

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).

### **Eletródeseção de ligas Cu-Zn em eletrólitos de citrato de sódio: efeito da densidade de corrente, da velocidade de agitação e da temperatura de deposição**

Braulio C. C. de A. Rocha<sup>1</sup>, Aderval S. Luna<sup>2</sup>, Juliane A. Cardoso<sup>3</sup>, Dalva C. B. do Lago<sup>4</sup>,  
Lilian F. de Senna<sup>5</sup>

#### **Abstract**

The electrodeposition of an alloy, such as brass (Cu-Zn), requires that the reduction potentials of the species in plating solution ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) be close to each other. A complexing agent can be used to approximate these potentials, decreasing the activity and the reduction potential of the nobler ion ( $\text{Cu}^{2+}$ ), and allowing the simultaneous deposition of copper and zinc on the cathode surface. The complexing agent used in this work is sodium citrate ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). From a solution containing:  $\text{CuSO}_4$  ( $0.02 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{ZnSO}_4$  ( $0.20 \text{ mol.L}^{-1}$ ) and  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ( $1.00 \text{ mol.L}^{-1}$ ), at  $\text{pH}=6.63$  and conductivity of  $63.7 \text{ mS.cm}^{-1}$ , cathodic polarization curves of mild steel substrate were obtained in order to choose the best conditions for the electrodeposition of Cu-Zn coatings. Both electrodeposition and polarization experiments were conducted in a three-electrode cell consisting of a saturated sulfate electrode (SSE) as a reference electrode, a mild steel disc as a working electrode and a brass plate as a counter electrode. The coatings were produced according to an experimental central composite design  $2^3$  of three parameters: current density ( $I$ ), temperature ( $T$ ) and stirring speed ( $A$ ). The results show that all parameters statistically influenced the cathodic current efficiency ( $E_f$ ) and the composition of the alloy ( $\% \text{ m/m Cu}$  and  $\% \text{ m/m Zn}$ ).

#### **Resumo**

A eletródeseção de uma liga como o latão (Cu-Zn) requer que os potenciais de redução das espécies em solução ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) sejam próximos. Um agente complexante pode ser usado para esta finalidade, diminuindo a atividade e o potencial de redução do íon mais nobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), e permitindo a deposição simultânea de cobre e zinco sobre a superfície do cátodo. O agente complexante utilizado neste trabalho foi o citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). A partir de uma solução de:  $\text{CuSO}_4$  ( $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{ZnSO}_4$  ( $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ( $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ ), com  $\text{pH}$  e condutividade de  $6,63 \text{ mS.cm}^{-1}$  e  $63,7 \text{ mS.cm}^{-1}$ , respectivamente, foram levantadas curvas de polarização, a fim de selecionar as melhores condições para a eletródeseção de revestimentos de Cu-Zn sobre aço-carbono. A célula utilizada para ambos os casos consistiu de um eletrodo de referência de sulfato mercuroso saturado (ESS) como referência, um disco de aço como eletrodo de trabalho e uma chapa de latão como contra-eletrodo. Os revestimentos foram produzidos a partir de um planejamento composto central  $2^3$  envolvendo os parâmetros densidade de corrente ( $I$ ), temperatura ( $T$ ) e velocidade de agitação ( $A$ ). Os resultados demonstram que todos os parâmetros estudados influenciam nos

<sup>1</sup>Aluno de Estágio Interno Complementar, graduando em Engenharia Química – UERJ

<sup>2</sup>Professor, D.Sc., Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

<sup>3</sup>Aluna, de Estágio Interno Complementar, graduando em Engenharia Química – UERJ

<sup>4</sup>Professora, D.Sc., Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

<sup>5</sup>Professora, D.Sc., Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

valores de eficiência de corrente catódica ( $E_f$ ) e na composição da liga depositada (%  $m/m$  Cu e %  $m/m$  Zn).

**Palavras-chave:** eletrodeposição, ligas Cu-Zn, citrato de sódio.

## Introdução

Para que haja a deposição de ligas de Cu-Zn é necessário o uso de um agente complexante. O mais empregado industrialmente para essa finalidade é o cianeto, devido aos altos valores de eficiência de corrente obtidos e revestimentos produzidos com ótimas qualidades (1). Contudo, este complexante apresenta grande risco para a saúde e meio ambiente e exige um rígido controle das condições operacionais (2). O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da velocidade de agitação ( $A$ ), temperatura de deposição ( $T$ ) e densidade de corrente ( $I$ ), no processo de eletrodeposição de ligas Cu-Zn, usando o citrato de sódio como agente complexante. Foram levantadas curvas de polarização catódica e realizados ensaios de eletrodeposição a partir de uma solução contendo sulfatos de cobre e de zinco e citrato de sódio. Verificou-se, estatisticamente, a influência dos parâmetros de deposição nas variáveis do processo.

