

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Novo processo de eletrodeposição de cobre alcalino isento de cianeto

Juliana V. Custódio^a, Bruna B. Abreu^b, Fernanda M. Queiroz^c,
Célia R. Tomachuk^d

Abstract

The alkaline copper baths containing cyanide have been extensively used for decorative and protective layers. However, these baths exhibit high toxicity and environmental concerns. Although, there is cyanide free baths in the market, the complete replacement of these baths by non-cyanide alkaline copper electrolytes has become a challenge, due to several aspects such as efficiency, metal distribution and effluent treatment. Other complexing agents as, for example, phosphorus-based compounds have been used in non-cyanide baths. These agents exhibited a high molecular weight and hence high consumption and presents high stability and, thus, their waste water treatment is very difficult. In this work, a new process of copper electrodeposition using a new non-cyanide and non-phosphorus alkaline complexing agent, which is environmental and human health friendly, is studied. The Hull cell test performed at 60 °C, at a current of 1 A for 10 min and without stirring, showed that the obtained layer of copper on carbon steel is adherent and present gloss. The new bath is able to produce on complex pieces a copper layer with satisfactory adherence, gloss and good coverage and throwing power.

Keywords: Alkaline, Complexing agent; environmental friendly, Copper, Electroplating.

Resumo

Os banhos de cobre alcalino a base de sais de cianeto são amplamente conhecidos e foram extensivamente utilizados para sistemas de camadas decorativas e de proteção à corrosão. No entanto, estes banhos apresentam elevada toxicidade e preocupações ambientais. Embora já existam banhos de cobre alcalino isentos de cianeto, a completa substituição deste componente se tornou um desafio, por conta de vários aspectos como eficiência, distribuição do metal e o tratamento de efluentes. O emprego de complexantes a base de fósforo, por exemplo, podem apresentar elevado peso molecular, alto custo e alta estabilidade, dificultando o tratamento de águas residuais. Neste trabalho, desenvolveu-se um novo processo de eletrodeposição de cobre alcalino isento de cianeto e compostos de fósforo empregando complexantes amigáveis, tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. Os experimentos em célula de Hull mostraram que a 60 °C aplicando uma corrente de 1 A por 10 minutos e sem agitação a camada eletrodepositada de cobre sobre aço-carbono é aderente e apresenta brilho. Em peças de maior complexidade o desempenho do banho foi satisfatório apresentando boa aderência, brilho, bom poder de cobertura e de penetração.

^aDoutora, Química - SurTec do Brasil Ltda.

^bGraduanda, Engenharia de Materiais - SurTec do Brasil Ltda.

^cDoutora, Engenheira Química - SurTec do Brasil Ltda.

^dDoutora, Engenheira de Materiais – IPEN/CCTM

Palavras-chaves: Alcalino, Complexante, amigável, Cobre, Eletrodeposição.

Introdução

Os banhos de cobre a base de sais de cianeto apresentam excelentes propriedades, porém sua utilização hoje não é desejável por questões ambientais e aspectos de segurança (1,2,3,4). Normalmente, nos banhos para substituir os banhos a base de cianetos, são utilizados sais de cobre complexados (5,6), altamente solúveis e aditivos orgânicos para promover brilho e nivelamento.

