

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).

Efeito dos parâmetros de deposição na eletrodeposição de ligas Cu-Zn a partir de banhos contendo glicina

Julyana R. Garcia¹, Aderval S. Luna², Dalva C. B do Lago³, Lilian F. de Senna⁴

Abstract

Complexant agents are generally added to alloy electrodeposition solutions to reduce the activity of the more positive ion in solution, making the reduction potentials of the metals that form the alloy (for example, Cu and Zn) closer, and permitting their simultaneous deposition on the cathode. In this study, solutions were prepared for the electrodeposition of Cu-Zn alloys containing CuSO₄ (0.02 mol/L), varying their ZnSO₄ concentration and the pH values. Glycine (C₂H₅NO₂) was used as the complexant agent, at two concentrations values: 0.80 mol/L and 1.00 mol/L. These solutions were both used to obtain the polarization curves of steel substrate, and for the production of Cu-Zn coatings on the same substrate. In both cases, a cell with three electrodes was used: a saturated sulfate electrode (ESS) as a reference, a brass plate as counter electrode and a steel disc as working electrode. The coatings were produced from a central composite planning 2³ and analyzed after dissolution, by atomic absorption spectrometry, flame (FAAS). The results show that these variables directly influence the profile of the polarization curves and the content of metals in the deposited alloy.

Resumo

Agentes complexantes são geralmente empregados em soluções para eletrodeposição de ligas metálicas com a finalidade de reduzir a atividade do íon mais nobre em solução, aproximando assim os potenciais de redução dos metais formadores da liga (por exemplo, Cu e Zn) e permitindo que ocorra a deposição simultânea de ambos os metais no catodo. Neste trabalho foram preparadas soluções para a eletrodeposição de ligas Cu-Zn contendo CuSO₄ (0,02 mol/L), variando-se a concentração ZnSO₄, e o pH das mesmas. Utilizou-se glicina (C₂H₅NO₂) como agente complexante, em duas concentrações: 0,80 mol/L e 1,00 mol/L. Estas soluções foram utilizadas tanto para a obtenção de curvas de polarização do substrato de aço, quanto para a produção dos revestimentos de liga Cu-Zn sobre os mesmos substratos. Em ambos os casos, uma célula de três eletrodos foi empregada: eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS) como referência, uma chapa de latão como contra-eletrodo e discos de aço como eletrodo de trabalho. Os revestimentos foram produzidos a partir de um planejamento composto central 2³ e analisados, após dissolução, por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Os resultados demonstram que as variáveis estudadas

¹ Aluna de Iniciação Científica CNPq, graduando em Licenciatura em Química - UERJ

² Professor, D.Sc., Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

³ Professora, D.Sc., Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

⁴ Professora, D.Sc., Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

influenciam diretamente no perfil das curvas de polarização e no teor dos metais na liga depositada.

Palavras-chave: eletrodeposição, ligas de Cu-Zn, glicina.

Introdução

A eletrodeposição de ligas, por meio da redução simultânea de cátions de dois ou mais metais, permite a obtenção de camadas cujas propriedades são superiores às das dos metais puros. Comparativamente aos metais isolados, as camadas de liga possuem propriedades com faixas de atuação mais amplas, podendo, dessa forma, satisfazer melhor certas características mecânicas, físicas, elétricas, magnéticas e eletroquímicas para uma determinada faixa de composição química.

Ligas de Cu-Zn são comumente usadas devido às suas características decorativas e anticorrosivas. Usualmente, essas ligas são obtidas a partir de banhos de cianeto, que são altamente poluentes. Em busca de alternativas, uma série de outros banhos não-cianídricos vem sendo utilizada, objetivando diminuir a toxicidade e o custo do processo e produzir ligas com características similares à do cianeto. Uma alternativa usualmente aplicada tem sido a substituição por aminoácidos, tal como a glicina, utilizada neste trabalho.

Em continuidade a uma série de trabalhos relacionando a produção de eletrodepósitos de liga Cu-Zn a partir de banhos ambientalmente não agressivos, no presente estudo produziu-se revestimentos de liga de Cu-Zn a partir de banhos contendo glicina em dois valores de concentração diferentes, a temperatura ambiente e agitação constante, com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros estudados: concentração de zinco no banho, pH e densidade de corrente aplicada.

Revisão bibliográfica

A eletrodeposição de ligas Cu-Zn é um processo industrial muito usado para revestir substratos metálicos menos nobres, conferindo-lhes novas propriedades, inclusive anticorrosivas. Para a produção de tais revestimentos por eletrodeposição, torna-se necessário que a deposição de todos os metais formadores da liga ocorra simultaneamente no cátodo.

A glicina tem sido usada como um agente complexante na eletrodeposição de Cu-Zn por sua capacidade de formar complexos estáveis com cobre e zinco ($K_{f\text{ Cu-gli}} = 4,07 \times 10^8$ e $K_{f\text{ Zn-gli}} = 1,65 \times 10^5$, respectivamente). Por ser um aminoácido, a glicina permite a deposição de ligas metálicas a partir de aminocomplexos, oferecendo um custo mais baixo, depósitos com boa aderência ao substrato de aço e efluentes não poluentes, sendo assim uma alternativa interessante ao uso de banhos tóxicos à base de cianeto (1). Segundo estudos anteriores (2), a codeposição de ligas de Cu-Zn a partir dos banhos à base de glicinato de sódio poderia ser classificada como um sistema de deposição regular, obtendo-se elevada eficiência de corrente catódica do banho, e aproximadamente 100 % dos banhos contém altas concentrações de íons cobre. Em trabalhos anteriores de Garcia e colaboradores (3), com menores concentrações de glicina, observou-se que em maiores densidades de correntes ocorre deposição anômala, onde a deposição de zinco é favorecida em relação àquela do cobre.

Neste trabalho, foram produzidos revestimentos de liga Cu-Zn a partir de banhos contendo glicinato de sódio, a temperatura ambiente, sob agitação constante, variando-se o pH e a concentração de zinco na solução, além da densidade de corrente aplicada. Objetiva-

se, assim, contribuir para uma melhor compreensão dos processos de eletrodeposição de ligas Cu-Zn obtidas a partir destes eletrólitos.

Materiais e Métodos

Os ensaios de polarização e de eletrodeposição foram realizados galvanostaticamente à temperatura ambiente, com um potenciostato/galvanostato PT – 05, desenvolvido para o presente estudo (Figura 1). Em ambos os casos foram utilizados discos de aço-carbono, com área exposta de $4,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, como eletrodo de trabalho. Uma placa de latão (67% m/m de Cu e 33% m/m de Zn) de $1,6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ foi usada como contra-eletrodo, o qual era previamente decapado por 1 minuto em solução contendo 10% v/v de HNO_3 e 20% v/v de H_2SO_4 , lavado com água deionizada e álcool etílico, sendo finalmente seco antes de ser inserido na célula. O potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS). Os ensaios foram realizados na célula apresentada na Figura 1.

