

Artigo

Estudo da Eletrodeposição de Cobre em Meio Alcalino com uso de Corrente Pulsada

Cunha, M. T.;* Johann, J.; Furumura P. L. G. C.; Rodrigues, P. R. P.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (2), 258-278. Data de publicação na Web: 11 de dezembro de 2013

<http://www.uff.br/rvq>**Study of Copper Electrodeposition in Alkaline Medium Using Pulsed Current**

Abstract: The electrodeposition of copper and its alloys from cyanide alkaline solutions is widely employed in industry to obtain high quality copper layers on ferrous and non-ferrous metals substrates. New processes of copper electroplating, from cyanide free baths, have been considered an alternative solution regarding the new environmental requirements. This work has a main objective to study the electrodeposition of copper ions from an alkaline cyanide-free bath, stabilized by two different complexing agents for the Cu^{2+} ions: ethylenediamine and sodium citrate. In this study, the following techniques were employed: pulsed current, quartz microbalance, potentiodynamic and galvanostatic polarizations, forced convection using the rotating disk electrode, optical and electronic scanning microscopy. The current modulation influence was registered through quartz microbalance measurements. Results revealed that the use of pulsed current in sodium citrate and ethylenediamine media produced good results in the cathodic current and the copper deposit morphology.

Keywords: Electroplating; copper; quartz microbalance; carbon steel; sodium citrate; ethylenediamine.

Resumo

A eletrodeposição de cobre e suas ligas a partir de soluções alcalinas cianetadas é muito utilizada industrialmente para obtenção de camadas de cobre de alta qualidade sobre substratos ferrosos e não ferrosos. Novos processos de eletrodeposição do cobre, isentos de íons cianeto, têm sido uma alternativa às novas exigências ambientais. Este trabalho tem como objetivo principal estudar a eletrodeposição de íons de cobre a partir de um banho alcalino isento de íon cianeto, estabilizado por dois diferentes agentes complexantes para os íons de Cu^{2+} , a etilenodiamina e o citrato de sódio. Neste estudo foram empregadas as seguintes técnicas: corrente pulsada, microbalança de quartzo, polarizações potenciodinâmica e galvanostática, convecção forçada empregando eletrodo de disco rotatório, microscopias óptica e eletrônica de varredura. Relacionou-se a influência da modulação de corrente através de medidas de microbalança de quartzo. Os resultados mostram que a aplicação de corrente pulsada, nos meios de citrato de sódio e etilenodiamina, revelaram boa eficiência quanto corrente catódica e à morfologia dos depósitos de cobre.

Palavras-chave: Eletrodeposição; cobre; microbalança de quartzo; aço-carbono; citrato de sódio; etilenodiamina.

* Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, nº 03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

✉ mcunha@unicentro.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140019](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140019)

Estudo da Eletrodeposição de Cobre em Meio Alcalino com uso de Corrente Pulsada

Maico T. Cunha,* Julian Johann, Pedro Luiz G. C. Furumura, Paulo Rogério P. Rodrigues

Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, nº 03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

* mcunha@unicentro.br

Recebido em 7 de fevereiro de 2013. Aceito para publicação em 16 de outubro de 2013

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

1. Introdução

A eletrodeposição de cobre e suas ligas a partir de soluções alcalinas cianetadas é amplamente empregada na indústria para obtenção de camadas de cobre de alta qualidade sobre substratos ferrosos e não ferrosos. O interesse por novos processos de eletrodeposição de cobre isento de íon cianeto tem mostrado um aumento nas pesquisas desde 1980, devido à implantação de novas normas ambientais e imposições de novas condições de segurança, até os dias atuais.¹

Algumas alternativas de processos comerciais, não cianetados, apresentam grandes desvantagens, como elevado custo de operação, grande sensibilidade a impurezas, dificuldades de controle dos parâmetros operacionais e de aplicação sobre ligas de zinco.²

Recentemente muitas pesquisas têm sido

realizadas e diferentes propostas de processos alcalinos isentos de íons cianetos foram apresentadas na literatura, entretanto nenhuma destes estudos levou a um novo processo com eficiência satisfatória para aplicação em nível industrial.¹

Em processos de eletrodeposição em meio alcalino é necessário a presença de um agente complexante para a estabilização dos íons metálicos em solução, o qual também impede a redução espontânea dos íons sobre o metal, a qual originaria uma camada de cobre com baixa aderência, devido à formação simultânea de produtos de oxidação do substrato. Os agentes complexantes podem também conferir características físicas morfológicas desejáveis à camada de cobre como, por exemplo, diminuição do tamanho de grãos, melhora da aderência, diminuição da rugosidade, aumento da ductibilidade, aumento do brilho, entre outras, tornando-a adequada para a aplicação dos tratamentos

posteriores.³⁻⁵

Recentemente os polialcoóis (sorbitol, manitol e glicerol) vêm sendo estudados como aditivos no processo de eletrodeposição do cobre e suas ligas. Observa-se que estes compostos apresentam características abrillantadoras e niveladoras, ou seja, impedem o desenvolvimento de dendritos durante a eletrodeposição.⁶⁻⁹

A técnica de corrente pulsada vem sendo empregada em processos de eletrodeposição de metais com o objetivo de melhorar as características mencionadas, possibilitando em alguns casos a obtenção de depósitos com características nanocristalinas e sem a necessidade de aditivos orgânicos.¹⁰ Poucos trabalhos relatam o emprego da técnica de corrente pulsada em banhos de cobre em meio alcalino, sendo que a maioria dos estudos envolvendo esta técnica trata apenas do processo de redução de íons cobre em meio ácido.¹⁰⁻¹¹

Na eletrodeposição, a nanoestrutura do eletrodepósito é estritamente dependente de duas etapas:

(1^a) da velocidade de nucleação;

(2^a) do crescimento dos grãos já existentes.

É desejável que durante o processo de eletrodeposição ocorra uma alta velocidade de nucleação e um lento crescimento dos cristais existentes, levando a uma camada final com baixa densidade de poros. Empregando-se a técnica de corrente

pulsada, pode-se produzir mudanças significativas na forma de nucleação e crescimento dos cristais, comparativamente com aqueles obtidos a partir da técnica convencional de eletrodeposição com corrente contínua.¹³⁻¹⁴

Empregando-se a técnica tradicional de corrente contínua apenas um parâmetro, a densidade de corrente, pode ser controlado.¹⁵ Na eletrodeposição a partir de corrente pulsada, três parâmetros passam a ser controlados:

- altura do pulso (amplitude da corrente);
- tempo do pulso (t_{on}), e;
- tempo de relaxação (t_{off}).

A relação entre o período em que o pulso de corrente é aplicado (t_{on}), e o período em que não há corrente aplicada (t_{off}) é definida como ciclo ativo de trabalho da eletrodeposição, e relaciona os parâmetros envolvidos através da expressão:

$$\% \gamma = (t_{on} / (t_{on} + t_{off})) \times 100$$

A corrente média do processo é calculada a partir da relação:

$$I_{m\acute{e}dia} = I_p \times t_{on} / (t_{on} + t_{off})$$

Onde: I_p é a amplitude da corrente aplicada durante o período t_{on} .

Uma forma típica de onda aplicada com a técnica de corrente pulsada é mostrada na Figura 1.

