*Copyright 2010, ABRACO*
*Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.*
*As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).*

# Estudo do mecanismo de eletrodeposição do cobre a partir do HEDP por meio da técnica eletroquímica de medição do potencial de circuito aberto

Cristiane Vargas Pecequilo[1], Zehbour Panossian [2]

## Abstract

The electrodeposition is a process widely used in industry for metal coating that, in general, are very adherent. Nevertheless, there are some cases in which a good adherence is not obtained. Such a problem occurs when copper is deposited on zinc die castings, from acid baths. The lack of adherence is attributed to the deposition of copper by galvanic deposition. Historically, the cyanide copper strike baths have been used successfully, but in the last few years, industries have shown interest in replacing these baths. A broad bibliographic review showed that the published papers, referring to the new nontoxic copper strike baths, are patents, having little or no emphasis focused on electrodeposition mechanisms. Therefore, it was decided to study the copper electrodeposition mechanism from a strike alkaline bath, without additives, formulated with a nontoxic chelating agent which is the 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, known as HEDP. This paper presents the results of the exploratory study for the verification of possible chemical species of HEDP and its copper complexes, in a bath with predetermined concentrations of HEDP and copper ions, including using the electrochemical technique of open circuit potencial. The results provided evidence that, in the HEDP bath, complexes other than the $CuEDP^{2-}$ mentioned in most of the consulted literature, might exist.

## Resumo

A eletrodeposição é um processo muito utilizado na indústria para a obtenção de revestimentos metálicos que, em geral, são bastante aderentes. Entretanto, existem casos onde não se consegue a aderência do revestimento aplicado, como, por exemplo, quando se faz a deposição do cobre sobre ligas de Zamac, a partir de banhos ácidos. A falta de aderência é atribuída à deposição do cobre por deslocamento galvânico. Historicamente, os banhos de cobre alcalino a base de cianetos são utilizados com sucesso, mas nos últimos anos, as indústrias têm mostrado interesse em substituir estes banhos. Uma revisão bibliográfica detalhada mostrou que os trabalhos publicados referentes aos novos banhos de cobre são, na sua maioria, patentes, tendo pouca ou nenhuma abordagem focada nos mecanismos de deposição. Por isto, resolveu-se estudar o mecanismo de eletrodeposição do cobre a partir de um banho toque alcalino, sem aditivos, formulado com um complexante atóxico, o ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico, conhecido pela sigla HEDP. O presente trabalho apresenta os resultados do estudo realizado por meio da técnica eletroquímica de medição do potencial de

[1] Mestre em Engenharia, Assistente de Pesquisa do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT.
[2] Doutora em Ciências, Responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT.

circuito aberto. Os resultados obtidos forneceram indicações de que, no banho a base de HEDP, deve haver outros complexos, além do $CuEDP^{2-}$, citado como o complexo mais provável na maioria da literatura consultada.

**Palavras-chave:** eletrodeposição; banho de cobre alcalino isento de cianetos; HEDP; mecanismo de deposição; medição do potencial de circuito aberto.

## 1. Introdução

A eletrodeposição é um processo muito utilizado na indústria para a obtenção de revestimentos metálicos para as mais diferentes aplicações. Geralmente, os revestimentos obtidos por eletrodeposição são bastante aderentes, desde que tenha sido realizado um bom pré-tratamento de limpeza do substrato, pois peças bem desengraxadas e decapadas não apresentam, em geral, problemas de aderência. Entretanto, existem casos em que, mesmo com um pré-tratamento adequado do substrato, não se consegue aderência do revestimento aplicado. Tal problema ocorre quando se faz a deposição de um metal mais nobre do que o substrato, como é o caso da deposição do cobre sobre ligas de zinco fundidas sob pressão (Zamac), a partir de banhos ácidos. A falta de aderência é atribuída à deposição do cobre por deslocamento galvânico tão logo o substrato entra em contato com o banho de eletrodeposição [1, 2].

Em eletrodeposição, a deposição por deslocamento galvânico é altamente indesejável, devendo ser evitada ao máximo, existindo duas maneiras para isto: abaixar o potencial de equilíbrio do metal mais nobre, pois à medida que se diminui a diferença de nobreza (diferença entre os potenciais de equilíbrio) dos dois metais em questão ocorre melhora na aderência do depósito obtido por deslocamento galvânico ou adotar a "entrada viva", ou seja, introduzir o catodo no banho já conectado à fonte de corrente. Com isto a peça já entra no banho com o potencial de sua interfase abaixo do potencial de equilíbrio do metal menos nobre (o zinco), evitando assim a sua corrosão.

Historicamente, os cianetos são largamente utilizados como complexantes do cobre em banhos alcalinos. A formulação adequada deste tipo de banho determina o abaixamento do potencial de equilíbrio da reação de redução do cobre (em banhos cianetados, $Cu^{+} + e^{-} \rightarrow Cu$) a níveis capazes de eliminar por completo a ocorrência da deposição por deslocamento galvânico do cobre sobre as ligas Zamac. No entanto, nos últimos anos, devido às políticas de preservação do meio ambiente e de segurança do trabalho, intensos esforços têm sido despendidos para substituir os cianetos por outros complexantes ecologicamente corretos. O ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP ou $H_4L$[1]) é um dos complexantes mais citados dos íons cúpricos na literatura [3-8]. Uma ampla revisão bibliográfica mostrou que a grande maioria dos trabalhos publicados a respeito de eletrólitos isentos de cianetos consiste em patentes [3-7] com pouca ou nenhuma abordagem teórica. Sendo assim, decidiu-se estudar o

[1] *Em inglês, 1-**H**ydroxy**e**thane-1,1-**D**i**p**hosphonic Acid, sigla amplamente usada na literatura. Como o ácido é tetravalente, a sigla $H_4EDP$ também é usada, na literatura, quando se apresentam reações ou constantes de equilíbrio. No presente trabalho adotar-se-á a sigla HEDP quando se desejar mencionar no texto este complexante de forma geral e o símbolo $H_4L$ quando da apresentação de reações ou constantes de equilíbrio.*

HEDP objetivando fornecer uma contribuição para o entendimento dos mecanismos de deposição do cobre a partir de banhos a base deste complexante.

Em trabalho anterior [9], foi realizado o estudo cinético da deposição do cobre em banhos a base de HEDP, sem aditivos, por meio da técnica eletroquímica de voltametria cíclica. Os resultados obtidos neste estudo permitiram verificar que a deposição do cobre, em banho a base de HEDP, ocorre pela redução direta de íons $Cu^{2+}$, sem intermediários de íons $Cu^{+}$.

Sabe-se que o conhecimento do tipo de complexo e da sua constante de formação é importante para estimar o potencial de equilíbrio do metal a ser depositado, no caso, o cobre. Assim sendo, no presente trabalho, foi realizado o estudo exploratório para a verificação das possíveis espécies químicas do HEDP e seus complexos de cobre, num banho com concentrações pré-estabelecidas do HEDP e dos íons $Cu^{2+}$. Para isto, foi feita uma ampla revisão bibliográfica com o objetivo de verificar os complexos citados pela maioria dos trabalhos localizados, como também, as constantes de protonação do HEDP e as constantes de complexação do cobre pelo HEDP. Com estes dados, foram construídos diagramas com o auxílio do programa de equilíbrio químico *CHEAQS Pro (Release P2007.1)*. Com a análise dos diagramas foi possível calcular o potencial de equilíbrio do sistema $Cu^{2+}$/Cu e compará-lo com os potenciais obtidos por meio da técnica eletroquímica de medição do potencial de circuito aberto, em banhos com diferentes concentrações de HEDP, mas, fixando-se a concentração dos íons $Cu^{2+}$.

## 2. Revisão Bibliográfica

### *2.1 Mecanismo de deposição do cobre por meio de íons complexos: cálculo do potencial de equilíbrio do cobre em banhos a base de cianetos*

Como um dos objetivos do presente trabalho é calcular o potencial de equilíbrio do cobre complexado com o HEDP e na literatura consultada não foi encontrado nenhum trabalho abordando aspectos teóricos da eletrodeposição do cobre a partir de complexos de cobre com o HEDP, decidiu-se apresentar a fundamentação teórica associada aos banhos de cobre cianetados. Acreditou-se que esta abordagem seria útil para o desenvolvimento do presente trabalho, o que de fato foi constatado, pois muitos dos princípios aqui abordados foram usados para a compreensão dos resultados obtidos.

A eletrodeposição do cobre sobre Zamac pode ser realizada desde que a atividade dos íons cúpricos ($Cu^{2+}$) ou cuprosos ($Cu^{+}$), presentes no banho de eletrodeposição, seja diminuída. Adotando-se tal procedimento, "o cobre vai ficando menos nobre e o seu potencial de equilíbrio vai se aproximando do potencial de equilíbrio do zinco" [10].

