre substrato de aço 1020

Ni-/Nb-oxalato -1,10 V		 <table data-bbox="1197 772 1380 898"><tbody><tr><td>O</td><td>9,3%</td></tr><tr><td>Ni</td><td>39,7%</td></tr><tr><td>Nb</td><td>51,0%</td></tr></tbody></table>	O	9,3%	Ni	39,7%	Nb	51,0%
O	9,3%							
Ni	39,7%							
Nb	51,0%							
Ni-/Nb-oxalato -1,20 V		 <table data-bbox="1197 1265 1380 1391"><tbody><tr><td>O</td><td>2,6%</td></tr><tr><td>Ni</td><td>71,6%</td></tr><tr><td>Nb</td><td>25,8%</td></tr></tbody></table>	O	2,6%	Ni	71,6%	Nb	25,8%
O	2,6%							
Ni	71,6%							
Nb	25,8%							
Ni-/Nb-oxalato -1,30 V		 <table data-bbox="1197 1758 1380 1883"><tbody><tr><td>O</td><td>0,9%</td></tr><tr><td>Ni</td><td>92,4%</td></tr><tr><td>Nb</td><td>6,7%</td></tr></tbody></table>	O	0,9%	Ni	92,4%	Nb	6,7%
O	0,9%							
Ni	92,4%							
Nb	6,7%							

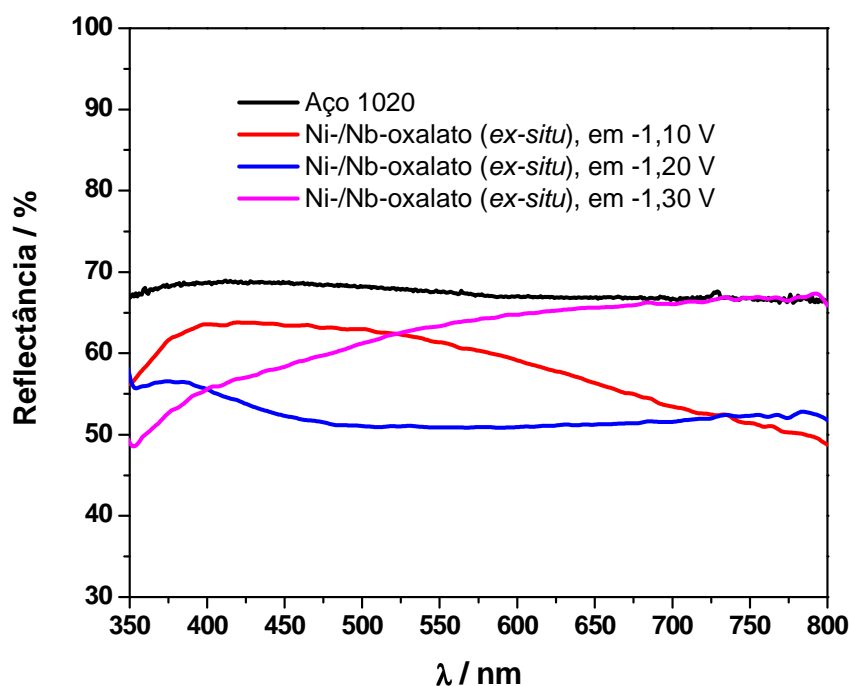


Figura 74. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Ni-/Nb-oxalato (*ex-situ*).

4.5.2.a.3 – Liga ternária (cobre, zinco e nióbio)

A eletrodeposição da liga ternária foi realizada com o objetivo de analisar a influência do nióbio na redução do cobre e zinco. Como já foi comentado, não foi possível efetuar a deposição através da solução da mistura dos complexos de Zn-oxalato e Nb-oxalato devido à hidrólise. Porém quando os complexos de Cu, Zn e Nb foram misturados a solução resultante apresentou-se límpida, possibilitando a deposição dos três elementos. A eletrólise foi feita no pH resultante da mistura (3,5), pois ao adicionar hidróxido ocorre o turvamento da solução.

O voltamograma da mistura do sistema tri-metálico está na Figura 75, juntamente com as curvas voltamétricas dos complexos individuais. Três processos (ombros) largos são observados

no voltamograma para a mistura ternária, um entre -0,87 e -1,05 V, outro de -1,17 à -1,29 V e por último, um entre -1,34 e -1,45 V, sendo que estes não são coincidentes com os processos apresentados pelos metais individuais provavelmente devido a um efeito sinérgico que ocorre entre os metais analisados.

A Tabela 29 contém as micrografias, fotografias e porcentagens dos metais eletrodepositados.

O filme obtido no potencial de -1,10 V apresentam núcleos bem arredondados, de tamanho praticamente uniforme, que não recobrem homogeneamente a superfície do substrato. O filme é escuro com algumas pequenas falhas. Os três metais estão contidos na camada formada. O cobre depositou em maior quantidade e o que menos depositou foi o zinco (2%), com expressiva quantidade de Nb. A porcentagem de oxigênio é alta (22,3%).

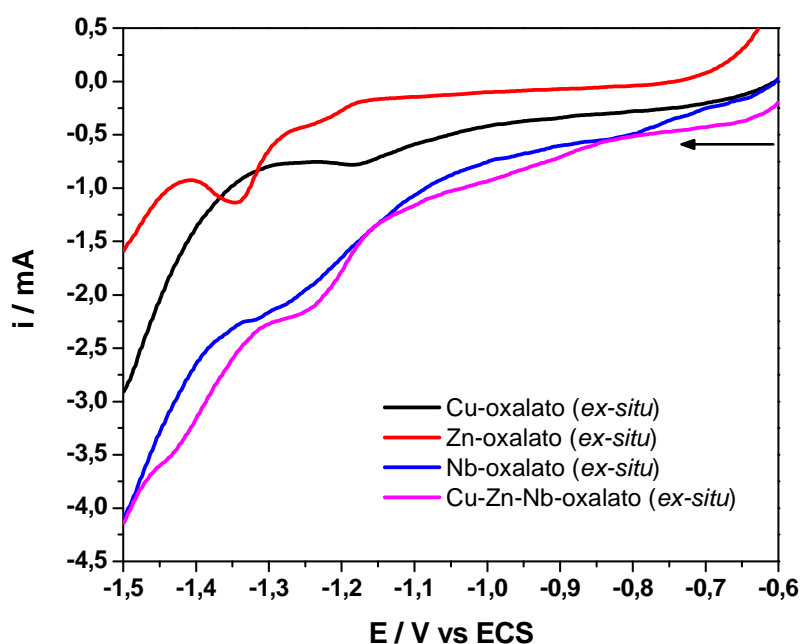
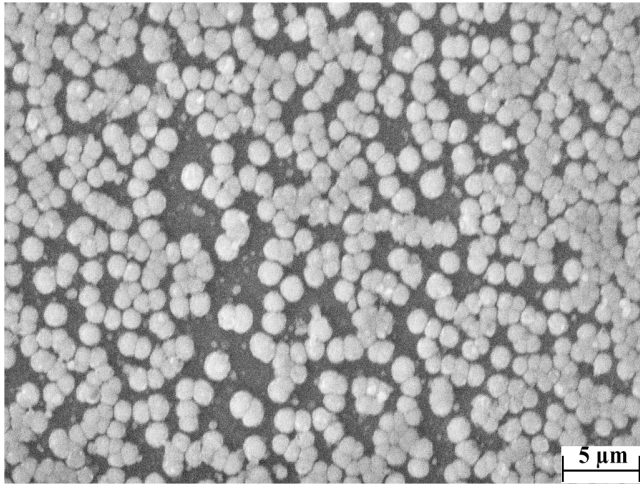

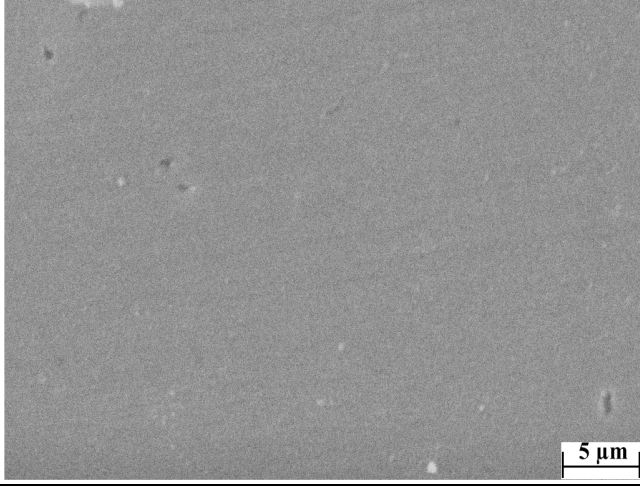
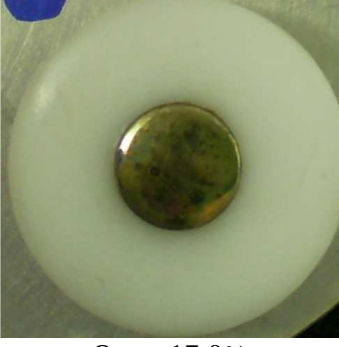
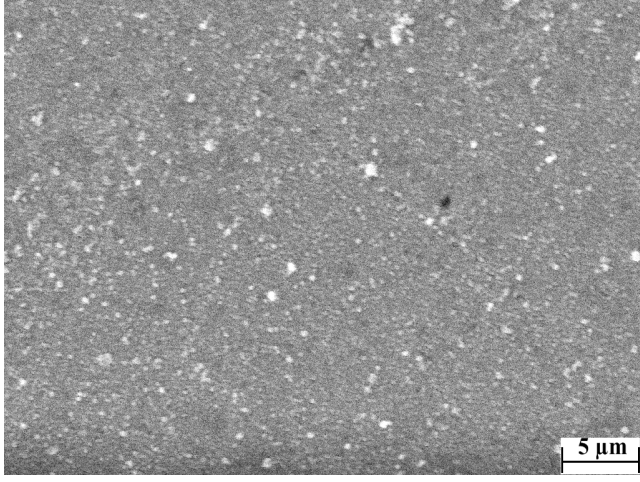



Figura 75. Voltamogramas das soluções do Cu-oxalato (*ex-situ*) (pH = 4,5), Zn-oxalato (*ex-situ*) (pH = 4,5), Nb-oxalato (*ex-situ*) (pH = 2,5) e Cu-/Zn-/Nb-oxalato (*ex-situ*) (pH = 3,5) em eletrodo de aço 1020, $[M^{II}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5 \text{ (Na}_2\text{SO}_4)$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Tabela 29. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas Cu-/Zn-/Nb-oxalato *ex-situ* nos potências de -1,10, -1,20 e -1,30 V em substrato de aço 1020

Cu-/Zn-/Nb-oxalato -1,10 V			<table><tbody><tr><td>O</td><td>22,3%</td></tr><tr><td>Cu</td><td>46,0%</td></tr><tr><td>Zn</td><td>2,0%</td></tr><tr><td>Nb</td><td>29,6%</td></tr></tbody></table>	O	22,3%	Cu	46,0%	Zn	2,0%	Nb	29,6%
O	22,3%										
Cu	46,0%										
Zn	2,0%										
Nb	29,6%										
Cu-/Zn-/Nb-oxalato -1,20 V			<table><tbody><tr><td>O</td><td>17,0%</td></tr><tr><td>Cu</td><td>45,9%</td></tr><tr><td>Zn</td><td>15,5%</td></tr><tr><td>Nb</td><td>21,6%</td></tr></tbody></table>	O	17,0%	Cu	45,9%	Zn	15,5%	Nb	21,6%
O	17,0%										
Cu	45,9%										
Zn	15,5%										
Nb	21,6%										
Cu-/Zn-/Nb-oxalato -1,30 V			<table><tbody><tr><td>O</td><td>11,7%</td></tr><tr><td>Cu</td><td>57,5%</td></tr><tr><td>Zn</td><td>13,8%</td></tr><tr><td>Nb</td><td>17,0%</td></tr></tbody></table>	O	11,7%	Cu	57,5%	Zn	13,8%	Nb	17,0%
O	11,7%										
Cu	57,5%										
Zn	13,8%										
Nb	17,0%										

Na deposição do Cu-/Zn-oxalato (*ex-situ*) o filme resultante foi liso e amarelo brilhante (Tabela 23) diferentemente do que observado para o ternário, mas este último é semelhante ao obtido do sistema Cu-/Nb-oxalato (Tabela 27), todos obtidos no potencial de -1,10 V.

No potencial de -1,20 V, a micrografia é lisa e de granulometria fina. O depósito apresenta regiões de cor acobreada brilhante e outras escuras. A porcentagem de oxigênio ainda é alta e a de zinco aumenta consideravelmente em relação ao depósito anterior.

Uma morfologia de grãos finos, com a formação de poucos e pequenos núcleos, foi obtida quando o potencial aplicado foi de -1,30 V. Visualmente o filme é heterogêneo e manchado. Os dados de EDX mostram que as quantidades de oxigênio e nióbio são menores em relação aos dois últimos depósitos.