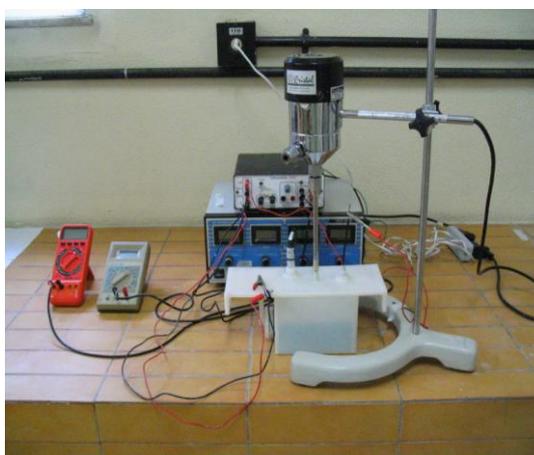


FIGURA 1 – Sistema usado para os experimentos de eletrodeposição.

A composição dos eletrólitos é descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (mol/L) e pH dos banhos estudados.

Banho*	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2^*$	pH
1/1A	0,02	0,05	0,14	0,80/1,00	8,0
2/2A	0,02	0,15	0,14	0,80/1,00	8,0
3/3A	0,02	0,05	0,14	0,80/1,00	10,0
4/4A	0,02	0,15	0,14	0,80/1,00	10,0
5/5A	0,02	0,10	0,14	0,80/1,00	9,0
6/6A	0,02	0,10	0,14	0,80/1,00	7,3
7/7A	0,02	0,10	0,14	0,80/1,00	10,7
8/8A	0,02	0,02	0,14	0,80/1,00	9,0
9/9A	0,02	0,18	0,14	0,80/1,00	9,0

* Banhos contendo 0,80 mol/L (1, 2, etc.) ou 1,00 mol/L (1A, 2A, etc.) de glicina

As composições da Tabela 1 foram escolhidas com base em resultados anteriormente obtidos (4) para eletrodeposição de ligas de cobre em banhos similares, bem como nos resultados iniciais obtidos por Garcia e colaboradores (3,5) em banhos contendo glicina. Os

valores de pH das soluções empregadas, os quais são também mostrados na Tabela 1, foram ajustados empregando solução de NaOH 1,0 mol/L, ou H₂SO₄ concentrado.

Objetivando verificar as melhores condições para aplicação do sistema aço-carbono recoberto com ligas Cu-Zn, o processo de eletrodeposição da liga foi realizado utilizando um planejamento fatorial estrela 2³ (Tabela 2), avaliando-se quantitativamente a influência das variáveis independentes (densidade de corrente, *I*, concentração de zinco em solução, [Zn²⁺] e *pH*) sobre a eficiência de corrente catódica (*Ef*) e teor dos metais componentes da liga (%*m/m Cu* e %*m/m Zn*). Após a eletrodeposição, os revestimentos eram solubilizados em ácido nítrico 20 % v/v, sendo posteriormente analisados por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). A partir destes dados foram obtidas as massas depositadas para cada um dos íons, bem como a massa total do depósito. Com estes dados foi possível calcular os valores de eficiência de corrente catódica e os teores de cada metal na liga depositada. A Tabela 2 apresenta também os valores codificados e reais das variáveis independentes.

Tabela 2 – Matriz do planejamento 2³ e valores reais empregados no planejamento

Experimento N ^o	Valores codificados			Valores reais		
	Densidade de corrente (cod.)	[Zn ²⁺] (cod.)	pH (cod.)	Densidade de corrente (A/m ²)	[Zn ²⁺] (mol/L)	pH
1	-1	-1	-1	25	0,05	8,0
2	+1	-1	-1	80	0,05	8,0
3	-1	+1	-1	25	0,15	8,0
4	+1	+1	-1	80	0,15	8,0
5	-1	-1	+1	25	0,05	10,0
6	+1	-1	+1	80	0,05	10,0
7	-1	+1	+1	25	0,15	10,0
8	+1	+1	+1	80	0,15	10,0
9	0	0	0	52	0,10	9,0
10	0	0	0	52	0,10	9,0
11	0	0	0	52	0,10	9,0
12	-1,68	0	0	4,9	0,10	9,0
13	1,68	0	0	99	0,10	9,0
14	0	0	-1,68	52	0,02	9,0
15	0	0	1,68	52	0,18	9,0
16	0	-1,68	0	52	0,10	7,3
17	0	1,68	0	52	0,10	10,7

A Equação 1 representa o modelo correspondente à superfície quadrática completa entre as respostas e os fatores, que é obtido aplicando-se o planejamento estrela com ponto central para os ensaios de eletrodeposição.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (1)$$

onde \hat{y} é igual à variável predita (eficiência de corrente catódica e teores dos metais componentes da liga), x_1 corresponde à densidade de corrente (*I*), x_2 corresponde à

concentração de zinco no banho ($[Zn^{2+}]$), x_3 representa o pH , $x_i x_j$ é o termo da interação entre dois dos parâmetros estudados, e os b_i são os coeficientes da equação. Tal equação será aplicada para todas as variáveis, utilizando, com base no teste t , todos os efeitos que exerçam influência significativa ($p < 0,05$).

Para a análise estatística dos dados experimentais foi usado o *software* STATISTICA for windows, versão 7.0.

Resultados

Os revestimentos produzidos apresentaram coloração variando do rosa salmão ao vermelho, porém, em sua grande maioria, apresentavam-se sem brilho e manchados. Os resultados abaixo descritos são referentes à eficiência de corrente catódica (%), e composição da liga, em termos de teores de cobre e zinco (%m/m).

Curvas de polarização

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização do substrato de aço-carbono, obtidas a partir dos banhos da Tabela 1, para 0,8 mol/L e 1,0 mol/L de glicina no meio. Nota-se que, enquanto as curvas levantadas nos banhos contendo 0,8 mol/L de glicina não se observa qualquer diferença significativa (Figura 2A), as curvas obtidas em meio contendo 1,0 mol/L do ligante (Figura 2B) apresentam polarização, em função da quantidade de íons Zn^{2+} presente na solução e do pH do meio. Esta diferença também está diretamente ligada à quantidade do ligante no banho, pois desse modo, ocorre maior complexação dos metais presentes no meio.