Para entender a afirmação feita, considere-se a reação eletroquímica genérica:

$$Ox \text{ (espécies oxidadas)} + ze^{-} \leftrightarrow Red \text{ (espécies reduzidas)} \quad \textbf{(1)}$$

Para essa reação, a equação de Nernst[2], para a temperatura de 25 $^{o}$C, é a seguinte:

$$E_{Ox/Red} = E^{o}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{z} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \textbf{(2)}$$

Para o caso da deposição do cobre sobre cobre puro ($a_{Cu}$= 1) a partir de uma solução de sal cuproso simples (não-complexado), com atividade de íons cuprosos igual a $a_{Cu^+}$, tem-se:

$$Cu^+ + e^- \Leftrightarrow Cu \quad \textbf{(3)}$$

Sabendo que $E^{o}_{Cu^+/Cu}$ = 0,52 $V_{EPH}$, a equação de Nernst para essa reação será:

$$E_{Cu^+/Cu} = 0,52 + 0,059 \log a_{Cu^+} \quad \textbf{(4)}$$

Pela **eq. (4)**, pode-se verificar que para diminuir o potencial de equilíbrio do sistema $Cu^+/Cu$ e tentar aproximá-lo ao do sistema $Zn^{2+}/Zn$, dever-se-ia preparar um banho com uma concentração muito baixa de íons de cobre, por exemplo, uma concentração de íons cuprosos igual a $1.10^{-5}$ mol.$L^{-1}$. Para este banho, ter-se-ia o seguinte valor de potencial de equilíbrio:

$$E_{Cu^+/Cu} = 0,225\ V_{EPH} \quad \textbf{(5)}$$

Tal procedimento seria inviável, pois mesmo com muita diluição da solução, por meio da preparação de um banho com uma concentração de íons cuprosos tão baixa quanto $1.10^{-5}$ mol.$L^{-1}$, a diferença entre os potenciais de equilíbrio do sistema $Cu^+/Cu$ e do $Zn^{2+}/Zn$ ainda seria muito elevada, já que o valor do potencial de equilíbrio padrão do zinco ($E^{o}_{Zn^{2+}/Zn}$) é igual a - 0,76 $V_{EPH}$, sendo praticamente impossível evitar a deposição do cobre sobre ligas de zinco por deslocamento galvânico [10].

Uma outra maneira, muito mais viável, de diminuir a atividade dos íons de cobre é a adição de algum complexante [10]. A formação de complexos abaixa o potencial de equilíbrio do sistema $Cu^+/Cu$ de maneira significativa. Se este abaixamento de potencial for suficiente, de modo a se aproximar ou até mesmo ultrapassar o potencial de equilíbrio do sistema $Zn^{2+}/Zn$, a deposição de camadas de cobre aderentes torna-se possível, pois ter-se-á diminuição gradativa da tendência à deposição por deslocamento galvânico.

Na prática, o cianeto é largamente utilizado como complexante dos íons cuprosos, pois é possível formular banhos de maneira a diminuir o potencial de equilíbrio do sistema $Cu^+/Cu$ para valores suficientemente negativos e conseguir depósitos aderentes de cobre sobre substratos de Zamac.

---

[2] ***Ox*** *= espécies oxidadas;* ***Red*** *= espécies reduzidas;* $\boldsymbol{E_{Ox/Red}}$ *= potencial de equilíbrio da reação (fora do estado padrão);* $\boldsymbol{E°_{Ox/Red}}$ *= potencial de equilíbrio padrão da reação eletroquímica;* ***z*** *= número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;* $\boldsymbol{a_{Ox}}$ *= atividade da espécie oxidada no meio (solução);* $\boldsymbol{a_{Red}}$ *= atividade das espécies reduzidas no meio solução ou fase sólida).*

Segundo Panossian [11], para o processo de deposição do cobre, é importante conhecer qual o íon complexo que está presente no banho utilizado e quais são as quantidades das diferentes espécies presentes no meio. Além disto, torna-se necessário conhecer também qual seria o mecanismo de deposição. Para isto, várias teorias foram propostas. No entanto, nenhuma delas ainda é perfeitamente aceita. Existem duas linhas de pensamento: a de deposição direta e a de deposição indireta. No entanto, vale destacar que, o valor do potencial de equilíbrio calculado independe da adoção da teoria da descarga direta ou indireta.

Nos banhos de cobre cianetado, o cobre está presente com valência um (íon cuproso – $Cu^{+}$) e na forma de ânion de di, tri e tetracianocuprato (I). A formação de um ou de outro depende do teor de cianeto de sódio ou de potássio utilizado. Segundo Brenner [12], quando este sal está em excesso, a quase totalidade dos íons de cobre está presente na forma do ânion tricianocuprato (I), devido ao fato deste complexo ser o mais estável nas condições de um banho de eletrodeposição dentre os três complexos mencionados. Por esta razão, a discussão a seguir será feita considerando apenas o ânion tricianocuprato (I).

Considerando então a deposição do cobre ocorrendo segundo a teoria de descarga direta:

$$[Cu(CN)_3]^{2-} + e^{-} \rightarrow Cu + 3CN^{-} \quad \textbf{(6)}$$

A equação de Nernst, a 25 °C e para atividade unitária do cobre metálico, para esta reação será dada por:

$$E_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu} = E^{o}_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu} + 0{,}059 \log \frac{[Cu(CN)_3^{2-}]}{[CN^{-}]^3} \quad \textbf{(7)}$$

Segundo Panossian [11], o potencial de equilíbrio padrão $E^{o}_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu}$ calculado a partir da energia livre padrão da reação de deposição $\left( E^{o}_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu} = -\frac{\Delta G_{reação}}{zF} \right)$ é -1,09 $V_{EPH}$. Adotando este valor, tem-se:

$$E_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu} = -1{,}09 + 0{,}059 \log \frac{[Cu(CN)_3^{2-}]}{[CN^{-}]^3} \quad \textbf{(8)}$$

Considerando a solução 0,1 $mol.L^{-1}$ de ciano-complexo de cobre sem adição de ligante em excesso, na qual a concentração de ligante livre $CN^{-}$ calculada é igual a $1{,}38.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$ [11], tem-se:

$$E^{o}_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu} = -1{,}09 + 0{,}059 \log \frac{0{,}1}{(1{,}38.10^{-7})^3} = 0{,}08\ V_{EPH} \quad \textbf{(9)}$$

É possível verificar que a adição do complexante foi capaz de diminuir o potencial de equilíbrio do sistema $Cu^{+}/Cu$ de 0,52 $V_{EPH}$ para 0,08 $V_{EPH}$, ou seja, a diminuição foi de cerca de 400 mV. Mesmo com esta diminuição, na prática não se consegue a deposição de uma camada aderente de cobre sobre o Zamac a partir de um banho decimolar de ânion tricianocuprato (I). Isto é devido ao fato de, nestas condições, a diferença entre o potencial de equilíbrio do cobre e do Zamac ainda ser bastante significativa.

Para diminuir, ainda mais, o potencial de equilíbrio do cobre deve-se aumentar a concentração de cianeto livre, fato que pode ser perfeitamente percebido observando a equação de Nernst para o sistema $[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu$ (**eq. (8)**), já apresentada.

Assim, para o banho com concentração 0,1 $mol.L^{-1}$ de ânion tricianocuprato (I), considere-se a adição de 1 $mol.L^{-1}$ de cianeto em excesso [11]. Nestas condições, o potencial de equilíbrio será dado por:

$$E^{o}_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu} = -1{,}09 + 0{,}059 \log \frac{0{,}1}{1} = -1{,}15\ V_{EPH} \qquad \textbf{(10)}$$

Nessas condições, pode-se verificar que o potencial de equilíbrio do cobre tornou-se muito negativo, chegando a valores menores do que o potencial de equilíbrio do zinco (-0,94 $V_{EPH}$, para uma solução isenta de íons $Zn^{2+}$). Isto inibe por completo a deposição por deslocamento galvânico do cobre sobre Zamac.

Convém enfatizar que, na realidade, o zinco também forma complexo com cianeto e por esta razão o potencial de equilíbrio do zinco também diminui. No entanto, esta diminuição é bem menos acentuada para o zinco, visto que a constante de formação do complexo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ é bem maior do que a do ânion tricianocuprato (I), sendo $1{,}3.10^{-17}$ [13]. Além disto, o Zamac é uma liga de zinco, portanto, a atividade do zinco na liga é menor que 1.

A título de ilustração, a partir da equação **eq. (8)**, foram calculados os potenciais de equilíbrio das soluções apresentadas na **Tabela 1**. Os resultados obtidos estão apresentados na mesma tabela.

Observando a **Tabela 1**, pode-se extrair uma série de informações, dentre as quais se destacam:

- a diminuição da concentração do complexo metálico determina diminuição do potencial de equilíbrio, a saber:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Concentração: | 2 $mol.L^{-1}$ | $\rightarrow$ | 1 $mol.L^{-1}$ | $\rightarrow$ | 0,1 $mol.L^{-1}$ |
| $E_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu}$: | 0,099 $V_{EPH}$ | $\rightarrow$ | 0,095 $V_{EPH}$ | $\rightarrow$ | 0,080 $V_{EPH}$ |

  Esta diminuição, no entanto, é pouco significativa: diminuindo-se dez vezes a concentração, o potencial de equilíbrio diminui apenas na segunda casa decimal;

- o aumento da concentração do ligante em excesso (ligante livre) determina uma diminuição significativa do potencial de equilíbrio, a saber:

| Ligante em excesso: | 0 | 1 $mol.L^{-1}$ | $\Delta E$ |
|---|---|---|---|
| $E_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu}$: | 0,080 $V_{EPH}$ | -1,150 $V_{EPH}$ | 1,215 $V_{EPH}$ |

Pode-se verificar a elevada diminuição do potencial de equilíbrio do cobre. Isto é devido ao fato da constante de formação do ciano-complexo de cobre ter um valor muito pequeno.