## Revisão bibliográfica

O revestimento de peças com latão tem inúmeras aplicações na sociedade moderna, tanto na forma de camadas decorativas, quanto em importantes usos na engenharia (2). Com os avanços no campo da eletrodeposição de ligas de Cu-Zn a partir de banhos cianídricos, foi possível a produção de revestimentos de liga Cu-Zn com composição química variada destes elementos. Isso, por sua vez, proporcionou soluções quase que personalizadas para diversas exigências de materiais, sejam elas quanto à coloração ou quanto às características físicas (3). Essa variabilidade composicional difundiu ainda mais as aplicações do latão como revestimento entre diversos setores industriais como, por exemplo, manufatura de pneus para veículos (a adesão da borracha ao aço na indústria de pneus depende da ligação entre o latão e o aço), artesanato e peças decorativas, joalheria, materias de construção e revestimento de base para posterior banho de níquel ou cromo (2).

Contudo, a deposição normal entre dois metais, sendo um mais nobre do que o outro, com concentrações similares ocorre no sentido da deposição do metal mais nobre, exclusivamente por razões termodinâmicas (4). Para que haja deposição simultânea dos metais e, conseqüentemente, da liga desejada é necessário que seus potenciais de redução sejam próximos. O potencial de redução de cada íon depende de seu respectivo potencial padrão de redução,  $E^0$ , atividade,  $a$ , e sobretensão,  $\eta$ , (5) de acordo com a Equação (1).

$$E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_1 - \eta_1) = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_2 - \eta_2) \quad (1)$$

Um das formas de aproximar os dois potenciais é pela adição de um agente complexante que atua diminuindo a atividade do íon mais nobre em maior extensão do que a do menos nobre por meio da formação de complexos (5). Atualmente, o cianeto é o agente complexante mais empregado pelas indústrias. Porém, devido à crescente preocupação com os impactos antrópicos no meio ambiente, extrema toxicidade das soluções cianídricas e o rígido controle das condições de operações durante a eletrodeposição, buscam-se

complexantes menos nocivos e que produzam os mesmos resultados do cianeto sem perda de qualidade do depósito (6). Entre os complexantes estudados, o citrato é objeto deste trabalho.

A variação da composição química da liga depositada, bem como da qualidade do revestimento obtido (rugosidade, brilho, etc.) pode ser atingida através de mudanças na corrente ou potencial ou nas condições hidrodinâmicas do sistema (6,7). O método mais comumente utilizado para produzir revestimentos de ligas com diferentes composições é a variação da corrente entre valores altos e baixos. Esse método é empregado porque para baixos valores de densidade de corrente, a tendência é que somente o metal mais nobre seja depositado, enquanto que para valores mais elevados, ligas mais ricas em metal menos nobre são obtidas. A temperatura de deposição é outro aspecto importante a ser lembrado, pois afeta a difusão dos íons para a superfície do eletrodo, além de alterar a mobilidade dos *ad-íons* ou *ad-átomos* na superfície do revestimento, modificando a rugosidade do depósito (8)

Este trabalho vem complementar estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa (9), tendo por objetivo estudar a influência de três parâmetros de deposição: velocidade de agitação (*A*), temperatura de deposição (*T*) e densidade de corrente (*I*), sobre a eficiência de corrente catódica (*E<sub>f</sub>*) e composição química dos metais (% *m/m* Cu e % *m/m* Zn) nos depósitos produzidos, empregando o citrato de sódio como agente complexante.

## **Materiais e métodos**

A solução de eletrólitos usada, tanto para ensaios de curva de polarização, como de eletrodeposição consistiu de: CuSO<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O P.A. (0,02 mol.L<sup>-1</sup>), ZnSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O P.A. (0,20 mol.L<sup>-1</sup>) e Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2 H<sub>2</sub>O P.A. (1,00 mol.L<sup>-1</sup>). O pH e a condutividade da solução foram, respectivamente, 6,63 e 63,7 mS.cm<sup>-1</sup>.

Os corpos de prova utilizados eram discos de aço-carbono (AISI 1028) com área exposta de 4,9 X 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>, previamente polidos com lixa d'água de granulometria de 100 a 600 mesh, desengordurados, lavados com água e etanol, e finalmente secos.

As curvas de polarização catódica do aço-carbono foram levantadas, galvanostaticamente, dentro do intervalo de *I* entre 0,01 A.m<sup>-2</sup> e 100 A.m<sup>-2</sup>, variando-se a *T* entre 30 °C e 50 °C e *A* entre 0 rpm e 500 rpm. Utilizou-se um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o disco de aço, o eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS) como referência e como contra-eletrodo uma placa de latão comercial (70 % m/m de Cu e 30 % m/m de Zn) com área exposta de 4,0 X 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>, conforme mostrado na Figura 1.