Z. Abdel Hamid et al. (7) estudaram o sorbitol como agente complexante e aço inoxidável como substrato. O objetivo foi investigar a concentração do sorbitol, densidade de corrente e temperatura na sua preparação. Segundo os autores, o melhor banho foi obtido com a seguinte composição: 15 g/L de CuSO_4 , 35 g/L de sorbitol, 120 g/L de NaOH, e os seguintes parâmetros: 2 A/dm² e 30 °C. Uma camada aderente, compacta, lisa e com coloração dourada foi depositada com sucesso sobre o aço inoxidável e a presença do sorbitol contribui na eficiência do banho. Almeida et al. (8) estudaram a eletrodeposição de cobre sobre um aço-carbono AISI 1010 em um banho alcalino isento de cianeto. Os estudos foram realizados em meio de NaOH em várias concentrações, glicerol 0,2 mol/L, na ausência e presença de íons sulfato. A melhor eletrodeposição de cobre foi obtida em meio de 1,0 mol/L de Na_2SO_4 obtendo-se uma camada de coloração dourada. O filme se apresentou dourado mesmo na região de evolução de hidrogênio, sugerindo que o glicerinato evita depósitos escuros. O mecanismo de redução do cobre ocorre por meio de dois íons complexos com o Cu(II), o $\text{Cu}(\text{glic})$ e o $[\text{Cu}(\text{glic})_2]^{2-}$. Gerasimenko et al. (9) estudaram a aderência do revestimento de cobre sobre o aço-carbono empregando eletrólitos livres de íons cianeto. A aderência foi analisada através de flexão da chapa de aço e a observação de fendas. A ausência de fendas e escamações foi admitida como sendo uma aderência satisfatória. No primeiro estágio foram comparados os eletrólitos contendo os vários complexantes. Inicialmente os eletrólitos foram testados a 20 °C aplicando uma densidade de corrente de 0,5 A/dm² a 2,0 A/dm² e verificou-se que tanto a mudança da concentração quanto a mudança da densidade de corrente afetam a aderência do cobre sobre o aço.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um banho de cobre alcalino isento de íons cianeto e compostos de fósforo, determinando a melhor composição e os melhores parâmetros do banho na ausência e presença de aditivos. Foram analisados aspectos como poder de cobertura, poder de penetração, aderência, brilho e espessura da camada.

Metodologia

Materiais

Foram empregados como substrato painéis de aço-carbono AISI 1010 zincados (10 cm x 7 cm x 0,1 cm, com área exposta de 0,5 dm²) e peças “caneca” de aço-carbono (peça empregada em dobradiça de porta denominada como peça caneca), com área de 0,36 dm². Os reagentes foram: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH, Na_2CO_3 50 g/L (fixo), complexante e aditivos, comercialmente utilizados em eletrodeposição para cobre. Todos os experimentos foram realizados em meio

naturalmente aerado utilizando célula de Hull (com capacidade de 267 mL) e ânodo de cobre eletrolítico.

Métodos

Pré-tratamento

Os painéis de aço foram submetidos a um pré-tratamento, necessário para a remoção do zinco e/ou óleo e promover a limpeza da superfície metálica removendo sujidades e impurezas; também tem a função de preparar a superfície para garantir uma deposição adequada. O pré-tratamento foi realizado à temperatura ambiente empregado a seguinte sequência:

- 1- Desengraxante Químico* - 15 min
 - 2- Enxague
 - 3- Decapagem I (HCl 1:1) – 1 min
 - 4- Enxague
 - 5- Decapagem II (HCl 1:1 com inibidor de corrosão para ferro) –1 min
 - 6- Enxague
 - 7- Desengraxante Eletrolítico (à base de silicatos) – 4 A –1 min
 - 8- Enxague
 - 9- Ativação (solução de bifluoreto de amônio 5 %) – 1 min
 - 10- Enxague
 - 11- Eletrodeposição
 - 12- Enxague
 - 13- Secagem com jato de ar frio
- *Somente para as peças “caneca” para a retirada de óleo.

Experimentos em célula de Hull

O desenvolvimento do banho de cobre iniciou-se com um *screening* de complexantes para cobre. O critério para a seleção do complexante foi a ausência de fósforo e baixo peso molecular. Para esta seleção, utilizou-se o procedimento analítico de titulação volumétrica com NaOH, observando a região acima de pH 10. A partir da seleção do complexante seguiram-se os experimentos em célula de Hull.

Empregando a célula de Hull, o objetivo foi encontrar uma composição de banho apropriada para obter eletrodepósitos do cobre com boa distribuição de camada, brilho, aderência e velocidade de eletrodeposição satisfatória.

Foram utilizados os seguintes reagentes variando as concentrações:

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (40 g/L a 80 g/L);
- NaOH (100 g/L a 240 g/L);
- Complexante (30 g/L a 123 g/L);
- Aditivos (1 gota a 2 mL).

