

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).

## **Estudo do comportamento eletroquímico de banhos para eletrodeposição de ligas de Cu-Zn empregando microbalança de cristal de quartzo**

**Antonio V. de C. Braga<sup>a</sup>, Lílian F. de Senna<sup>c</sup>, Dalva C. B. do Lago<sup>d</sup>**

### **Abstract**

Solutions containing Cu (II) and Zn (II) ions are used as electrodeposition baths for producing coatings that improve the appearance and the corrosion resistance of mechanical parts. To achieve a good performance on the joint deposition of the metals, it is usually used a complexant agent. The cyclic voltammetry technique, combined with the quartz crystal microbalance, may allow a more detailed study about the complexant action. Thus, the present study was conducted to study the electrochemical behavior of solutions of CuSO<sub>4</sub> 0.02 mol/L and/or ZnSO<sub>4</sub> 0.20 mol/L for the deposition of Cu-Zn alloys on gold surface. Sodium citrate 1 mol/L was used as the complexing agent. The increased of the cathodic current density was coincident with the mass increase shown by the microbalance; the maximum occurred in the region of cathodic current peak. The complexant agent acted in the control of copper deposition, so that there were joint deposition of zinc and copper. As a result, it was observed the appearance of two anodic peaks and two bands of decreasing mass, in the anodic branch of the experiment.

**Keywords:** Cu-Zn alloys, Microbalance, Electrodeposition.

### **Resumo**

Soluções contendo íons Cu (II) e Zn (II) são usadas como banhos para eletrodeposição na produção de revestimentos que melhoram a aparência e a resistência à corrosão de peças mecânicas. Para um bom desempenho da deposição conjunta dos metais, usa-se geralmente um agente complexante. A técnica de voltametria cíclica, em conjunto com a microbalança de cristal de quartzo, pode permitir um estudo mais detalhado da ação dos complexantes. Assim, no presente trabalho, foi realizado o estudo do comportamento eletroquímico de soluções de CuSO<sub>4</sub> 0,02 mol/L e/ou ZnSO<sub>4</sub> 0,20 mol/L para deposição de ligas Cu-Zn sobre a superfície de ouro. Citrato de sódio (1 mol/L) foi usado como agente complexante. Verificou-se que o aumento de densidade de corrente catódica foi coincidente com a região de aumento de massa apontada pela microbalança; o máximo ocorreu na região do pico de corrente catódica. O agente complexante agiu no controle da deposição do cobre, fazendo com que houvesse deposição conjunta de zinco e cobre. Como resultado, foi observado o aparecimento de dois picos anódicos e de duas bandas de decréscimo de massa, no ramo anódico do experimento.

**Palavras-chave:** Ligas Cu-Zn, Microbalança, Eletrodeposição.

<sup>a</sup> Aluno de graduação, Engenharia Química - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>b</sup> DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>c</sup> DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

---

## Introdução

---

O estudo de soluções de banhos para formação de revestimento de ligas metálicas é assunto de diversos trabalhos devido à importância industrial do desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão (1). Com esse objetivo, soluções de cobre e zinco são largamente usadas, uma vez que o revestimento resultante apresenta características satisfatórias no que tange à aparência e à resistência à corrosão (2).

O uso de agentes complexantes, como é o caso do citrato de sódio, também é muito comum em processos de eletrodeposição, devido à melhor qualidade do depósito formado nessas condições. O complexante tem como papel principal promover a deposição dos metais componentes da liga de maneira conjunta (3), através da formação de um complexo com o metal mais nobre presente na liga, retardando assim a redução do mesmo através do deslocamento do potencial de redução para valores mais negativos (4,5). Além do emprego de agentes complexantes, o uso de aditivos químicos ajuda a aprimorar a aparência e as características físico-químicas do revestimento, conferindo brilho e nivelamento à superfície do mesmo através do refinamento dos grãos obtidos no processo de eletrodeposição (6,7).