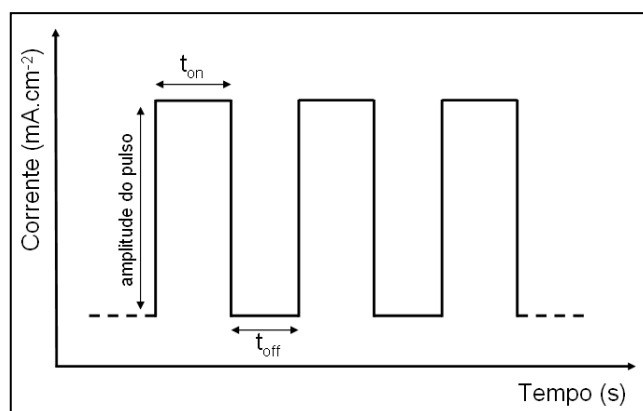


Figura 1. Diagrama representativo de corrente pulsada

Trabalhos recentes relatam que é de elevada complexidade relacionar de forma generalizada a influência dos parâmetros da eletrodeposição em regime de corrente pulsada com as características do depósito obtido, uma vez que a mudança de um mesmo parâmetro, por exemplo, o aumento na largura do pulso ativo, pode apresentar resultados completamente distintos em diferentes sistemas de eletrodeposição.¹⁶⁻¹⁹ Por exemplo, na eletrodeposição de níquel, os tamanhos dos cristais formados aumentam com o aumento do valor de t_{on} , e na eletrodeposição de zinco, o aumento do mesmo parâmetro (t_{on}) leva a uma diminuição no tamanho dos cristais formados.¹⁶⁻¹⁷

Neste trabalho será apresentado um estudo da eletrodeposição de íons de cobre a partir de um banho alcalino isento de íons cianeto, estabilizado por dois diferentes agentes complexantes para os íons Cu^{2+} , por meio da técnica tradicional de polarização catódica empregando-se um eletrodo sólido de aço-carbono em regime de condição hidrodinâmica controlada. Ao se empregar a técnica de corrente pulsada, avaliou-se a eficiência catódica de eletrodeposição através da técnica de microbalança eletroquímica de quartzo, permitindo se relacionar os parâmetros envolvidos no processo de eletrodeposição em regime de corrente pulsada, diretamente com a massa de cobre eletrodepositada sobre o eletrodo do cristal de quartzo.²⁰

2. Materiais e Métodos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos (trabalho, referência e contra-eletrodo) conectados a um potenciostato/galvanostato modelo VersaStat3 e um sistema de eletrodo rotatório (EDR) modelo EDI101 da Radiometer. As curvas de polarização catódica foram realizadas empregando-se os

eletrodos sólidos: aço-carbono ABNT 1040 (composição nominal: C: 0,37-0,44 % m/m; Mn: 0,60-0,90 % m/m; P: Max. 0,040 % m/m; S: Max. 0,060 % m/m) e cobre eletrolítico (99,9% de pureza). Os ensaios envolvendo a técnica de microbalança eletroquímica de quartzo (MEQ) foram realizados com auxílio de um circuito oscilador modificado a partir de trabalhos da literatura.²¹⁻²² As medidas foram feitas a temperatura ambiente de $(23 \pm 1)^\circ C$.

O valor do pH final das soluções de estudo foram ajustados antes de cada medida usando um pHmetro LabMeter modelo PHS-3B.

Todos os potenciais indicados nos resultados eletroquímicos são em relação ao eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESM), com exceção da etapa de preparação da camada de ferro sobre os cristais de quartzo, onde se empregou um referência de $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$. As análises da morfologia dos eletrodepósitos foram realizadas por técnica de microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio óptico Olimpos modelo BX44 e o eletrônico, modelo Shimadzu SuperScan SS-550.

Para realização das medidas com a microbalança eletroquímica de quartzo, empregou-se como eletrodos de trabalho cristais de quartzo com frequência nominal de 5 MHz modo de corte AT, com eletrodos de ouro, sendo que a camada de ouro externa foi revestida com uma fina camada de ferro antes de cada ensaio eletroquímico. O contra-eletrodo utilizado foi de platina de grande área ($\cong 20 \text{ cm}^2$). A camada de ferro foi preparada a partir da varredura de potencial entre -0,40V e -1,40V (vs. $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$) com velocidade de varredura de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, em uma solução contendo $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $FeSO_4$, $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de dodecil sulfato de sódio (SDS). A espessura do depósito foi controlada pela medida da frequência do cristal de quartzo durante o processo de eletrodeposição da camada de ferro. A limpeza dos cristais antes e após os ensaios

foi realizada com água bidestilada e deionizada seguida de imersão pelo intervalo máximo de 60 s em solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 3:1) recém-preparada.

Para se obter as soluções com íons Cu^{2+} , estáveis em meio alcalino, dois diferentes

compostos orgânicos complexantes para o íon Cu^{2+} (ou cúprico) foram empregados. Avaliaram-se como agentes complexantes os compostos: citrato de sódio e etilenodiamina, vide Figura 2.²³

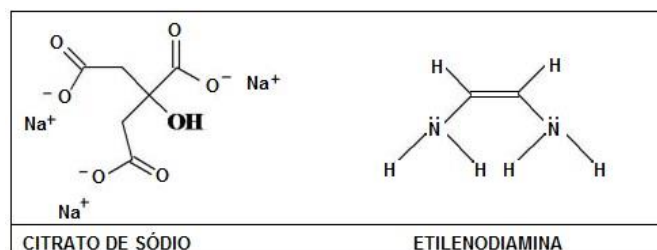


Figura 2. Estruturas moleculares do citrato de sódio e da etilenodiamina

Para o preparo das soluções de trabalho, empregou-se uma de solução estoque de Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} e sob agitação, adicionou-se a massa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ necessária para que a concentração final de Cu^{2+} seja igual a $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A partir de uma alíquota de 100 mL da solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{CuSO}_4$ adicionou-se a massa ou volume adequado do composto orgânico em estudo, de modo que relação molar Cu^{2+} /complexante fosse da ordem de 1:5. Em sequência o pH da solução foi ajustado para o valor necessário com auxílio de uma solução de NaOH 2 mol.L^{-1} .

3. Resultados e Discussão

Realizou-se a caracterização eletroquímica do sistema empregando-se o eletrodo sólido de aço-carbono ABNT 1040 e cobre eletrolítico nas condições de eletrodo parado (condições hidrodinâmicas não controlada) e com eletrodo de disco rotatório (condição hidrodinâmica controlada), a fim de se verificar o efeito de transporte de massa nos sistemas contendo citrato de sódio e

etilenodiamina. Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas as curvas de polarização catódica obtidas para o eletrodo de aço-carbono em presença do citrato de sódio e etilenodiamina, respectivamente, a diferentes valores de pH em condições hidrodinâmicas não controlada.

Nas curvas de polarização das Figuras 3 e 4, durante o processo de eletrodeposição, algumas regiões distintas podem ser observadas, uma onda catódica seguida de um pico catódico, denominadas C_0 e C_1 respectivamente. A onda catódica C_0 , pode ser atribuída a uma antecipação do processo da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) sobre o eletrodo de aço-carbono, paralelamente ao início do processo de eletrodeposição dos íons de cobre. Esta hipótese corrobora com os resultados obtidos para os eletrodos de aço-carbono e cobre em regime de convecção forçada na ausência de íons cobre, apresentados nas Figuras 5 e 6. Paralelo ao processo da RDH pode ocorrer, na região da onda catódica C_0 também a redução de óxidos presentes na superfície do eletrodo de aço-carbono.²⁴