Pelo exposto, fica claro que para depositar cobre sobre Zamac, torna-se necessário adicionar ao banho de cobre substâncias capazes de formar complexos bastante estáveis com os íons de cobre e que, para um resultado efetivo, deve-se manter um excesso de ligante, pois com isto consegue-se diminuir o potencial de equilíbrio do cobre, o qual pode até ultrapassar (tornar-se mais negativo) o potencial de equilíbrio do zinco, o que inibe a deposição por deslocamento galvânico.

## *2.2 Estado da arte do HEDP*

Como o complexante escolhido para o presente estudo foi o ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP) resolveu-se fazer um levantamento bibliográfico sobre as características deste ácido.

Assim, para começar a entender o mecanismo de deposição do cobre e a razão da adoção de um pH alcalino, numa faixa específica, foi preciso entender com maior profundidade o HEDP. Para isto, procuraram-se informações na literatura sobre quais seriam as espécies predominantes do ácido em função do pH, quais os complexos que ele formaria com o cobre numa ampla faixa de pH e, dentre estes, quais seriam os mais estáveis para o pH adotado no banho em estudo.

### *2.2.1 Propriedades do HEDP*

O HEDP é um fosfonato derivado do ácido fosforoso (fosfônico). Os fosfonatos são empregados nas mais diversas aplicações, como, por exemplo:

- inibidores de corrosão;
- seqüestrantes de íons metálicos e dispersantes;
- na indústria agrícola, em fertilizantes, pesticidas e condicionadores de solo.

Os fosfonatos estão presentes em uma grande variedade de seqüestrantes para o controle de íons metálicos em sistemas aquosos. Pelo fato de formarem (com íons metálicos de diversas valências) complexos estáveis e solúveis em água, os fosfonatos previnem uma indesejável interação entre os mesmos, bloqueando a reatividade dos íons metálicos, especialmente de íons de cálcio e de íons ferrosos presentes nas águas naturais. Além disto, o HEDP forma

complexos com cátions de metais pesados, como, por exemplo, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ [14]. Esta habilidade contribui na etapa inicial de tratamento de água industrial e nos processos de tratamento de metais, sendo os fosfonatos empregados em inibidores de corrosão, agentes quelantes, condicionadores de lamas, branqueadores de polpas, defloculantes, dispersantes, agentes de limpeza, banhos de eletrodeposição e modificadores de crescimento de cristais (refinadores de grão) [15].

Uma das grandes vantagens do HEDP é a sua decomposição quase completa quando exposto aos raios solares, podendo, por esta razão, ser considerado ecologicamente aceitável [14].

Os fosfonatos são disponibilizados no mercado na forma de ácidos e sais concentrados. No presente trabalho, o fosfonato utilizado foi o ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico, cuja fórmula estrutural é apresentada na **Figura 1**.

*2.2.2 Espécies químicas do HEDP*

Para verificar quais as espécies químicas presentes em soluções de HEDP numa ampla faixa de pH, procuraram-se os valores das constantes de equilíbrio (protonação) em livros e artigos de periódicos. Assim, verificou-se que as espécies químicas possíveis do HEDP são [8, 14, 16, 17]: $L^{4-}$, $HL^{3-}$, $H_2L^{2-}$, $H_3L^{-}$ e $H_4L$.

A **Tabela 2** apresenta as reações químicas e os valores das constantes de protonação de cada espécie do HEDP citados nos diferentes trabalhos consultados.

Segundo Deluchat e colaboradores [14], quando foram determinadas em seu estudo, as constantes de equilíbrio, diversos dados foram levados em consideração, como, por exemplo, dados experimentais (concentrações, volumes, pH) e dados teóricos (produto iônico da água, coeficientes de atividade). As constantes de protonação do ácido foram obtidas utilizando um método iterativo. Segundo os autores, a maior dificuldade foi decidir quando se devia parar o processo iterativo, visto que em muitos casos, o valor calculado da constante de equilíbrio oscilava em níveis não significamente diferentes do que a incerteza associada à medida experimental do pH. A incerteza de cada um destes parâmetros levou a certo grau de incerteza nos valores das constantes de equilíbrio, provocado pelo pH, devido à dificuldade para calibrar precisamente o eletrodo do pHmetro, especialmente para valores de $pH \geq 10,5$.

Em relação às constantes de protonação do HEDP, houve uma boa concordância entre o pH calculado e o experimental e entre os valores calculados e os valores resgatados da literatura das constantes de protonação. Segundo os autores, a elevada incerteza no valor de log $K_1$ (**Tabela 2**) estava ligada, conforme já descrito, à incerteza do valor do pH no meio básico. Os autores nada comentaram sobre a elevada incerteza do valor de $K_4$.

*2.2.3 Complexos de cobre com o HEDP*

Conforme já mencionado, o HEDP forma complexos com cátions metálicos divalentes, entre eles, o $Cu^{2+}$. Desta maneira, foram pesquisados quais complexos de cobre eram formados com o HEDP numa ampla faixa de pH. Os seguintes complexos de cobre formados com o HEDP foram identificados [8, 14, 16, 17]: $CuL^{2-}$, $CuHL^{-}$ e $CuH_2L$.

A **Tabela 3** apresenta as reações químicas e os valores das constantes de dissociação de cada espécie do HEDP citados nos diferentes trabalhos consultados.

Deluchat e colaboradores [14] avaliaram em seu trabalho as propriedades de complexação de alguns ligantes, dentre eles, o HEDP, numa razão molar de HEDP:$Cu^{2+}$ = 1:1 ($2.10^{-3}$ mol.$L^{-1}$ de HEDP e $2.10^{-3}$ mol.$L^{-1}$ de íons $Cu^{2+}$), numa faixa de pH de 5 a 9. Segundo os autores, as espécies predominantes nestas condições são $CuL^{2-}$ e $CuHL^{-}$, não tendo sido observada a espécie $CuH_2L$.

No caso das constantes de complexação (**Tabela 3**), houve uma elevada discordância entre os valores experimentais e os calculados de pH, devido à interferência da interação dos íons $OH^-$ com os íons $Cu^{2+}$ sobre a formação de complexos entre o HEDP e os íons $Cu^{2+}$, às dificuldades da calibração de pH no meio básico e a um certo grau de incerteza nas constantes de formação do sistema $OH^-$ / $Cu^{2+}$ adotadas pelos autores. Além disto, segundo os autores, houve certa dificuldade na estimativa de constantes das espécies que representavam menos de 18 % na faixa de pH estudada [14].

O trabalho de Deluchat e colaboradores [14] apresentou as principais espécies de HEDP e de seus complexos de cobre presentes em águas naturais (com pH entre 5 e 9) por meio da construção de diagramas. Para a construção destes, as concentrações de HEDP e $Cu^{2+}$ nas soluções de estudo foram fixadas em $2.10^{-3}$ mol.$L^{-1}$. No entanto, também foram determinadas as espécies presentes numa solução com uma concentração mais baixa de HEDP e de íons de $Cu^{2+}$, igual a $2.10^{-7}$ mol.$L^{-1}$, correspondente à concentração de HEDP presente em águas naturais. Em ambas as concentrações, a relação HEDP:$Cu^{2+}$ foi mantida em 1:1.

Em relação aos complexos formados entre o HEDP e os íons $Cu^{2+}$, as seguintes conclusões foram extraídas do trabalho de Deluchat e colaboradores [14]:

- a quantidade de íons $Cu^{2+}$ complexados é menor na solução mais diluída. Segundo os autores, uma grande concentração foi observada na faixa de pH estudada (5 a 9) para a solução de menor concentração ($2.10^{-7}$ mol.$L^{-1}$);
- a quantidade de íons de $Cu^{2+}$ complexados aumenta com o aumento de pH, chegando a um ponto máximo no pH 8, e, depois, diminui, sendo este comportamento mais significativo para a solução mais diluída ($2.10^{-7}$ mol.$L^{-1}$). Os autores atribuíram este fato à maior afinidade dos íons $Cu^{2+}$ aos íons $OH^-$ para pH mais elevados;
- na faixa de pH estudada, não ocorre a formação do complexo $CuH_2L$, sendo o $CuL^{2-}$, a espécie predominante;
- na solução de menor concentração ($2.10^{-7}$ mol.$L^{-1}$), os autores observaram a presença dos hidróxidos $CuOH^+$, $Cu(OH)_2$ e $Cu(OH)^{3-}$, sendo desprezíveis na solução de maior concentração de íons de $Cu^{2+}$ e de HEDP ($2.10^{-3}$ mol.$L^{-1}$).

Outro autor, Sergienko [18], descreve em seu trabalho a existência das espécies $[Cu(H_3L)_2(H_2O)_2].3H_2O$ e $[CuL_2]^{6-}$ para a razão molar de [HEDP]:[$Cu^{2+}$] = 2:1 e a espécie $[Cu(H_2L)(H_2O)].3{,}5H_2O$ para a razão molar [HEDP]:[$Cu^{2+}$] = 1:1, mas não esclarece em que faixa de pH estes complexos são estáveis nem as concentrações utilizadas, como também não fornece as constantes de complexação destes complexos.