Em função da complexidade dos processos de eletrodeposição, é necessário um estudo mais detalhado para verificar a influência dos componentes do banho no desempenho anticorrosivo do revestimento de liga produzido. Uma ferramenta útil para esta finalidade consiste no levantamento de curvas voltamétricas (8), onde é possível observar um perfil do comportamento redox do sistema sob estudo. Adicionalmente, um melhor detalhamento do processo, possibilitando uma melhor discussão sobre a massa e espessura do revestimento formado, é alcançado com a utilização em conjunto de uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, obtendo-se curvas de aumento de massa contra potencial (9). Nesse caso, usa-se como base o princípio de alteração de frequência de ressonância como consequência da variação de massa, sendo assim, com o auxílio da equação de Sauerbrey e da lei de Faraday, é possível calcular a variação da massa na superfície do cristal de quartzo (10).

Neste trabalho, foi avaliado o processo de eletrodeposição de ligas Cu-Zn a partir de soluções de  $\text{CuSO}_4$  0,02 mol/L e/ou  $\text{ZnSO}_4$  0,20 mol/L, na presença e ausência de citrato de sódio 1 mol/L. Foram empregadas as técnicas anteriormente citadas, a fim de verificar a influência do ligante e dos aditivos no processo de eletrodeposição da liga.

---

## Metodologia

---

Curvas cíclicas voltamétricas foram obtidas, sem agitação, empregando um potenciostato/galvanostato *Autolab PGSTAT 302N*, a fim de avaliar o processo de produção de ligas Cu-Zn a partir de soluções de  $\text{CuSO}_4$  0,02 mol/L e/ou  $\text{ZnSO}_4$  0,20 mol/L, contendo ou não citrato de sódio 1 mol/L, como mostra a Tabela 1. A célula utilizada era composta por três eletrodos. O eletrodo de trabalho era um eletrodo de cristal de quartzo, revestido com uma camada de ouro sobre um suporte de cromo, com frequência de ressonância no ar de 9 MHz e de área exposta igual a  $1,43 \text{ cm}^2$ . Uma espiral de platina foi usada como contraeletrodo e eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS) foi o eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho era conectado à microbalança de cristal de quartzo *Maxtek-RQCM* (*Research Quartz Crystal Microbalance*), permitindo assim que os sinais gerados pelo potenciostato/galvanostato fossem coletados pela mesma para a geração de curvas de aumento de massa contra potencial ao longo da obtenção das curvas voltamétricas.

A varredura voltamétrica empregada variou potencial de (0,10 a -1,0) V (ESS) e de volta a 0,10 V (ESS), para as soluções contendo apenas  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{CuSO}_4$  + Citrato, e de (0,10 a -2,0) V (ESS) e de volta a 0,10 V (ESS), para as demais soluções da Tabela 1. O valor do potencial inicial e final foi determinado com base na limitação do eletrodo de trabalho utilizado, que não suportava potenciais mais positivos que 0,15 V (ESS).

**Tabela 1 – Composição (mol/L) e pH das soluções eletrolíticas utilizadas**

Solução	$\text{CuSO}_4$	$\text{ZnSO}_4$	Citrato de sódio	pH
1	0,02	-	-	3,80
2	-	0,20	-	4,52
3	-	-	1	6,78
4	0,02	-	1	6,75
5	-	0,20	1	6,75
6	0,02	0,20	-	4,55
7	0,02	0,20	1	6,15

## Resultados e discussão

### Avaliação eletroquímica do ligante

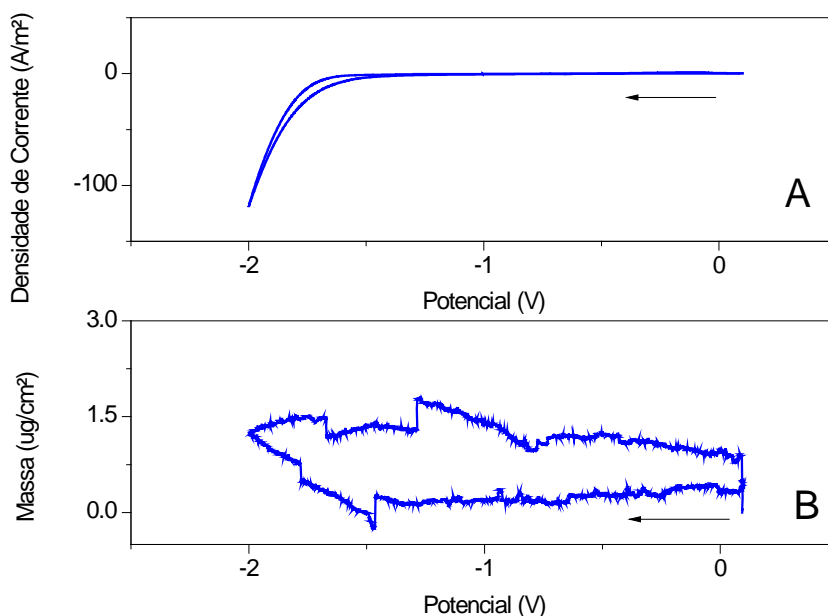
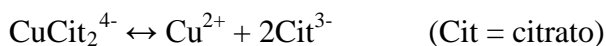
Os ensaios de voltametria cíclica e as correspondentes variações de massa em função do potencial aplicado, realizados em solução contendo somente o ligante (solução 3), são mostrados na Figura 1.