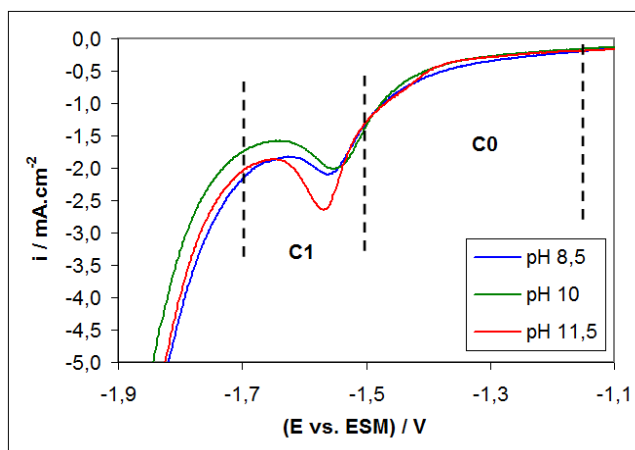


Figura 3. Curvas de polarização catódica para o aço-carbono em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, Cu^{2+} $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, citrato de sódio $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, v.v. 25 mV.s^{-1} , ($\omega = 0 \text{ Hz}$)

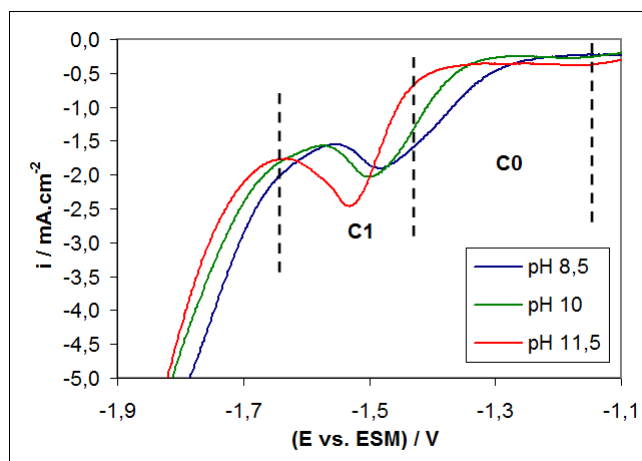


Figura 4. Curvas de polarização catódica para o aço-carbono em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, Cu^{2+} $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, etilenodiamina $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, v.v. 25 mV.s^{-1} , ($\omega = 0 \text{ Hz}$)

Os resultados das curvas de polarização catódica do aço-carbono, na ausência de íons cobre, em condição hidrodinâmica controlada ($\omega = 10 \text{ Hz}$), Figuras 5 e 6, mostram que a RDH ocorre em potenciais mais catódicos no eletrodo de cobre do que os potenciais observados para o eletrodo de aço-carbono. Analisando-se os potenciais a um mesmo valor de densidade de corrente (por exemplo: -5 mA.cm^{-2}), sobre o eletrodo de cobre o potencial é mais catódico em aproximadamente (-240 mV) para o meio em pH 10 e aproximadamente (-227 mV)

para o estudo em pH 13. Avaliando-se o efeito do pH, verifica-se que sobre o eletrodo de aço-carbono tem-se um potencial mais catódico em aproximadamente (-58 mV) com a elevação do pH, enquanto que para o eletrodo de cobre o potencial em pH mais elevado é mais catódico em aproximadamente (-50 mV). Estes resultados evidenciam a presença de uma sobretensão significativa durante a RDH, influenciada pela natureza do substrato metálico envolvido, e uma pequena influência do pH na faixa de pH 10 até pH 13 sobre o processo da RDH.

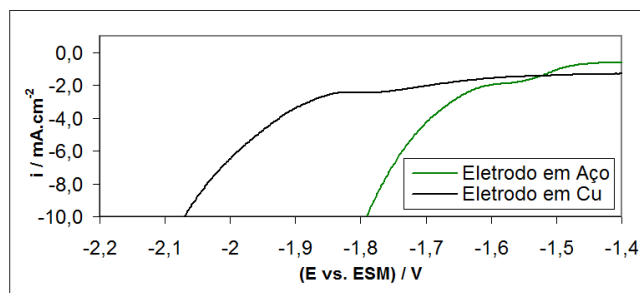


Figura 5. Curvas de polarização catódica dos eletrodos de aço-carbono e cobre, em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 10, v.v. 25 mV.s^{-1} , ($\omega = 10 \text{ Hz}$)

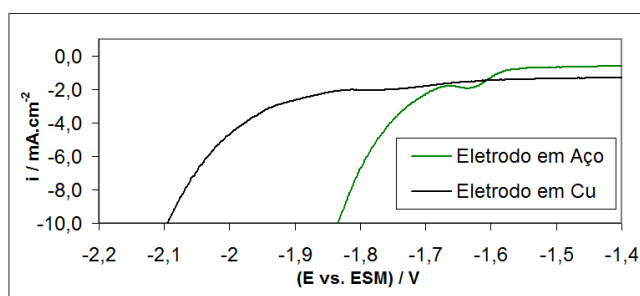


Figura 6. Curvas de polarização catódica dos eletrodos de aço-carbono e cobre, em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 13, v.v. 25 mV.s^{-1} , ($\omega = 10 \text{ Hz}$)

Nas Figuras 7 e 8, são mostradas as curvas de polarização em meio dos complexantes, citrato e etilenodiamina, respectivamente, empregando-se um eletrodo de aço-carbono,

em condição hidrodinâmica controlada empregando-se uma frequência angular de 10 Hz.

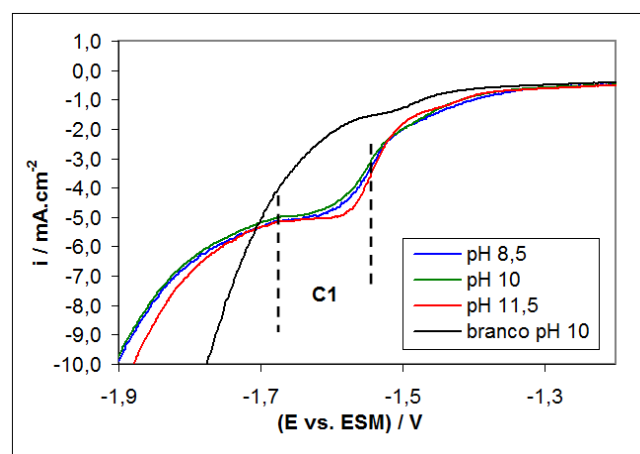


Figura 7. Curvas de polarização catódica para o aço-carbono, em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, Cu^{2+} $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, citrato de sódio $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, v.v. 25 mV.s^{-1} , ($\omega = 10 \text{ Hz}$)

As curvas da Figura 7, em regime estacionário, mostram que as correntes de pico mudam em relação ao sistema não

estacionário (Figura 3), indicando que os processos eletroquímicos sofrem um efeito de transporte de massa. Ainda na Figura 7, ao

se comparar as curvas na presença de íons Cu^{2+} (pH 8,5; 10 e 11,5) com a curva (branco pH 10), verifica-se, que a onda C_1 está relacionado à presença de íons cobre na solução eletrolítica e que a RDH ocorre em potenciais mais catódicos na presença dos íons Cu^{2+} devido à deposição de uma camada de cobre sobre o eletrodo de aço-carbono, corroborando com os resultados das Figuras 5 e 6. Registra-se que a partir do potencial de aproximadamente $-1,64$ V/ESM, há uma deposição maciça do cobre em paralelo a RDH.

Na Figura 8 são mostrados os resultados obtidos na presença de etilenodiamina.

Verifica-se que ocorre um efeito menos pronunciado de sobretensão sobre o processo da RDH, após a deposição maciça de cobre, do que aquele observado na presença do citrato em região de elevada densidade de corrente catódica.

Os valores de corrente e o perfil das curvas de polarização mostrados na Figura 8, em comparação aos valores da Figura 4, revelam que efeitos de transporte de massa são relevantemente significativos durante o processo catódico em presença do composto etilenodiamina.