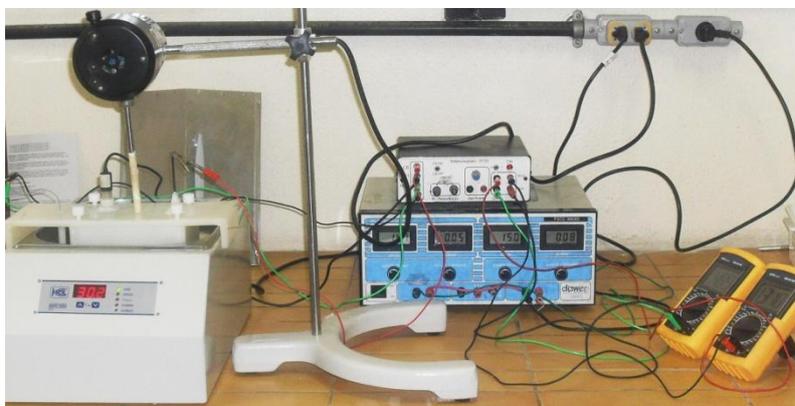


Figura 1 – Aparelhagem usada para ensaios de eletrodeposição e polarização

A partir das curvas de polarização, foram determinadas as melhores condições a serem usadas para os ensaios de eletrodeposição, e por meio de um planejamento composto

central  $2^3$  (Tabela 1), foram obtidos os valores codificados e reais de cada parâmetro para os ensaios de eletrodeposição.

Tabela 1 – Planejamento composto central  $2^3$ , mostrando valores codificados (cod.) e reais dos parâmetros estudados

Ensaio	Valores codificados			Valores reais		
	I (cod)	A (cod)	T (cod)	I ( $A.m^{-2}$ )	A (rpm)	T ( $^{\circ}C$ )
1	-1	-1	-1	10	150	30
2	-1	-1	+1	10	150	45
3	-1	+1	-1	10	400	30
4	-1	+1	+1	10	400	45
5	+1	-1	-1	30	150	30
6	+1	-1	+1	30	150	45
7	+1	+1	-1	30	400	30
8	+1	+1	+1	30	400	45
9	-1,682	0	0	3,2	275	37,5
10	+1,682	0	0	36,8	275	37,5
11	0	-1,682	0	20	65	37,5
12	0	+1,682	0	20	485	37,5
13	0	0	-1,682	20	275	25
14	0	0	+1,682	20	275	50
15	0	0	0	20	275	37,5
16	0	0	0	20	275	37,5
17	0	0	0	20	275	37,5

Após o término de cada experimento, o valor da massa do depósito foi obtido gravimetricamente por meio de pesagem direta em uma balança analítica com resolução de 0,1 mg (Sartorius – BL 210S) e as características estéticas do depósito como coloração, rugosidade e homogeneidade foram registradas. Os valores de % *m/m Cu* e % *m/m Zn* presentes na liga foram obtidos por espectrometria de absorção atômica por chama (Perkin-Elmer Analyst 300). Avaliou-se estatisticamente a influência dos parâmetros de deposição (*I*, *A* e *T*) sobre as variáveis *Ef*, % *m/m Cu* e % *m/m Zn* usando o software STATISTICA for windows versão 7.0.

Os revestimentos que apresentaram as melhores características estéticas e composição química próxima do latão comercial foram selecionados para ensaios de corrosão. Como meio corrosivo foi usado uma solução de  $Na_2SO_4$  anidro P.A. ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a  $pH=5,50$ . Para isso empregou-se um potenciostato AUTOLAB 302N e uma célula composta de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o aço revestido com a liga Cu-Zn, um eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS) como referência, e um contra-eletrodo de platina.

## Resultados e discussões

### Curvas de polarização

As curvas de polarização catódica foram levantadas com o propósito de selecionar as melhores condições para os ensaios de eletrodeposição e também, verificar possíveis influências de *A* e *T* sobre as variáveis estudadas. Na análise da Figura 2, observa-se que as curvas de polarização tendem a apresentar uma despolarização com o aumento de *A* e *T*, sendo que as mudanças mais sensíveis podem ser melhor verificadas para baixos valores de

A, como 0 e 100 rpm (Figuras 2A a 2C), do que para altos valores destes parâmetros. De forma geral, o uso de agitação prolonga o intervalo de densidade de corrente em que a deposição da liga é regida por transferência de carga. Uma despolarização nesta região, geralmente reflete tendência a aumentar o teor do metal mais nobre na liga e, conseqüentemente, a *Ef*. A partir de 200 rpm, no entanto, as curvas foram praticamente coincidentes. Uma exceção foi notada para as 40 °C, que tendem a se mostrar mais polarizadas que as correspondentes obtidas em 30 °C e 50 °C (Figuras 2D a 2I), com maior evidência nas curvas obtidas a 100 (Figura 2E) e 400 rpm (Figura 2H). Isso pode indicar que, nesta temperatura tem-se, provavelmente, condições diferenciadas para a aproximação dos potenciais dos metais formadores da liga.