As curvas de reflectância são mostradas na Figura 76. Os perfis das curvas são totalmente diferentes entre si, sendo o filme obtido em -1,20 V apresentou uma porcentagem de reflectância próxima ao do aço puro de 800 à 600 nm. A reflectância mais baixa foi para o depósito formado em -1,10 V.

As morfologias dos depósitos de Cu e Zn com nióbio foram diferentes daqueles com somente cobre e zinco (Tabela 22), mas em ambos os casos não se observam trincas. Quanto ao aspecto visual os filmes ternários foram inferiores em relação aos binários.

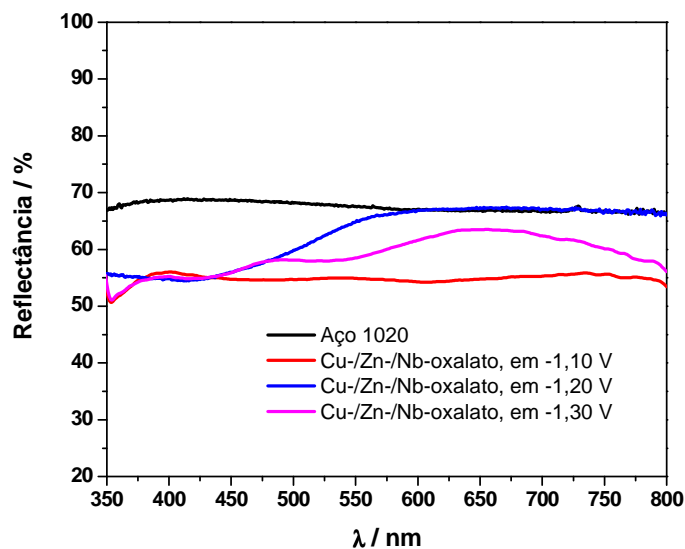


Figura 76. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-/Nb-/Zn-oxalato.

4.5.2.b – Pós-deposição de nióbio

Na Figura 77 tem-se os voltamogramas da solução do complexo Nb-oxalato ($\text{pH} = 2,5$) sobre os substratos de aço recobertos com os filmes obtidos dos banhos dos complexos de Cu-oxalato, Ni-oxalato e Zn-oxalato. Nos casos com Cu e Ni, as curvas apresentaram dois processos de redução. Os potenciais mais negativos foram escolhidos para eletrólise. O voltamograma sobre substrato de zinco tem um potencial de pico bem definido em $-1,37$ V.

A Tabela 30 mostra as micrografias, fotografias e porcentagem dos elementos eletrodepositados dos depósitos obtidos.

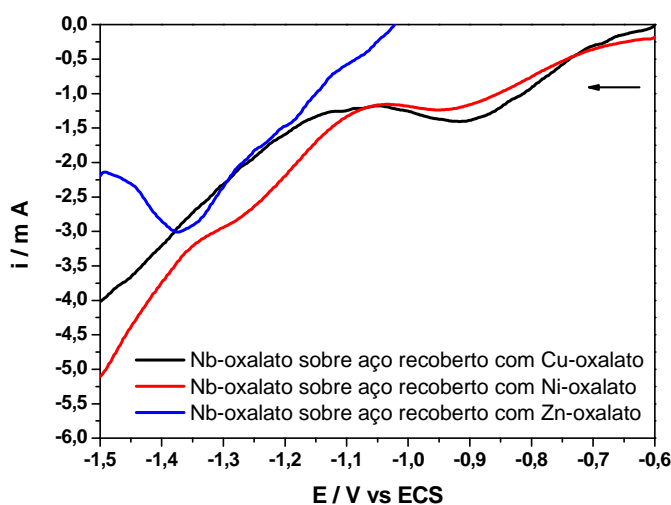


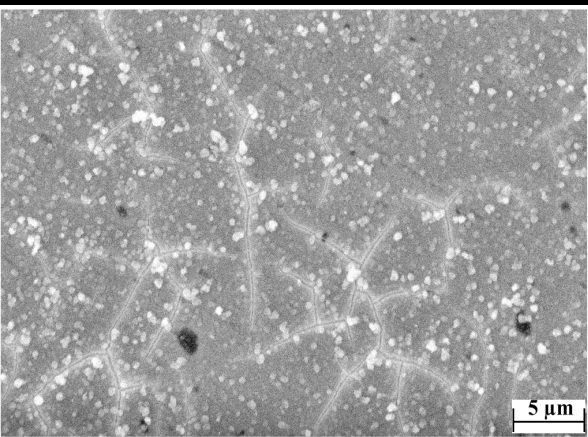

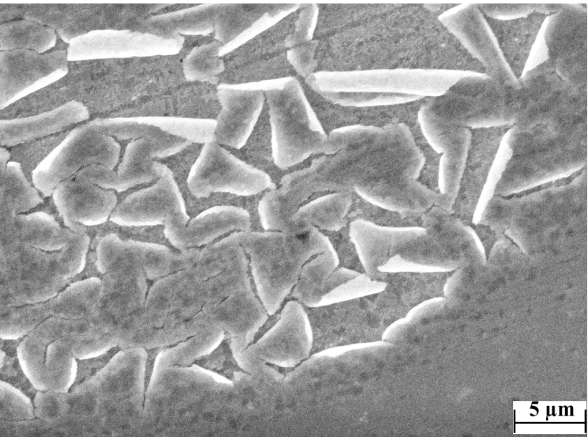

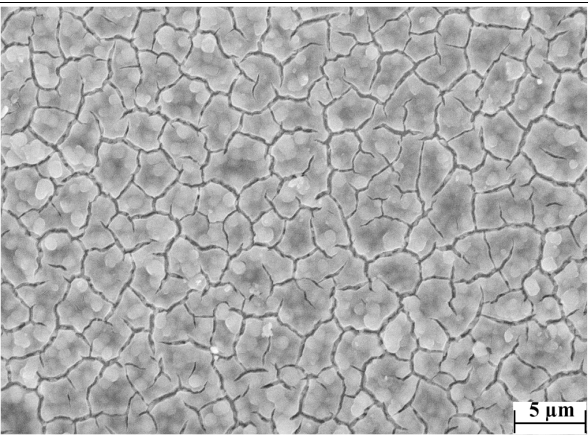
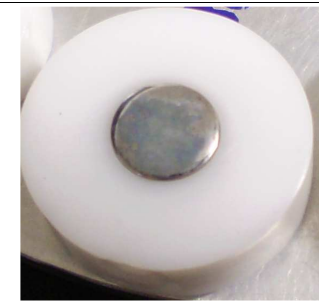
Figura 77. Voltamogramas da solução de Nb-oxalato em substrato dos depósitos obtidos dos sistemas *ex-situ* de Cu, Ni e Zn com oxalato $[\text{Nb}^{\text{V}}] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\mu = 0,5$ (Na_2SO_4), $\text{pH} = 2,5 \pm 0,1$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Como já comentado anteriormente, obteve-se que o filme resultante do banho do complexo Cu-oxalato *ex-situ* apresentou-se liso e um pouco opaco (Tabela 19). O depósito após eletrólise com Nb apresentou morfologia de granulometria fina com a formação de clusters isolados e com presença de algumas trincas. A fotografia mostra um filme irregular e com óxido.

Através de dados de EDX obteve que o filme tem uma distribuição heterogênea dos elementos com 30,8% de nióbio.

O depósito do Ni-oxalato mostrou uma quantidade significativa de óxido, não foi homogêneo e apresentou trincas (Tabelas 19 e 21). Na Tabela 30, tem-se a morfologia e fotografia com Nb eletrodepositado sobre este. Na micrografia observa-se que o recobrimento ocorre de forma irregular com a formação de aglomerados, não mais sendo observadas as trincas do depósito só com níquel. Novamente, os resultados de EDX mostraram que o filme é heterogêneo e a porcentagem de Nb é 26,1%.

Tabela 30. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas *ex-situ* de Cu, Ni e Zn em substrato de aço 1020, recobertos com Nb-oxalato

<p>Cu-oxalato (<i>ex-situ</i>) recoberto com Nb-oxalato ($E_{aplic} = -1,30$ V)</p>		 <table data-bbox="1166 712 1337 817"> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>16,9 %</td> </tr> <tr> <td>Cu</td> <td>52,3 %</td> </tr> <tr> <td>Nb</td> <td>30,8 %</td> </tr> </tbody> </table>	O	16,9 %	Cu	52,3 %	Nb	30,8 %
O	16,9 %							
Cu	52,3 %							
Nb	30,8 %							
<p>Ni-oxalato (<i>ex-situ</i>) recoberto com Nb-oxalato ($E_{aplic} = -1,27$ V)</p>		 <table data-bbox="1166 1153 1337 1258"> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>10,9 %</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>63,0 %</td> </tr> <tr> <td>Nb</td> <td>26,1 %</td> </tr> </tbody> </table>	O	10,9 %	Ni	63,0 %	Nb	26,1 %
O	10,9 %							
Ni	63,0 %							
Nb	26,1 %							
<p>Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>) recoberto com Nb-oxalato ($E_{aplic} = -1,37$ V)</p>		 <table data-bbox="1166 1594 1337 1700"> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>20,5 %</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>46,3 %</td> </tr> <tr> <td>Nb</td> <td>33,2 %</td> </tr> </tbody> </table>	O	20,5 %	Zn	46,3 %	Nb	33,2 %
O	20,5 %							
Zn	46,3 %							
Nb	33,2 %							

A camada resultante do banho com o complexo de Zn-oxalato foi homogênea e com muitos glóbulos bem próximos uns dos outros (Tabelas 19 e 21). Quando submetida à eletrólise

com Nb, o depósito resultante apresentou-se de forma homogênea com relação à distribuição dos elementos, segundo os resultados de EDX. A porcentagem de oxigênio foi maior que 20%, mas obteve 33% de Nb. Morfologicamente o depósito apresenta trincas, e visualmente possui um tom mais azulado do que aquele oriundo do banho só com Zn-oxalato *ex-situ*.

As micrografias, fotografias e dados de EDX dos filmes da liga Cu-Zn-oxalato submetidos à eletrólise com nióbio são mostrados na Tabela 31. As eletrodeposições foram realizadas a potencial constante, - 1,30 V, assim como foi feito para o sistema com Nb-citrato.

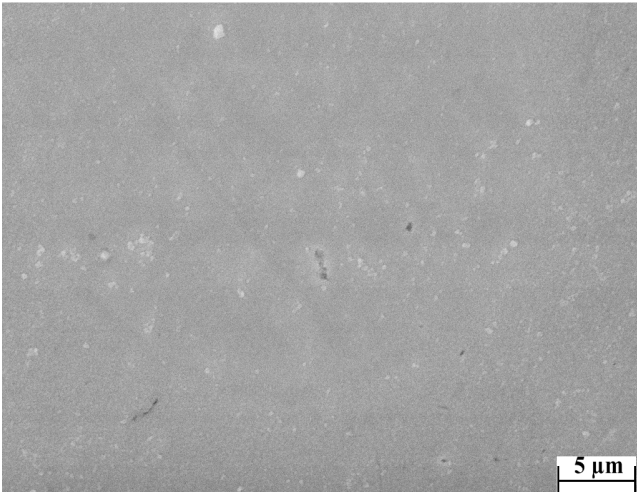

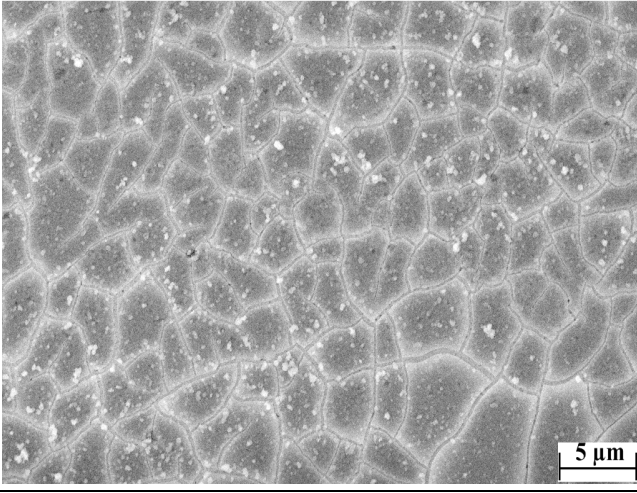
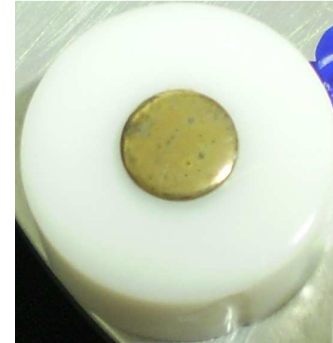
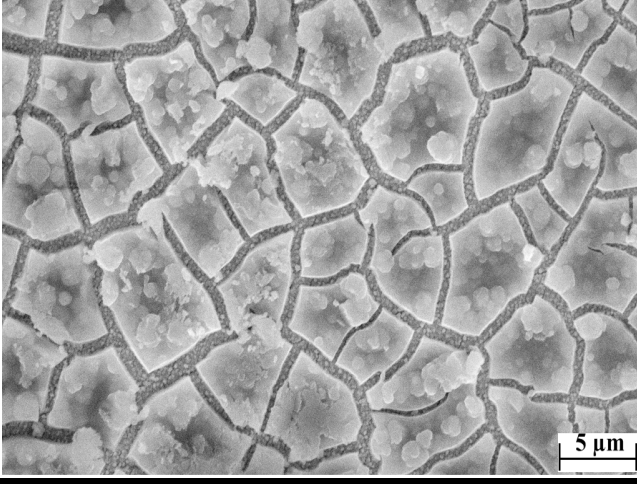

O depósito de Nb sobre o codepósito de Cu-Zn obtido no potencial de -1,10 V apresenta-se pouco alterado em relação ao filme inicial, preservando um aspecto morfológico liso. Entretanto, visualmente observa a formação de manchas escuras. A porcentagem de nióbio eletrodepositado foi pequena ficando abaixo de 5%. A quantidade de oxigênio foi menor em relação aos outros depósitos com Nb-oxalato.