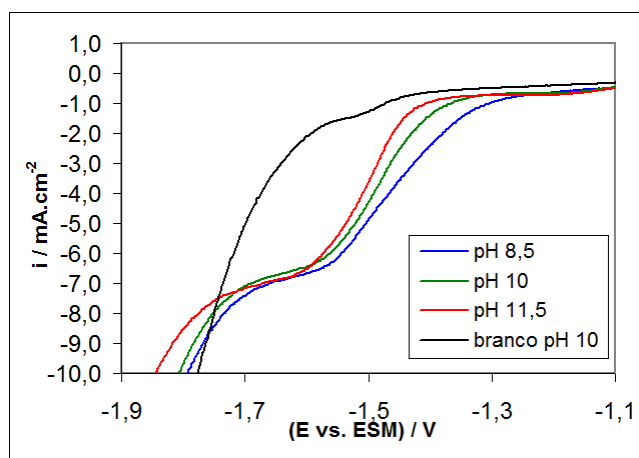


Figura 8. Curvas de polarização catódica para o aço-carbono, em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, Cu^{2+} $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, etilenodiamina $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, v.v. 25 mV.s^{-1} , $\omega = 10 \text{ Hz}$

Para se realizar as medidas de MEQ, correspondentes a eletrodeposição de íons cobre sobre eletrodo de ferro, foi necessário revestir eletroquimicamente a superfície dos cristais de quartzo com uma película de ferro.

Na Figura 9, são apresentadas as micrografias do cristal com eletrodo em ouro sem revestimento (a), revestido com uma camada de ferro (b) e a camada final de cobre sobre a camada de ferro (c).

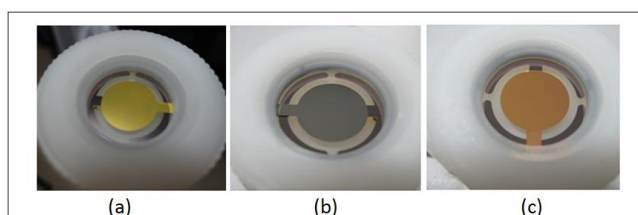


Figura 9. Micrografia óptica do cristal de quartzo: (a) camada original em ouro (b) com camada de ferro depositada eletroquimicamente (espessura $\approx 208 \text{ nm}$) (c) camada de cobre sobre a camada de ferro

Nas Figuras 10 a 13 são apresentados os resultados de voltametria cíclica combinada à técnica de MEQ, para o sistema estudado em meio dos compostos citrato e etilenodiamina.

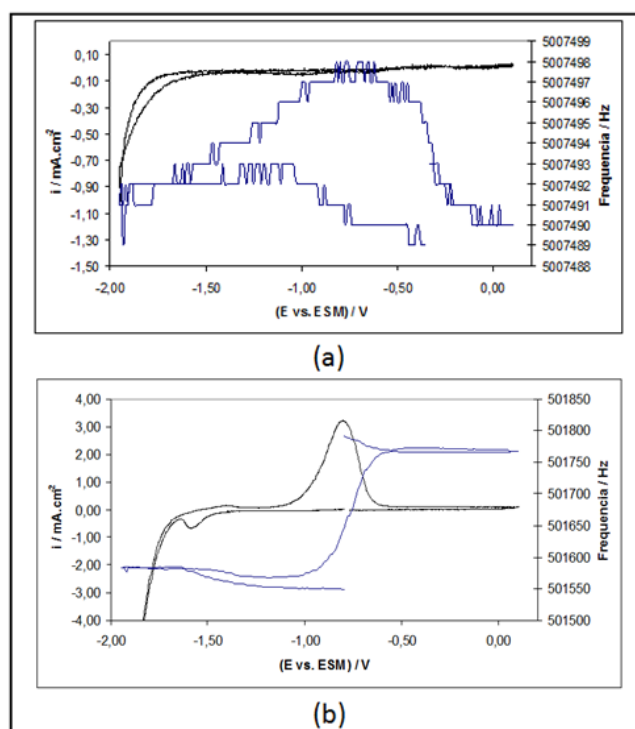


Figura 10. Voltamograma cíclico e variação de frequência do cristal em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, citrato $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência de íons Cu^{2+} , v.v. 10 mV.s^{-1} , pH 10. Cristal: (a) sobre ouro e (b) sobre a camada de ferro depositada sobre o ouro

Os resultados apresentados na Figura 10(a), empregando-se eletrodo com superfície de ouro, revelam que, na ausência de íons Cu^{2+} , não ocorre nenhum processo eletroquímico além da RDH, verificando-se uma variação de no máximo 10 Hz na frequência do cristal ao longo da polarização. Na Figura 10(b), nota-se que, durante a varredura catódica, na superfície do ferro, não se registra variação de frequência, entretanto no retorno de varredura anódica, verifica-se uma dissolução da camada de ferro em potenciais mais anódicos que -1,0 V/ESM, valor de potencial próximo ao potencial de início da varredura.

Os resultados da Figura 11(a) obtidos na presença de íons Cu^{2+} , empregando-se

superfície em ouro, mostram que o potencial de redução dos íons de cobre se encontra em aproximadamente -1,5 V/ESM, e que o início da dissolução da camada maciça de cobre ocorre no potencial de aproximadamente -0,5V/ESM, durante a varredura no sentido anódico. Na Figura 11(b), são apresentados os resultados obtidos sobre a superfície de ferro. Verifica-se que o potencial de eletrodeposição de íons de cobre é um pouco menos catódico que o observado sobre o substrato de ouro, e a dissolução da camada maciça de cobre ocorre em potencial menos anódico do que o observado na Figura 11(a), de -0,5 V/ESM, havendo uma dissolução da camada ferro em valores mais positivos.

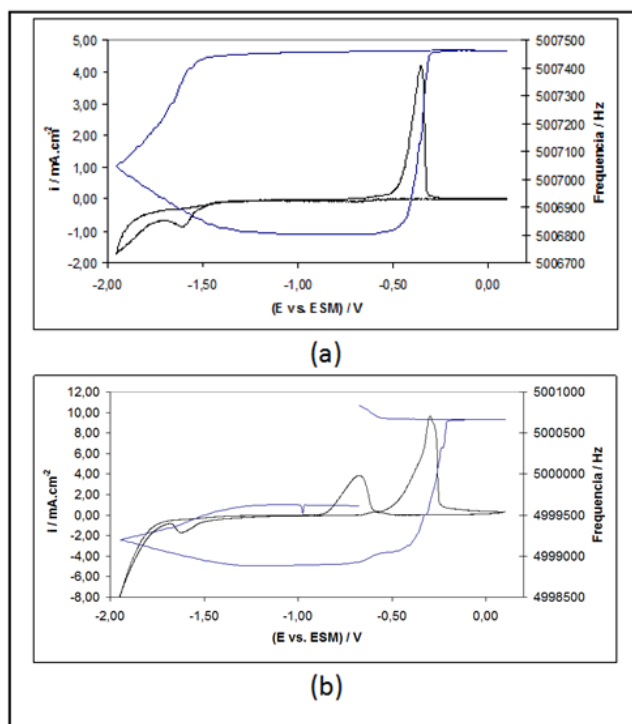


Figura 11. Voltamograma cíclico e variação de frequência do cristal em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, citrato $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, CuSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, v.v. 10 mV.s^{-1} , pH 10. Cristal: (a) sobre o ouro e (b) sobre a camada de ferro depositada sobre o ouro

Nas Figuras 12 e 13, são apresentados os resultados de voltametria combinados a medidas de MEQ em meio de etilenodiamina a pH 10, na ausência e presença de íons de cobre respectivamente. A Figura 12(a), resultados na ausência de íons de cobre, mostra que nenhum processo significativo, além da RDH está presente no sistema utilizando-se o eletrodo de ouro. Na Figura 12(b), observa-se que quando se emprega o eletrodo com camada de ferro, verifica-se inicialmente uma elevação na frequência de oscilação do cristal, da ordem de 200 Hz, seguida de uma estabilização, e na sequência, durante a varredura no sentido anódico, um pico de aumento de frequência seguido de uma estabilização. Como se observa na Figura 12(b), o aumento da frequência

durante a varredura anódica encontra-se combinado a um pico anódico no voltamograma, sugerindo um processo de dissolução ou de desorção na superfície ferrosa.