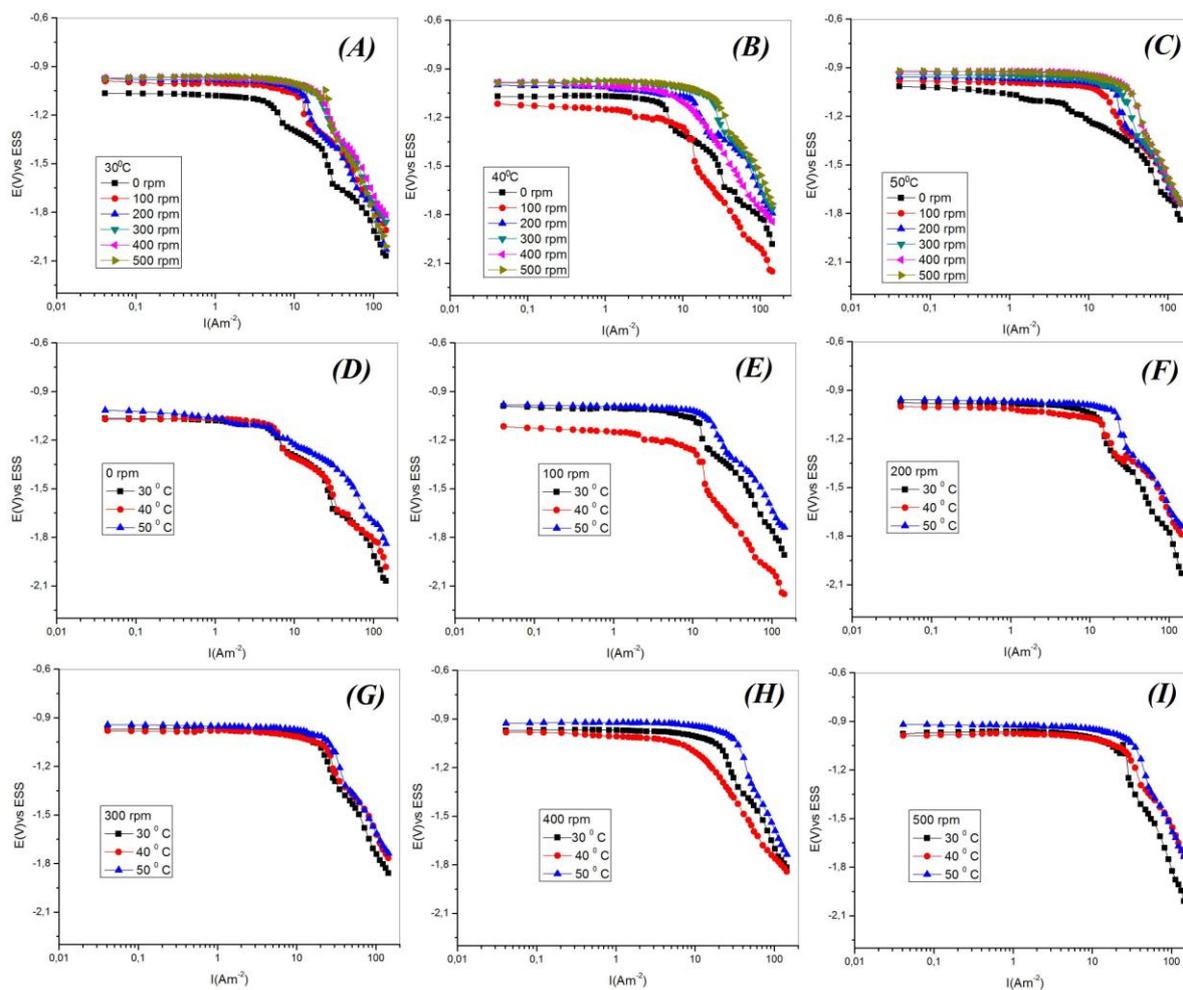


Figura 2 – Curvas de polarização catódico do aço em meio contendo  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  - variação de  $T$  e  $A$

Com base nas curvas de polarização, foram selecionados os valores de  $I$ ,  $A$  e  $T$  apresentados na Tabela 1 e utilizados nos ensaios de eletrodeposição.