A voltametria cíclica da solução de citrato de sódio (Figura 1A) na faixa de potencial sob estudo mostra uma polarização do eletrodo em potenciais mais negativos que -1,5 V (ESS), coerente com a região de redução de íons  $\text{H}^+$ . A Figura 1B apresenta o respectivo resultado de variação de massa com o potencial aplicado durante o período do experimento voltamétrico. Pelo diagrama da Figura 1B é possível notar que há acréscimo de massa no decorrer da voltametria cíclica indicando que, embora em pequena proporção, o ligante citrato se adsorve na superfície do eletrodo de ouro. Resultado semelhante foi obtido em meio ácido por Floate e colaboradores (11), utilizando FTIR.

### Efeito da adição do ligante às soluções contendo íons $\text{Cu}^{2+}$ ou $\text{Zn}^{2+}$

As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados referentes ao efeito da adição de citrato de sódio às soluções contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. A presença do ligante reduz a atividade do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, pela formação do complexo  $[\text{Cu-Cit}]$  ( $K_f = 1,62 \times 10^{14}$ )

(12), promovendo o deslocamento do potencial do início da redução do cobre de aproximadamente -0,34 V (ESS) para valores mais negativos que -1,00 V (ESS), como demonstrado na Figura 2A (soluções 1 e 4). Esse resultado pode ser corroborado pelo mecanismo proposto por Chaissang e colaboradores (5):



**Figura 1 – Voltametria cíclica (A) e variação de massa com o potencial aplicado (B) do eletrodo em solução de citrato de sódio. Potencial medido em relação ao eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS).**

Assim, a redução de cobre deve ser precedida por uma etapa de dissociação química do complexo, causando o deslocamento de potencial e a maior dificuldade para a deposição do cobre na superfície do eletrodo de trabalho. Este processo contribuiu para que o aumento de massa do eletrodo, no ensaio na presença de citrato de sódio, fosse bem menor do que o aumento de massa na superfície de ouro em solução de sulfato de cobre puro, de acordo com a Figura 2B.

Efeito similar é observado no eletrodo quando da adição de citrato de sódio em solução de sulfato de zinco (soluções 2 e 5), conforme mostrado nas Figuras 3A e 3B. Embora seja prevista a formação do complexo  $[\text{Zn-Cit}]$  ( $K_f^{\text{Zn}} = 4,45 \times 10^7$ ) (12), o potencial onde a redução do zinco se inicia teve um deslocamento muito pequeno para valores mais negativos. Este deslocamento também não foi verificado no diagrama relacionando massa e potencial, mostrando menor efeito do que foi observado para o cobre (Figura 2). Ainda assim, por analogia ao que foi verificado para a redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , a formação do complexo deve ter dificultado a redução do metal, resultando em um menor aumento de massa na superfície do eletrodo, quando da presença de citrato de sódio em solução.