Os resultados da Figura 13 mostram que na presença de íons de cobre, os potenciais de eletrodeposição e de dissolução da camada de cobre ocorrem em potenciais muito próximos, independentemente da natureza do substrato metálico empregado. Ao se comparar as variações de frequência das eletrodeposições obtidas nas Figuras 13(a) com as da Figura 11(a), verifica-se que a eletrodeposição dos íons de cobre ocorre em potencial menos catódico em meio de etilenodiamina.

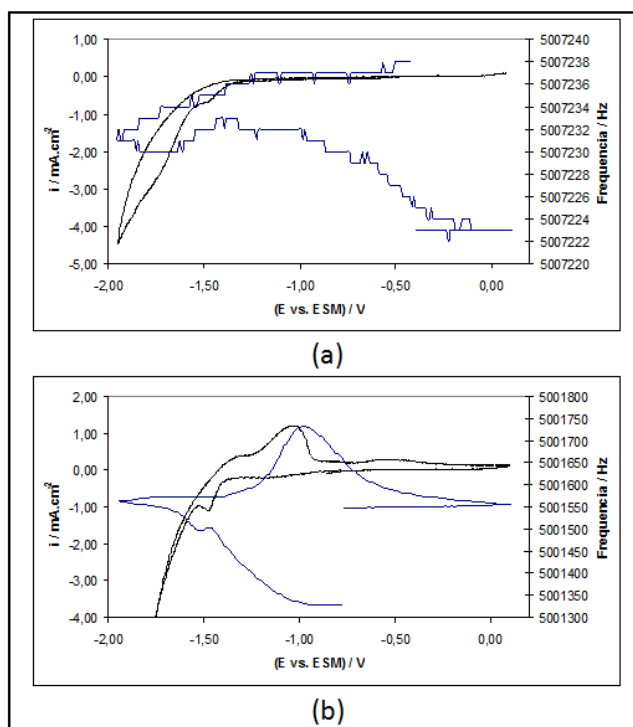


Figura 12. Voltamograma cíclico e variação de frequência do cristal em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, etilendiamina $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência de íons Cu^{2+} , v.v. 10 mV.s^{-1} , pH 10. Cristal: (a) sobre o ouro e (b) sobre a camada de ferro depositada sobre o ouro

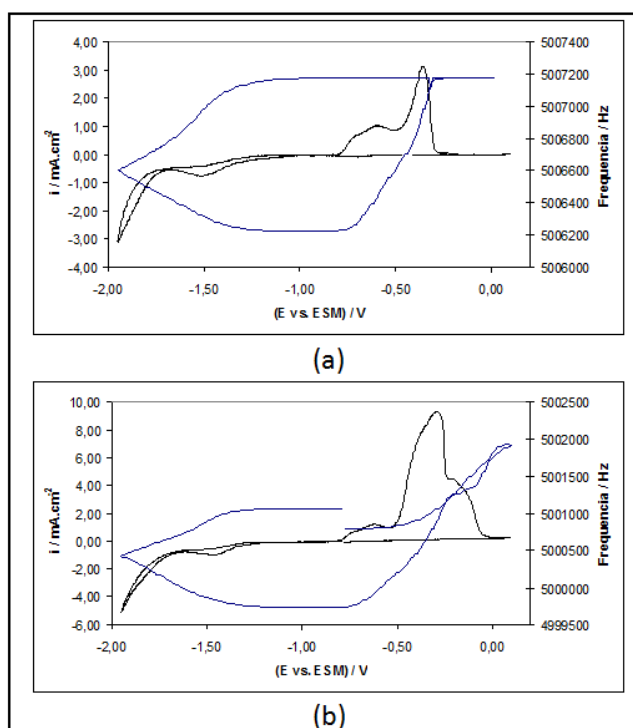


Figura 13. Voltamograma cíclico e variação de frequência do cristal em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, etilendiamina $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, CuSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, v.v. 10 mV.s^{-1} , pH 10. Cristal: (a) sobre o ouro e (b) sobre a camada de ferro depositada sobre o ouro

Realizou-se um estudo da eficiência da corrente catódica, aplicando-se corrente modulada e corrente contínua e estimando-se a massa de cobre depositada por meio de medidas via MEQ. A conversão da variação de frequência em massa de cobre eletrodepositada pode ser feita empregando-se a constante de calibração da microbalança, no qual o valor médio para os cristais foi da ordem de $0,0201 \text{ ug.Hz}^{-1}.\text{cm}^2$. Em todas as eletrodeposições empregou-se o método galvanostático, usando valores de densidade de corrente

catódica determinados a partir dos resultados de voltametria. Durante a aplicação de corrente pulsada, empregou-se a técnica de pulso unipolar empregando-se variações de pulso ativo (t_{on}) e pulso desligado (t_{off}) variando-se estes intervalos entre 10 ms e 900 ms, de forma que a frequência dos ciclos sejam da ordem de 10 Hz, 2 Hz e 1 Hz, e se mantendo o ciclo de trabalho dos pulsos em 10 % (10 ms/90 ms), 50 % (50 ms / 50 ms) ou 90 % (90 ms/10 ms). As formas de onda empregadas são mostradas na Figura 14.

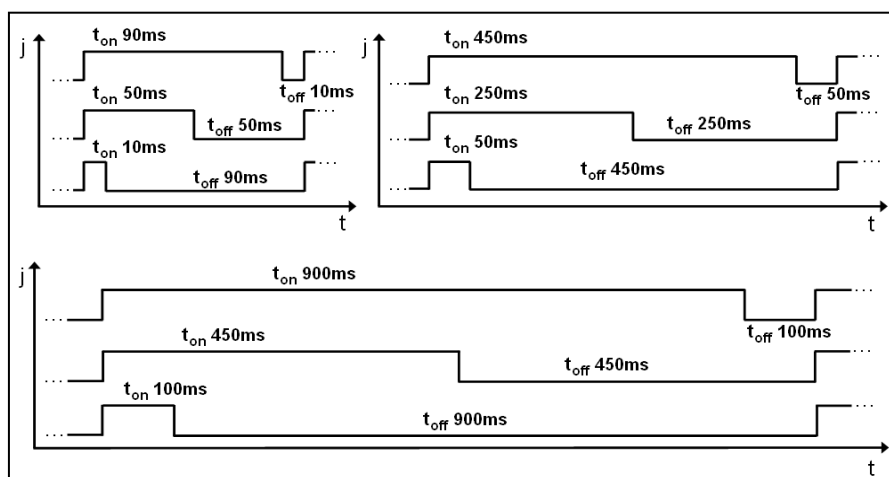


Figura 14. Formas de onda unipolar empregadas durante a eletrodeposição empregando-se corrente pulsada. Formas de onda, com ciclos ativos de 10%, 50% e 90%

Nas Figuras 15 a 20, são mostradas as variações de frequência obtidas durante a eletrodeposição com corrente contínua (DC) e as diferentes frequências de pulso estudadas, em meio dos diferentes agentes complexantes. A partir da diferença na variação de frequência intrínseca de cada sistema, comparativamente entre eles tem-se uma relação direta da eficiência catódica relativa às massas de cobre eletrodepositadas.