## 3. Metodologia

Para os ensaios de medição do potencial de circuito aberto foram utilizados corpos-de-prova de cobre puro de seção transversal retangular com área exposta aproximada de 1 cm², embutidos em resina baquelita, num molde cilíndrico, constituindo os eletrodos de trabalho propriamente ditos. Para proporcionar contato elétrico com o cobre, foi feito um orifício roscado na resina de tal forma que se atingisse o metal. Por meio deste orifício foi acoplada uma haste de aço inoxidável para proporcionar o contato elétrico e, ao mesmo tempo, suspender o eletrodo de trabalho. Tal orifício foi feito na base do cilindro, de modo que o eletrodo de trabalho ficou suspenso no eletrólito na posição horizontal, voltado para baixo. A superfície do eletrodo de trabalho de cobre foi preparada da seguinte maneira: lixamento com lixa d´água grana 1200, seguido de lavagem adequada (com água destilada e, depois, acetona) e secagem com jato de ar quente.

Os potenciais de circuito aberto foram medidos com o auxílio de um multímetro modelo ET-2702, marca Minipa.

O eletrodo de referência utilizado em foi o de calomelano saturado (ECS), introduzido no eletrólito através de um capilar de Luggin. O capilar foi preenchido com uma solução de $K_2SO_4$ saturado. Os experimentos foram realizados sob temperatura controlada (25±1) °C, sem agitação.

Para as medidas de potencial de circuito aberto, foram empregados banhos toque com diferentes concentrações de HEDP, mas, a concentração dos íons de cobre foi fixada em 4,5 $g.L^{-1}$, como também o pH foi ajustado em 10 para todos os banhos (também com a adição de KOH). Todos os banhos foram desaerados por meio de borbulhamento de gás nitrogênio ultra-puro. As concentrações de HEDP dos banhos toque utilizados são apresentadas na **Tabela 4**.

## 4. Resultados e Discussão

### *4.1 Verificação das possíveis espécies químicas do HEDP e seus complexos de cobre num banho de cobre alcalino a base de HEDP*

Conforme foi visto na revisão bibliográfica apresentada no item 2.1, o conhecimento do tipo de complexo e da sua constante de formação é importante para estimar o potencial de equilíbrio do metal a ser depositado.

Assim sendo, tentou-se verificar o tipo de complexo que os íons $Cu^{2+}$ formariam com o HEDP, num banho de cobre com as concentrações estabelecidas no presente estudo, quais sejam: 105 $g.L^{-1}$ de HEDP e 4,5 $g.L^{-1}$ de íons $Cu^{2+}$.

Para isso, foram considerados os complexos citados pela maioria dos trabalhos localizados na revisão bibliográfica, quais sejam: $CuL^{2-}$, $CuHL^{-}$ e $CuH_2L$ [8, 14, 16, 17].

Para esse estudo, foram consideradas as constantes de protonação do HEDP e as constantes de complexação do cobre pelo HEDP do trabalho de Deluchat e colaboradores [14]. Tais

constantes são apresentadas na **Tabela 2** e na **Tabela 3**, dos itens 2.2.2 e 2.2.3, respectivamente.

Inicialmente, tais constantes foram utilizadas na construção de um diagrama que indicou a concentração das espécies químicas do HEDP presentes em uma solução com 105 $g.L^{-1}$ (0,5 $mol.L^{-1}$) deste ácido puro. O diagrama foi obtido com o auxílio do programa de equilíbrio químico *CHEAQS Pro (Release P2007.1)*.

À semelhança ao trabalho de Deluchat e colaboradores [14], para o cálculo das constantes de protonação do HEDP, foi aplicada a seguinte equação:

$$K_j = \frac{[H_jL]}{[H^+][H_{j-1}L]} \quad \textbf{(11)}$$

referente ao equilíbrio,

$$H^+ + H_{j-1}L \leftrightarrow H_jL. \quad \textbf{(12)}$$

Como no banco de dados do programa *CHEAQS Pro* não havia o HEDP, foi preciso inserir no mesmo os dados da **Tabela 2** do item 2.2.2. No entanto, segundo as regras adotadas no referido programa, para a inserção das reações químicas e dos valores das constantes de protonação, foi necessário partir somente das espécies $H^+$ e $L^{4-}$. Assim, as reações químicas passaram a ser apresentadas tendo como reagentes apenas estas espécies, conforme mostrado na **Tabela 5**. Os valores das constantes de protonação foram então recalculados (soma das constantes de protonação indicadas na **Tabela 2** do item 2.2.2).

Por meio de uma titulação virtual realizada no próprio programa, foi obtida a **Figura 2**, que apresenta o diagrama das espécies de HEDP em função do pH, presentes na solução com 105 $g.L^{-1}$ de HEDP puro.

O programa de equilíbrio químico *CHEAQS Pro* não forneceu as concentrações do pH igual a 1 por meio da titulação virtual realizada.

Em relação às espécies químicas presentes para cada valor de pH na solução considerada, verificou-se que, para pH 2, a espécie predominante é $H_3L^-$, seguida da espécie $H_2L^{2-}$. A partir do pH 3 até aproximadamente pH 6,5, o $H_2L^{2-}$ é a espécie predominante do ácido. Acima do pH 6,5 até 12, a espécie de maior concentração é o $HL^{3-}$, atingindo o valor máximo de 98 % no pH 9. Do pH 9 em diante, a espécie que predomina é o $L^{4-}$.

No caso dos complexos de cobre, as constantes de dissociação contidas na **Tabela 3** do item 2.2.3 foram utilizadas na construção de um diagrama que indicou a concentração dos complexos de $Cu^{2+}$ com o HEDP presentes no banho toque com 105 $g.L^{-1}$ (0,5 $mol.L^{-1}$) de HEDP e 4,5 $g.L^{-1}$ (0,071 $mol.L^{-1}$) de $Cu^{2+}$. O diagrama também foi obtido com o auxílio do programa de equilíbrio químico *CHEAQS Pro*.

Também seguindo o trabalho de Deluchat e colaboradores [14], para o cálculo das constantes de dissociação do $Cu^{2+}$ com o HEDP, foi aplicada a seguinte equação:

$$K_{MH_jL}^{MH_{(j-1)}L} = \frac{[MH_jL]}{[MH_{(j-1)}L][H^+]} \quad \textbf{(13)}$$

referente ao equilíbrio,

$$MH_{(j-1)}L + H^+ \leftrightarrow MH_jL. \quad \textbf{(14)}$$

No banco de dados do programa *CHEAQS Pro* não estavam presentes os equilíbrios dos complexos de cobre com o HEDP. Portanto, também foi preciso inserir no programa os dados da **Tabela 3** do item 2.2.3. No entanto, para a inserção das reações químicas e dos valores das constantes de protonação, foi necessário partir somente das espécies $H^+$, $Cu^{2+}$ e $L^{4-}$. Assim, as reações químicas passaram a ser as apresentadas na **Tabela 6**, com os respectivos valores novos das constantes de dissociação (soma das constantes de dissociação indicadas na **Tabela 3** do item 2.2.3).

Novamente, por meio de uma titulação virtual realizada no próprio programa, foram obtidas as **Figuras 3 e 4**, que apresentam os diagramas dos complexos de cobre formados com o HEDP e das espécies químicas do HEDP, respectivamente, em função do pH, presentes no banho toque descrito anteriormente.

A análise do diagrama da **Figura 3** permitiu identificar as concentrações dos complexos de cobre formados com o HEDP. Assim, para pH 1, os íons cúpricos livres ($Cu^{2+}$) aparecem em maior quantidade. No pH 2, a espécie predominante é o complexo $CuH_2L$. Próximo ao pH 3, o complexo $CuHL^-$ predomina na solução até pH 5. Na faixa de pH 5 a 9, a espécie predominante é o complexo $CuL^{2-}$, com a presença de concentrações menores, porém significativas, do complexo $CuHL^-$. A partir do pH 9, somente se faz presente a espécie $CuL^{2-}$, atingindo a concentração de 100 % no pH igual a 10. Estas conclusões são concordantes com as conclusões obtidas por Deluchat e colaboradores [14], que identificaram, em meio alcalino, esta mesma espécie como o complexo predominante em um banho de concentração igual a $2.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ do HEDP e dos íons $Cu^{2+}$. Ainda, segundo o programa de equilíbrio químico, para pH igual a 10,5, já seria observada a presença do óxido CuO.

Para melhor explorar esse ponto, foi feita a seguinte experiência: a uma solução contendo 105 g.L$^{-1}$ de HEDP e 4,5 g.L$^{-1}$ de íons $Cu^{2+}$ (mesma composição da titulação virtual para a obtenção da **Figura 3**) foi adicionada uma solução de KOH a 1 mol.L$^{-1}$, com o objetivo de monitorar o aumento do pH e a possível formação de precipitados. O pH inicial da solução encontrava-se em 10. O pH máximo atingido foi de 13,7, sem a formação de precipitados, tendo sido observada apenas a mudança de cor da solução, de azul vivo para verde escuro.