O codepósito Cu-Zn obtido em -1,20 V (Tabela 22), possui aspecto rugoso devido ao grande número de aglomerados. Após submetido à eletrólise com Nb, apresentou modificações, inclusive com trincas e pequenos aglomerados dispersos. Visualmente é mais opaco. A porcentagem de nióbio é de 22,5 % .

Nióbio também foi eletrodepositado sobre o codepósito Cu-Zn em -1,30V e o depósito resultante possui trincas, apresentando-se mais azulado. O conteúdo de nióbio é de quase 18%.

Na Figura 78, tem-se as curvas de reflectância dos depósitos com nióbio. Observa-se que os filmes formados diminuem a porcentagem de reflectância dos codepósitos, porém os perfis das curvas são os mesmos.

Tabela 31. Micrografias (8000 vezes) e fotografias (sem aumento) dos depósitos dos sistemas Cu-Zn-oxalato *ex-situ* em diferentes potencias sobre substrato de aço 1020, recobertos com Nb-oxalato em -1,30 V

<p>Cu-Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), -1,10 V recoberto com Nb-oxalato ($E_{aplic} = -1,30$ V)</p>			<table> <tbody> <tr><td>O</td><td>3,6 %</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>71,8 %</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>20,1 %</td></tr> <tr><td>Nb</td><td>4,5 %</td></tr> </tbody> </table>	O	3,6 %	Cu	71,8 %	Zn	20,1 %	Nb	4,5 %
O	3,6 %										
Cu	71,8 %										
Zn	20,1 %										
Nb	4,5 %										
<p>Cu-Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), -1,20 V recoberto com Nb-oxalato ($E_{aplic} = -1,30$ V)</p>			<table> <tbody> <tr><td>O</td><td>10,5 %</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>32,6 %</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>34,4 %</td></tr> <tr><td>Nb</td><td>22,5 %</td></tr> </tbody> </table>	O	10,5 %	Cu	32,6 %	Zn	34,4 %	Nb	22,5 %
O	10,5 %										
Cu	32,6 %										
Zn	34,4 %										
Nb	22,5 %										
<p>Cu-Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), -1,30 V recoberto com Nb-oxalato ($E_{aplic} = -1,30$ V)</p>			<table> <tbody> <tr><td>O</td><td>10,3 %</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>19,8 %</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>52,1 %</td></tr> <tr><td>Nb</td><td>17,8 %</td></tr> </tbody> </table>	O	10,3 %	Cu	19,8 %	Zn	52,1 %	Nb	17,8 %
O	10,3 %										
Cu	19,8 %										
Zn	52,1 %										
Nb	17,8 %										

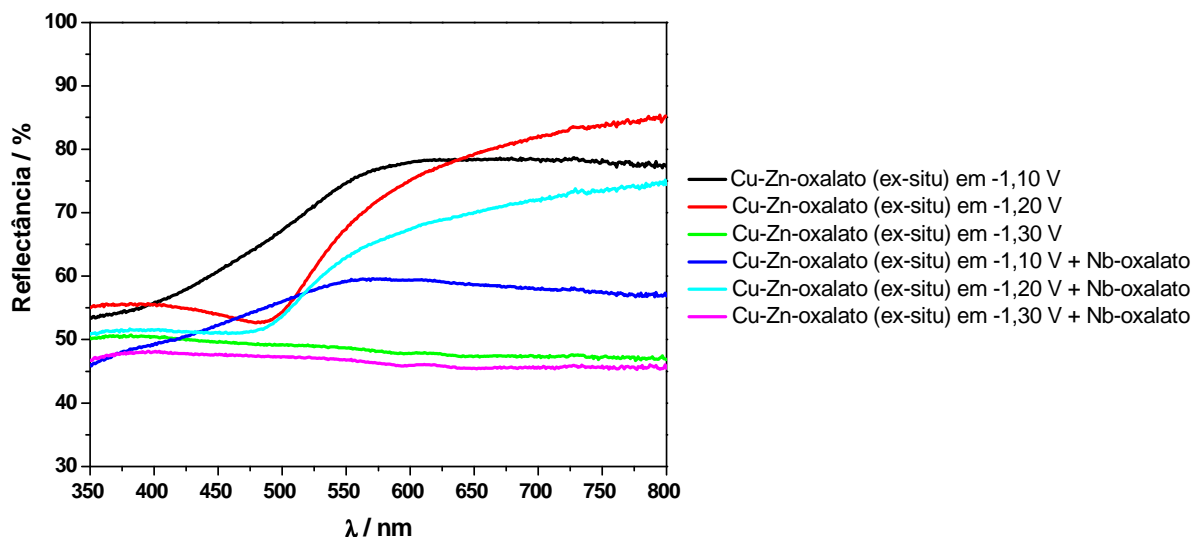


Figura 78. Curvas de reflectância do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com os depósitos obtidos dos banhos Cu-Zn-oxalato (*ex-situ*) e os mesmos quando recoberto com Nb-oxalato.

4.6 - Estudos de difração de Raios X

Estudos de difração de raios X foram realizados para alguns dos filmes obtidos com o objetivo de fazer uma análise estrutural dos eletrodepósitos, ou seja, para avaliar os possíveis óxidos, ligas ou metais puros formados durante o processo de deposição. Os potenciais aplicados foram os mesmos dos estudos de microscopia e reflectância.

Devido à indicação das camadas obtidas terem espessura fina utilizou-se ângulo rasante de incidência, no qual o feixe de raios X incide com ângulo θ ($\theta = 2^\circ$) com a amostra girando 2θ . Dos difratogramas obtiveram-se os valores de 2θ , e a partir destes, calculou-se os valores das distâncias interplanares $d(hkl)$, os quais foram comparadas com as distâncias esperadas do banco de dados do JCPDS [63]

4.6.1 – Aço 1020

Na Figura 79 é apresentado o difratograma do aço 1020 puro, onde se observa apenas um pico que corresponde a um valor de $d(hkl) = 2,030$. Conforme o banco de dados, as fases Fe, Fe_2O_3 e Fe_3C possuem valores próximos ao observado (Tabela 32). Como não é possível determinar com exatidão a fase correspondente, foi assumido neste trabalho que $d(hkl) = 2,028$ (média dos valores das fases Fe, Fe_2O_3 e Fe_3C) é referente ao substrato de aço.

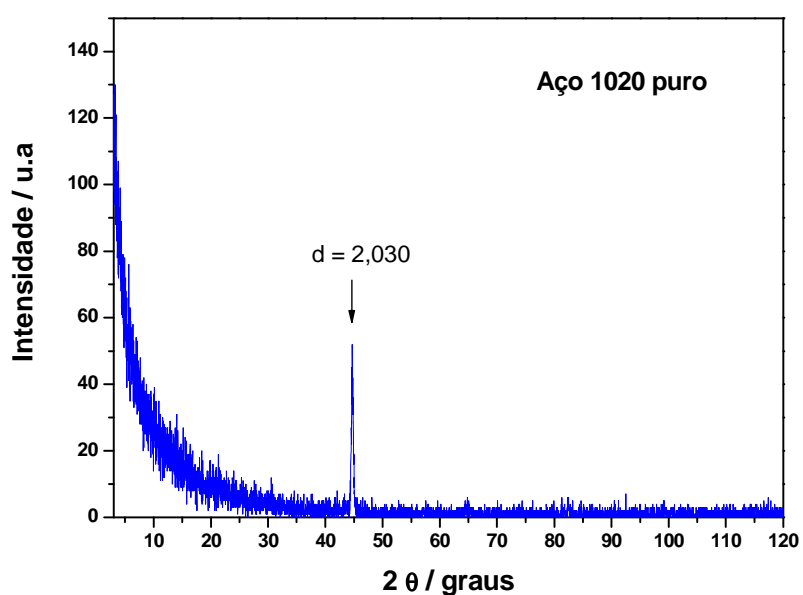


Figura 79. Difratograma de dispersão de raios X do aço 1020 puro.

Tabela 32. Valores de $d(hkl)$ referente ao aço 1020

$d(hkl)$ observada	$d(hkl)$ Fe	$d(hkl)$ Fe_2O_3	$d(hkl)$ Fe_3C
2,030	2,027	2,027	2,031

4.6.2 – Depósitos obtidos dos banhos de cobre com citrato

As Figuras 80 a 82 e as Tabelas 33 a 35 referem-se aos estudos por difração de raios X envolvendo os complexos de cobre com citrato.

Na Figura 80 tem-se o difratograma do filme resultante da eletrodeposição do banho contendo CuSO_4 na presença de 0,1 equivalentes de citrato (sistema Cu-citrato *in-situ* 10:1). Observa-se que os picos não são intensos. Embora não sejam bem resolvidos, pode-se dizer que o depósito não é amorfo. Fazendo uma comparação entre as distâncias interplanares observadas e esperadas, conclui-se que as possíveis fases formadas são Cu, CuO, Cu_{64}O e Cu_8O .

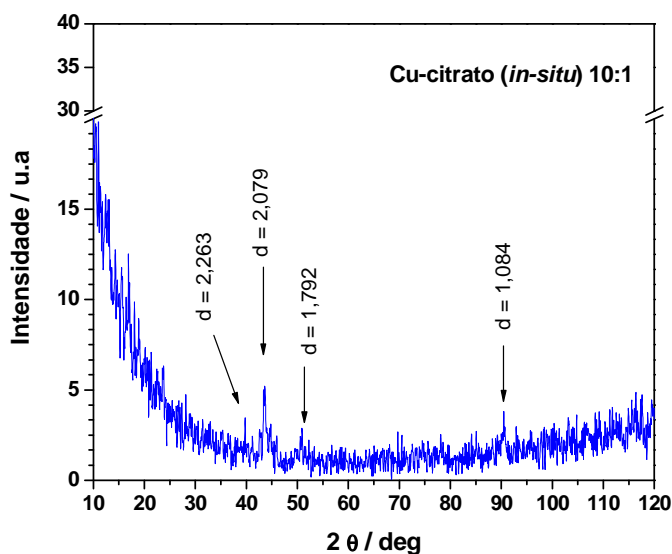


Figura 80. Difratograma de dispersão de raios X do depósito obtido do sistema Cu-citrato *in-situ* 10:1 sobre eletrodo de aço 1020.

Tabela 33. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-citrato *in-situ* 10:1

$d(hkl)$ observada	$d(hkl)$ Cu	$d(hkl)$ CuO	$d(hkl)$ Cu_{64}O	$d(hkl)$ Cu_8O
2,263				2,268
2,079	2,088			
1,792			1,791	
1,084	1,090	1,082		

O difratograma para o filme obtido do sistema Cu-citrato *in-situ* 1:5 é mostrado na Figura 81 e a Tabela 34 contém os valores experimentais e teóricos das distâncias interplanares. Novamente nota-se a formação de cobre puro e as fases dos óxidos foram Cu_4O_3 , CuO e Cu_64O . Em comparação ao espectro anterior observa-se que os picos foram mais intensos e que embora tenha se formado apenas cobre metálico e óxidos de cobre em ambos, as fases foram diferentes. Assim pode-se inferir que a quantidade de ligante presente no banho influencia na formação estrutural dos depósitos.

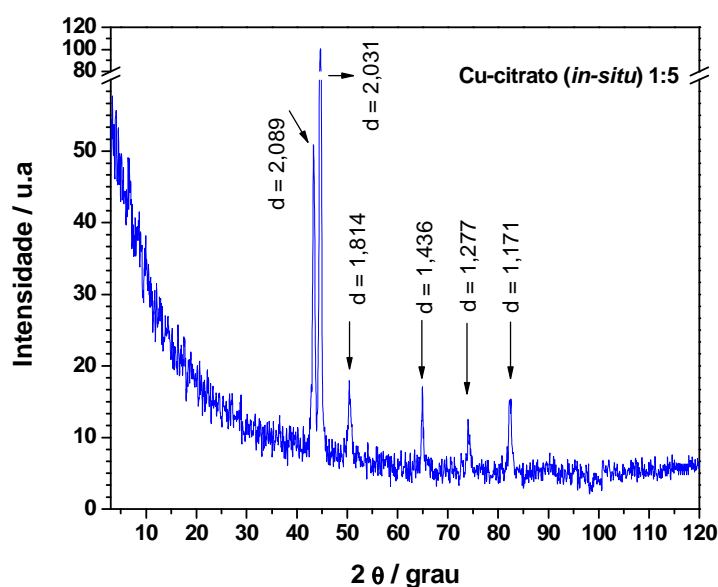


Figura 81. Difratograma de dispersão de raios X do depósito obtido do sistema Cu-citrato *in-situ* 1:5 sobre eletrodo de aço 1020.