E variando os seguintes parâmetros:

- Corrente (0,5 A; 0,75 A e 1 A);
- Tempo (3 min, 5 min, 10 min e 15 min);
- Temperatura (20 °C a 70 °C), na ausência e presença de agitação a ar.

A célula de Hull permite estudar revestimentos eletrolíticos, fazendo variar a densidade de corrente ao longo de um painel metálico. As medidas desta célula são padronizadas e a variação da densidade de corrente ocorre dentro de uma escala operacional. O depósito obtido permite analisar o efeito da densidade de corrente aplicada e a qualidade da deposição em função da distância entre os eletrodos (10). A partir de uma composição padrão é possível observar variações, por meio da mudança de parâmetros como temperatura, intensidade de corrente, pH, limpidez, entre outros, sendo possível reconhecer faltas ou excessos de determinados componentes e aditivos presentes no banho. No caso de aditivos, esta célula permite também reconhecer a influência dos mesmos para se chegar a uma composição apropriada (11,12).

Na célula de Hull, **Figura 1**, o cátodo apresenta uma variação contínua de corrente ao longo do comprimento, por esta razão a espessura da camada depositada também apresenta uma variação contínua. Ao se medir a espessura em cada ponto é possível ter uma idéia, ao menos qualitativa, do poder de penetração (13).

Em sistemas de banhos alcalinos, em comparação aos banhos ácidos, a presença do complexante promove variações significativas em algumas variáveis, como a queda ôhmica e a resistência de polarização. Neste caso, nos estudos em célula de Hull, para se obter valores de densidade de corrente em pontos distintos é necessário considerar as resistências de polarização que ocorrem nas interfases ânodo/eletrólito e cátodo/eletrólito, **Figura 2**. A determinação dos valores de resistência de polarização é experimental, utilizando técnicas eletroquímicas de voltametria. Contudo, este não é o foco deste trabalho.

Em termos práticos os valores usuais de densidades de corrente partem de valores gerais, como 1 A/dm², para sistemas parados, e 0,5 A/dm² para sistemas de tambor rotativo. Estes valores aliados aos resultados obtidos em célula de Hull, que em geral partem de intervalos de 0,5 A a 2 A se obtêm valores de densidade de corrente.

Ensaio de eletrodeposição em tanque de 5 litros

Este ensaio teve como objetivo utilizar a composição e os parâmetros que apresentaram o melhor resultado em célula de Hull. Neste caso, foram utilizadas peças denominadas “caneca” por apresentarem uma geometria mais complexa. Os principais aspectos analisados foram o brilho, o poder de cobertura, o poder de penetração e a aderência.

Medidas de espessura utilizando a técnica de espectrometria de raio X

As medidas de espessura da camada foram realizadas com o equipamento FISCHERSCOPE® X-RAY, utilizando o método de fluorescência de energia dispersiva de raio X. A medida de espessura da camada sobre o aço-carbono AISI 1010 foi realizada conforme a norma ASTM

B 568-98 (2009)(14). Nos painéis, foram selecionados três pontos distribuídos entre a alta, a média e a baixa densidade de corrente e nas peças “caneca” foram selecionados seis pontos distintos.

Resultados e discussão

Realizando os ensaios experimentais em célula de Hull, com a gama de concentrações e a gama de parâmetros estudados, foi possível obter a eletrodeposição do cobre sobre o aço AISI 1010.

Os resultados obtidos mostraram uma eletrodeposição satisfatória utilizando a seguinte composição: 80 g/L de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 160 g/L de NaOH e os seguintes parâmetros: 60 °C, 1 A, 10 min e sem agitação, **Figura 3a**.

A camada de cobre eletrodepositada sobre o aço-carbono apresentou-se aderente, não ocorrendo depósitos de granulação grosseira ou depósitos pulverulentos, **Figura 3b**.

No decorrer da eletrodeposição, não foi observada a evolução de hidrogênio na região de alta densidade de corrente e no ânodo não ocorreu precipitações.