Na Figura 15, sistema em meio de citrato, verifica-se que ao se empregar uma frequência de ciclo de 10 Hz, a aplicação de pulso de maior largura de pulso (90 ms/10 ms), resulta em um aumento do rendimento em relação ao observado para a eletrodeposição em corrente contínua (DC), porém este valor é notoriamente menor do que o observado para o sistema com largura de pulso com ciclo ativo de 50%.

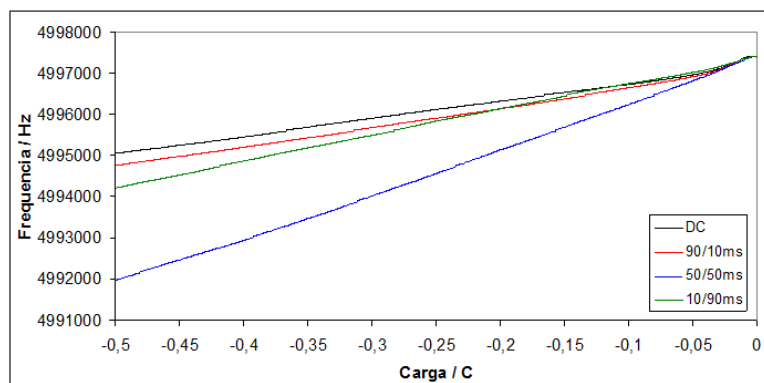


Figura 15. Variação de frequência em função da carga aplicada durante a eletrodeposição de cobre em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, citrato de sódio $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, CuSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, empregando-se corrente contínua (DC) e pulsada, com ciclos ativos de 90%, 50% e 10% em frequência de ciclos de 10 Hz

Ao se reduzir a frequência de ciclos para 2 Hz, conforme mostrado na Figura 16, o comportamento observado para o sistema é próximo daquele obtido a uma frequência de ciclos de 10 Hz, em que, ao se empregar uma

largura de pulso com ciclo ativo de 50 %, (250 ms/250 ms), o rendimento é superior aqueles observados nas demais condições de pulso e de corrente contínua.

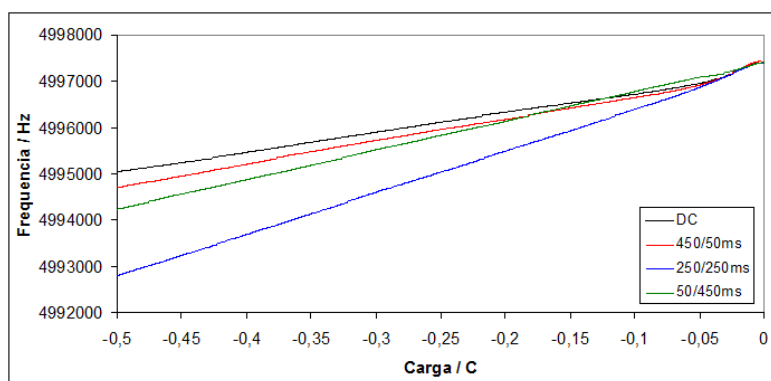


Figura 16. Variação de frequência em função da carga aplicada durante a eletrodeposição de cobre em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, citrato $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, CuSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, empregando-se corrente contínua (DC) e pulsada, com ciclos ativos de 90%, 50% e 10% em frequência de ciclos de 2 Hz

Empregando-se uma frequência de ciclos de 1 Hz, conforme mostrado na Figura 17, o comportamento observado para o sistema é similar para o observado aos anteriormente discutidos para os ciclos ativos de 10 Hz e 2

Hz, em que ao se empregar uma largura de pulso com ciclo ativo de 50%, (500 ms/500 ms), o rendimento é maior do que aqueles observados nas demais condições de aplicação de pulso e de corrente contínua.

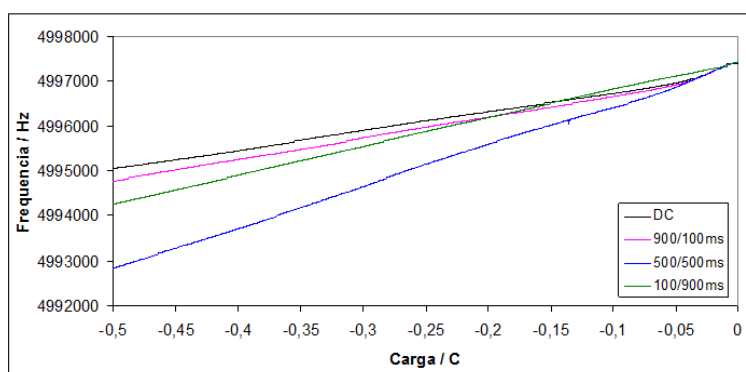


Figura 17 – Variação de frequência em função da carga aplicada durante a eletrodeposição de cobre em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, citrato $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, CuSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, empregando-se corrente contínua (DC) e pulsada, com ciclos ativos de 90%, 50% e 10% em frequência de ciclos de 1 Hz

De modo geral, observa-se que em meio do composto citrato, os resultados das Figuras 15 a 17 mostram que a eficiência de corrente catódica é maior para o período com ciclo ativo em 50% (50 ms /50 ms, 250 ms/250 ms e 500 ms/500 ms), e nas condições em que a frequência de ciclos é 2 Hz e 1 Hz, comparativamente aos resultados observados em condição de frequência de ciclos de 10 Hz.

Na Figura 18, são mostrados os resultados em meio de etilenodiamina, em frequência

de ciclos de 10 Hz. Verifica-se que a aplicação de pulso de menor largura (10 ms/90 ms), apresenta notoriamente uma eficiência catódica inferior a observada para o regime de corrente contínua. A maior largura de pulso (90 ms/10 ms) mostrou uma eficiência próxima da observada para o regime de corrente contínua. O emprego do ciclo ativo de 50% (50 ms/50 ms) mostra uma maior eficiência catódica em relação às demais modulações de correntes empregadas.

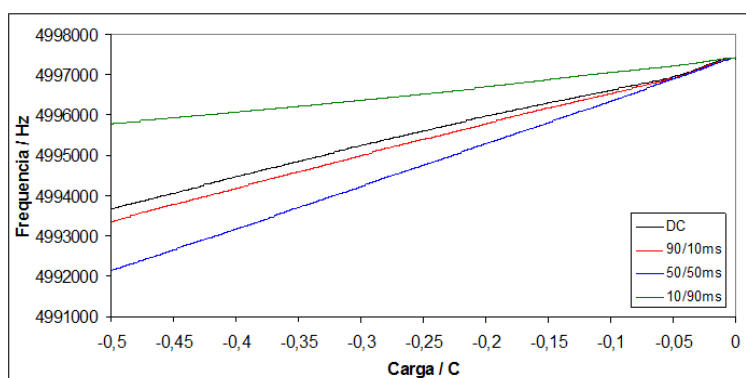


Figura 18. Variação de frequência em função da carga aplicada durante a eletrodeposição de cobre em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, etilenodiamina $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, CuSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, empregando-se corrente contínua (DC) e pulsada, com ciclos ativos de 90%, 50% e 10% em frequência de ciclos de 10 Hz

Empregando-se uma frequência de ciclos de 2 Hz, conforme mostrado na Figura 19, o comportamento observado para o sistema é

próximo aos resultados anteriores da Figura 18, em que o rendimento catódico para um baixo ciclo ativo (50 ms/450 ms) é inferior ao

observado para o regime de corrente contínua, e um maior rendimento é verificado ao se empregar um ciclo ativo de 50% (250 ms/250 ms).