Tabela 34. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-citrato *in-situ* 1:5

$d(hkl)$ observada	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Cu	$d(hkl)$ Cu_4O_3	$d(hkl)$ CuO	$d(hkl)$ Cu_{64}O
2,089		2,088			2,087
2,031	2,028				
1,814		1,808			
1,436			1,439		1,434
1,277					1,280
1,171				1,171	

A Figura 82 mostra o difratograma obtido do filme resultante da eletrodeposição do complexo de cobre citrato isolado (Cu-citrato *ex-situ*). Através dos valores obtidos para as distâncias interplanares pode-se afirmar que as fases formadas foram Cu, Cu₄O₃, CuO e Cu₆₄O. As fases foram as mesmas do sistema *in-situ* 1:5 indicando que os dois sistemas proporcionam os mesmo tipos de estruturas, porém as intensidades dos picos foram diferentes. Como já apresentado, os dados de EDX mostraram a presença de oxigênio em pequena quantidade (Tabela 35), justificando assim a formação dos óxidos.

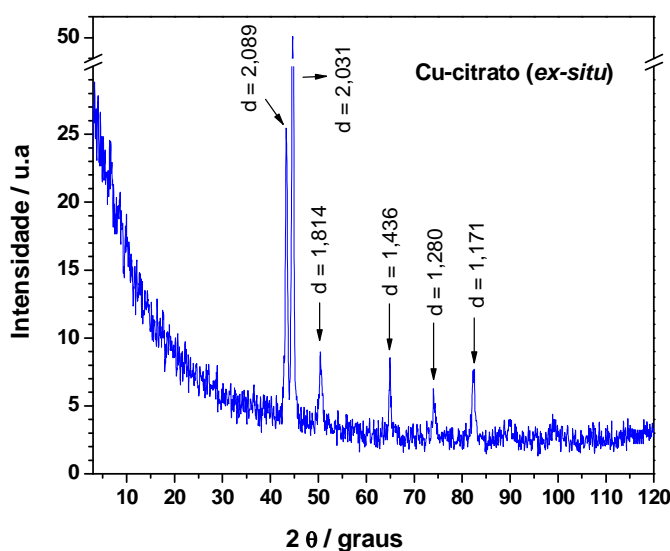


Figura 82. Difratograma de dispersão de raios X do depósito obtido do sistema Cu-citrato *ex-situ* sobre eletrodo de aço 1020.

Tabela 35. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-citrato *ex-situ*

$d(hkl)$ observada	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Cu	$d(hkl)$ Cu ₄ O ₃	$d(hkl)$ CuO	$d(hkl)$ Cu ₆₄ O
2,089		2,088			2,087
2,031	2,028				
1,814		1,808			
1,436			1,439		1,434
1,280					1,280
1,171				1,171	

O difratograma da Figura 83, corresponde ao depósito de Cu-citrato *ex-situ* recoberto com Nb-citrato. As possíveis fases formadas foram: Cu, CuO, Cu₄O₃, Cu₆₄O, NbO₂, Nb₂O₅ e Nb₄O₅. As mudanças em relação ao filme do Cu-citrato *ex-situ* são que os picos são bem mais intensos e um pico adicional no valor correspondentes as distâncias de 5,034, 2,472, 1,091 e 1,009. Os valores das distâncias interplanares mostram que este valor de 5,034 pode estar relacionado tanto a formação de Nb₂O₅ como Cu₄O₃, assim o pico em 1,091 pode corresponder ao cobre como ao nióbio (Nb₄O₅). Porém o pico em d = 2,472, não deixa dúvidas que o nióbio foi eletrodepositado, uma vez que este corresponde à fase Nb₂O₅.

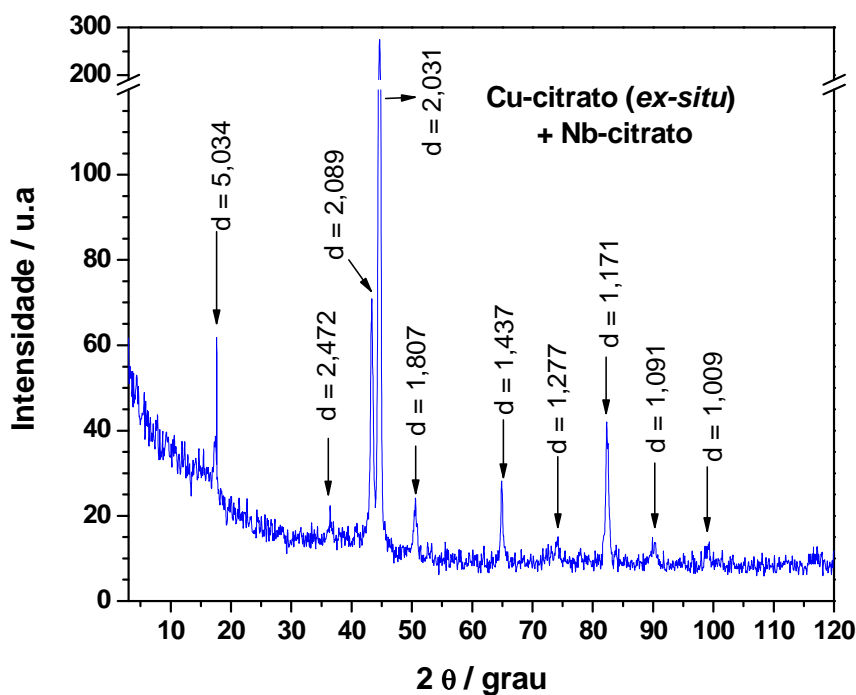


Figura 83. Difratograma de dispersão de raios X do depósito obtido do sistema Cu-citrato *ex-situ* recoberto com Nb-citrato (pós-deposição) sobre eletrodo de aço 1020.

Tabela 36. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-citrato *ex-situ* recoberto com Nb-citrato (pós-deposição)

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Cu	$d(hkl)$ Cu ₄ O ₃	$d(kl)$ CuO	$d(hkl)$ Cu ₆₄ O	$d(hkl)$ NbO ₂	$d(hkl)$ Nb ₂ O ₅	$d(hkl)$ Nb ₄ O ₅
5,034			5,032				5,040	
2,472							2,475	
2,089		2,088			2,087			
2,031	2,028						2,032	
1,807		1,808						
1,437			1,439		1,434			
1,277		1,278			1,284			
1,171				1,171		1,175		
1,091		1,090		1,092		1,095		1,091
1,009					1,009			

4.6.3 – Depósitos obtidos dos banhos de zinco

As Figuras 84.A e 84.B referem-se aos difratogramas dos filmes obtidos a partir dos complexos de Zn-citrato (*ex-situ*) e Zn-oxalato (*ex-situ*), respectivamente. Os difratogramas são semelhantes e diferem em relação às intensidades dos picos e pelo fato que o sistema Zn-oxalato (*ex-situ*) possui pico correspondente à distância de 1,089 que não está presente para o sistema Zn-citrato. As fases formadas são Zn e ZnO para o Zn-citrato, e Zn e ZnO e Zn₂O para o Zn-oxalato (Tabelas 37 e 38).

Estes resultados mostram que as fases estruturais dos depósitos podem ser diferentes quando se utiliza ligantes diferentes, sendo que neste caso citrato possui apenas um grupo carboxilato e um grupo hidroxila a mais que o oxalato.

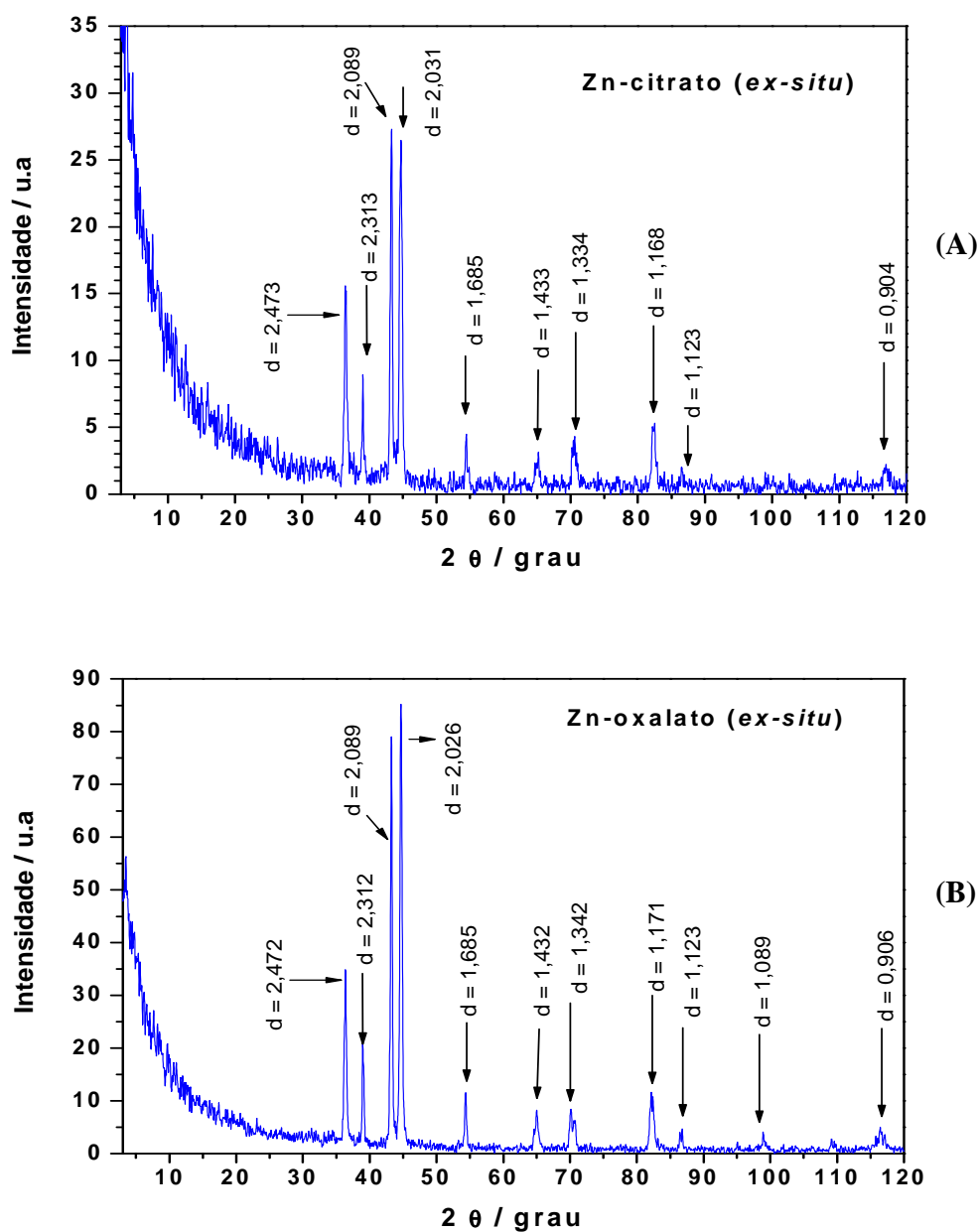


Figura 84. Difratoograma de dispersão de raios X dos depósitos obtidos dos complexos Zn-citrato (A) e Zn-oxalato (B), sobre eletrodo de aço 1020.

Tabela 37. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Zn-citrato *ex-situ*

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Zn	$d(hkl)$ ZnO
2,473		2,473	2,476
2,313		2,318	
2,089		2,091	
2,027	2,028		
1,685		1,687	
1,433		1,434	
1,334		1,332	
1,168		1,172	
1,123		1,123	
0,904		0,909	0,907

Tabela 38. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Zn-oxalato *ex-situ*

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Zn	$d(hkl)$ ZnO	$d(hkl)$ ZnO ₂
2,472		2,473	2,476	
2,312		2,318		
2,089		2,091		
2,026	2,028			
1,685		1,687		
1,432		1,434		
1,342		1,342		1,341
1,171		1,172		
1,123		1,123		
1,089		1,091	1,093	
0,906		0,909	0,907	

4.6.4 – Depósitos obtidos dos banhos de cobre e zinco com citrato

As Figuras 85.A a 85.C apresentam os difratogramas obtidos dos filmes dos banhos oriundos da mistura dos complexos Cu-citrato (*ex-situ*) e Zn-citrato (*ex-situ*) nos potenciais de -1,10 (A), -1,20 (B) e -1,30 V (C). Conforme mostrado nas Tabelas 17 e 18 estas ligas apresentaram morfologias lisas e foram brilhantes em todos os potenciais, podendo ser consideradas como as melhores nestes aspectos.