Embora o depósito apresentasse regiões ligeiramente opacas (região de mais alta densidade de corrente) e regiões com brilho (região de média e baixa densidade de corrente), não houve a presença de falhas ou descontinuidades. A deposição ocorreu por toda a extensão da superfície metálica proporcionando um bom poder de cobertura.

Medidas de espessura da camada exibiram os seguintes valores nas regiões de alta, média e baixa densidade de corrente, respectivamente:

2,863 μm ; 2,687 μm e 1,861 μm .

Estes valores fornecem uma relação entre a alta e baixa densidade de corrente de 1,5; sugerindo uma boa distribuição da camada.

Adição de aditivos

Os aditivos apresentam a propriedade de atuar nas características da camada eletrodepositada, como espessura, brilho entre outras. Em função disso foi realizando um *screening* com aditivos comerciais. O objetivo foi de promover um aumento na espessura da camada e no brilho.

Na **Figura 4**, é apresentado o painel após eletrodeposição do cobre na presença de aditivos. É possível observar que com a adição de aditivos houve um aumento tanto na espessura quanto no brilho da camada eletrodepositada sugerindo a sua atuação no refinamento dos grãos. O brilho se estende por, praticamente, toda a área do painel que esteve em contato com o banho.

Os valores de espessura da camada obtidos nas regiões de alta, média e baixa densidade de corrente respectivamente:

3,840 μm ; 3,318 μm e 2,722 μm .

Observa-se que houve um aumento expressivo na camada. Estes valores fornecem uma relação entre a alta e baixa densidade de corrente de 1,4; mostrando uma melhor distribuição da camada em comparação ao resultado obtido na ausência de aditivo, **Figura 3b**.

Ensaio em tanque de 5 litros

A partir dos resultados obtidos em célula de Hull, foram realizados ensaios com peças de maior complexidade geométrica, neste caso as peças “caneca” em tanque de 5 L. O objetivo foi verificar o poder de cobertura e de penetração, a espessura da camada, a velocidade de deposição e o brilho.

Os experimentos em célula de Hull permitiram observar a região onde ocorrem os melhores depósitos, **Figura 4**. Neste caso, foram escolhidos valores de corrente entre a região de alta e média densidade de corrente.

Os ensaios em tanque foram realizados aplicando, por peça, valores de corrente de 0,6 A; 0,8 A e 1,0 A, respectivamente, utilizando duas peças por vez, para verificar a reprodutibilidade. Os parâmetros empregados foram: 60 °C, 10 min, sem agitação e na presença de aditivos.

Na **Figura 5**, são apresentadas as peças “caneca” e os respectivos valores de densidade de corrente e espessura da camada. A eletrodeposição do cobre sobre as peças foi considerada aceitável e satisfatória, ocorrendo por toda a extensão da peça, proporcionando boa distribuição da camada, bom poder de penetração, brilho e apresentando reprodutibilidade. O brilho apresentou variações de baixo a excelente.

Na **Tabela 1**, são apresentados os valores de corrente, densidade de corrente, espessura da camada, velocidade de deposição e brilho. Observa-se que com o aumento da corrente a espessura da camada aumenta e a velocidade de deposição chega a 0,30 $\mu\text{m}/\text{min}$. Aplicando 1,0 A, por peça, se obtêm maior espessura de camada e com 0,8 A obteve-se maior brilho, assim admitiu-se como melhor resultado a condição de 0,8 A; por peça, que corresponde a 2,2 A/dm^2 e o brilho, neste caso, foi classificado como excelente.

Para a verificação da aderência da camada eletrodepositada sobre a superfície do aço estudada, as peças obtidas aplicando 2,2 A/dm^2 , foram colocadas em uma estufa, a temperatura de 70 °C por um período de tempo de 15 h, **Figura 6**.

As peças se tornaram levemente douradas devido ao processo natural de oxidação do cobre ao ar. Contudo, não ocorreu a formação de bolhas, fendas ou rachaduras sugerindo boa aderência e o brilho se conservou.

Conclusões

A célula de Hull foi essencial para verificar a possibilidade, a composição e os parâmetros de eletrodeposição do cobre sobre o aço-carbono AISI 1010.

