

# INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES COMPLEXAS NA DEPOSIÇÃO DE COBRE

Mariana D. de Oliveira<sup>1</sup>, Marcos F. de Carvalho<sup>2</sup>, Ivani A. Carlos<sup>3</sup>

1. Estudante de IC do Depto. de Química, UFSCar, São Carlos/SP; \*[marianadimitria@yahoo.com.br](mailto:marianadimitria@yahoo.com.br)
2. Pesquisador Dr. do Depto. de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos/SP;
3. Professora Dra. do Depto. de Química, UFSCar, São Carlos/SP.

Palavras Chave: *Eletrodeposição de Cobre, Ácido Nitrilotriacético, Distribuição das Espécies*

## Introdução

A eletrodeposição de Cu é importante na aplicação como camada final em segmentos de eletrônica, ou como pré-camada para tratamentos com finalidade decorativa. O objetivo deste trabalho é investigar a eletrodeposição voltamétrica de Cu sobre aço 1010, a partir de banhos ácidos (pH 4,99), contendo diferentes concentrações de  $\text{CuSO}_4$  e NTA:  $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$ ;  $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$ ;  $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$ ;  $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$ ;  $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$  e  $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$ . As medidas voltamétricas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato GAMRY 4-PCI 750, em cela eletroquímica do tipo Methron, utilizando aço 1010, uma placa de Pt e o calomelano ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/1,0\text{ mol L}^{-1}\text{ KCl}$ ) como eletrodos de trabalho, suporte e referência, respectivamente.

## Resultados e Discussão

Os valores das constantes de formação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  com NTA [1], indicam que estes os íons formam complexos 1:1 e 1:2 com o NTA, e o grau de complexação é dependente da acidez do meio. O diagrama de distribuição das espécies (DDE) de  $\text{Cu}^{2+}$  com NTA formulado, mostra que as espécies complexas predominantes em pH 4,99 são  $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$  (56,92 %) e  $[\text{CuNTA}]^{2-}$  (43,07 %). Os complexos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{CuOHNTA}]^{2-}$  e  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  perfazem 0,01%. As concentrações dos complexos acima citados variam de acordo com a composição do banho de eletrodeposição.

processos catódicos ( $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$ ) foram observados. O inserto na Fig. 1 mostra que redução de óxidos de Cu e Fe ocorreu, respectivamente, sobre os eletrodos de Cu e aço 1010, ambos seguidos pela reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

Utilizando as concentrações das espécies complexas e a equação de Nernst foram determinados os potenciais condicionais para as espécies predominantes nos banhos,  $E_{[\text{CuNTA}]/\text{Cu}}$ , -0,33V e  $E_{[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Cu}}$ , -0,49V. A região do pico  $c_1$  pode ser relacionada à redução dos complexos  $[\text{CuNTA}]^{2-}$  e  $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ , majoritários nos banhos de eletrodeposição. O pico  $c_2$  corresponde a redução de Cu a partir do complexo  $[\text{CuOHNTA}]^{2-}$ , já que sua concentração no banho aumentou devido a RDH em paralelo ao processo de eletrodeposição. Trabalhos de nosso grupo de pesquisa e também alguns outros encontrados, mostram que a formação dos óxidos pode ocorrer durante a eletrodeposição de Cu. Sendo assim, os picos  $c_3$  e  $c_4$  correspondem, respectivamente, a formação de óxido de Cu e redução do mesmo (ver inserto na Fig. 1).

A Tabela 1 mostra que as diferentes composições dos banhos de eletrodeposição afetaram o potencial inicial de eletrodeposição ( $E_{id}$ ) e que o potencial do pico ( $E_{c1}$ ) e a densidade de corrente de redução ( $j_{c1}$ ) foram afetados pela concentração dos complexos  $[\text{CuNTA}]^{2-}$  e  $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ . Observou-se também que os eletrodepósitos foram aderentes e acobreados, independente da composição do banho.

**Tabela 1.**  $E_{id}$ ,  $E_{c1}$  e  $j_{c1}$ , observados no voltamograma, Fig. 1.

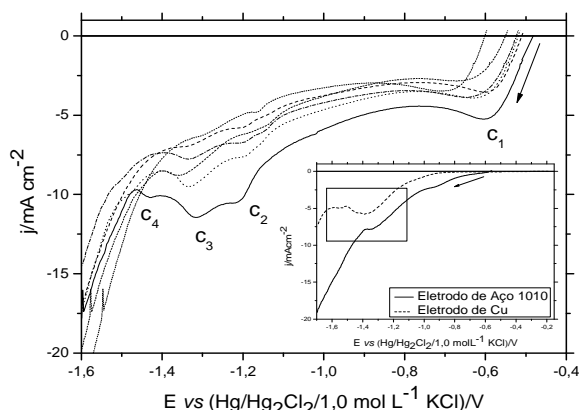
Banho	$E_{id}/\text{V}$	$E_{c1}/\text{V}$	$j_{c1}/\text{mAcm}^{-2}$
$0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$	-0,60	-0,71	-3,14
$0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$	-0,55	-0,67	-2,91
$0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$	-0,51	-0,60	-3,54
$0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$	-0,52	-0,65	-3,89
$0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$	-0,52	-0,63	-3,92
$0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$	-0,48	-0,61	-5,23

## Conclusões

Dos perfis voltamétricos pode-se concluir que: as diferentes composições dos banhos de eletrodeposição afetaram os potenciais e as densidades de corrente de eletrodeposição de Cu-NTA; que o aumento da concentração do complexo  $[\text{CuOHNTA}]^{2-}$  ocorreu devido a alcalinização da interface metal/solução; que houve formação de óxidos de Cu e redução do mesmo durante o processo de eletrodeposição de Cu. Do aspecto dos eletrodepósitos pode-se concluir que a coloração (acobreada) e sua aderência ao substrato não foram afetadas pela presença de óxidos do mesmo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp pelo apoio financeiro.



**Figura 1.** Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 obtidas a partir de banhos de  $\text{CuSO}_4$  e NTA em diferentes concentrações: (.....)  $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$ ; (-----)  $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$ ; (-.-.-.-)  $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$ ; (-.-.-.-)  $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$ ; (.....)  $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$  e (—)  $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$ . pH 4,99 e  $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ . Inserto, curvas voltamétricas dos eletrodos de cobre e aço 1010 em meio ácido.

Os perfis voltamétricos, Fig. 1, mostrou que quatro processos catódicos ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  e  $c_4$ ) foram observados para os banhos com maiores concentrações dos complexos  $[\text{CuNTA}]^{2-}$  e  $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$  e para os banhos contendo as menores concentrações desses complexos apenas três

[1] S. Kotrly, L. Sucha, "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", Ellis Horwood Ltd, John Wiley & Sons, 605 third avenue, New York, USA, 1985.