A diferença de comportamento da solução na titulação real em relação à titulação virtual pode ser explicada pela possível necessidade de se fazer um ajuste nos valores das constantes de equilíbrio em relação às atividades das espécies consideradas, já que no trabalho de Deluchat e colaboradores [14] a determinação das constantes de equilíbrio foi realizada utilizando uma solução muito diluída, na qual as concentrações de HEDP e $Cu^{2+}$ foram iguais a $2.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$, inferiores em cerca de dez vezes às utilizadas no presente estudo (0,5 mol.L$^{-1}$ de HEDP e 0,071 mol.L$^{-1}$ de íons $Cu^{2+}$). Além disto, segundo estes mesmos autores, as constantes de dissociação, mesmo para soluções mais diluídas, estão associadas a erros, visto

que os autores verificaram uma elevada discordância entre os valores experimentais e os calculados, fato já discutido no item 2.2.2.

Comparando o diagrama da solução de HEDP puro (**Figura 2**) e o diagrama do banho toque (**Figura 4**), verifica-se que as espécies presentes em função do pH são as mesmas, tendo ocorrido somente a diminuição nos valores de suas concentrações, em função da introdução de íons $Cu^{2+}$.

### *4.2 Cálculo do potencial de equilíbrio do sistema $Cu^{2+}/Cu$ e estudo do potencial de circuito aberto em banho a base de HEDP*

Uma vez suposta a forma com a qual os íons $Cu^{2+}$ estariam presentes no banho de cobre alcalino a base de HEDP do presente estudo, ou seja, $CuL^{2-}$, tentou-se calcular o potencial de equilíbrio do sistema $Cu^{2+}/Cu$ a partir da concentração dos íons $Cu^{2+}$ livres na solução.

Para facilitar os cálculos, considerou-se que, a deposição ocorre segundo a teoria da descarga indireta:

$$CuL^{2-} \leftrightarrow Cu^{2+} + L^{4-} \quad \textbf{(15)}$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \quad \textbf{(16)}$$

A equação de Nernst, a 25 °C, para a reação 16 é dada por:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\log [Cu^{2+}] \quad \textbf{(17)}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,340 + 0,0295\log [Cu^{2+}] \quad \textbf{(18)}$$

O valor da concentração dos íons $Cu^{2+}$ livres, para o banho com 105 $g.L^{-1}$ de HEDP e 4,5 $g.L^{-1}$ de íons $Cu^{2+}$, para o pH igual a 10, obtido com o aplicativo *CHEAQS Pro* foi igual a $7,12.10^{-13}$ $mol.L^{-1}$ (na **Figura 3**, a concentração de íons $Cu^{2+}$ livres para pH 10 nem aparece, justamente por ser um valor muito pequeno). Portanto, o valor de $E_{Cu^{2+}/Cu}$ é igual a:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,340 + 0,0295\log (7,12.10^{-13}) = -0,018\ V_{EPH} \text{ ou } -0,260\ V_{ECS} \quad \textbf{(19)}$$

Pode-se verificar que, o valor do potencial de equilíbrio obtido é bem mais negativo do que o do equilíbrio padrão (0,340 $V_{EPH}$), o que era esperado, visto que no banho considerado, os íons $Cu^{2+}$ estão complexados.

Para poder comparar o valor do potencial de equilíbrio calculado com os valores do potencial de circuito aberto determinado experimentalmente, é necessário verificar quais as possíveis reações que ocorrem no sistema considerado (Cu/solução de HEDP), ou seja:

- $O_2 + 4H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$: reação cujo potencial de equilíbrio é dado por $E_{O_2/OH^-} = 1{,}227 - 0{,}059\,pH = 1{,}227 - 0{,}059 \times 10 = 0{,}637\ V_{EPH} = 0{,}395\ V_{ECS}$;
- $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$: reação cujo potencial de equilíbrio é dado por $E_{H^+/H_2} = -0{,}059\,pH = -0{,}059 \times 10 = -0{,}590\ V_{EPH} = -0{,}832\ V_{ECS}$;
- reação envolvendo o HEDP: o estudo voltamétrico anterior [9] forneceu a indicação de que o HEDP sofre reações de oxirredução na superfície do eletrodo de cobre e que os potenciais de equilíbrio destas reações são mais positivos do que o potencial de equilíbrio da reação de deposição do cobre;
- $CuL^{2-} + 2e^- \rightarrow Cu + L^{4-}$: esta é a reação global considerada para o cálculo do valor do potencial de equilíbrio, que nas condições estabelecidas, é igual a -0,260 $V_{ECS}$ (**eq. (19)**).

A **Figura 5** ilustra esquematicamente as reações envolvidas e as suas posições relativas, em termos de potenciais de equilíbrio.

Observando a **Figura 5**, verifica-se que o valor esperado do potencial de circuito aberto deveria ser um valor superior (mais positivo) ao valor calculado (-0,260 $V_{ECS}$) do potencial de equilíbrio do cobre no banho considerado, assumindo um valor entre o potencial de oxirredução do HEDP e o potencial de equilíbrio da deposição dos íons $Cu^{2+}$ complexados, no caso do banho desaerado.

Para poder comparar o valor calculado com valores experimentais, foi determinado o potencial de circuito aberto do cobre imerso no banho toque estudado na condição desaerada. O valor lido, após a estabilização do potencial (90 min), foi da ordem de -0,362 $V_{ECS}$, valor este cerca de 100 mV mais negativo do que o esperado. A não-concordância do valor experimental com o valor estimado pode ser decorrente de:

- adoção dos valores das concentrações e não das atividades para o levantamento das curvas de titulação virtual;
- erros associados aos valores das constantes de dissociação obtidas da literatura;
- a existência de outros tipos de complexos não considerados. Neste sentido, é importante lembrar que na literatura foi encontrado apenas o trabalho do Sergienko [18], que cita a existência de complexos do tipo $[CuL_2]^{6-}$ para a relação [HEDP]:$[Cu^{2+}]$ igual a 2:1.

Face ao exposto, resolveu-se conduzir um estudo mais detalhado. Para tal, foram preparados banhos com diferentes relações [HEDP]:$[Cu^{2+}]$, todos com pH 10, e os potenciais de circuito aberto do cobre neles imerso foram determinados.

Para cada um desses banhos, foi calculado o potencial de equilíbrio segundo a mesma metodologia descrita anteriormente, qual seja:

- considerando a formação do complexo $CuL^{2-}$;
- adotando as constantes de dissociação apresentadas nas **Tabelas 5 e 6**;
- obtendo as concentrações dos íons $Cu^{2+}$ livres utilizando o aplicativo *CHEAQS Pro*;
- calculando o potencial de equilíbrio segundo a **eq. (19)**.

Todos os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 7**. Para facilitar a discussão, os valores dos potenciais tanto experimentais como calculados foram locados num gráfico em função da relação [HEDP]:[$Cu^{2+}$], como mostra a **Figura 6**.

Cabe citar que, durante esse experimento, foi verificado que, à medida que se aumentava a concentração de HEDP, ocorria a mudança na coloração da solução. A mudança mais significativa foi observada em torno da relação [HEDP]:[$Cu^{2+}$] igual a 2.

Observando os resultados apresentados, pode-se verificar que os valores dos potenciais experimentais foram sistematicamente menores do que os potenciais calculados, fato não esperado (**Figura 6**). As possíveis razões para este fato já foram apontadas.

Além disso, verificou-se que a tendência da evolução dos valores de potenciais em função da relação [HEDP]:[$Cu^{2+}$] é a mesma tanto para os valores experimentais como para os valores calculados, qual seja: diminuição do valor do potencial em função do aumento do complexante livre, fato esperado, pois como foi visto na revisão bibliográfica (item 2.1), o potencial de equilíbrio diminui com o aumento do complexante livre. A diminuição do potencial de equilíbrio, obviamente, acarreta na diminuição do potencial de circuito aberto. A diferença fundamental entre as curvas está na natureza da referida evolução: enquanto o potencial de equilíbrio calculado apresenta uma queda mais discreta e contínua em função do aumento do complexante livre, a queda do potencial de circuito aberto experimental é mais abrupta, justamente em torno da relação [HEDP]:[$Cu^{2+}$] igual a 2, ponto este em que se verificou mudança mais significativa na coloração da solução. Este fato sugere que deve haver alguma mudança importante neste ponto, podendo esta ser devido a uma mudança do complexo formado. Lembrando novamente do trabalho de Sergienko [18], pode-se supor que, quando a relação atinge o valor de 2:1, inicia-se a formação do complexo $[CuL_2]^{6-}$. Infelizmente, não se encontrou na literatura, nenhuma indicação do valor de constante de dissociação deste complexo, o que impossibilitou o cálculo do potencial equilíbrio levando em consideração a sua formação.

## Conclusões

As medidas de potencial de circuito aberto, quando comparadas com os potenciais de equilíbrio calculados teoricamente, forneceram indicações de que deve haver outros complexos, além do $CuL^{2-}$, citado na maioria da literatura consultada. A hipótese da formação do $CuL_2^{6-}$, citado por um único autor, foi levantada, porém, a sua formação não foi confirmada.

## Referências bibliográficas

[1] Galvanotécnica Prática, Polígono, São Paulo, 1973.

[2] Z. Panossian, Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 1993.

[3] L. C. Tomaszewski, T. W. Tomaszewski, **Cyanide-free copper plating process.** US Patent Office 4,469,569. Sept. 1984. 8 p.