A eletrodeposição do cobre foi satisfatória empregando a seguinte composição: 80 g/L de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; complexante; 160 g/L de NaOH, na ausência e presença de aditivos e os seguintes parâmetros: 60 °C, 1 A, 10 min e sem agitação.

A camada se apresentou lisa, não apresentando depósitos de granulação grosseira ou pulverulentos. A evolução de hidrogênio não ocorre na região de alta densidade de corrente.

O revestimento apresenta aderência, brilho, bom poder de cobertura e de penetração; não ocorrendo a presença de falhas ou discontinuidades.

A adição de aditivos aumenta a espessura da camada e o brilho, atuando no refinamento dos grãos. Os resultados apresentaram boa reprodutibilidade.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de pós-doutorado concedida.

Ao Dr. Rolf H. Jansen pelo apoio.

Figuras e tabelas

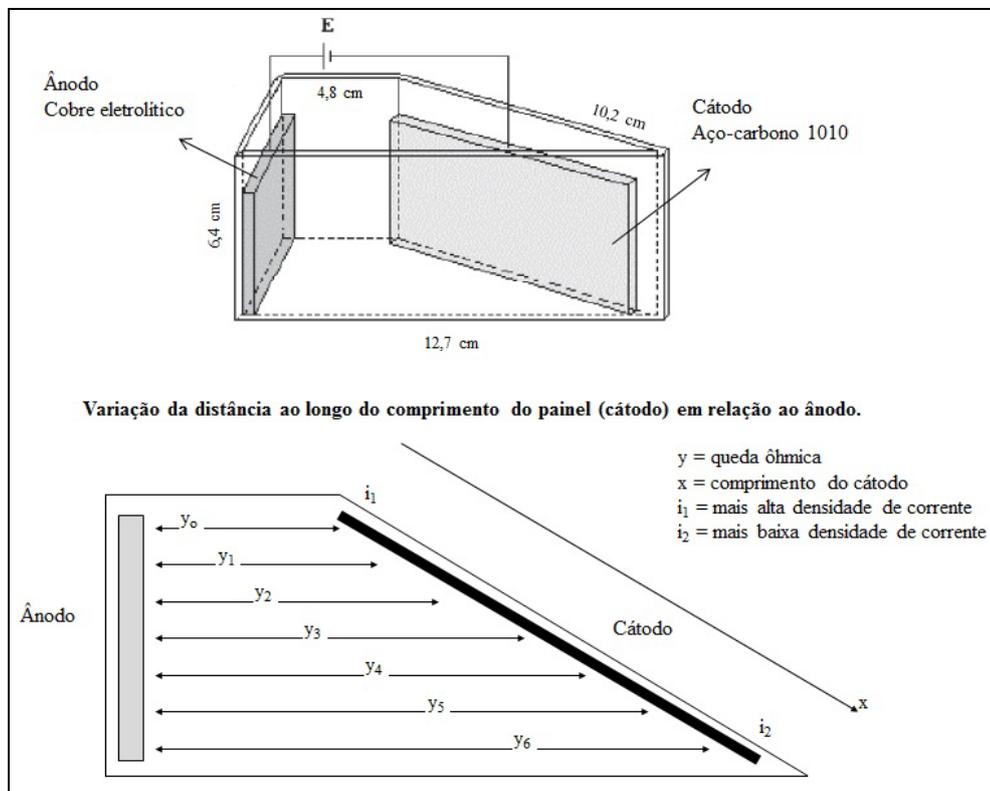


Figura 1 – a) Célula de Hull padrão. b) Esquema de representação da variação da queda ôhmica ao longo do cátodo.