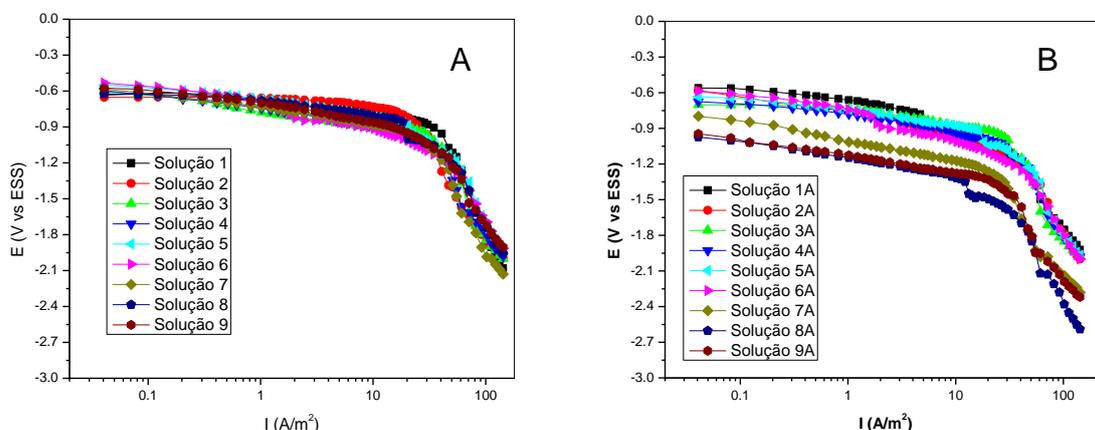


FIGURA 2 – Curvas de Polarização do aço carbono obtidas a partir das soluções da Tabela 1 contendo (A) 0,8 mol/L de glicina; (B) 1,0 mol/L de glicina.

Eficiência de Corrente Catódica (Ef)

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados obtidos para a Ef com base no planejamento apresentado na Tabela 2 para as concentrações de glicina 0,8 mol/L e 1,0 mol/L, respectivamente.

Pela análise dos diagramas de Pareto (Figuras 3A e 4A), verifica-se que a magnitude de cada efeito é apresentada em colunas e a linha transversal às colunas, correspondente ao

valor de $p=0,05$, indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. Com 95 % de confiança foi observado que para a concentração 0,8 mol/L de glicina (Figura 3A) apenas os parâmetros I e $[Zn^{2+}]$ influenciaram linearmente e em direções opostas a variável estudada ($p<0,04$ e $p<0,03$, respectivamente), havendo ainda a influência da variação quadrática de I ($p<0,01$) sobre esta mesma variável, conforme apresentado da Equação 2.

$$\hat{Ef} = 93 + 5,1I + 6,0[Zn^{2+}] - 11I^2 \quad (2)$$

As superfícies de resposta para Ef correspondentes a 0,8 mol/L de glicina (Figuras 3B a 3D) mostram que para valores intermediários de I (valor codificado = 0, correspondente a 52 A/m²), verifica-se uma tendência de aumento para Ef , quando associado a um aumento de $[Zn^{2+}]$, praticamente independente do valor de pH empregado, confirmando o fato deste último parâmetro não ter sido considerado estatisticamente significativo.

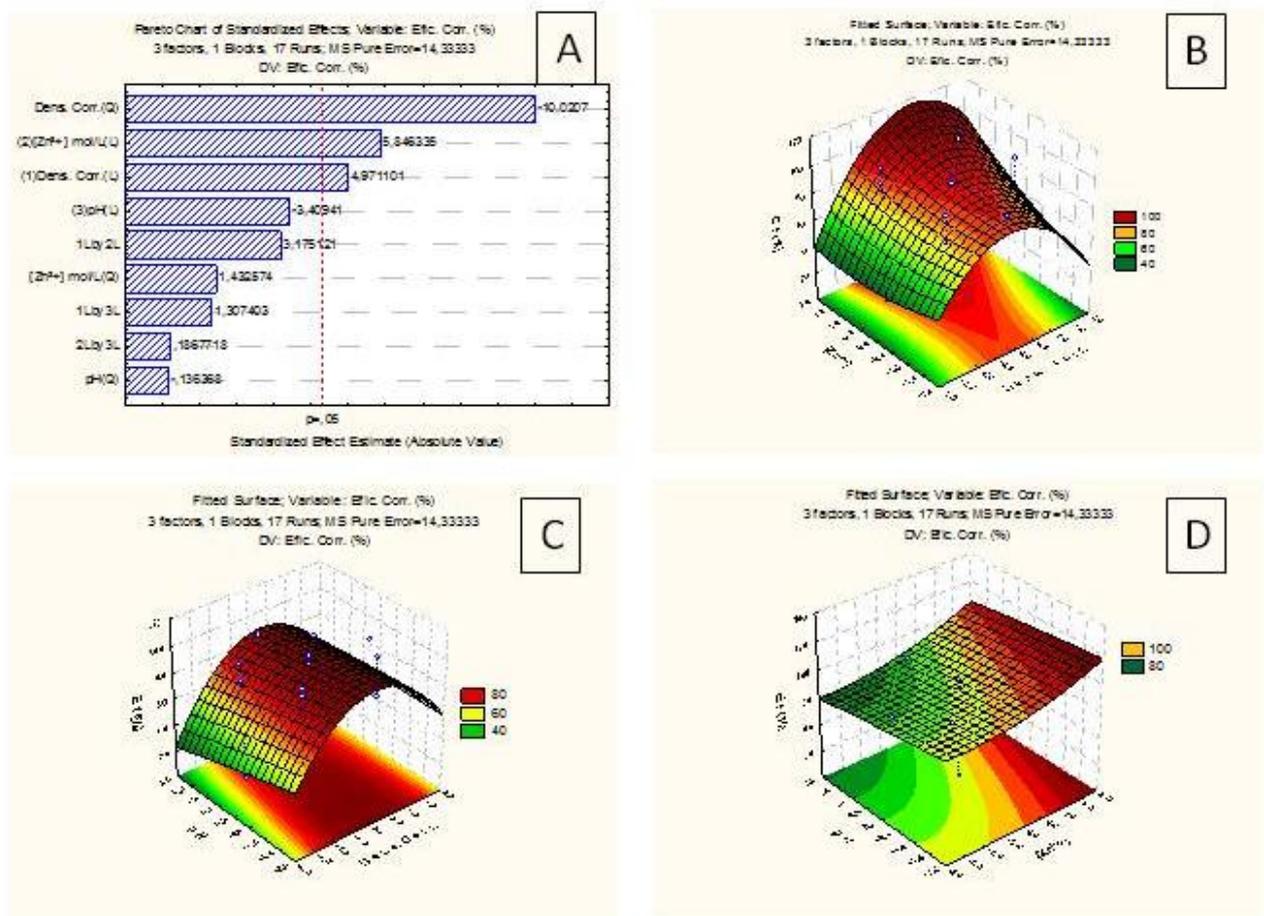


FIGURA 3 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; Superfícies de resposta da interação entre: (B) I e $[Zn^{2+}]$; (C) I e pH ; (D) $[Zn^{2+}]$ e pH . Variável: *Eficiência de Corrente (Ef)* em 0,8 mol/L de glicina.