Na Figura 20, são apresentados os resultados obtidos empregando-se uma frequência de ciclos de 1 Hz.

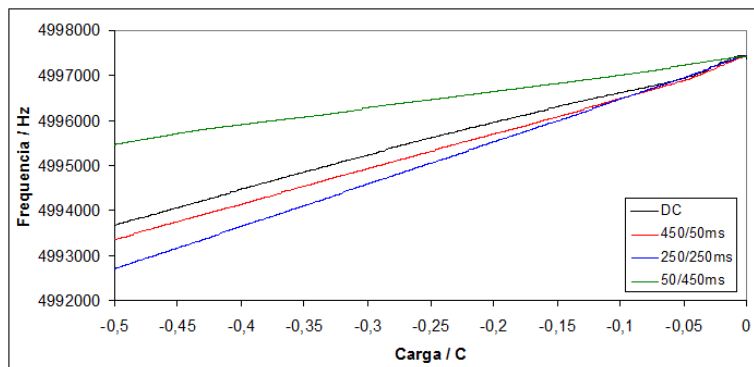


Figura 19. Variação de frequência em função da carga aplicada durante a eletrodeposição de cobre em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, etilenodiamina $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, CuSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, empregando-se corrente contínua (DC) e pulsada, com ciclos ativos de 90%, 50% e 10% em frequência de ciclos de 2 Hz

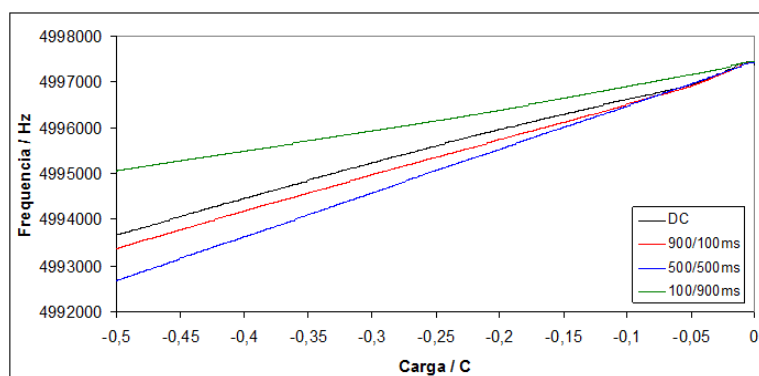


Figura 20. Variação de frequência em função da carga aplicada durante a eletrodeposição de cobre em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, etilenodiamina $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, CuSO_4 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, empregando-se corrente contínua (DC) e pulsada, com ciclos ativos de 90%, 50% e 10% em frequência de ciclo de 1 Hz

Os resultados das Figuras 18 a 20 revelam que a eficiência de corrente catódica, na presença da etilenodiamina, é maior para o período com ciclo ativo em 50% (50 ms/50 ms, 250 ms/250 ms e 500 ms/500 ms), e ligeiramente maior ao se empregar uma frequência de ciclos de 2 Hz e 1 Hz. Nas três diferentes frequências de ciclos estudadas, verifica-se que a eficiência para as condições

de ciclo ativo de 10% se mostra inferior, àquelas obtidas sobre condição de corrente contínua.

Nas Figuras 21 a 28 são apresentadas as morfologias obtidas via MEV para os eletrodepósitos de cobre, em diferentes condições de modulação de corrente.

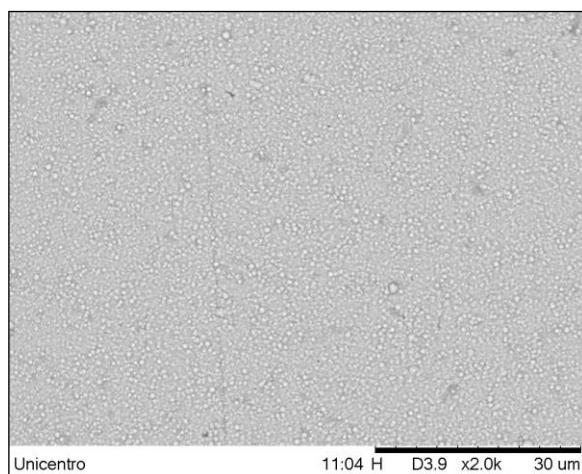


Figura 21. Micrografia eletrônica de varredura do filme de cobre obtido galvanostaticamente ($-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e carga total $-0,5 \text{ C}$) em regime de corrente pulsada (10 ms/90 ms) em meio citrato

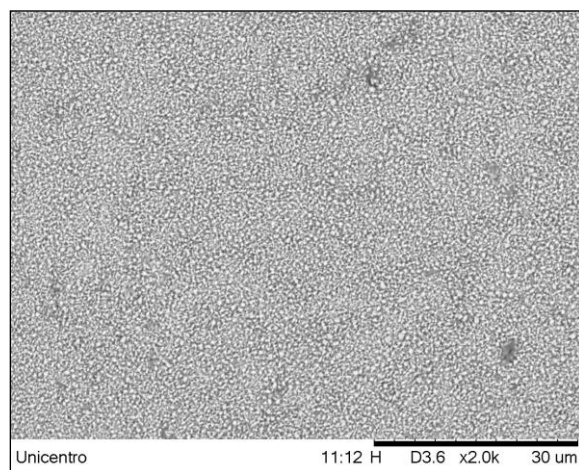


Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura do filme de cobre obtido galvanostaticamente ($-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e carga total $-0,5 \text{ C}$) em regime de corrente pulsada (50 ms/50 ms) em meio citrato

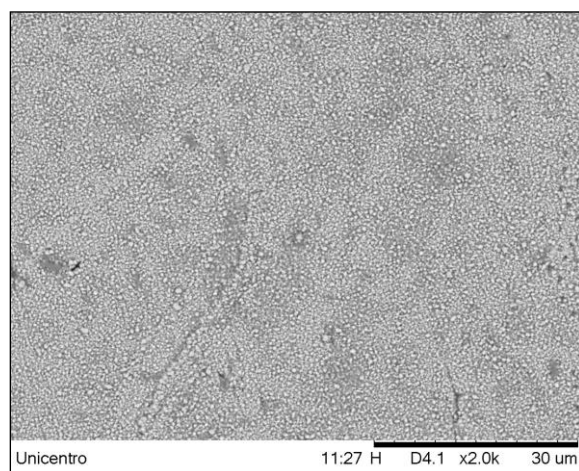


Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura do filme de cobre obtido galvanostaticamente ($-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e carga total $-0,5 \text{ C}$) em regime de corrente pulsada (90 ms/10 ms) em meio citrato

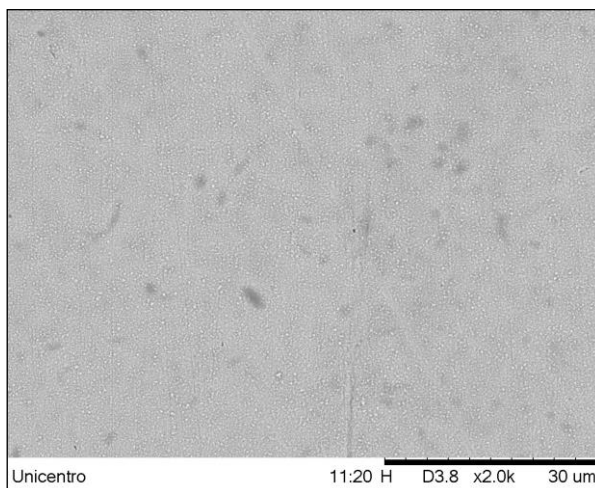


Figura 24. Micrografia eletrônica de varredura do filme de cobre obtido galvanostaticamente (-5 mA.cm^{-2} e carga total $-0,5 \text{ C}$) em regime de corrente contínua (DC) em meio citrato

Pelas Figuras 21 a 24 verifica-se que, em meio de citrato pH 10, a morfologia do depósito está diretamente ligada aos fatores: ciclo ativo e frequência de ciclos. Verifica-se também que ao se empregar um maior período de ciclo ativo, o número de nucleações sobre a superfície do eletrodepósito é afetada, sendo este efeito mais pronunciado com um ciclo ativo de 50%,

como mostrado na Figura 22. Este maior efeito de nucleação pode estar relacionado com a maior eficiência catódica observada nos estudos de microbalança apresentados na Figura 15.