[4] R. Stavitsky, B. D. Lovelock, **Alkaline cyanide-free Cu-Zn strike baths and electrodeposition processes for the use thereof.** US Patent Office 4,904,354. Feb. 1990. 8 p.

[5] G. A. Kline, **Cyanide-free copper plating process.** US Patent Office 4,933,051. June 1990. 6 p.

[6] E. Rohbani, **Electroplating solution.** US Patent Office 5,607,570. Mar. 1997. 5 p.

[7] S. Martin, **Halogen additives for alkaline copper use for plating zinc die castings.** US Patent Office 6,054,037. Apr. 2000. 6 p.

[8] H. D. Boswell, J. M. Marsh, J. S. Park, M. A. Olshavsky, **Compositions suitable for the treatment of hair comprising chelants and methods for reducing oxidative hair damage.** US Patent Office 7,186,275 B2. Mar. 2007. 13 p.

[9] C. V. Pecequilo, Z. Panossian, Study of copper electrodeposition mechanism from a strike alkaline bath prepared with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid through cyclic voltammetry technique, **Electrochimica Acta** (2010), DOI information: 10.1016/j.electacta.2010.01.113 (http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.113).

[10] Z. Panossian, Tratamento de Superfície 23 (115) (2002a) 50-55.

[11] Z. Panossian, Tratamento de Superfície 23 (115) (2002a) 50-55.

[12] BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys – principles and practice.** 1. ed. New York: Academic Press, 1963. v.1, 714 p.

[13] GABE, D. R. **Principles of Metal Surface Treatment and Protection.** 3. ed. Devon: Merlin Books, 1993. p. 211.

[14] V. Deluchat, J. C. Bollinger, B. Serpaud, C. Caullet, Talanta 44 (5) (1997) 897-907.

[15] CHEMICALLAND21, Chemicalland21.Com: strong partner for powerful business, Etidronic Acid.

[16] S. Lacour, V. Deluchat, J. C. Bollinger, B. Serpaud, Environmental Technology 20 (3) (1999) 249-257.

[17] E. N. Rizkalla, M. T. M. Zaki, M. I. Ismail, Talanta 27 (9) (1980) 715-719.

[18] V. S. Sergienko, Crystallography Reports 46 (2) (2001) 196-206.

## Tabelas

**Tabela 1 –** Potencial de equilíbrio para as diferentes soluções, sem e com 1 mol.L$^{-1}$ de ligante em excesso

| Solução | Potencial de equilíbrio ($V_{EPH}$) | |
|---|---|---|
| | Sem excesso de ligante | Com excesso de ligante |
| 0,1 mol.L$^{-1}$ de $[Cu(CN)_3]^{2-}$ | 0,080 | -1,15 |
| 1 mol.L$^{-1}$ de $[Cu(CN)_3]^{2-}$ | 0,095 | -1,09 |
| 2 mol.L$^{-1}$ de $[Cu(CN)_3]^{2-}$ | 0,099 | -1,07 |

FONTE – PANOSSIAN, 2003.

**Tabela 2 –** Constantes de protonação do HEDP

| Reação | j* | log $K_j$ | Referência | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | DELUCHAT et al., 1997 | LACOUR et al., 1999 | RIZKALLA et al., 1980 | BOSWELL et al., 2007 |
| $H^+ + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{HL^{3-}}$ | 1 | log $K_1$ | 11,0 ± 0,2 | 11,0 | 10,29 | 10,8 |
| $H^+ + HL^{3-} \leftrightarrow \mathbf{H_2L^{2-}}$ | 2 | log $K_2$ | 6,9 ± 0,1 | 6,9 | 7,28 | 6,88 |
| $H^+ + H_2L^{2-} \leftrightarrow \mathbf{H_3L^-}$ | 3 | log $K_3$ | 2,7 ± 0,1 | 2,7 | 2,47 | 2,53 |
| $H^+ + H_3L^- \leftrightarrow \mathbf{H_4L}$ | 4 | log $K_4$ | 1,6 ± 0,2 | 1,6 | 1,70 | 1,8 |

*j = número de funções ácidas

**Tabela 3 –** Constantes de dissociação do HEDP

| Reação | j* | log $K_j$ | Referência | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | DELUCHAT et al., 1997 | LACOUR et al., 1999 | RIZKALLA et al., 1980 | BOSWELL et al., 2007 |
| $Cu^{2+} + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{CuL^{2-}}$ | 0 | log $K_1$ | 12,0 ± 0,2 | 12,0 | 6,38 | 11,84 |
| $CuL^{2-} + H^+ \leftrightarrow \mathbf{CuHL^-}$ | 1 | log $K_2$ | 5,4 ± 0,2 | 5,4 | 4,45 | – |
| $CuHL^- + H^+ \leftrightarrow \mathbf{CuH_2L}$ | 2 | log $K_3$ | 3,0 ± 0,4 | 2,8 | 2,84 | – |

*j = número de funções ácidas

## Tabelas

**Tabela 4 –** Concentração de HEDP e relação HEDP:$Cu^{2+}$ dos banhos toque utilizados nas medidas de potencial de circuito aberto

| Banho toque | HEDP ($g.L^{-1}$) | Relação | Banho toque | HEDP ($g.L^{-1}$) | Relação | Banho toque | HEDP ($g.L^{-1}$) | Relação |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 13,90 | 0,95:1 | 6 | 21,94 | 1,50:1 | 11 | 30,13 | 2,06:1 |
| 2 | 14,63 | 1:1 | 7 | 24,87 | 1,70:1 | 12 | 36,57 | 2,50:1 |
| 3 | 15,36 | 1,05:1 | 8 | 26,33 | 1,80:1 | 13 | 44,91 | 3,07:1 |
| 4 | 16,09 | 1,10:1 | 9 | 27,79 | 1,90:1 | 14 | 75,04 | 5,13:1 |
| 5 | 18,29 | 1,25:1 | 10 | 29,26 | 2:1 | 15 | 105,03 | 7,18:1 |

**Tabela 5 –** Constantes de protonação do HEDP para inserção no programa *CHEAQS Pro*

| Reação | j* | log $K_j$ | Valores calculados |
|---|---|---|---|
| $H^+ + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{HL^{3-}}$ | 1 | log $K_1$ | 11,0 |
| $2H^+ + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{H_2L^{2-}}$ | 2 | log $K_2$ | 17,9 |
| $3H^+ + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{H_3L^-}$ | 3 | log $K_3$ | 20,6 |
| $4H^+ + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{H_4L}$ | 4 | log $K_4$ | 22,2 |

*j = número de funções ácidas

**Tabela 6 –** Constantes de complexação dos complexos de cobre com o HEDP para inserção no programa *CHEAQS Pro*

| Reação | j* | log $K_j$ | Valores calculados |
|---|---|---|---|
| $Cu^{2+} + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{CuL^{2-}}$ | 0 | log $K_0$ | 12,0 |
| $H^+ + Cu^{2+} + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{CuHL^-}$ | 1 | log $K_1$ | 17,4 |
| $2H^+ + Cu^{2+} + L^{4-} \leftrightarrow \mathbf{CuH_2L}$ | 2 | log $K_2$ | 20,4 |

*j = número de funções ácidas

## Tabelas

**Tabela 7 –** Potencial de circuito aberto experimental do sistema Cu/banho toque (sistema desaerado) e potencial de equilíbrio calculado da reação $CuL^{2-} + 2e^- \rightarrow Cu + L^{4-}$, em função da relação [HEDP]:[$Cu^{2+}$]

| **Relação [HEDP]:[$Cu^{2+}$]** | **$E_{c.a.}$ experimental ($V_{ECS}$)** | **$E_{Cu^{2+}/Cu}$ calculado ($V_{ECS}$)** |
|---|---|---|
| 0,95 | -0,150 | -0,074 |
| 1,00 | -0,159 | -0,122 |
| 1,05 | -0,166 | -0,122 |
| 1,10 | -0,169 | -0,133 |
| 1,25 | -0,178 | -0,166 |
| 1,50 | -0,191 | -0,175 |
| 1,70 | -0,203 | -0,181 |
| 1,80 | -0,208 | -0,183 |
| 1,90 | -0,215 | -0,186 |
| 2,00 | -0,234 | -0,188 |
| 2,06 | -0,250 | -0,189 |
| 2,50 | -0,279 | -0,198 |
| 3,07 | -0,311 | -0,208 |
| 5,13 | -0,343 | -0,236 |
| 7,18 | -0,362 | -0,260 |