A Figura 4A apresenta o diagrama de Pareto para a Ef para a condição de 1,0 mol/L de glicina, também com base no planejamento da Tabela 2. Neste caso, o único parâmetro que influencia a resposta da variável estudada é a $[Zn^{2+}]$ no modo linear ($p<0,03$), conforme demonstrado pela Equação 3. Contudo, é válido ressaltar que o parâmetro $[Zn^{2+}]$ no seu modo quadrático ficou próximo da significância estatística ($p<0,06$) e poderá influenciar nas análises das superfícies de resposta.

$$\hat{Ef} = 86 + 11[Zn^{2+}] \quad (3)$$

A observação das superfícies de resposta (Figuras 4B a 4D) mostra as principais tendências verificadas para Ef dos revestimentos produzidos a partir da concentração 1,0 mol/L de glicina. Assim, espera-se um aumento de Ef em condições valores intermediários de $[Zn^{2+}]$ (valor codificado = 0, correspondente a 0,10 mol/L), praticamente para quaisquer valores de I e pH estudados.

Os resultados de Ef obtidos têm sua correspondência com os teores dos metais na liga eletrodepositada e serão, portanto, explicados em conjuntos com estes dados.

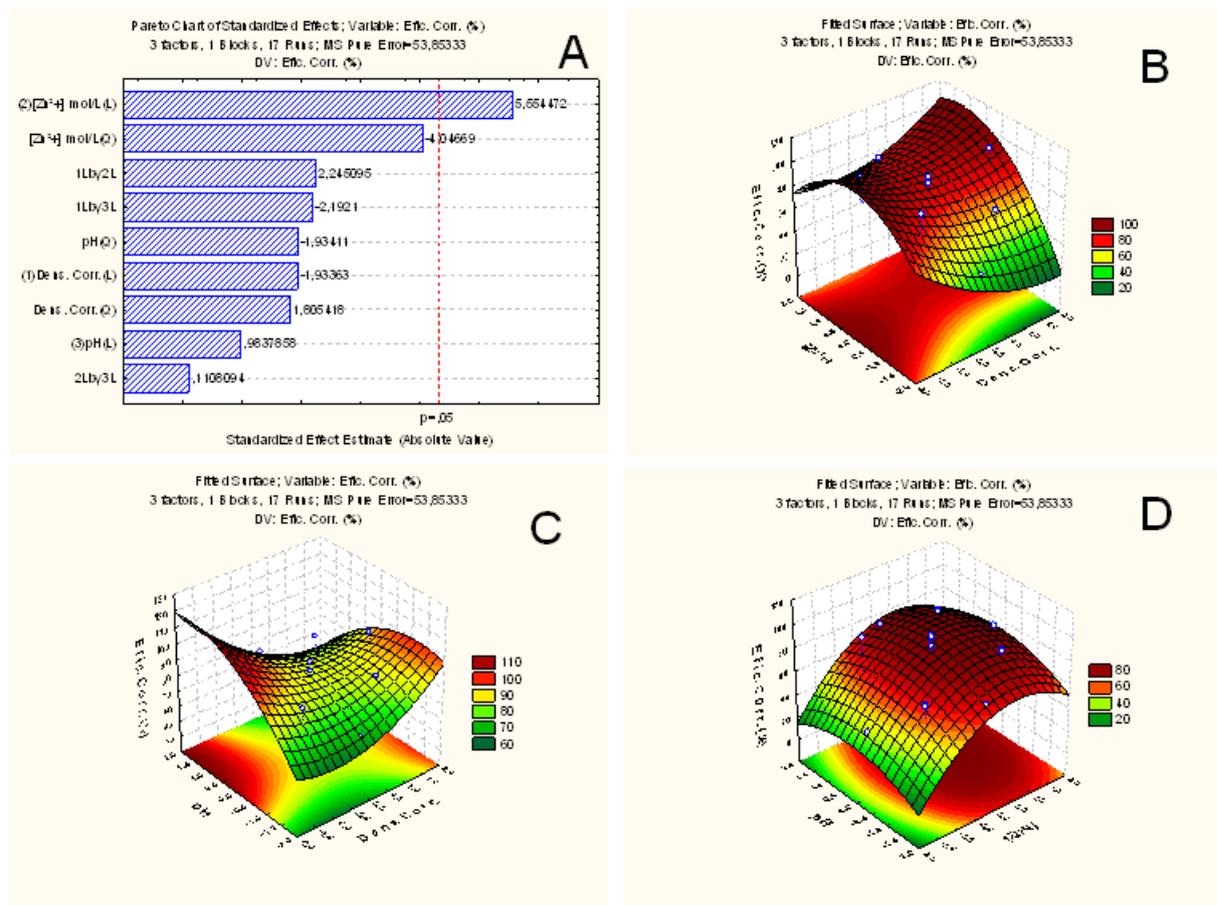


FIGURA 4 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; Superfícies de resposta da interação entre: (B) I e $[Zn^{2+}]$; (C) I e pH ; (D) $[Zn^{2+}]$ e pH . Variável: *Eficiência de Corrente (Ef)* em 1,0 mol/L de glicina.

Teor de Cobre na Liga (%m/m Cu)

Similarmente, as Figuras 5 e 6 apresentam os resultados obtidos em termos de %m/m Cu com base no planejamento apresentado na Tabela 2, para as concentrações 0,8 mol/L e 1,0 mol/L, respectivamente.