Nas Tabelas 39 a 41 têm-se as possíveis fases formadas em cada potencial aplicado. O depósito obtido em -1,10 V apresentou as seguintes fases CuZn, Cu₅Zn₈, CuZn₂, CuZn₅ e Cu_{0,61}Zn_{0,39}, não sendo observado a presença de Cu e Zn puros. As fases Cu, Zn, CuZn, CuZn₂ e Cu₅Zn₈ foram obtidas quando o potencial aplicado foi de -1,20 V e Cu, Zn, CuZn e Cu₅Zn₈ em -1,30 V.

O que se observa é que em potenciais diferentes, os depósitos possuem algumas estruturas diferentes. Não se pode afirmar com certeza a formação preferencial de uma estrutura em um determinado potencial, no entanto nota-se que em potenciais mais negativos (-1,20 e -1,30 V) as intensidades dos picos aumentaram e o pico na distância interplanar de 0,906 que está presente nestes dois potenciais não foi identificada no potencial de -1,10 V.

O valor da distância de 0,906 pode estar diretamente relacionado com a obtenção de zinco, pois o número obtido dos difratogramas é próximo de um dos valores esperados, além disso, foi observado pelos dados de EDX que em potenciais mais negativos a quantidade de zinco eletrodepositado aumenta.

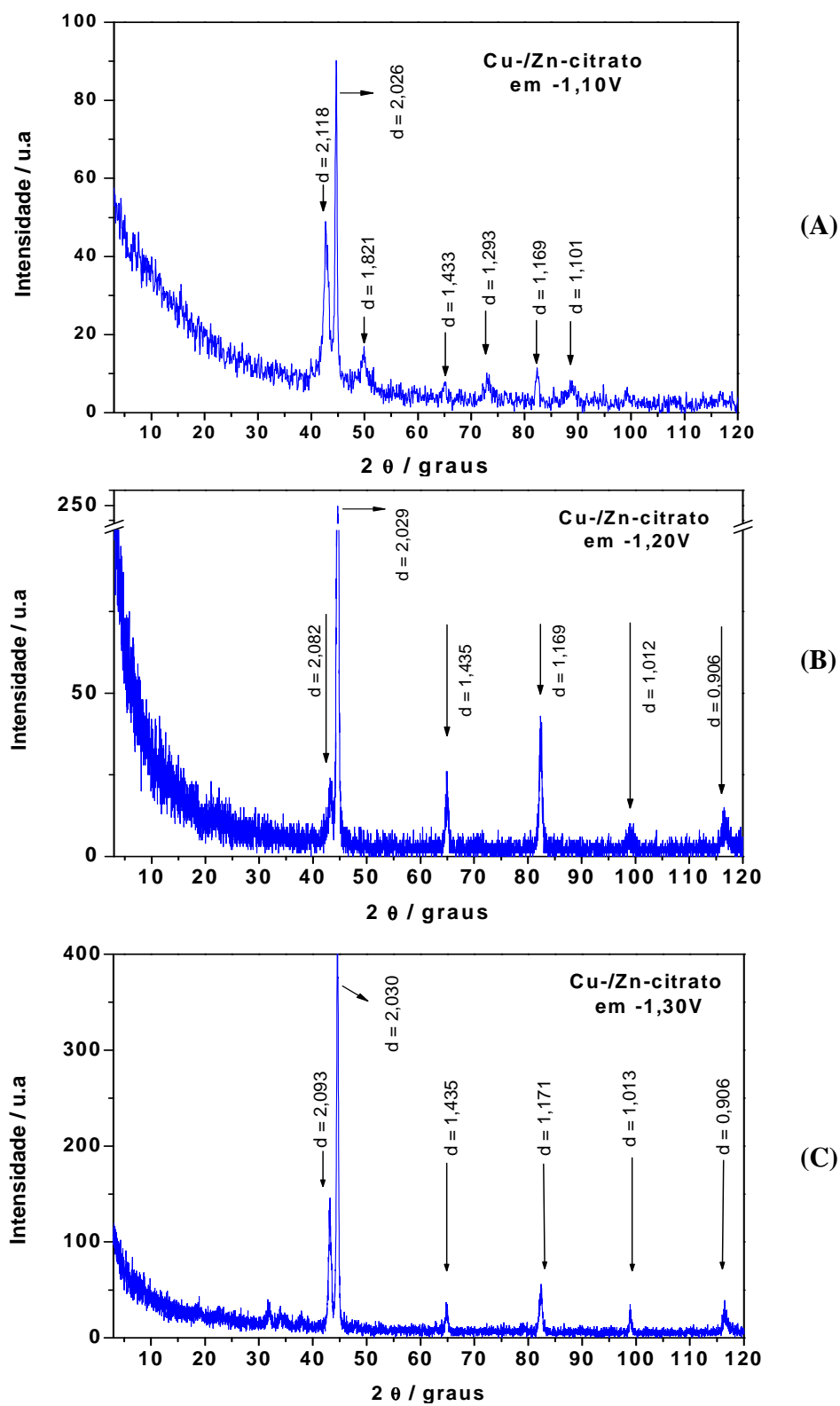


Figura 85. Difratoograma de dispersão de raios X dos depósitos obtidos do sistema Cu-/Zn-citrato *ex-situ* nos potenciais de -1,10 V (A), -1,20 V (B) e -1,30 V (C), sobre eletrodo de aço 1020.

Tabela 39. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-citrato *ex-situ* no potencial de -1,10 V

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ CuZn	$d(hkl)$ Cu ₅ Zn ₈	$d(hkl)$ CuZn ₂	$d(hkl)$ CuZn ₅	$d(hkl)$ Cu _{0,61} Zn _{0,39}
2,118						2,114
2,026	2,028					
1,821			1,821			
1,433		1,434				
1,293				1,292		
1,169			1,166	1,163	1,163	
1,101			1,107			

Tabela 40. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-citrato *ex-situ* no potencial de -1,20 V

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Cu	$d(hkl)$ Zn	$d(hkl)$ CuZn	$d(hkl)$ Cu ₅ Zn ₈	$d(hkl)$ CuZn ₂
2,082		2,088			2,089	2,080
2,029	2,028					
1,435				1,434		
1,169			1,172		1,166	1,163
1,012				1,012		
0,906		0,904	0,909			

Tabela 41. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-citrato *ex-situ* no potencial de -1,30 V

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Cu	$d(hkl)$ Zn	$d(hkl)$ CuZn	$d(hkl)$ Cu ₅ Zn ₈
2,093		2,088	2,091		2,089
2,030	2,028				
1,435				1,434	
1,171			1,172		
1,013				1,012	
0,906		0,904	0,909		

4.6.5 – Depósitos obtidos dos banhos de cobre, zinco e nióbio com oxalato

Os difratogramas dos sistemas Cu-/Nb-oxalato, Cu-/Zn-oxalato e Cu-/Zn-/Nb-oxalato, todos (*ex-situ*), estão nas Figura 86 (A) a 86 (C) e as possíveis fases constituintes dos filmes estão nas Tabelas 42 a 44.

Os resultados de difração de raios X para o sistema Cu-/Nb-oxalato (Tabela 42) sugerem que houve a formação de Cu_4O_3 , CuO , CuNbO_3 , CuNb_2O_6 , NbO_2 e Nb_5O_2 . O valor de d (h k l) igual a 5,035 foi obtido para este sistema, assim como para o sistema Cu-citrato (*ex-situ*) recoberto com Nb-citrato. Este sinal pode ser atribuído ao pentóxido de nióbio embora a fase Cu_4O_3 também apresenta este valor. Isso se faz, porque esse sinal não existe no difratograma para Cu/Zn, por sua vez apresenta $d = 1,436$ que é comum em todos os três difratogramas e atribuído a Cu_4O_3 .

No sistema Cu-/Zn-oxalato (Tabela 43) as fases formadas foram Cu, Zn, Cu_4O_3 , Cu_{64}O , ZnO, Cu_5Zn_8 , CuZn_2 e $\text{Cu}_{0,61}\text{Zn}_{0,39}$. A maioria destas também foram obtidas para o sistema Cu-/Zn-citrato no potencial de -1,10 V, no entanto neste último não foram obtidos Cu e Zn sozinhos.

Para a liga ternária (Tabela 44) observam-se as fases Cu, Zn, Cu_4O_3 , Cu_{64}O , ZnO, CuNbO_3 , CuNb_2O_6 , NbO_2 e Nb_5O_2 . Os valores de d (h k l) sugerem a formação de ligas contendo Cu, Nb e O, porém nenhum dos valores encontrados no difratograma não são compatíveis com possíveis ligas entre Zn, Nb e O. Novamente o valor de d (h k l) igual a 5,035 foi obtido para este sistema, e pode está correlacionado à presença de Nb. Deve ser lembrado que os resultados de EDX indicaram valores significativos de nióbio.

Fazendo uma comparação entre os três difratogramas obtidos, pode-se notar que eles são diferentes entre si, embora alguns valores de d (h k l) sejam coincidentes. No depósito obtido do sistema ternário, a quantidade de zinco foi pequena (2%) e no difratograma para este sistema

observa-se que o pico em d (h k l) 0,905 é menos intenso no sistema Cu-/Zn-oxalato, sendo que este valor de d (h k l) foi associado ao zinco.

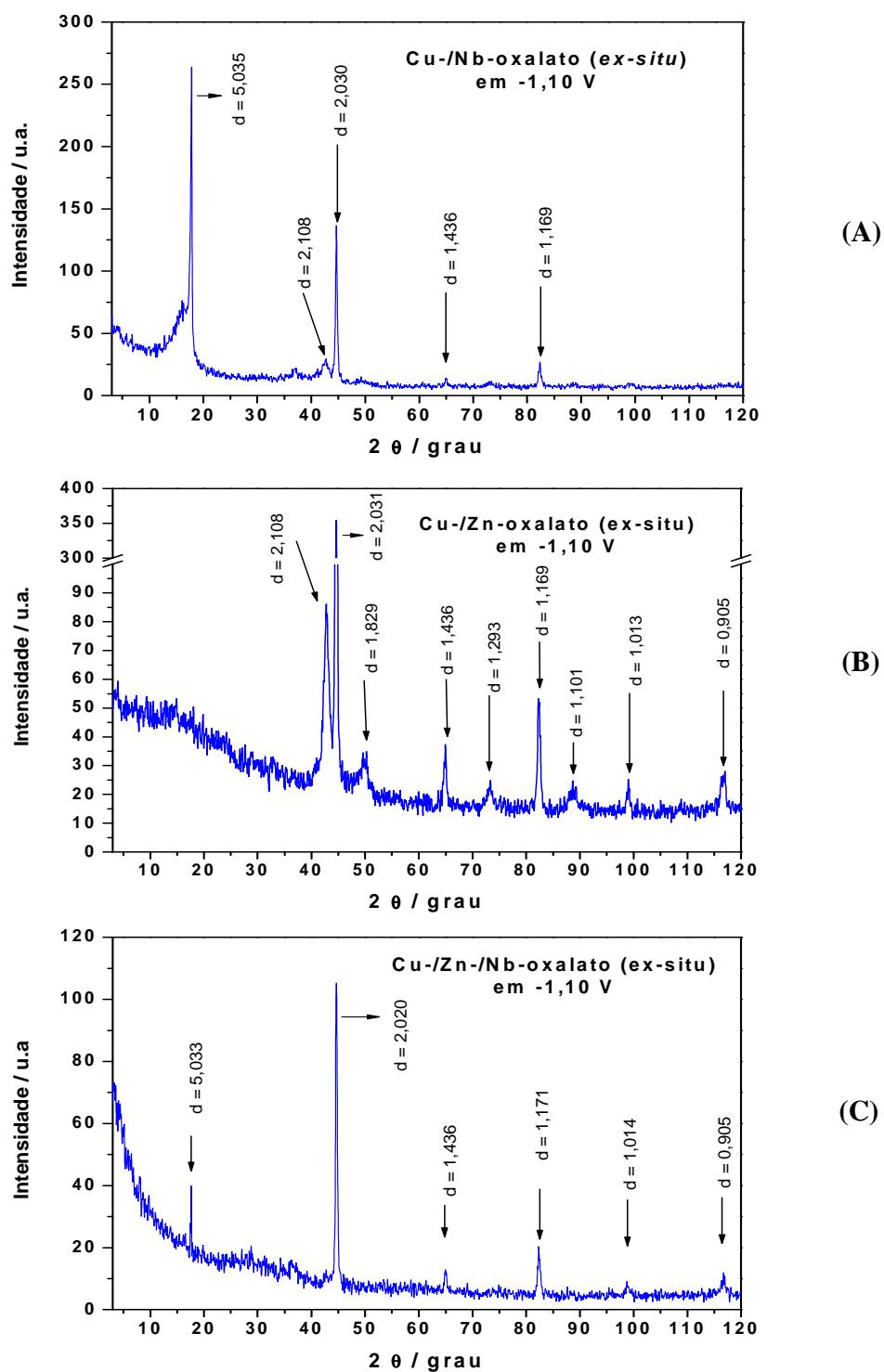


Figura 86. Difratoograma de dispersão de raios X dos depósitos obtidos no potencial de -1,10V dos sistemas Cu-/Nb-oxalato (A), Cu-/Zn-oxalato (B) e Cu-/Zn-/Nb-oxalato (B), sobre eletrodo de aço 1020.