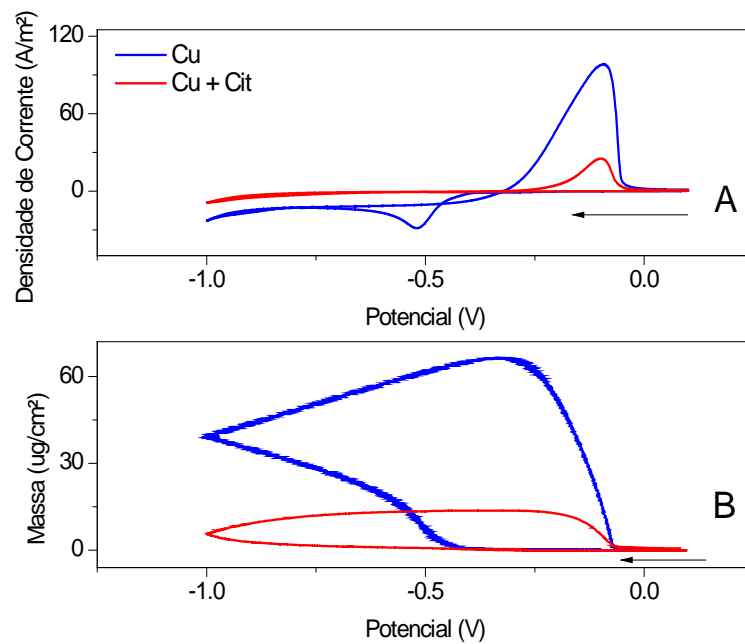


Figura 2 – Voltametria cíclica de CuSO<sub>4</sub> na presença e ausência de citrato de sódio (A); Variação de massa do eletrodo com o potencial aplicado em solução de CuSO<sub>4</sub> na presença e ausência de citrato de sódio (B). Potencial medido em relação ao eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS).

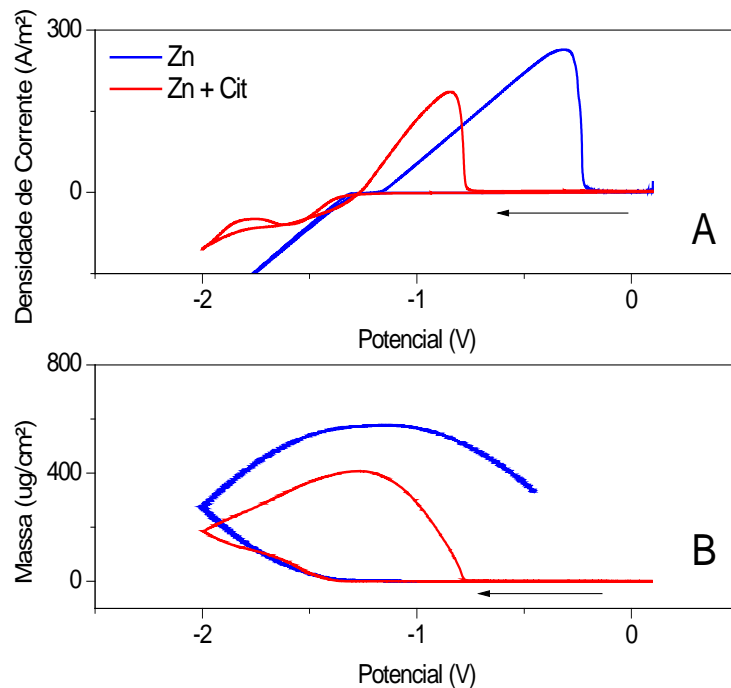
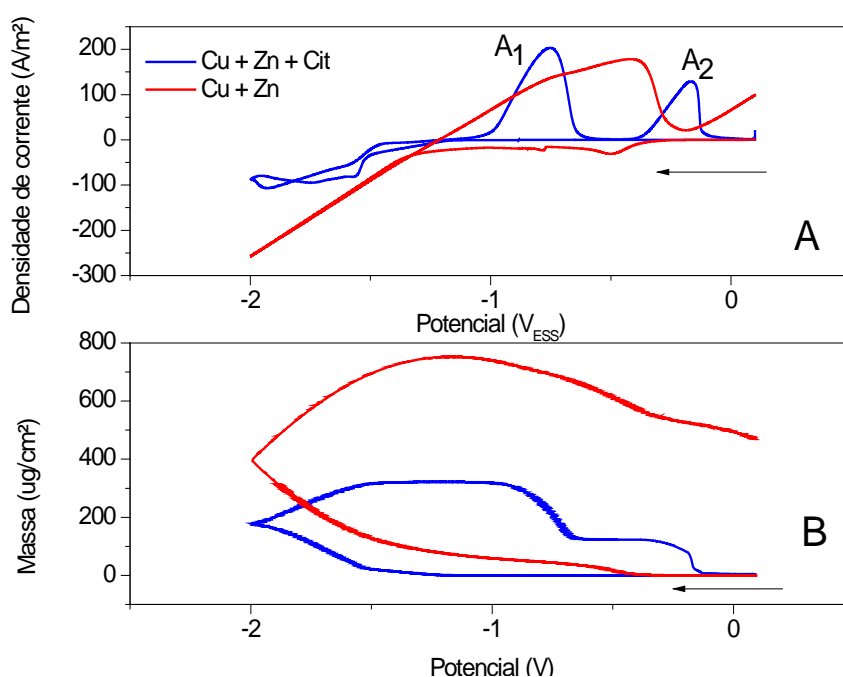