Observou-se que para a concentração 0,8 mol/L de glicina (Figura 5A) apenas o parâmetro I influenciou, de forma linear e negativa ($p < 0,03$), a variável predita (% m/m Cu), conforme apresentado da Equação 4. Isso significa que elevados valores de %m/m Cu podem ser obtidos em menores I , o que está de acordo com as características de deposição

regular verificadas anteriormente nestas condições (2,3). O favorecimento da deposição do cobre em menores densidades de corrente, I , foi observado em estudos anteriores de Garcia e colaboradores (3), em meios com concentrações de menores glicina. Este efeito era previsto, pois o decréscimo da densidade de corrente facilita a deposição do íon mais nobre.

$$\hat{\%m/mCu} = 94 - 5,7I \quad (4)$$

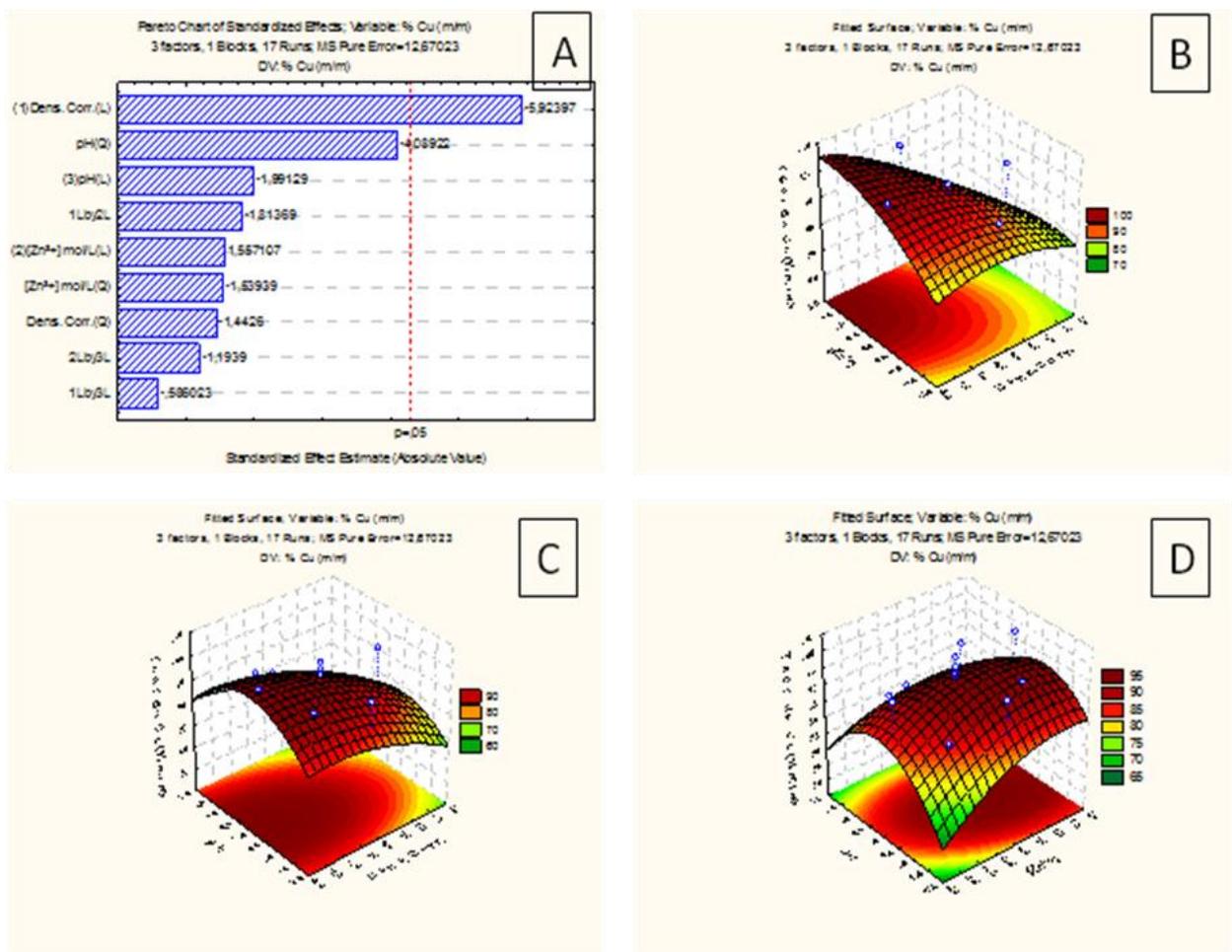


FIGURA 5 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; Superfícies de resposta da interação entre: (B) I e $[Zn^{2+}]$; (C) I e pH ; (D) $[Zn^{2+}]$ e pH . Variável: Teor de Cobre na Liga ($\%m/m Cu$) em 0,8 mol/L de glicina.

A análise das superfícies de resposta (Figuras 5B a 5D) apresenta as principais tendências verificadas para este processo. A Figura 5B confirma que o aumento de $\% m/m Cu$ é favorecido pelo decréscimo de I , principalmente em condições de maiores valores de $[Zn^{2+}]$. Este fator, mesmo não significativo do ponto de vista estatístico, concordaria com os resultados anteriormente verificados de que um aumento em $[Zn^{2+}]$ favorece Ef , pois quanto maior a quantidade de metal depositado, maior Ef . Contudo, isto também leva à proposição de que, nestas condições, o aumento de $[Zn^{2+}]$ poderia desestabilizar o complexo Cu-glicinato, favorecendo a deposição deste metal, principalmente em menores valores de I . Essa tendência é confirmada nas Figuras 4C e 4D, onde maiores valores de $\% m/m Cu$ também tendem a ser obtidos em menores valores de I e em maiores

de $[Zn^{2+}]$, principalmente em condições intermediárias de pH (valor codificado = 0, correspondente a $pH = 9,0$). Estes resultados não foram verificados para menores concentrações de glicina (0,5 mol/L), conforme observado por Garcia e colaboradores (3). Novos estudos são, portanto necessários para uma conclusão definitiva sobre este tópico.