Tabela 42. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Nb-oxalato *ex-situ* no potencial de -1,10 V

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Cu ₄ O ₃	$d(hkl)$ CuO	$d(kl)$ CuNbO ₃	$d(hkl)$ CuNb ₂ O ₃	$d(hkl)$ CuNb ₂ O ₆	$d(hkl)$ NbO ₂	$d(hkl)$ Nb ₅ O ₂
5,035		5,032						5,040
2,108				2,105				
2,030	2,028							2,032
1,436		1,439		1,435		1,437		
1,169			1,171		1,169		1,170	

Tabela 43. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-oxalato *ex-situ* no potencial de -1,10 V

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Cu	$d(hkl)$ Zn	$d(kl)$ Cu ₄ O ₃	$d(hkl)$ Cu ₆₄ O	$d(hkl)$ ZnO	$d(hkl)$ Cu ₅ Zn ₈	$d(hkl)$ CuZn ₂	$d(hkl)$ Cu _{0,61} Zn _{0,39}
2,108									2,114
2,031	2,028								
1,829							1,822		
1,436				1,439	1,434				
1,293								1,292	
1,169			1,173		1,164			1,163	
1,101			1,099	1,100					
1,013						1,015			
0,905		0,904	0,909			0,907			

Tabela 44. Valores de $d(hkl)$ referente ao depósito proveniente do sistema Cu-/Zn-/Nb-oxalato *ex-situ* no potencial de -1,10 V

$d(hkl)$ obs	$d(hkl)$ Aço	$d(hkl)$ Cu	$d(hkl)$ Zn	$d(kl)$ Cu ₄ O ₃	$d(hkl)$ Cu ₆₄ O	$d(hkl)$ ZnO	$d(hkl)$ CuNbO ₃	$d(hkl)$ CuNb ₂ O ₆	$d(hkl)$ NbO ₂	$d(hkl)$ Nb ₂ O ₅
5,033				5,032						5,040
2,026	2,028						2,023			2,021
1,436				1,439	1,434		1,435	1,437		
1,171			1,173				1,171		1,170	
1,014						1,015				
0,905		0,904	0,909			0,907				

4.7 - Estudos de corrosão

Para investigar os efeitos protetores contra a corrosão foram realizados ensaios de corrosão de alguns dos filmes obtidos. Os potenciais aplicados para a formação dos filmes foram os mesmos dos estudos anteriores.

As curvas de polarização anódica foram realizadas no intervalo de potenciais de -1,0 a -0,1 V, com uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} . A solução utilizada foi solução aquosa de NaCl 5% (pH = 5,5), com aeração natural e sem agitação. Os ensaios foram realizados em triplicata, devido à dificuldade na reprodução dos testes de corrosão. As curvas apresentadas nas figuras são aquelas cujos valores dos potenciais de corrosão ficaram mais próximo do valor médio das amostras.

Os resultados do aço recoberto com os filmes foram comparados com o resultado da curva de polarização anódica do aço 1020 puro nas mesmas condições, para verificar a eficiência dos filmes na proteção contra a corrosão em meio de NaCl.

Na Figura 87 estão as curvas potenciodinâmicas para o aço 1020 sem e com recobrimento. Os recobrimentos são oriundos de depósitos dos banhos de CuSO_4 ou dos complexos *ex-situ*, com os ligantes acetato, citrato ou oxalato. A Tabela 45 apresenta os valores dos potenciais e correntes de corrosão, dos mesmos.

Dessas curvas, pode-se observar que o aço 1020 sem recobrimento apresenta um E_{cor} em -0,82 V e i_{cor} de $1,55 \mu\text{A}$. Quando este aço é recoberto com uma camada obtida a partir do banho de CuSO_4 , o potencial de corrosão é ainda mais negativo do que o aço puro, indicando que este tipo de filme atua como proteção catódica servindo como recobrimento de sacrifício.

Quando o depósito obtido do complexo Cu-acetato *ex-situ* está recobrindo o substrato de aço, o potencial de corrosão é deslocado para valores relativamente menos negativos (-0,77 V), porém ocorre um aumento na corrente de corrosão.

As curvas de polarizações dos filmes resultantes dos complexos de Cu-oxalato e Cu-citrato apresentam E_{cor} em -0,59 e -0,55 V, respectivamente. Nestes dois casos os potenciais de corrosão foram deslocados para valores menos negativos em pelo menos 250 mV, mostrando que esses filmes oferecem proteção ao substrato contra a corrosão.

Ao comparar os diferentes filmes de cobre, observa-se que o piores recobrimentos são os obtidos a partir do sulfato de cobre sem nenhum ligante e do complexo Cu-acetato. Como comentado anteriormente, a micrografia resultante do depósito $CuSO_4$ (Tabela 3) foi totalmente pulverulenta e a do Cu-acetato foi dendrítica (Tabela 7), tendo ambos pouca aderência ao substrato. Isto pode justificar a baixa eficiência dos filmes contra a corrosão.

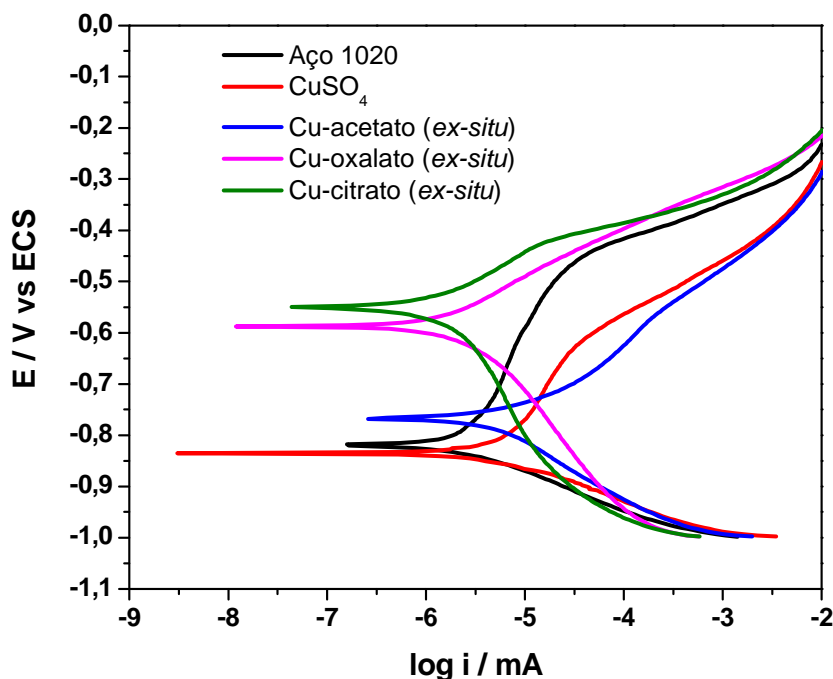


Figura 87. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos de $CuSO_4$, Cu-acetato (*ex-situ*), Cu-oxalato (*ex-situ*) e Cu-citrato (*ex-situ*).

Tabela 45. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem e com recobrimentos de Cu, obtidos a partir do CuSO_4 ou dos sistemas *ex-situ* com os ligantes acetato, oxalato e citrato

Substrato	$E_{\text{cor}} / \text{V}$	$i_{\text{cor}} / \mu\text{A}$
Aço 1020 puro	-0,82	1,55
Aço 1020 puro recoberto com CuSO_4	-0,84	4,13
Aço 1020 puro recoberto com Cu-acetato (<i>ex-situ</i>)	-0,77	6,22
Aço 1020 puro recoberto com Cu-oxalato (<i>ex-situ</i>)	-0,59	4,50
Aço 1020 puro recoberto com Cu-citrato (<i>ex-situ</i>)	-0,55	1,68

Os depósitos obtidos dos sistemas Cu-oxalato e Cu-citrato foram os que apresentaram os maiores deslocamentos no potenciais de corrosão para valores menos negativos, oferecendo assim, maior proteção contra a oxidação do substrato. Ao analisar as morfologias resultantes destes filmes (Tabelas 13 e 19), observa-se que os depósitos apresentaram granulometria fina recobrando a superfície de maneira homogênea e compacta, e isso, pode ter dificultado o ataque dos íons Cl^- .

Estes dados mostram que os ligantes atuam de modos diferentes no processo de eletrodeposição, influenciando no tipo de depósito obtido que apresenta então diferentes comportamentos à corrosão.

A Figura 88 e a Tabela 46 fazem referência a um estudo comparativo dos sistemas de Cu com citrato. Foram analisados os filmes resultantes dos depósitos de cobre com pouco ligante (Cu-citrato *in-situ* 10:1), com excesso de ligante (Cu-citrato *in-situ* 1:5) e do complexo isolado (Cu-citrato *ex-situ*).

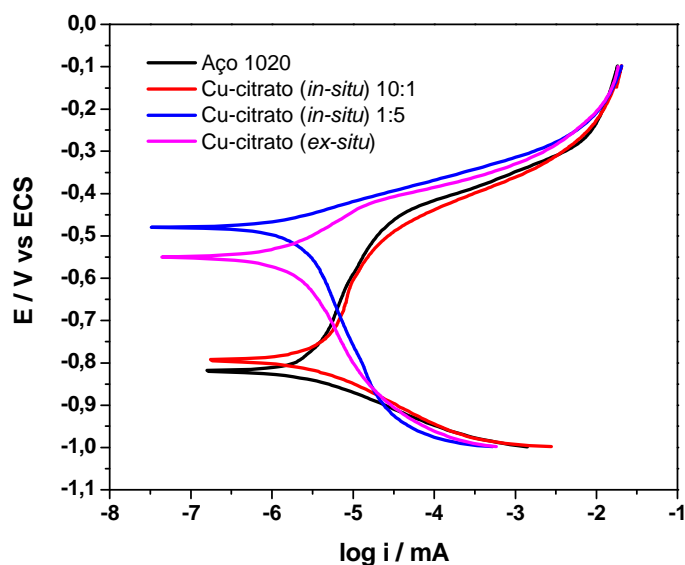


Figura 88. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-citrato (*in-situ*) 10:1, Cu-citrato (*in-situ*) 1:5 e Cu-citrato (*ex-situ*).

Observa-se que o potencial de corrosão do aço recoberto com o filme oriundo do sistema Cu-citrato *in-situ* 10:1 é ligeiramente deslocado para valores mais positivos em relação ao aço sem recobrimento, porém a i_{cor} é um pouco maior.

Como já observado, um deslocamento de 270 mV ocorre quando o filme resultante do banho do complexo Cu-citrato *ex-situ* recobre o substrato de aço. No entanto, o maior deslocamento no potencial de corrosão (340 mV) é obtido para filme formado a partir do banho Cu-citrato *in-situ* 1:5. Quanto aos valores das correntes de corrosão, não são significativamente diferentes entre os sistemas *in-situ* 1:5 e *ex-situ* e nem em relação ao aço sem recobrimento.

Na Tabela 13 os estudos por MEV mostraram que núcleos de diferentes tamanhos são formados quando o citrato está presente em pequena quantidade, e depósitos de grãos finos são obtidos a partir dos banhos do Cu-citrato *in-situ* 1:5 e *ex-situ*. Embora, mudanças significativas possam ser observadas nas morfologias quando o ligante está presente em pequenas quantidades,

Tabela 46. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem e com recobrimentos para os sistemas Cu-citrato

Substrato	$E_{\text{cor}} / \text{V}$	$i_{\text{cor}} / \mu\text{A}$
Aço 1020 puro	-0,82	1,55
Aço 1020 puro recoberto Cu-citrato (<i>in-situ</i>) 10:1	-0,79	2,89
Aço 1020 puro recoberto Cu-citrato (<i>in-situ</i>) 1:5	-0,48	1,59
Aço 1020 puro recoberto com Cu-citrato (<i>ex-situ</i>)	-0,55	1,68

o estudo de corrosão mostrou que um filme resultante deste sistema praticamente não oferece proteção contra a corrosão.