Figura 3 – Voltametria cíclica de ZnSO<sub>4</sub> na presença e ausência de citrato de sódio (A); Variação de massa do eletrodo com o potencial aplicado em solução de ZnSO<sub>4</sub> na presença e ausência de citrato de sódio (B). Potencial medido em relação ao eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS).

### Efeito da adição do ligante às soluções contendo íons $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$

A Figura 4A mostra os voltamogramas realizados com os banhos contendo cobre e zinco, na presença e ausência de citrato de sódio (soluções 6 e 7). Pode ser observado que, na ausência de ligante, a redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ ) se inicia em potenciais mais positivos (em torno de  $-0,40$  V (ESS)). Por outro lado, a reação de redução dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$ ) começa em cerca de  $-1,30$  V (ESS), provavelmente associada à redução do íon hidrogênio da água. Como os potenciais são muito distintos, a chance da liga Cu-Zn ser formada nestas condições é muito pequena. O pico anódico apresentado é largo e deve envolver vários processos acoplados à oxidação, principalmente do Zn. O pico anódico para o cobre não pode ser completamente observado, em função das limitações de potencial do eletrodo da microbalança.



**Figura 4 – Voltametria cíclica de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnSO}_4$  na presença e ausência de citrato de sódio (A), Variação de massa do eletrodo com o potencial aplicado em solução de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnSO}_4$  na presença e ausência de citrato de sódio (B). Potencial medido em relação ao eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS).**

Por outro lado, a presença do ligante levou a um deslocamento do potencial inicial para redução do cobre para valores mais negativos ( $-1,20$  V (ESS)). Mesmo causando um pequeno deslocamento também para o início da redução do zinco ( $-1,50$  V (ESS)), esta diferença é bem menor do que a apresentada antes. Este resultado era esperado, em função do valor da constante de formação do complexo [Cu-Cit] ser muito maior que a constante para o complexo [Zn-Cit] (cerca de seis ordens de grandeza), sendo preferencial a complexação do  $\text{Cu}^{2+}$ . Similarmente ao que foi avaliado por Silva e colaboradores (13) para deposição de liga Cu-Co a partir deste mesmo ligante, apesar dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  poderem ser depositados a partir do complexo, também pode haver redução a partir da forma de aquocomplexo. Isso pode vir a favorecer a deposição da liga Cu-Zn a partir de banhos de citrato de sódio, a partir do uso de potenciais selecionados. Os picos anódicos A<sub>1</sub> (oxidação do Zn) e A<sub>2</sub> (oxidação do cobre)

apresentaram forma mais aguda e maior proximidade, confirmando a maior possibilidade do uso deste ligante para a eletrodeposição da liga.

A massa depositada do banho na ausência do agente complexante (Figura 4B) começa a aumentar exatamente no potencial em que se inicia a redução do  $\text{Cu}^{2+}$ , mudando a inclinação quando a deposição de zinco se inicia. A massa final depositada é bem maior do que aquela obtida a partir da solução contendo citrato de sódio. É interessante notar que, do mesmo modo que foi observado na Figura 4A, não foi possível verificar a oxidação final do cobre da superfície do ouro, havendo ainda massa no eletrodo após o término do experimento.

No caso da deposição com citrato de sódio, um menor aumento de massa foi verificado, o qual se iniciou em aproximadamente -1,2 V (ESS), com a redução do cobre. A remoção dos dois metais da superfície pode ser verificada após o término dos experimentos.