### Ensaio de eletrodeposição

As amostras depositadas mostraram-se brilhantes, em sua grande maioria, com colorações variando de salmão a rosa amarelada. A Figura 3A mostra o diagrama de Pareto para variável *Ef*. As barras horizontais indicam a intensidade da influência de cada parâmetro

sobre  $Ef$ , sendo a linha tracejada em vermelho o valor mínimo para haver significância estatística ( $p=0,05$ ).

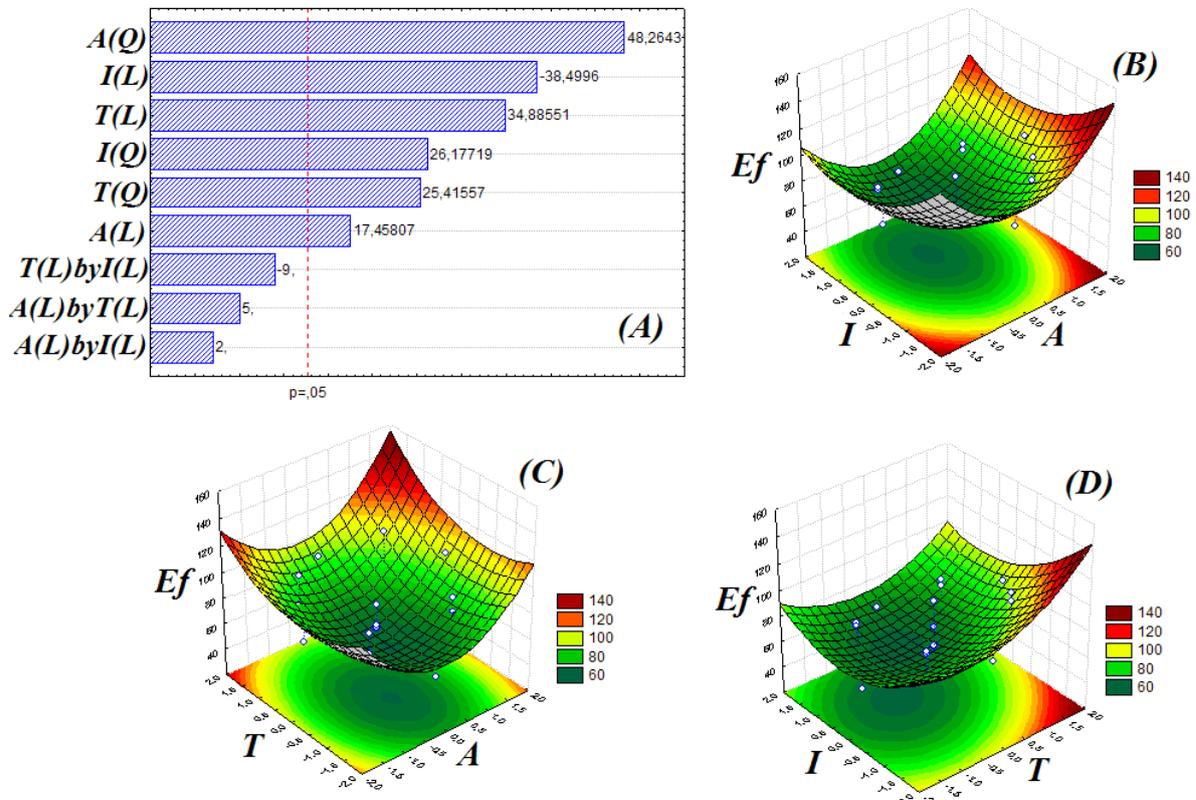


Figura 3 – Diagrama de Pareto (A) e Superfícies de resposta (B, C, D) dos efeitos do planejamento fatorial. Variável: Eficiência de Corrente Catódica ( $Ef$ )

Com o intervalo de confiança de 95 %, observa-se que todos os parâmetros estudados são significativos. Dentre todos os parâmetros, a agitação na sua forma quadrática e positiva ( $p<0,015$ ) é o parâmetro que possui a maior influência sobre  $Ef$ . Em função disso, espera-se que valores intermediários de  $A$  venham a resultar em máximos ou mínimos valores de  $Ef$ . Há também uma influência linear e positiva ( $p<0,019$ ) de  $T$  e uma influência linear e negativa de  $I$  ( $p<0,017$ ). As influências quadráticas destes dois parâmetros sobre a variável em estudo são menos intensas ( $p<0,025$  e  $p<0,024$  para  $T$  e  $I$ , respectivamente). A Equação (2) representa o modelo correspondente à superfície quadrática com os coeficientes dos efeitos estatisticamente significativos considerando  $p=0,05$ .