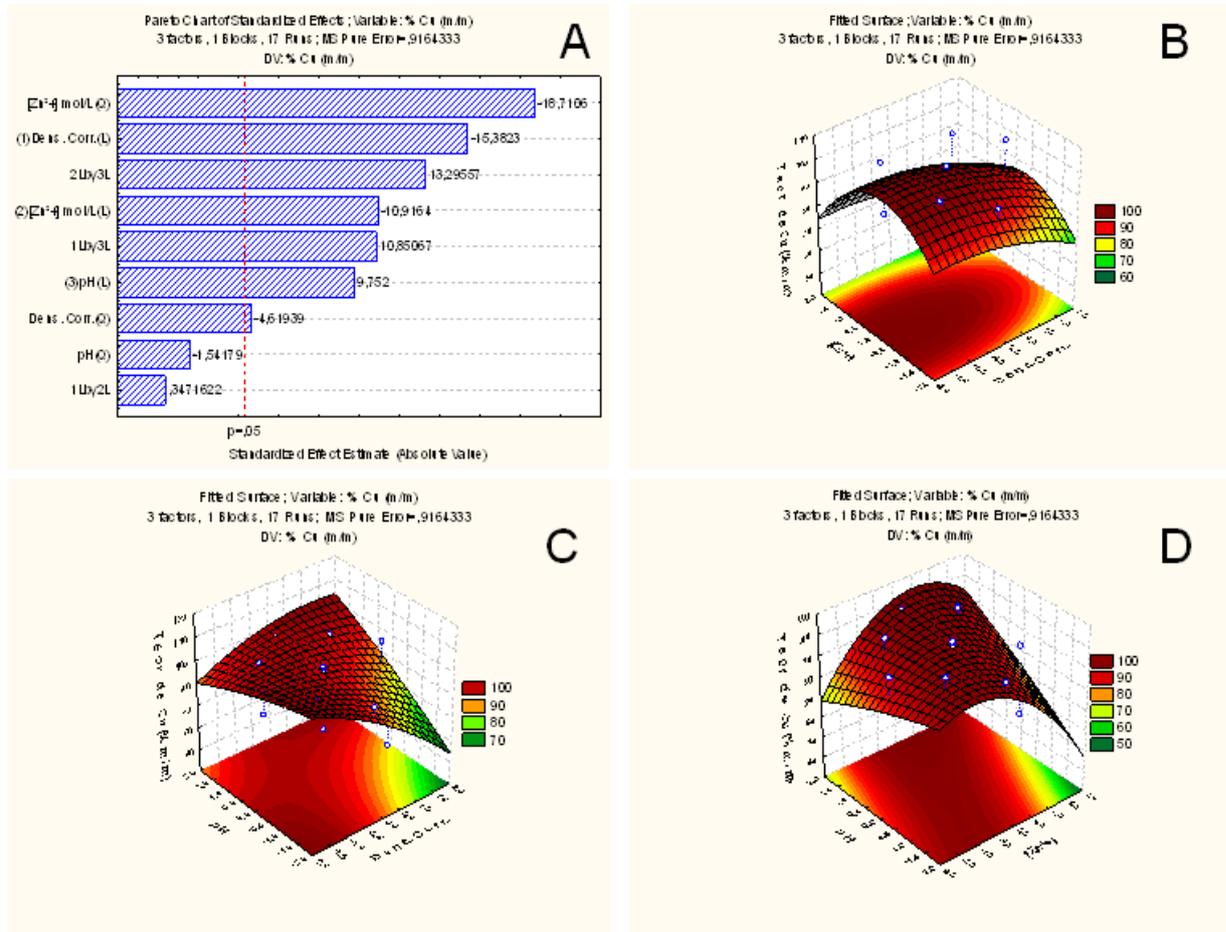


FIGURA 6 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; Superfícies de resposta da interação entre: (B) I e $[Zn^{2+}]$; (C) I e pH ; (D) $[Zn^{2+}]$ e pH . Variável: Teor de Cobre na Liga (%m/m Cu) em 1,0 mol/L de glicina

Já para a concentração de 1,0 mol/L de glicina (Figura 6A), observa-se que quase todos os parâmetros estudados influenciaram %m/m Cu, exceto o pH (modo quadrático) e a interação entre os parâmetros pH e $[Zn^{2+}]$, conforme apresentado na Equação 5. Os valores de %m/m Cu são influenciados negativamente por I , tanto de forma linear ($p < 0,004$) quanto quadrática ($p < 0,04$), e por $[Zn^{2+}]$ (modos linear e quadrático, respectivamente $p < 0,008$ e $p < 0,003$). Apenas o pH (modo linear) e suas interações com I e $[Zn^{2+}]$ influenciam esta variável positivamente ($p < 0,01$, $p < 0,008$ e $p < 0,006$, respectivamente). Neste caso, ao contrário do que foi observado anteriormente, o aumento de $[Zn^{2+}]$ desfavorece a deposição de cobre, conforme seria esperado. Por sua vez, o aumento do pH favorece a produção de ligas ricas em cobre. Dentro das condições desse estudo, os valores de pH , com exceção de 10,0 e 10,7, favorecem a estabilização da glicina em sua forma de carga neutra (zwitter ion), onde ocorre a formação do complexo com os metais (1). Neste caso, o aumento do pH parece desfavorecer a formação do complexo, permitindo maior deposição do cobre na liga, principalmente em condições de menores quantidades de Zn^{2+} no banho.

É válido ressaltar que estes resultados foram diferentes daqueles encontrados em menores concentrações de glicina. Isso mostra que o parâmetro “concentração de glicina” também afeta o teor da liga depositada, pois modifica a concentração das espécies não complexadas em solução, principalmente a concentração do íon Zn^{2+} , que provavelmente compete pelo ligante quando em soluções com menor concentração de glicina, em função dos valores de K_f dos complexos de Cu-glicinato e Zn-glicinato.

$$\hat{\%m/mCu} = 99 - 4,0I - 2,8[Zn^{2+}] + 2,5pH - 1,3I^2 - 5,3[Zn^{2+}]^2 + 3,7IpH + 4,5[Zn^{2+}]pH \quad (5)$$

Similarmente, a análise das superfícies de resposta para a concentração 1,0 mol/L de glicina, (Figuras 6B a 6D) apresenta as principais tendências verificadas para este processo nestas condições. A Figura 5B mostra que para condições intermediárias de $[Zn^{2+}]$ (valor codificado = 0, correspondente a 0,10 mol/L), o aumento de $\% m/m Cu$ é favorecido pelo decréscimo da densidade de corrente. O mesmo ocorre na Figura 5C, onde ocorre aumento de $\% m/m Cu$ quando há o decréscimo ou aumento simultâneo da I e pH . Situação semelhante pode ser evidenciada na Figura 6D, quando pH e $[Zn^{2+}]$ são variados na mesma direção.

Teor de Zinco na liga (% m/m Zn)

As Figuras 7 e 8 apresentam os resultados obtidos em termos de $\%m/m Zn$ com base no planejamento apresentado na Tabela 2, para as concentrações 0,8 mol/L e 1,0 mol/L, respectivamente.