## Conclusões

---

O uso conjunto das técnicas voltamétricas e de variação de massa com potencial, através de microbalança com cristal de quartzo, permitiu uma melhor compreensão do papel do ligante citrato de sódio no processo de eletrodeposição da liga Cu-Zn.

Os resultados mostraram que o citrato de sódio age como complexante, preferencialmente para o cobre, fazendo com que a redução deste metal ocorra em potenciais mais próximos dos potenciais de redução de zinco, o que é interessante para a produção da liga de Cu-Zn.

O banho contendo citrato tende a diminuir a massa depositada de cobre, zinco e da liga, mostrando que deve, provavelmente, produzir revestimentos menos espessos. Apesar do citrato ter sido adsorvido à superfície, este efeito não contribuiu significativamente para um aumento de massa da liga depositada, em relação ao banho sem o ligante. Porém, sua ação nas características físico-químicas do depósito formado ainda precisam ser melhor estudadas.

## Agradecimentos

---

Os autores agradecem à FAPERJ, ao CNPq e à UERJ pelo apoio financeiro. Dalva C. B. do Lago e Lilian F. Senna agradecem também ao Programa Prociência.

## Referências bibliográficas

---

- (1) VICENTE, F.; GREGORI, J.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; GIMÉNEZ-ROMERO, D. Cyclic voltammetric generation and electrochemical quartz crystal microbalance characterization of passive layer of nickel in a weakly acid medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 9, n. 10, p. 684-690, Oct. 2005.
- (2) BARCELOS, A. M.; BRAGA, A. V. C.; D'ELIA, E.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Estudos voltamétricos sobre a influência de ligantes e aditivos na eletrodeposição de ligas cobre-zinco. Em: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABEQ, 2010. 10 p.

- 
- (3) 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**, London, v. 37, n. 4, p. 473-481, April, 2007.
  - (4) RODE, S.; HENNINOT, C.; VALLIRES, C.; MATLOSZ, M. Complexation Chemistry in Copper Plating from Citrate Baths. **Journal of the Electrochemical Society**, New Jersey, v. 151., n. 6, p. C405-C411, Jun. 2004.
  - (5) CHASSAING, E.; QUANG, K. V.; WIART, R. Kinetics of copper electrodeposition in citrate electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 16, n. 4, p. 591-604, Jul. 1986.
  - (6) MORAES, A. C. M.; SIQUEIRA, J. L. P.; BARBOSA, L. L.; CARLOS, I. A. Voltammetric study of the influence of benzotriazole on copper deposition from a sulphuric plating bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 9, n 3, p. 369-375, Mar. 2009.
  - (7) VAGRAMYAN, T. A. **Electrodeposition of alloys: mechanism of simultaneous reaction of metal ions**. Jerusalem: Israel Program of Scientific Translation Ltd., 1970.
  - (8) DRISSI-DAOUDI, R.; IRHZO, A.; DARCHEN, A. Electrochemical investigation of copper behaviour in different cupric complex solutions: Voltammetric study. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 33, n. 3-4, p. 339-343, Mar. 2003.
  - (9) ZHOU, M.; MYUNG, N.; CHEN, X.; RAJESHWAR, K. Electrochemical deposition and stripping of copper, nickel and copper nickel alloy thin films at a polycrystalline gold surface: a combined voltammetry-coulometry-electrochemical quartz crystal microgravimetry study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 398, n. 1-2, p. 5-12, Dec. 1995.
  - (10) EICKES, C.; ROSENMUND, J.; WASLE, S.; DOBLHOFER, K.; WANG, K.; WEIL, K. G. The electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) in the studies of complex electrochemical reactions. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 45, n. 22-23, p. 3623-3628, Aug. 2000.
  - (11) FLOATE, S.; HOSSEINI, M.; ARSHADI, M. R.; RITSON, D.; YOUNG, K. L.; NICHOLS, R. J. An in-situ infrared spectroscopic study of the adsorption of citrate on Au (111) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 542, n. 1, p. 67-74, Jan. 2003.
  - (12) LURIE, J. **Handbook of Analytical Chemistry**: Moscou, Mir Publishers, 1978.
  - (13) 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**, London, v. 38, n. 12, p. 1763–1769, Dec. 2008.