$$\hat{E}f = 62 + 3,3A + 6,7T - 7,4I + 11A^2 + 5,9T^2 + 6,1I^2 \quad (2)$$

Em função destes resultados, as superfícies de resposta (Figuras 3B a 3C) mostram as tendências experimentadas e as condições satisfatórias para obtenção de ligas com altos valores de  $Ef$ . Os efeitos contrários de  $T$  e  $I$  podem ser verificados na Figura 3B, onde se nota que maiores  $Ef$  podem ser obtidas ao se elevar  $T$  e diminuir  $I$ . Estas condições favorecem a deposição dos íons, principalmente o mais nobre em solução (cobre). Desse modo, o aumento no valor da variável estudada pode estar ligado a um aumento em %  $m/m$  Cu. Por outro lado, observa-se que maiores valores de  $Ef$  dependem também do aumento ou decréscimo de  $A$

para condições de menor  $I$  (Figura 3C) e maior  $T$  (Figura 3D). Um aumento de  $A$  pode favorecer o transporte dos íons para a superfície do eletrodo, bem como retirar deste ponto qualquer substância que possa vir a ser adsorvida (9,10). Contudo, a condição de menores valores de  $A$  pode favorecer a incorporação direta dos complexos M-citrato, elevando os valores de  $Ef$  encontrados. Estas respostas, contudo, devem ser examinadas em conjunto com o que será apresentado em termos de  $\% m/m Cu$  e  $\% m/m Zn$ .

De forma análoga, a Figura 4 apresenta os resultados obtidos, com um intervalo de confiança de 95 %, para a variável  $\% m/m Cu$ .

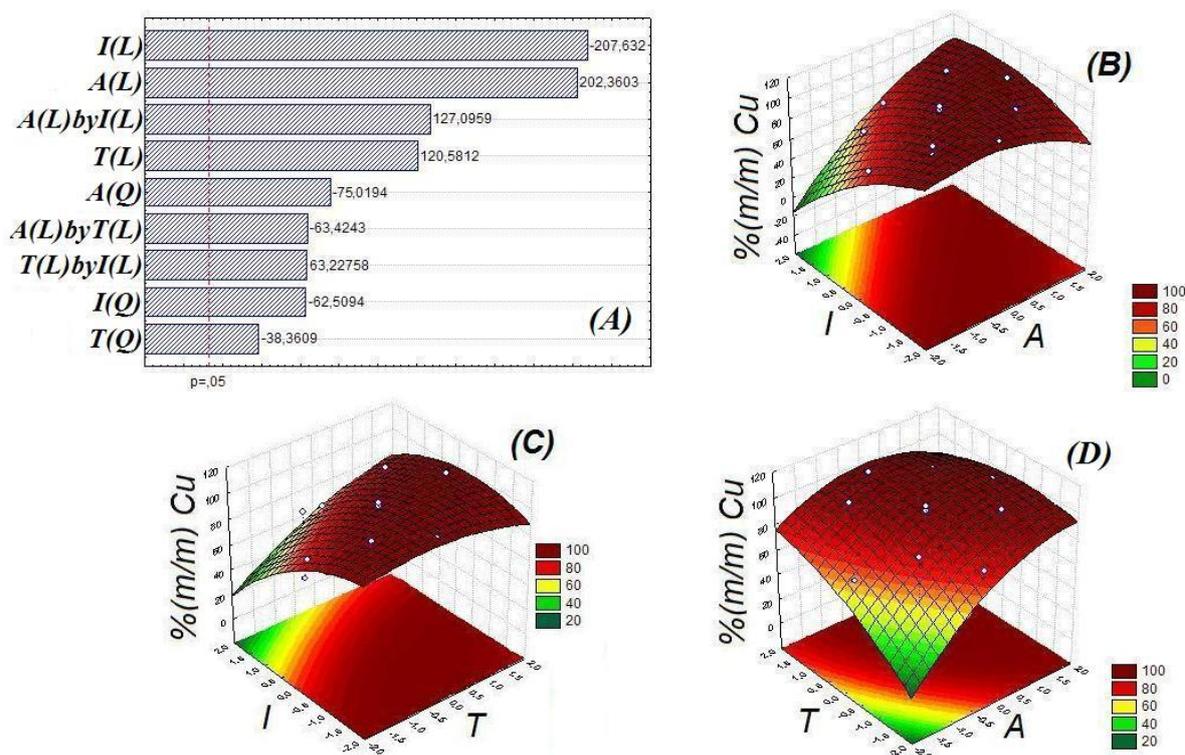


Figura 4 – Diagrama de Pareto (A) e Superfícies de resposta (B, C, D) dos efeitos do planejamento fatorial. Variável: Teor de Cobre ( $\% m/m Cu$ )