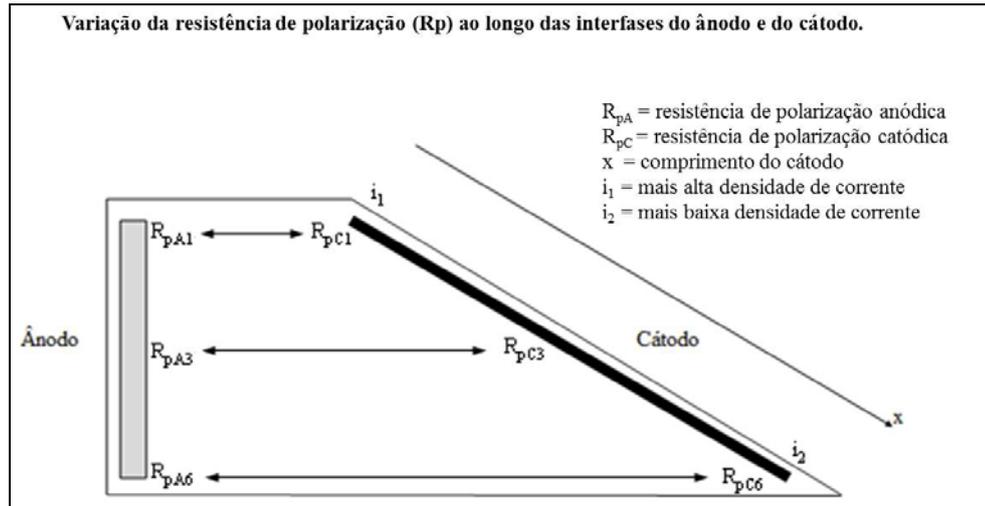


Figura 2 – Esquema de representação da variação da resistência de polarização ao longo das interfaces ânodo/eletrólito e cátodo/eletrólito na célula de Hull.