## Figuras

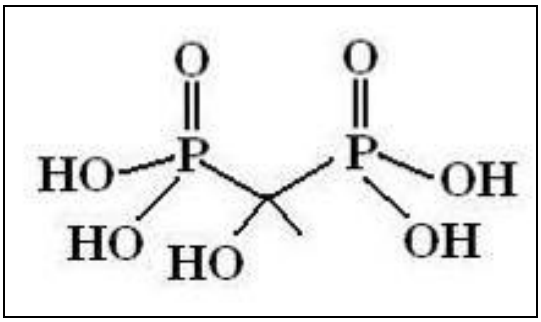


**Figura 1 –** Fórmula estrutural da molécula de HEDP.

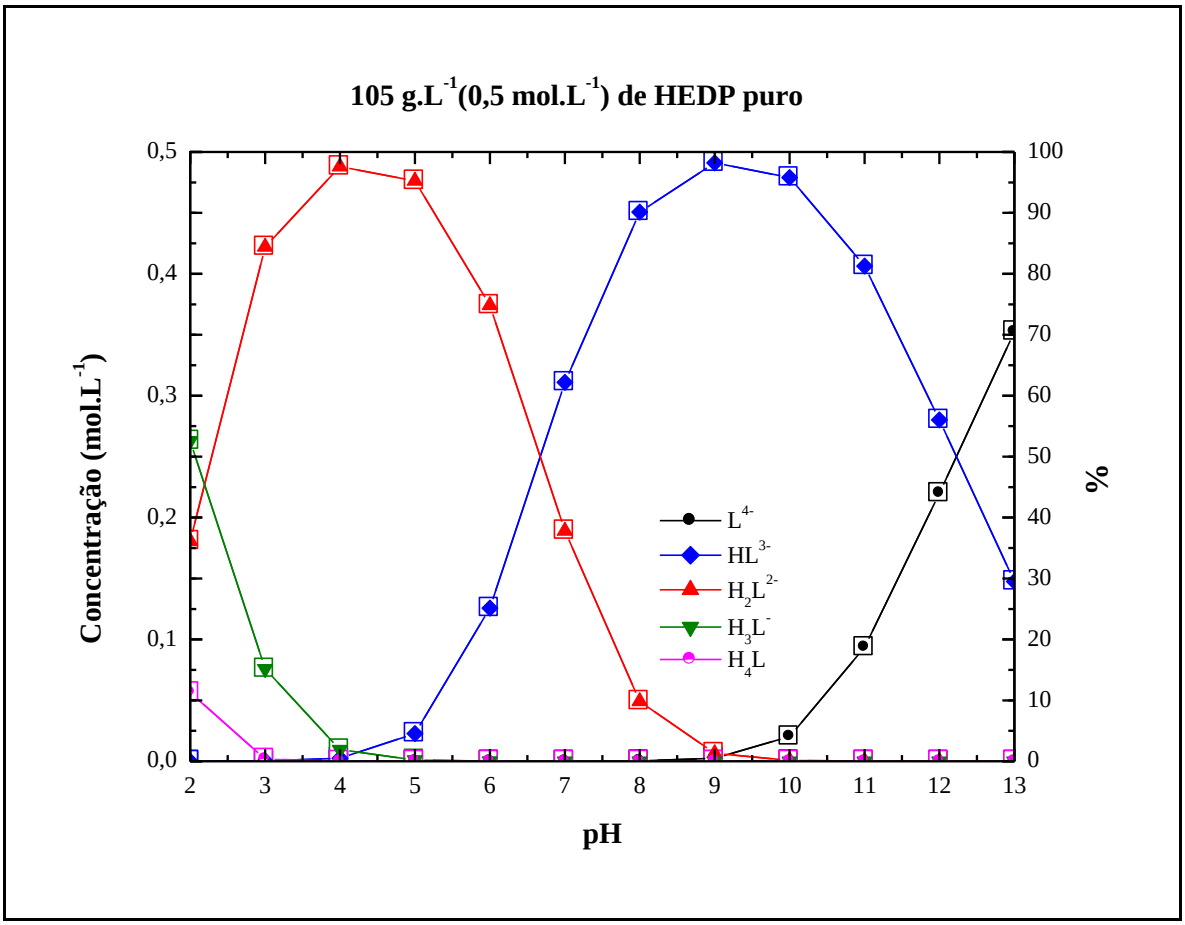


**Figura 2 –** Diagrama das espécies do ácido HEDP numa solução 105 g.L$^{-1}$.

## Figuras

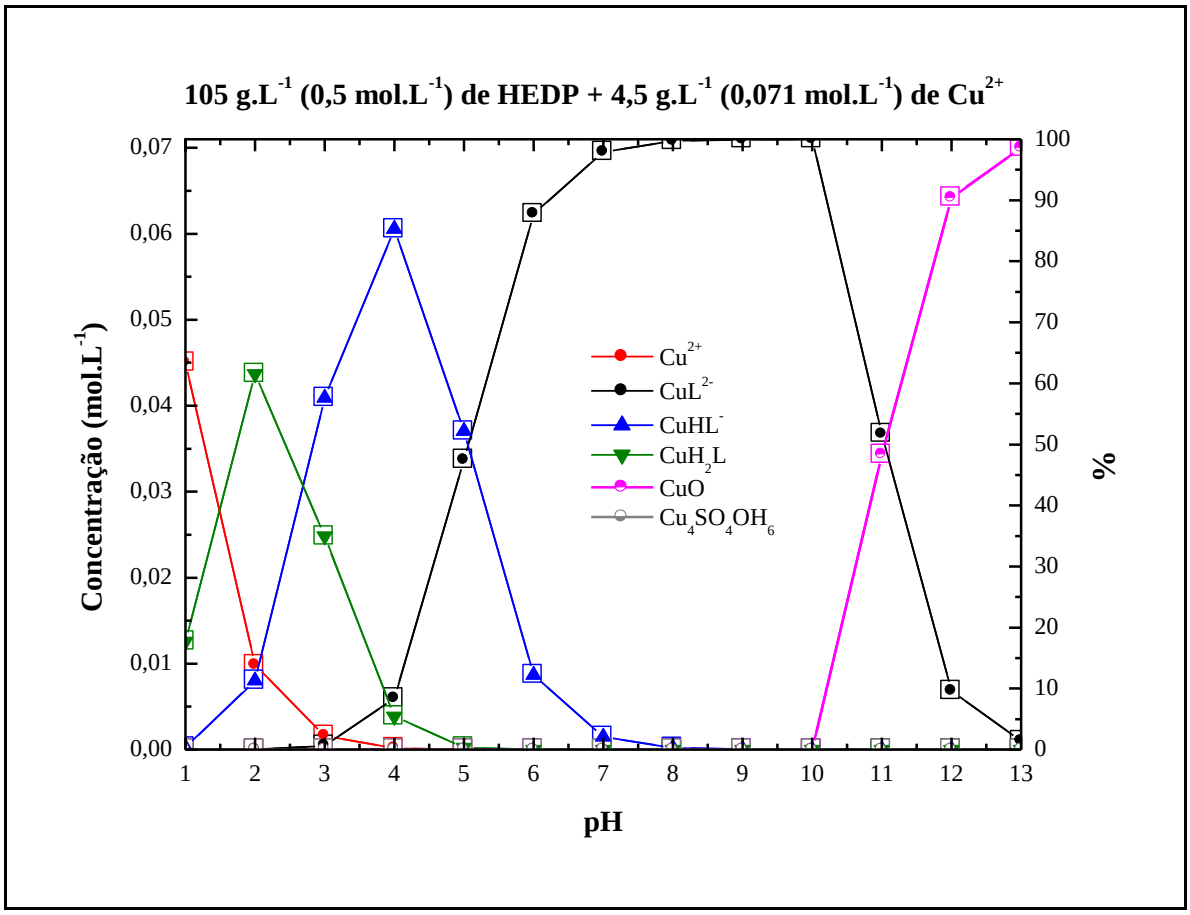


**Figura 3 –** Diagrama das concentrações dos complexos de cobre formados com o HEDP em função do pH no banho toque (105 g.L$^{-1}$ de HEDP e 4,5 g.L$^{-1}$ de $Cu^{2+}$).