Pela Figura 4A, observa-se que todos os parâmetros individualmente e mesmo em conjunto influenciam significativamente o teor de cobre, sendo os mais significativos, a influência linear negativa de  $I$  ( $p < 0,003$ ) e a linear positiva de  $A$  ( $p < 0,003$ ). O efeito mais significativo para a  $T$  é linear e positivo ( $p < 0,005$ ) embora menos intenso do que  $A$  ou  $I$ , e da mesma ordem que a interação entre estes dois parâmetros ( $p < 0,005$ ). A Equação (3) mostra os coeficientes para cada efeito a variável estudada.

$$\widehat{\% m/m Cu} = 96 + 11A + 6,3T - 11I - 4,7A^2 - 2,4T^2 - 4,0I^2 - 4,3AT + 8,6AI + 4,3IT \quad (3)$$

As superfícies de resposta para estes experimentos são mostradas nas Figuras 4B a 4D. Percebe-se, de um modo geral, a diminuição de  $\% m/m Cu$  apenas com o aumento de  $I$ , o decréscimo de  $A$  e de  $T$ . O decréscimo de  $\% m/m Cu$  com o aumento de  $I$  é uma ocorrência comum para banhos não-cianídricos como pirofosfato e glicerol-zincato (6), tendo sido também observado para banhos de citrato em temperatura ambiente. Neste caso, outras reações paralelas, como a redução dos íon  $Zn^{2+}$  e  $H^+$  da água, podem vir a competir com a

redução do cobre, diminuindo seu teor na liga depositada. Por outro lado, o decréscimo de  $A$  e de  $T$  diminui o transporte do íon mais nobre em solução para a superfície do eletrodo, permitindo que outras espécies sejam depositadas ou adsorvidas, reduzindo o número de sítios ativos para o processo de deposição. Portanto esperam-se camadas ricas em cobres para baixos valores de  $I$  e altos valores de  $A$  e  $T$ . Estas condições concordam com um maior valor de  $Ef$ , conforme verificado na Figura 3.

A Figura 5 mostra o diagrama de Pareto e as superfícies de resposta para a variável  $\%m/m\ Zn$ , e a Equação (4) apresenta os coeficientes para cada efeito. Os efeitos são opostos àqueles verificados para  $\%m/m\ Cu$  (Figura 4); porém, têm praticamente a mesma intensidade. Isto significa que maiores teores de Zn nos revestimentos podem ser obtidos para altos valores de  $I$  e baixos valores de  $A$  e  $T$ . Estas condições são exatamente aquelas em que foi verificado um decréscimo nos valores de  $\%m/m\ Cu$  (Figura 4), em função da ocorrência de outras reações paralelas (entre elas, a redução de  $Zn^{2+}$ ), da maior dificuldade de difusão dos íons  $Cu^{2+}$  para a superfície do eletrodo e da remoção das espécies que bloqueiam a superfície (íons citrato, complexos metálicos, entre outros) [9,10].