Na Figura 89 além das curvas do aço 1020 e dele recoberto com depósito a partir de Cu-citrato *ex-situ*, tem-se também a curva do Nb-citrato depositado sobre este último. Observa-se que com o depósito de Nb, o E_{cor} está em -0,51 V. Isso representa um deslocamento de 310 mV em relação ao aço sem recobrimento e de 40 mV quando comparado com filme do Cu-citrato *ex-*

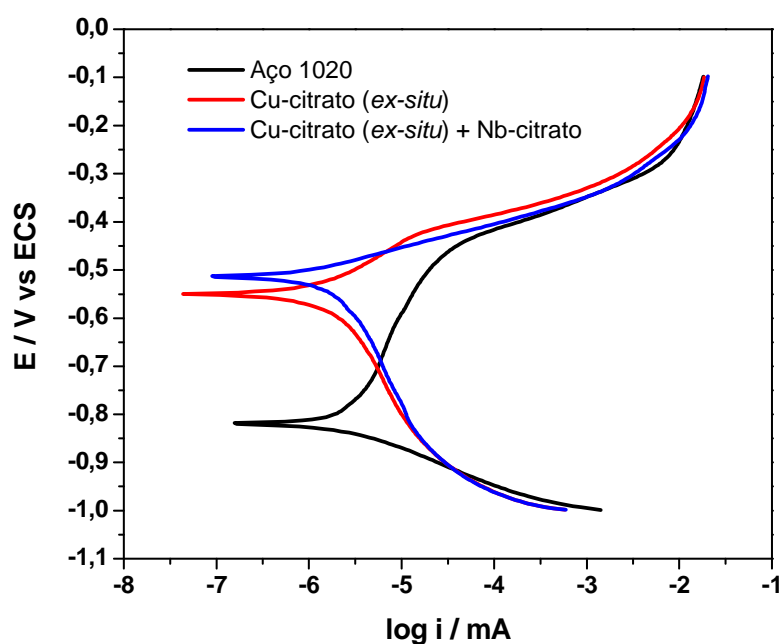
**Figura 89.** Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-citrato (*ex-situ*) e Cu-citrato (*ex-situ*) recoberto com Nb-citrato (*ex-situ*).

Tabela 47. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com Cu-citrato *ex-situ* e deste com Nb-citrato

Substrato	$E_{\text{cor}} / \text{V}$	$i_{\text{cor}} / \mu\text{A}$
Aço 1020 puro	-0,82	1,55
Aço 1020 puro recoberto com Cu-citrato (<i>ex-situ</i>)	-0,55	1,68
Aço 1020 puro recoberto com Cu-citrato (<i>ex-situ</i>) + Nb-citrato	-0,51	3,29

situ, porém a corrente de corrosão é maior, mas na mesma ordem de grandeza. A Tabela 47 contém os valores dos potenciais e correntes de corrosão.

As curvas de polarização anódica dos filmes oriundos do sistema Cu-/Zn-citrato (em -1,10 V) e deste recoberto com Nb-citrato são apresentadas na Figura 90 e o valores de E_{cor} e i_{cor} estão na Tabela 48.

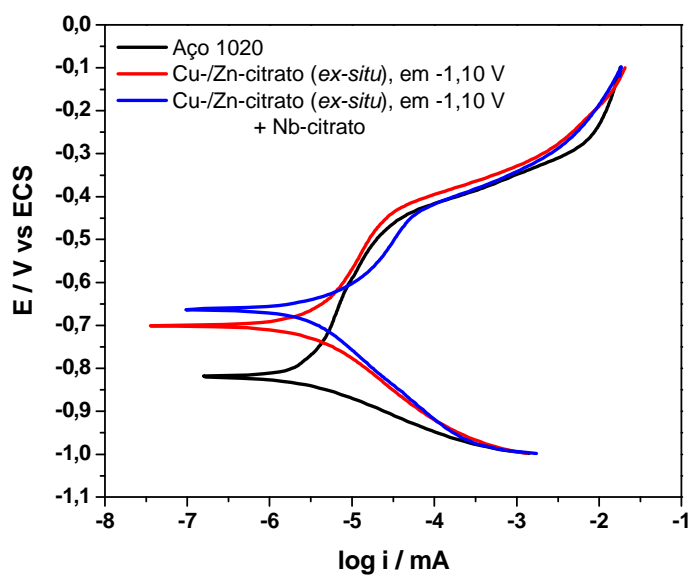


Figura 90. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-/Zn-citrato (*ex-situ*) e Cu-/Zn-citrato (*ex-situ*) recoberto com Nb-citrato (*ex-situ*).

Tabela 48. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com Cu-/Zn-citrato *ex-situ* e deste com Nb-citrato

Substrato	E_{cor} / V	i_{cor} / μA
Aço 1020 puro	-0,82	1,55
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-citrato (<i>ex-situ</i>)	-0,71	1,72
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-citrato (<i>ex-situ</i>) + Nb-citrato	-0,66	3,38

Quando a liga de Cu e Zn proveniente dos banhos com os complexos de citrato recobre a superfície do aço, observa-se o potencial de corrosão do filme está em -0,71 V e a corrente de corrosão é 1,72 μA . Estes dados mostram que o E_{cor} da liga é mais negativo do que do cobre puro (-0,55 V).

Depositando o nióbio sobre a liga formada a partir do sistema Cu-/Zn-citrato, o filme resultante apresenta um E_{cor} em -0,66 V, que está deslocado em 50 mV em relação ao da liga, no entanto, ocorreu um aumento na corrente.

Estudos de corrosão para as ligas de Cu e Zn com o ligante oxalato são apresentados na Figura 91 e na Tabela 49. Todas as ligas produzidas possuem potenciais de corrosão deslocados para valores mais positivos em relação ao potencial apresentado pelo aço sem recobrimento.

A curva de polarização do depósito obtido em -1,10 V foi a que apresentou maior resistência mostrando o maior deslocamento (240 mV) no potencial de corrosão, ou seja, a liga que possui maior porcentagem de cobre apresentou melhor proteção contra a corrosão.

O filme obtido no potencial de -1,30 V apresentou E_{cor} (-0,67 V) bem próximo ao do filme obtido em -1,20 V, no entanto a corrente é maior. Devido a essa corrente ser maior e pelo fato

dos potenciais de corrosão serem muito próximos, provavelmente o processo de corrosão na liga em -1,30 V é mais acentuado, além de que esta liga contém maior porcentagem de zinco e este metal normalmente por possuir um potencial menos nobre atua como material de sacrifício.

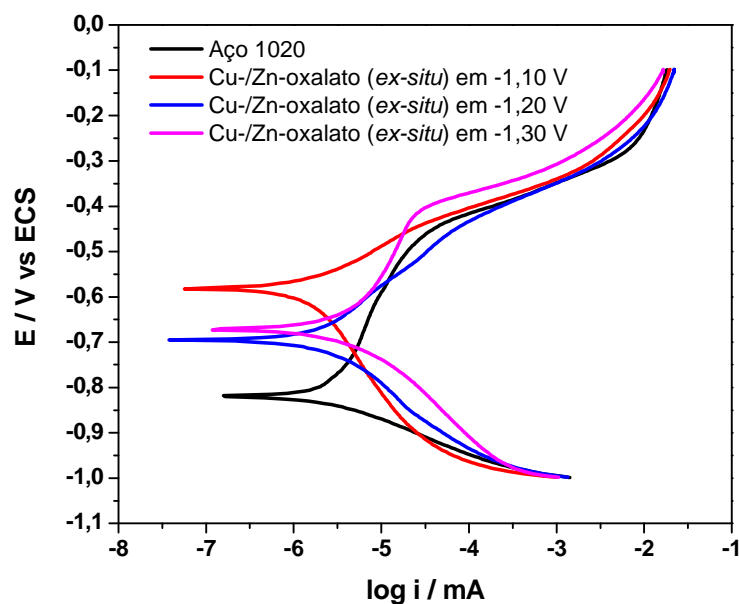


Figura 91. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-/Zn-oxalato (*ex-situ*) em diferentes potenciais.

Tabela 49. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com Cu-/Zn-oxalato *ex-situ*

Substrato	E_{cor} / V	$i_{cor} / \mu A$
Aço 1020 puro	-0,82	1,55
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,10 V	-0,58	3,93
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,20 V	-0,69	6,04
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,30 V	-0,67	9,57

A Figura 92 mostra as curvas potenciodinâmicas para o sistema de eletrodeposição da liga ternária (Cu, Zn e Nb) com o oxalato e a Tabela 50, os valores dos potenciais e das correntes de corrosão. Juntamente com essas curvas foram plotadas as curvas do sistema binário (Cu e Zn) com o objetivo de avaliar a influência do Nb nos parâmetros de corrosão.

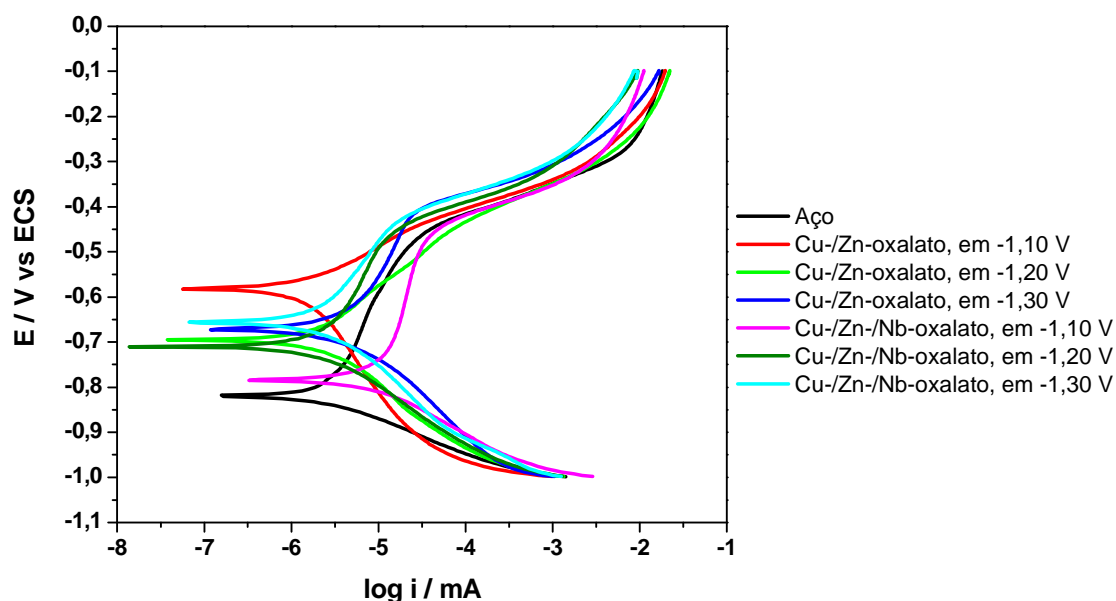


Figura 92. Curva de polarização do substrato de aço 1020, sem recobrimento e recoberto com filmes provenientes dos banhos Cu-/Zn-oxalato (*ex-situ*) e Cu-/Zn-/Nb-oxalato (*ex-situ*) em potenciais diferentes.

O filme ternário formado no potencial de -1,10 V foi o que apresentou a maior corrente de corrosão e o potencial mais negativo. Os dados de EDX deste filme mostraram que a maior porcentagem de nióbio foi obtida neste potencial, quase 30%. Através da micrografia (Tabela 29) observou-se que houve a formação de núcleos arredondados, porém estes não recobriram igualmente a superfície. Neste caso, o nióbio diminui a eficiência contra a corrosão, uma vez que o depósito de apenas Cu e Zn neste potencial apresentou bons resultados.

As ligas ternárias obtidas em -1,20 e -1,30 V não apresentaram alterações significativas no potencial de corrosão, em relação aos valores obtidos para as ligas binárias nos mesmos

potenciais. Em potenciais mais negativos a quantidade de nióbio eletrodepositado diminui, mas até valores de 17% de Nb foi encontrado nos filmes. Ao analisar as micrografias para as ligas ternárias (Tabela 29), e binárias (Tabela 27) observa-se que nesses dois potenciais as ternárias foram mais lisas do que as binárias; isso pode indicar que Nb em menores quantidades melhora as características morfológicas dos depósitos embora não tenham sido observadas mudanças significativas nos parâmetros de corrosão.

Tabela 50. Potencial de corrosão e corrente de corrosão do aço 1020 sem recobrimento e recoberto com Cu-/Zn-/Nb-oxalato *ex-situ*

Substrato	E_{cor} / V	$i_{cor} / \mu A$
Aço 1020 puro	-0,82	1,55
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,10 V	-0,58	3,93
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,20 V	-0,69	6,04
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,30 V	-0,67	9,57
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,10 V	-0,78	13,28
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,20 V	-0,71	0,65
Aço 1020 puro recoberto com Cu-/Zn-/Nb-oxalato (<i>ex-situ</i>), em -1,30 V	-0,65	5,47

5 – Conclusões

Foram realizados estudos dos metais Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} e Nb^{V} coordenados aos ligantes acetato, citrato ou oxalato.

Em relação aos complexos de nióbio, a síntese com citrato foi bem sucedida e a com o ligante acetato apresentou problemas quanto à caracterização e solubilidade. Todos os complexos isolados foram analisados por espectroscopia vibracional. Observou-se que o grupo carboxilato encontra-se coordenado ao centro metálico e em alguns casos o íon SO_4^{2-} está também coordenado. Já em outros aparece somente como contra-íon. Estas informações foram importantes para a formulação das estruturas dos complexos. As formulações dos complexos foram sugeridas após estudos de análises dos elementos CHN e espectroscopia na região do infravermelho.