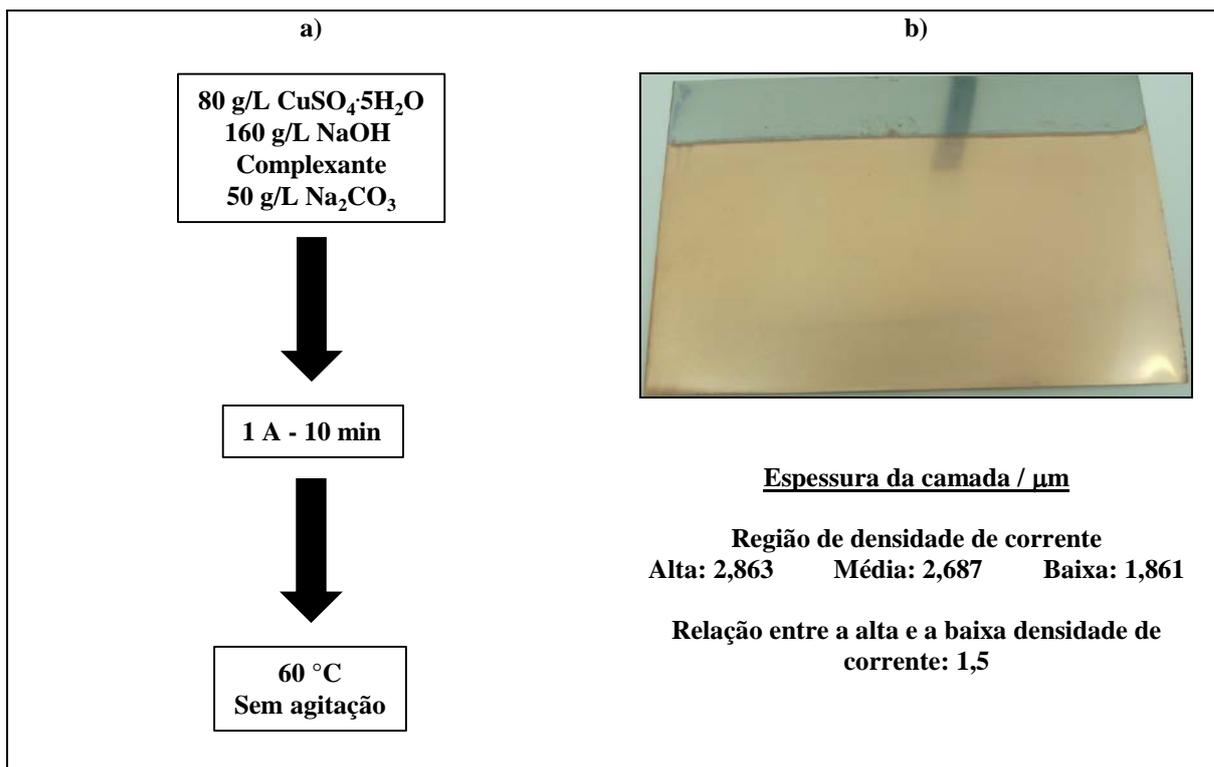


Figura 3 – a) Composição e parâmetros utilizados na eletrodeposição do cobre sobre o aço-carbono AISI 1010. b) Painel de aço-carbono AISI 1010 após eletrodeposição do cobre na ausência de aditivos empregando célula de Hull.



Figura 4 - Painel de aço-carbono AISI 1010 após eletrodeposição do cobre na presença de aditivos empregando célula de Hull. Composição do banho: 80 g/L de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 160 g/L de NaOH, complexante e os parâmetros empregados foram: 60 °C, 10 min e sem agitação.

	1,7 A/dm ² por peça		2,2 A/dm ² por peça		2,8 A/dm ² por peça	
Peça 1						
Peça 2						
	Espessura da camada / μm					
	Peça 1	Peça 2	Peça 1	Peça 2	Peça 1	Peça 2
	1- 1,612	1- 1,645	1- 2,481	1- 2,342	1- 2,651	1- 2,546
	2- 1,539	2- 1,707	2- 2,283	2- 2,283	2- 3,168	2- 2,522
	3- 1,256	3- 1,455	3- 1,423	3- 1,920	3- 3,664	3- 3,040
	4- 1,397	4- 1,477	4- 2,067	4- 2,155	4- 2,609	4- 2,222
	5- 1,613	5- 1,870	5- 2,449	5- 2,463	5- 2,620	5- 2,748
	6- 1,728	6- 1,808	6- 2,913	6- 2,640	6- 3,146	6- 2,981

Figura 5 – Eletrodeposição de cobre sobre peças “caneca” de aço-carbono AISI 1010 variando a densidade de corrente. Parâmetros: 60 °C, 10 min, sem agitação e na presença de aditivos.

Tabela 1 – Variação da espessura da camada e do brilho em função da densidade de corrente

Corrente aplicada (A)	Densidade de corrente (A/dm ²)	Espessura da camada (μm)	Velocidade de deposição (μm/min)	Brilho
0,6	1,7	1,592 ± 0,068	0,16	Baixo
0,8	2,2	2,285 ± 0,016	0,23	Excelente
1,0	2,8	2,93 ± 0,15	0,30	Bom