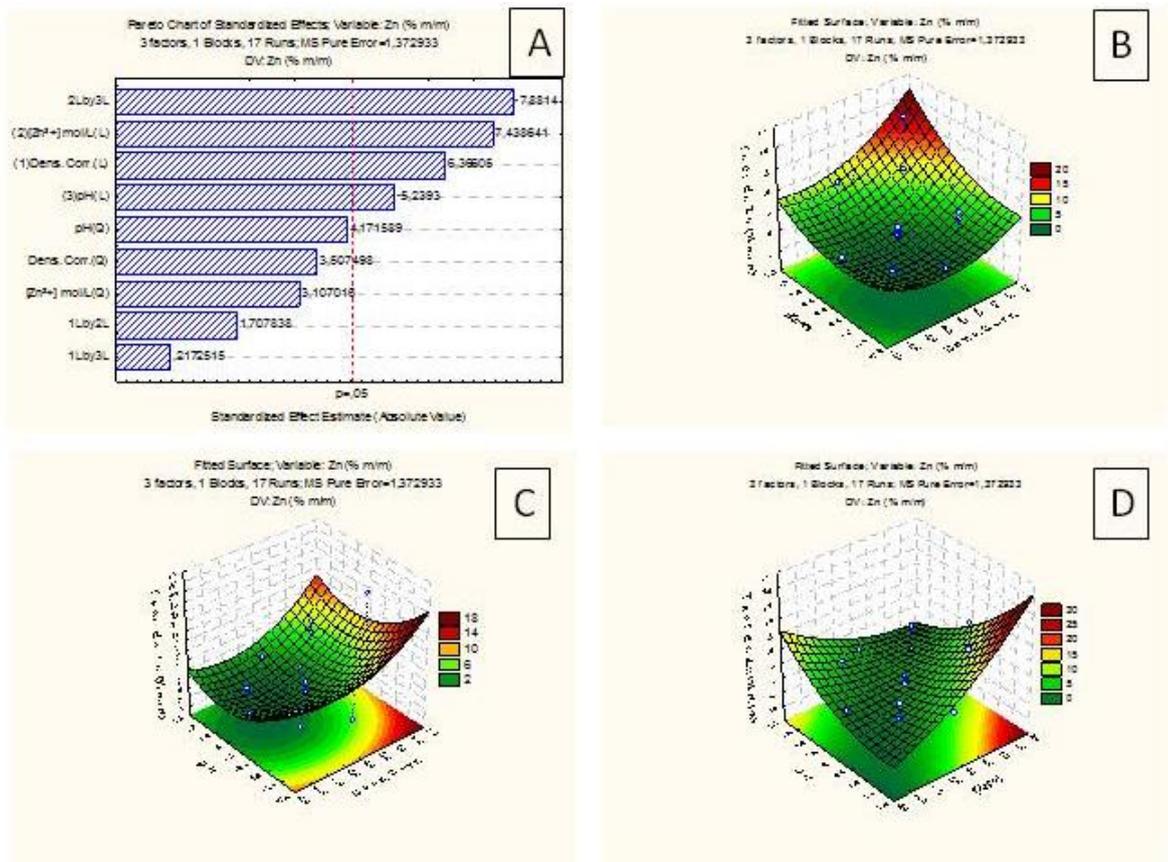


FIGURA 7 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; Superfícies de resposta da interação entre: (B) I e $[Zn^{2+}]$; (C) I e pH ; (D) $[Zn^{2+}]$ e pH . Variável: Teor de Zinco na Liga (%m/m Zn) para 0,8 mol/L de glicina

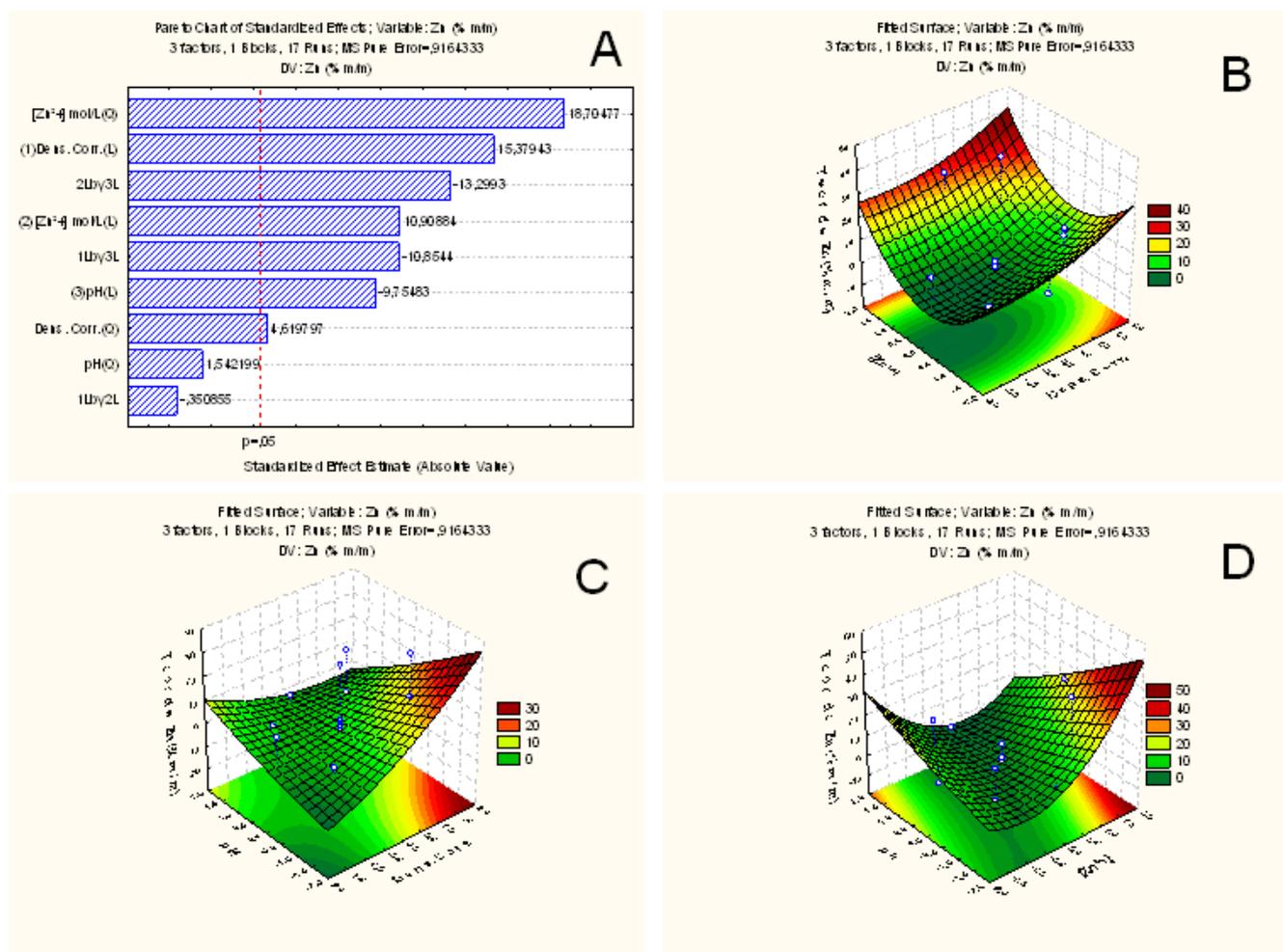


FIGURA 8– (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; Superfícies de resposta das interações entre: (B) I e $[Zn^{2+}]$; (C) I e pH ; (D) $[Zn^{2+}]$ e pH . Variável: Teor de Zinco na Liga (%m/m Zn) para 1,0 mol/L de glicina.