As voltametrias cíclicas foram realizadas com o objetivo de analisar os complexos em solução e para obter os picos dos potenciais de redução que foram posteriormente aplicados nas eletrólises.

Dos voltamogramas observados, os banhos contendo os ligantes carboxilato, sejam os *in-situ* (10:1 e 1:5) ou *ex-situ*, apresentaram potenciais de redução mais negativos do que os banhos sem suas presenças. Isso poderá influenciar diretamente na formação dos depósitos, uma vez que o íon metálico complexado apresenta uma atividade mais baixa do que a do íon na forma de sais simples. Ainda, pode-se afirmar que em muitos casos, os ligantes coordenam-se de modo diferente nos sistemas *in-situ* (10:1 e 1:5) e *ex-situ*, uma vez que os perfis voltamétricos foram diferentes. No entanto, os estudos por espectrofotometria mostram que as espécies em solução

dos sistemas *in-situ* e *ex-situ* possuem o mesmo ambiente químico já que os espectros eletrônicos apresentam máximos de absorções no mesmo comprimento de onda.

Os estudos de carga em função do tempo mostraram que o tamanho, ou natureza, do ligante influencia no processo de eletrodeposição indo ao encontro dos dados de voltametria. Entre os ligantes analisados, o acetato foi o que apresentou menor influência sobre o centro metálico, e que isso pode estar associado ao fato de que ele não é quelante.

A presença dos ligantes coordenados *in-situ* (10:1 e 1:5) ou *ex-situ* afetaram, diretamente nas morfologias dos depósitos. Os filmes obtidos com acetato foram dendríticos, pouco aderentes ao substrato de aço e de colorações escuras e opacas. As camadas formadas na presença do aditivo citrato foram lisas, aderentes e brilhantes. Já os depósitos com o ligante oxalato, alguns apresentaram trincas, mas possuem boa aderência e não foram tão opacos.

Os depósitos resultantes dos banhos na presença de pouco ligante (*in-situ* 10:1), apresentaram morfologias rugosas com a formação de núcleos compactos, que são melhores dos que as obtidas sem aditivos, porém na maioria dos casos não apresenta valor decorativo. Os complexos formados *in-situ* 1:5 e *ex-situ* apresentaram, na maioria dos casos, comportamentos bem distintos entre si. As morfologias, no entanto, não foram significativamente diferentes para os mesmos ligantes. Porém, as porcentagens dos metais e os graus de recobrimento das superfícies variaram. Os dados de EDX não mostraram a incorporação dos ligantes nas camadas formadas, uma vez que esta técnica não detectou a presença de carbono nos depósitos.

Nos processos de codeposição de Cu e Zn com os ligantes estudados, observou que quanto mais negativo o potencial aplicado na eletrólise, maior é a porcentagem de zinco eletrodepositada. As codeposições obtidas foram de boa qualidade, na maioria dos casos, e dependem diretamente do tipo de ligante presente no banho e da quantidade deste. Os estudos por

reflectância enriqueceram as interpretações dos dados, uma vez que os perfis dos espectros estão relacionados às quantidades dos metais depositados.

Quanto às deposições com nióbio, não foi possível realizar a codeposição com o complexo Nb-citrato. No entanto, neste trabalho, obteve-se êxito nos processos de deposição do Nb-citrato sobre substrato de aço já recoberto com Cu ou Zn, sendo que a porcentagem de nióbio depositada foi pequena. Já para o complexo Nb-oxalato conseguiu-se realizar a codeposição (limitado em determinados valores de pH) com quantidade expressiva de nióbio, mas os depósitos resultantes apresentaram alto teor de oxigênio.

Como já reportado pela literatura, a eletrodeposição deste metal em condições brandas é difícil de ser realizada [44], e normalmente envolve altas temperaturas e pressão [45-48]. Este trabalho apresenta a possibilidade de realizar a eletrodeposição deste metal em condições brandas, o que pode ser um método promissor para o tratamento de superfície de alguns ramos da indústria como metalurgia, óptica e eletrônica.

Os estudos de difração de raios X mostraram que foram formados filmes contendo os metais puros, óxidos e ligas. Observou-se que os picos para o sistema *in-situ* 10:1 e 1:5 são bem diferentes entre si, podendo concluir que a quantidade de ligante no banho influencia diretamente na formação estrutural dos depósitos.

Através da análise dos dados de corrosão têm-se as morfologias lisas foram melhores contra a corrosão, apresentando grandes deslocamentos nos potenciais de corrosão. Em relação a corrente de corrosão não se obteve mudanças significativas. As formações de ligas propiciaram que os potenciais de corrosão fossem deslocados para valores mais positivos, sendo que aquelas com maior conteúdo de cobre protegeram melhor o substrato. Quanto à presença de nióbio, observou-se que os substratos recobertos com Nb-citrato foram ligeiramente superiores do que o

de cobre puro ou da liga Cu-Zn. As ligas ternárias obtidas a partir do sistema de Cu-Zn-Nb com oxalato foram inferiores em termos de proteção do que as ligas binárias.

Depósitos a partir de complexos bem definidos é um método promissor para aplicação em eletrodeposição para a obtenção de novos materiais com mais de um metal (binários, ternários, etc), uma vez que se pode ter controle da quantidade dos metais eletrodepositados, evitando-se o uso excessivo de aditivos.

Referências Bibliográficas

1. GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003. p. 2-6.
2. RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1969. p. 75-81.
3. CORROSION costs and preventive strategies in the united states of america. Disponível em: <<http://www.NACE.org>> Acesso em: 06 dez. 2009
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/corrosi.htm>> Acesso em: 06 dez. 2009
5. LIEW, M. J.; ROY, S.; SCOTT, K. Development of a non-toxic electrolyte for soft gold electrodeposition: an overview of work at University of Newcastle upon Tyne. **Green Chemistry**, v. 5, p. 376 - 381, 2003.
6. LOWENHEIM, F. A. **Modern electroplating**. New York: John Wiley, 1974. p. 165-171.
7. 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.
8. 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.
9. LANDOLT, D. Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. S9-S20, 2002.
10. DINI, J. W. **Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates**. New Jersey: Noyes Publications, 1993. p. 190-238.

11. PLECTCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry**. New York: Chapman and Hall, 1990. p. 385-450.
12. BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M. **Eletroquímica: princípios, métodos e aplicação**. Oxford: Oxford University Press, 1993. p. 326-345.
13. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and application**. New York: John Wiley. 2001. p. 534-579.
14. 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.
15. 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.
16. FRANKLIN, T. C. Some mechanisms of action of additives in electrodeposition process. **Surface and Coatings Technology**, v. 30, p. 415-428, 1987.
17. ONICIU, L.; MURESAN, L. Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 565-574, 1991.
18. 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.
19. HAATAJA, M.; SROLOVITZ, D.J.; BOCARSLY, A.B. Morphological stability during electrodeposition. Part I. Steady states and stability analysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. C699-C707, 2003.
20. HAATAJA, M.; SROLOVITZ, D.J.; BOCARSLY, A.B. Morphological stability during electrodeposition. Part II. Additive effects **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. C708-C716, 2003.

21. 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.
22. TANTAVICHET, N.; PRITZKER, M. Copper electrodeposition in sulphate solutions in the presence of benzotriazole. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 49-61, 2006.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. MEDVEDEV, G. I.; MAKRUSHIN, N. A. Electrodeposition of Tin-Antimony-Copper Alloy from sulfate electrolytes with organic additives. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, p. 1400-1402, 2001.
27. MARIKKANNU, K. R.; KALAIIGNAN, 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.
28. BRENNER, A. **Eletródeposição de Alloys - Principles and Practice**. New York: Academic Press, 1963. p. 388-407.
29. BARBOSA, Lúcio Leonel. **Desenvolvimento de banhos alcalinos de Fe-Zn contendo sorbitol ou EDTA e caracterização dos banhos, processo de deposição e filmes de Fe-Zn**. 2005. 198 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

30. MOUANGA, M.; RICQ, L.; DOUGLADE, J.; BERCOT, 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.
31. FUJIWARA, Y.; ENOMOTO, H. Electrodeposition of Cu-Zn alloys from glucoheptonate baths. **Surface and Coatings Technology**, v.35, p.101-11, 1988.
32. QUINET, M.; LALLEMAND, F.; RICQ, L.; HIHN, J.Y.; DELOBELLE, P.; ARNOULD, C.; MEKHALIF, Z. Influence of organic additives on the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v.54, p. 1529–1536, 2009.
33. LALLEMAND, F.; RICQ, L.; BERCOT, P.; PAGETTI, J.; Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of CoFe film. **Electrochimica Acta**, v.47, p. 4149-4156, 2002.
34. BARBOSA L. L.; FINAZZI, G. A.; TULIO, P. C.; CARLOS I. A.; Electrodeposition of zinc-iron alloy from an alkaline bath in the presence of sorbitol. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.38, p. 115–125, 2008.
35. MOUANGA, M.; RICQ, L.; BERCOT, P. Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive. **Surface and Coatings Technology**, v.202, p. 1645-1651, 2008.
36. GOMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS E. An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.580, p. 222–230, 2005.
37. 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.
38. PENA, F.E. **Perfil Analítico do Pirocloro (nióbio)**. 2.ed. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 1989. Boletim n.18.
39. COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 5.ed. New York: John Wiley, 1988. p.152-178.

40. GRILL, R.; GNADENBERGER, A. Niobium as mint metal: Production–properties–processing. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials** v.24, p. 275–282, 2006.
41. COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. Disponível em : <<http://www.cbmm.com.br/portug/capitulos/niobium/niobium.htm>>. Acesso em: 14 dez. 2009.
42. NIÓBIO, O Brasil no Topo, **Mineração e Metalurgia**, n.32. BNDES, 2000. Disponível em : <www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is_g3_32.pdf> Acesso em: 15 dez. 2009.
43. QUELHAS, Karen Alves de Souza. **Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico**. 2007. 90 f. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
44. CHONG, N.S.; ANDERSON, J.L.; NORTON M.L. Nonaqueous Electrodeposition of Niobium from Propylene Carbonate and Acetonitrile. **Journal of Electrochemical Society**, v. 136, n. 4, p.1245-1246, 1989
45. LANTELME, F., BERGHOUTE, Y.; BARHOUN, A. Electrodeposition of niobium from fluoroniobate K_2NbF_7 solutions in fused NaCl-KCl. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 179, n. 1, p.241-252, 1992.
46. POLYAKOVA, L.P.; TAXIL, P.; POLYAKOV, E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride-fluoride melts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 359, n. 1-2, p.244-255, 2003.
47. CHRISTENSEN, E.; WANG, X.; VON BARNER, J. H.; OSTFOLD, T.; BJERRUM, N.J.; The influence of oxide on the electrodeposition of niobium from alkali fluoride melts. **Journal of Electrochemical Society**, v. 141, n. 5, p.1212-1220, 1994.
48. CHAMELOT, P.; LAFAGE, B.; TAXIL, P.; Studies of niobium electrocrystallization phenomena in molten fluorides. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, n. 5, p.1570-1576, 1996.
49. FRATARI, R.Q.; ROBIN, A. Production and characterization of eletrolytic nickel-niobium composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4082-4090, 2006.

50. BANCZEK, E.P.; RODRIGUES, P.R.P.; COSTA, I. The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2008–2014, 2008.
51. 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.
52. 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.
53. 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
54. WATANABE, R. H.; GÓIS, M. C.; LIMA-NETO, B. S. Organic additive-copper(II) complexes as plating precursors. **Surface and Coatings Technology**, v.204, p. 497-502, 2009.
55. WATANABE, Rogério Haruo. **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.
56. BOECHAT, Camila Arruda. **Complexos de cobre em banhos de eletrodeposição**. 2003. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
57. WATANABE, Rogério Haruo. **Aplicação de complexos de metais de transição, coordenados a típicos aditivos orgânicos de banhos eletrolíticos, em eletrodeposição binária de metais**. 2008. 150 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
58. SILVA, Mariana Beatriz dos Reis. **Desenvolvimento de complexos de nióbio para uso como fontes de metal em processos de eletrodeposição**. 2007. 56 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

59. BAYOT, D., TINANT, B., DEVILLERS, M. Water-soluble niobium peroxo complexes as precursors for the preparation of Nb-based oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 78, p. 439-447, 2003.
60. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1986. p. 230-251.
61. SILVERSTEIN, R.M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1994. p. 92-93.
62. BAYOT, D.; TINANT, B.; MATHIEU, B.; DECLERCQ, J.P.; DEVILLERS, M. Spectroscopic and structural characterizations of novel water-soluble peroxo[polycarboxylato bis(N-oxido)]niobate (V) complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 4, p. 737-734, 2003
- 63- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). **Powder Diffraction File – PDF-2**: Database Sets 1-49. Pennsylvania: ICDD, 2000. CD-ROM.