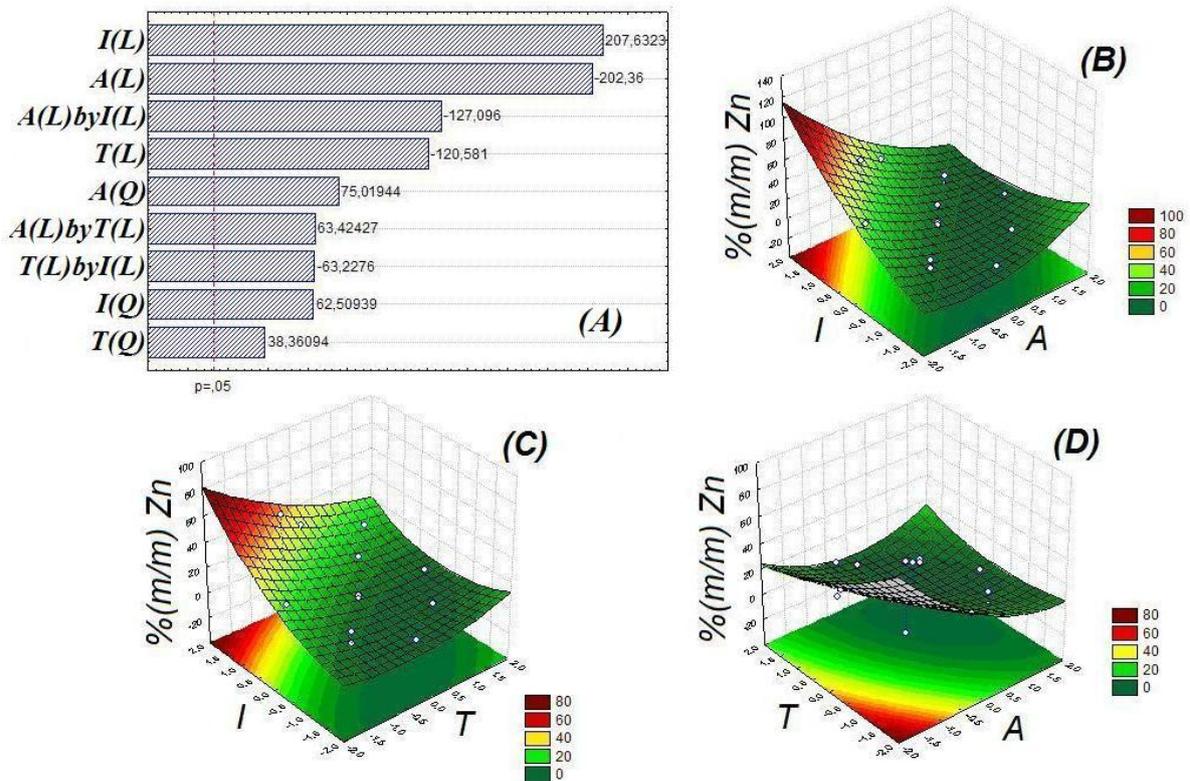


Figura 5 – Diagrama de Pareto (A) e Superfícies de resposta (B, C, D) dos efeitos do planejamento fatorial. Variável: Teor de Zinco ( $\%m/m\ Zn$ )

$$\widehat{\%m/m\ Zn} = 3,8 - 11A - 6,3T + 11I + 4,7A^2 + 2,4T^2 + 4,0I^2 + 4,3AT - 8,6AI - 4,3IT \quad (4)$$

## Conclusões

Por meio da análise estatística de dados, conclui-se que todos os parâmetros estudados são significativos sendo que os maiores valores de  $Ef$  são obtidos para pequenos

valores de  $I$  e altos valores de  $A$  e  $T$ . Nestas mesmas condições, revestimentos ricos em cobre podem ser também produzidos, estando diretamente relacionados com os resultados de  $Ef$ . Por outro lado, maiores teores de zinco na camada depositada são obtidos em condições opostas. Em termos da composição da liga os melhores resultados (isto é, aqueles que apresentavam %m/m Cu e %m/m Zn próximos dos valores do latão comercial) foram obtidos nas condições dos experimentos 6 (30 A m<sup>-2</sup>, 150 rpm e 45 °C) e 10 (36,8 A m<sup>-2</sup>, 275 rpm e 37,5 °C) da Tabela 1. Nestas condições foram depositados revestimentos de liga Cu-Zn com composição 71 %m/m Cu e 29 %m/m Zn, com 79 % de  $Ef$ , e 69 %m/m Cu e 31 %m/m Zn, com 65 % de  $Ef$ , para os experimentos 6 e 10, respectivamente.

### Referências bibliográficas

- [1] FUJIWARA, Y., ENOMOTO, H., Electrodeposition of  $\beta'$ -brass from cyanide baths with accumulative underpotential deposition of Zn. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 1840-1846, May 2000.
- [2] STROW, H. Brass and bronze plating. **Metal Finishing**, v. 99, supplement 1, p. 206-214, Jan. 2001
- [3] RUHLAND, M. Antiquing of brass, copper and bronze. **Metal Finishing**, v. 98, issue 1, p. 458, Jan. 2000.
- [4] PANOSSIAN ZEHBOUR. Simultaneous deposition of zinc with iron-group metals. **Metal Finishing**, v. 97, issue 6, p. 88, June 1999.
- [5] SENNA, L.F., DÍAZ, S.L., SATHLER, L. Electrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1155, 2003.
- [6] LEACH, J.S.L., MOON, J.R., VAGRAMYAN T. On the problems of electrodepositing brass from non-cyanide electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 24, issue 2, p.231-236, Feb. 1979.
- [7] DÖRGE, T.C., LEISNER, P., MØLLER, P., NIELSEN, C.B., TANG, P.T. Methods for electrodepositing composition-modulated alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 58, issue 1, p. 41, March 1996.
- [8] GREEF, R., PEAT, R., PETER, L. M., PLETCHER, D., ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. London: Ellis Horwood Limited, 1985.
- [9] 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.
- [10] SILVA, F. L. G.; GARCIA, J. R.; CRUZ, V. G. M.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 1763-1768, Dec. 2008.