## Figuras

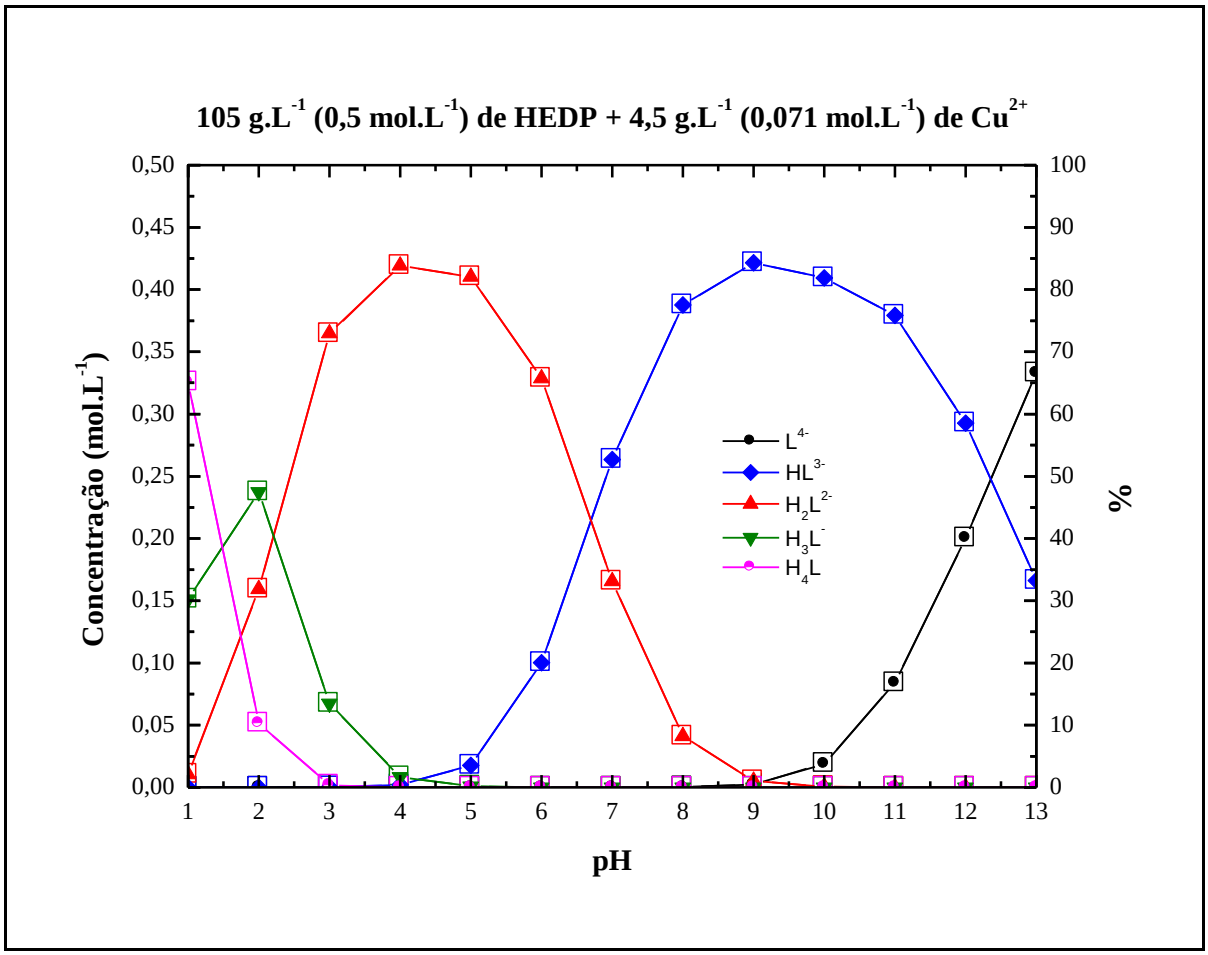


**Figura 4 –** Diagrama das concentrações das espécies químicas do HEDP em função do pH, presentes no banho toque (105 g.L$^{-1}$ de HEDP e 4,5 g.L$^{-1}$ de $Cu^{2+}$).

## Figuras

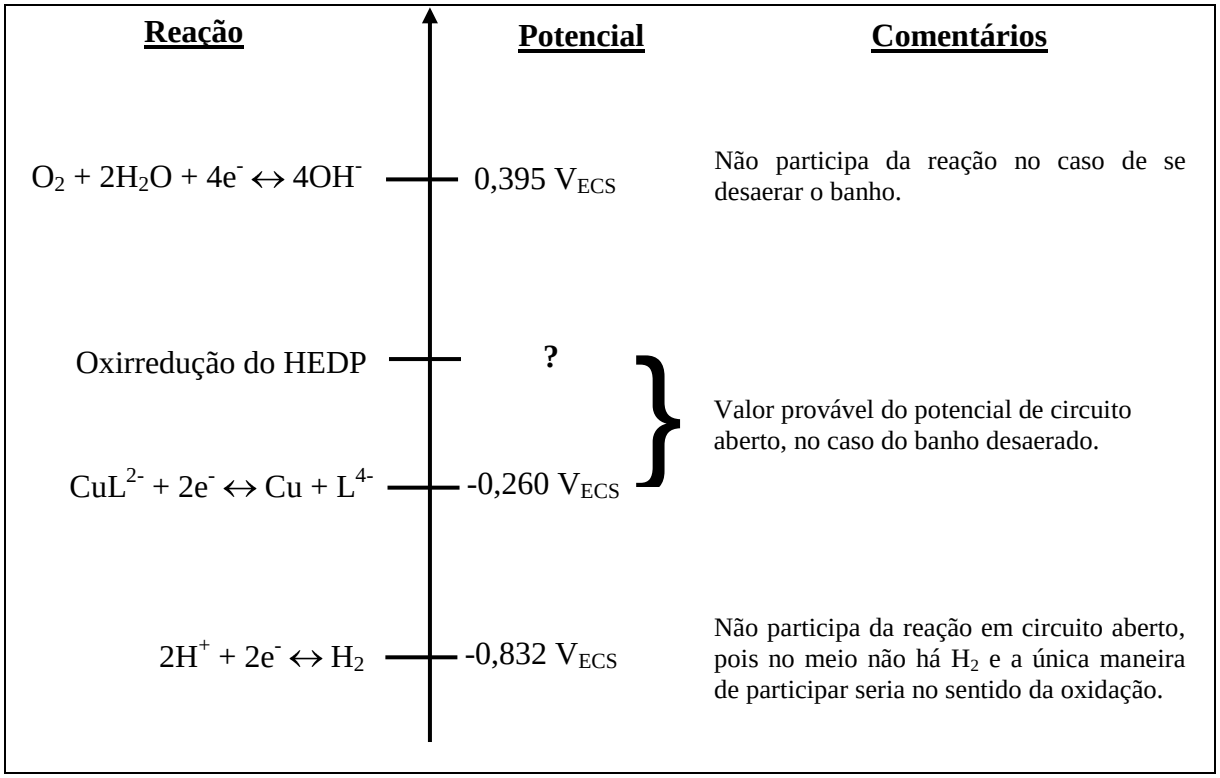


**Figura 5 –** Possíveis reações que ocorrem no sistema Cu / banho toque e as suas posições relativas, em termos de potenciais de equilíbrio.

## Figuras

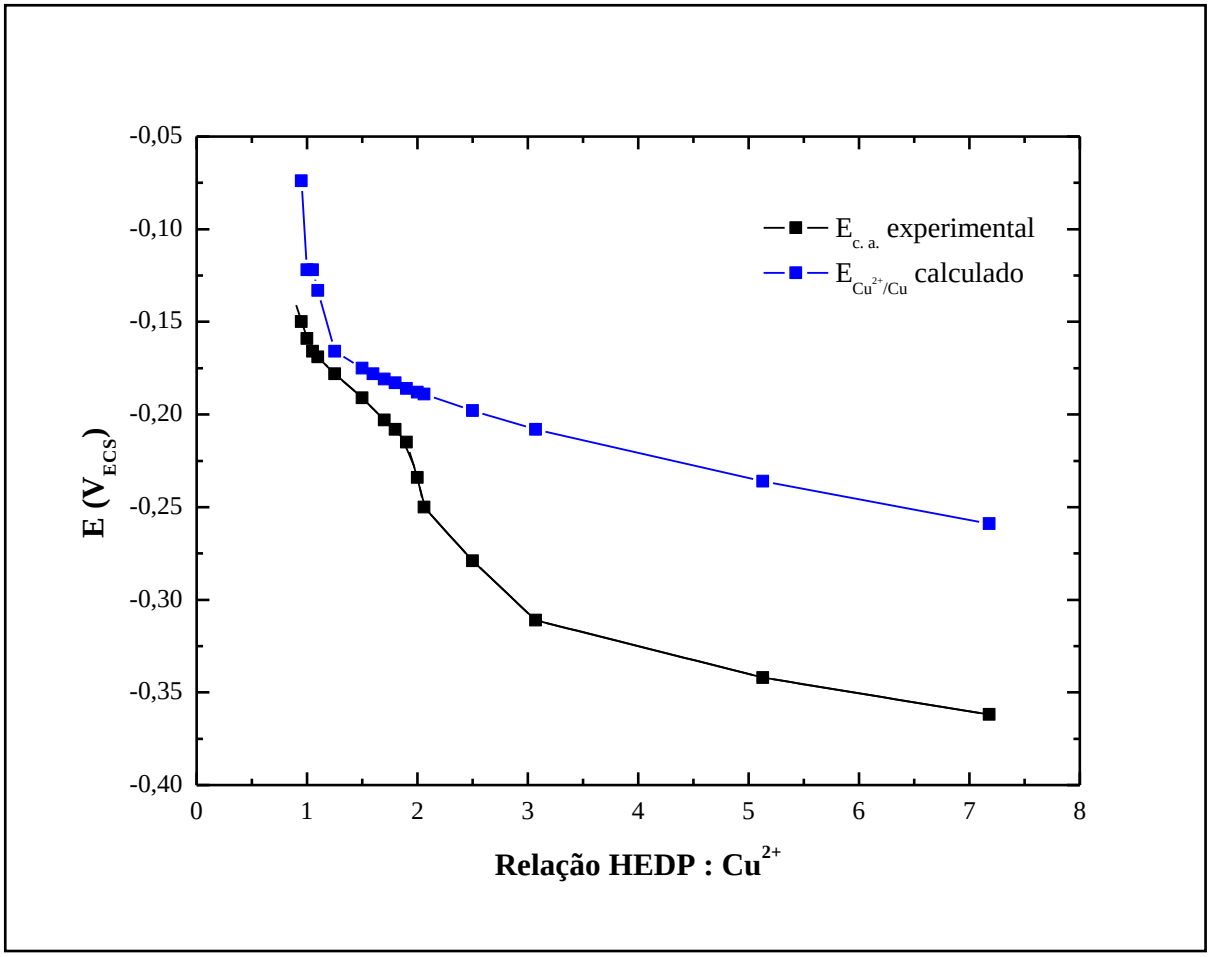


**Figura 6 –** Diagrama da evolução do potencial de circuito aberto do cobre (sistema desaerado) em função da relação [HEDP]:[$Cu^{2+}$] no banho em estudo.