O diagrama de Pareto para a concentração de 0,8 mol/L de glicina (Figura 7A) mostra que os parâmetros I e $[Zn^{2+}]$ influenciam de modo linear e positivo nos valores de %m/m Zn ($p < 0,02$ em ambos os casos), enquanto que o pH afeta esta variável de modo linear e negativo ($p < 0,03$). Há ainda a interação negativa entre pH e $[Zn^{2+}]$ ($p < 0,02$). Isso significa que elevados valores de %m/m Zn podem ser obtidos em elevados valores de I e $[Zn^{2+}]$, e em baixos valores de pH . O aumento em I e $[Zn^{2+}]$ tende a favorecer a deposição do metal menos nobre, enquanto que o decréscimo do pH deve estabilizar o complexo Cu—glicinato, permitindo que os íon Zn^{2+} possam ser mais facilmente reduzidos. A Equação 6 confirma estes resultados.

$$\%m/mZn = 2,0I + 2,3[Zn^{2+}] - 1,7pH - 3,3[Zn^{2+}]pH \quad (6)$$

As superfícies de resposta correspondentes à concentração 0,8 mol/L de glicina (Figuras 7B a 7D) corroboram o fato de que a deposição de zinco na liga metálica é favorecida pelo aumento de I e de $[Zn^{2+}]$, de modo praticamente independente do pH . Isto

ocorre sempre em que há aumento simultâneo dos parâmetros I , pH e $[Zn^{2+}]$. Assim como no aumento de $[Zn^{2+}]$ e decréscimo de pH .

O diagrama de Pareto relacionando os efeitos dos parâmetros de deposição sobre %m/m Zn para a concentração de 1,0 mol/L de glicina (Figura 8A) mostra um efeito simétrico àquele obtido para o %m/m Cu. Uma vez mais, apenas o pH (no modo quadrático) e a interação os parâmetros pH e $[Zn^{2+}]$ não exercem influência significativa sobre a variável estudada. O %m/m Zn foi influenciado positivamente por I ($p < 0,004$ e $p < 0,04$, modos linear e quadrático, respectivamente) e por $[Zn^{2+}]$ ($p < 0,008$ e $p < 0,003$, modos linear e quadrático, respectivamente). Por outro lado, o pH , no modo linear ($p < 0,01$) e suas interações com I e $[Zn^{2+}]$ ($p < 0,008$ e $p < 0,006$, respectivamente) afetaram negativamente esta variável. Mais uma vez nota-se que o aumento de I e $[Zn^{2+}]$ favorece a deposição do metal menos nobre, enquanto que um aumento do pH dificulta este processo, provavelmente pela desestabilização do complexo Cu-glicinato. Resultados similares foram encontrados por Rashwan [2]. Porém, seu estudo realizado apenas em $pH = 10,0$. A Equação 7 apresenta também os resultados para esse estudo.

$$\%m/mZn = 4,0I + 2,8[Zn^{2+}] - 2,5pH + 1,3I^2 + 5,3[Zn^{2+}]^2 - 3,7IpH - 4,5[Zn^{2+}]pH \quad (7)$$

A observação das superfícies de resposta para a condição de concentração de glicina 1,0 mol/L (Figuras 8B a 8D) também corrobora com os efeitos verificados. Assim, um aumento de I e $[Zn^{2+}]$ favorece a deposição de zinco, principalmente em baixos valores de pH . Conforme já mencionado, o aumento da I favorece a deposição do cátion menos nobre, enquanto que o aumento em $[Zn^{2+}]$ pode permitir que haja deposição direta deste metal em função, provavelmente, da baixa estabilidade do complexo formado (Zn-glicinato), principalmente em menores valores de pH .

Conclusões

Os resultados obtidos para as concentrações 0,8 mol/L e 1,0 mol/L de glicina demonstram que a Ef tende a aumentar para maiores valores de $[Zn^{2+}]$. Este efeito é reflexo direto dos teores dos metais na liga depositada, %m/m Cu e %m/m Zn. Para concentrações de glicina igual a 0,8 mol/L, este efeito pode estar provavelmente relacionado ao aumento de $[Zn^{2+}]$ em solução, o que, em função da competição pelo ligante, poderia levar desestabilização do complexo de Cu-glicinato e a um aumento da massa de cobre depositada. O aumento de $[Zn^{2+}]$ poderia, também, influir de forma significativa em %m/m Zn. Já em concentrações 1,0 mol/L do ligante, o aumento de $[Zn^{2+}]$ favoreceria a uma elevação no %m/m Zn na liga depositada.

Embora não afete os valores de Ef (para as duas concentrações) e de %m/m Cu (para 0,8 mol/L de glicina), o pH da solução tem um efeito significativo nas outras variáveis estudadas. Nestes casos, um aumento do pH parece desfavorecer a estabilidade do complexo Cu-glicinato e permitir que a deposição de cobre na liga ocorra em maior extensão.

Em soluções contendo 0,8 mol/L de glicina, para a condição de $I = 80 \text{ A/m}^2$, $[Zn^{2+}] = 0,15 \text{ mol/L}$, e $pH = 8,0$ obteve-se 75,15 % m/m de Cu e 21,62 % m/m de Zn, condição próxima àquela do latão comercial (70 % m/m Cu e 30 % m/m Zn). Para concentração de glicina 1,0 mol/L, as melhores condições foram: $I = 99 \text{ A/m}^2$, $[Zn^{2+}] = 0,10 \text{ mol/L}$ e $pH = 9,0$, onde foram produzidas ligas contendo 72,26 % m/m de Cu e 27,73 % de m/m de Zn.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a UERJ, a FAPERJ e ao CNPq pelo suporte financeiro. A. S. Luna e L. F. Senna agradecem também ao Programa PROCIÊNCIA.

Referências bibliográficas

- (1) ORTIZ-APARICIO, J.L.; MEAS, Y.; TREJO, G.; ORTEGA R.; CHAPMAN, T.W., CHAINET E., OZIL. P. Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. **Electrochimica Acta**, 52; p 4742–4751; 2007; Jan. 2007.
- (2) RASHWAN, S.M. Electrodeposition of Zn-Cu coatings from alkaline sulphate bath containing glycine, **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 85, p. 217 – 223, July 2007.
- (3) GARCIA, J.R.; LUNA, A.S.; LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F.; Eletrodeposição de Cu-Zn a partir de banhos contendo glicina. Anais da CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIAS E EQUIPAMENTOS, Salvador, 2009. Disponível em CD-ROM.
- (4) 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 473-481, April 2007.
- (5) GARCIA, J. R., LAGO, D. C. B., SENNA, L. F. Estudo dos parâmetros para a produção de revestimentos de liga Cu-Zn sobre substratos de aço ao carbono empregando banhos a base de glicina. Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, Porto de Galinhas, 2008. Disponível em CD-ROM.