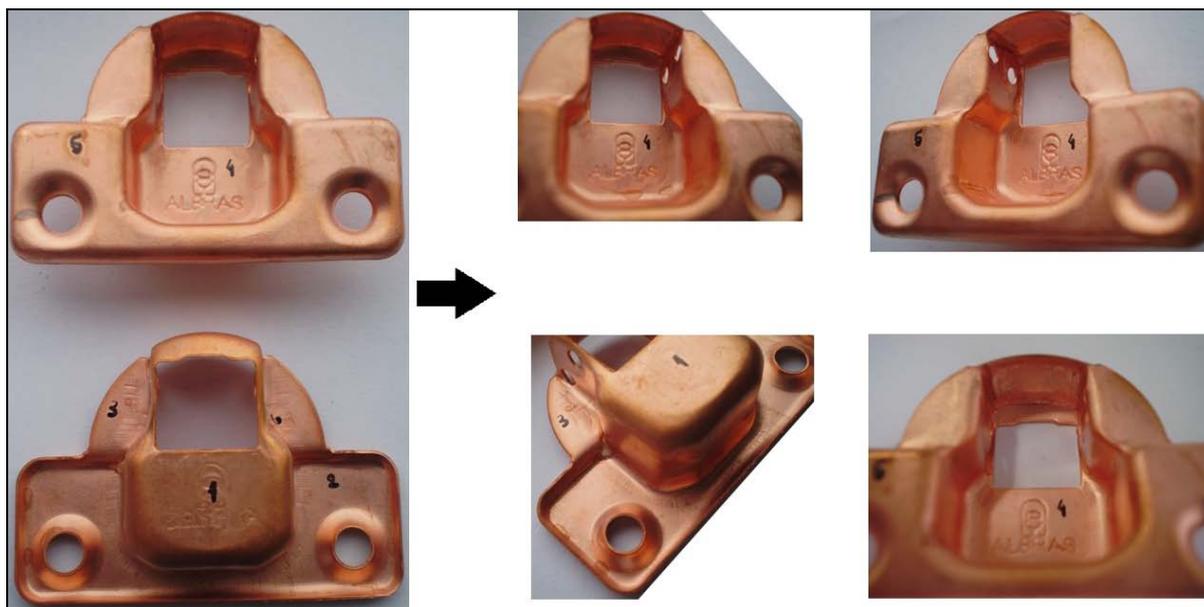


Figura 6 – Peças “caneca” de aço-carbono AISI 1010 revestidas com cobre após exposição em estufa, a uma temperatura de 70 °C, por um período de 15 h.

Referências bibliográficas

- (1) MARQUES, A. L. B.; CHIERICE, G. O. Elimination of the copperzinc interference in anionic stripping voltammetry by addition of a complexing agent. **Talanta**, v. 38, n. 7, p. 735-739, 1991.
- (2) YU, H.; SONG, Shi-When; LIAN, Yuan-Yuan; LIU, Zhen-Ye; QI, Guang-Cai. Electrochemical preparation of copper hexacyanoferrate nanoparticles under the synergic action of EDTA and H₂AuCl₄. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 650, p. 82-89, 2010.
- (3) SILVA, A. I. F. Da; AFONSO, J. C. e SOBRAL, L. G. S. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. **Química Nova**, v. 31, n 7, p. 1843-1850, 2008.
- (4) **The Canning Handbook** - Surface Finishing Technology. 23 ed. New York, 1989, p. 522.

-
- (5) PECEQUILO, C. V.; PANOSSIAN, Z. Study of copper electrodeposition mechanism from a strike alkaline bath prepared with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid through cyclic voltammetry technique. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3870–3875, 2010.
- (6) WATANABE, R. H.; GOIS, M. C.; LIMA-NETO, B.S. Organic additive–copper(II) complexes as plating precursors. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 497–502, 2009.
- (7) HAMID, Z. A. and AAL, A. A. New environmentally friendly noncyanide alkaline electrolyte for copper electroplating. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, nº 10-11, p. 1360-1365, 2009.
- (8) ALMEIDA, M. R. H. De; CARLOS, I. A.; LIMA-NETO, B. S. and PALLONE, M. J. A. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 763-773, 2002.
- (9) GERASIMENKO, A. A.; KRIVORUCHKO, M. P. and KORZHAVINA, V. V. Enhancing the adhesion of copper electroplates to steel substrates. Cyanide-free alkaline baths. **Protection of metals**, v. 36, n 3, p. 285-288, 2000.
- (10) SILVA, G. M. M. C. **Metais e Ligas Metálicas: Uma abordagem experimental no Secundário**. Mestrado (Química para o Ensino). Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. p. 61, Junho 2007. Porto, Portugal.
- (11) PONTE, H. A. **Aplicação da Célula de Hull**. Universidade Federal do Paraná – Setor de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química. Disciplina de eletroquímica–TQ417 (<http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Celula%20de%20Hull.pdf>).
- (12) Manual Técnico SurTec - **Tratamento de Superfícies** – 3ª ed. p. 97. São Bernardo do Campo, 2009.
- (13) SILVA, G. P.; FREIRE, N. S.; MATOS, D. E.; CORREIA, A. N. e LIMA-NETO, P. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 15-19, 2006.
- (14) ASTM B200 – 85. Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Lead and Lead-Tin Alloys on Steel and Ferrous Alloys. (2009).