As Figuras 25 a 28 mostram os resultados de microscopia eletrônica de varredura em meio de etilenodiamina, empregando-se o efeito de modulação de corrente.

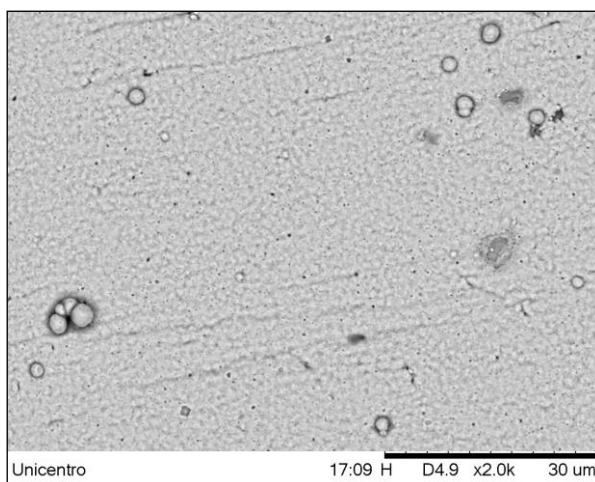


Figura 25. Micrografia eletrônica de varredura do filme de cobre obtido galvanostaticamente (-5 mA.cm^{-2} e carga total $-0,5 \text{ C}$) em regime de corrente pulsada (10 ms/90 ms) em meio etilenodiamina

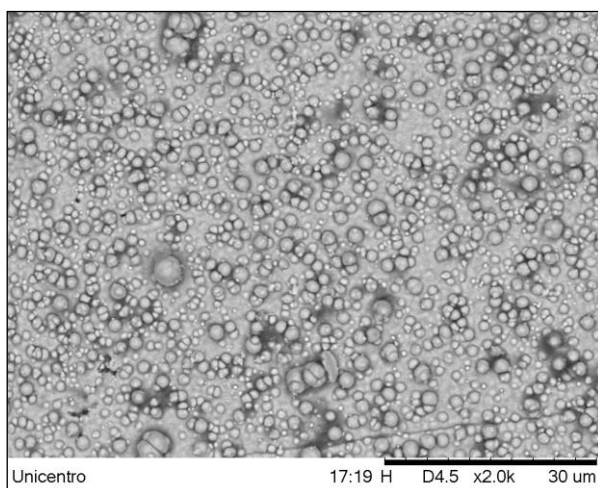


Figura 26. Micrografia eletrônica de varredura do filme de cobre obtido galvanostaticamente ($-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e carga total $-0,5 \text{ C}$) em regime de corrente pulsada (50 ms/50 ms) em meio etilenodiamina

Na Figura 25, verifica-se que ao se empregar um menor ciclo ativo (10 ms/90 ms), em meio do composto etilenodiamina em condição de pH 10, reduz-se a nucleação de ilhas de cobre comparativamente aos resultados observados na modulação de

corrente com ciclo ativo de 50%, (50 ms/50 ms), Figura 26, onde se observa uma maior formação de grãos globulares bem coalescidos não apresentando a formação de dendritas.

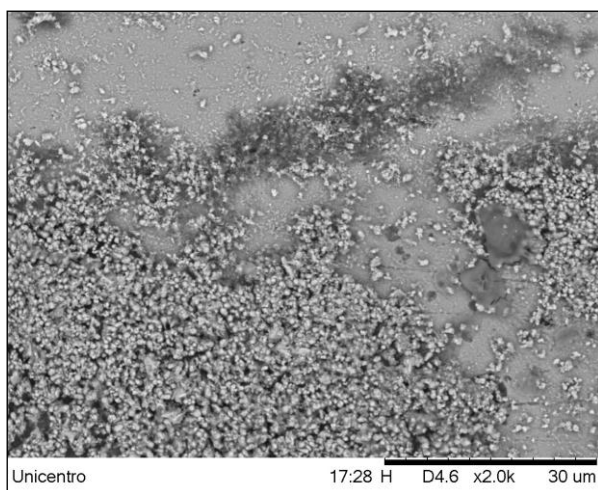


Figura 27. Micrografia eletrônica de varredura do filme de cobre obtido galvanostaticamente ($-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e carga total $-0,5 \text{ C}$) em regime de corrente pulsada (90 ms/10 ms) em meio etilenodiamina

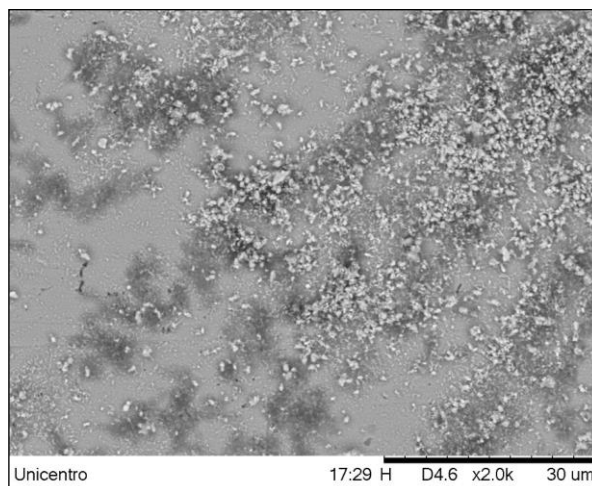


Figura 28. Micrografia eletrônica de varredura do filme de cobre obtido galvanostaticamente (-5 mA.cm^{-2} e carga total $-0,5 \text{ C}$) em regime de corrente contínua (DC) em meio etilenodiamina

Na Figura 27, observa-se uma região onde o eletrodepósito obtido não apresenta uma homogeneidade na nucleação de cobre, para a modulação de corrente com ciclo ativo de 90% (90 ms/10 ms), resultado similar ao observado ao se empregar a corrente contínua no sistema, Figura 28. Este modo de nucleação pode sugerir que o baixo rendimento de corrente catódica em relação a modulação de corrente de ciclo ativo de 50 % observada no resultados da Figura 18 pode estar relacionado com a formação de uma estrutura dendrítica porosa ao se empregar este a modulação de corrente (90 ms/10 ms) e o regime de corrente contínua (DC).

4. Conclusões

Nos meios estudados, citrato e etilenodiamina, a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) é fortemente influenciada pela natureza do substrato metálico, aço-carbono ou cobre, empregado durante o processo de eletrodeposição.

Os estudos de polarização catódica potenciodinâmica do eletrodo de aço-carbono ABNT 1040, com convecção forçada ($\omega = 10 \text{ Hz}$), em solução contendo $\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ com citrato de sódio ou etilenodiamina $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, em pH 8,5, 10 e

11,5, mostraram que as correntes de pico mudam em relação ao sistema estacionário, devido o efeito de transporte de massa, além de ocorrer o deslocamento catódico do potencial de RDH ocasionado pela formação previa da camada de cobre na superfície do eletrodo de aço.

As variações de frequência observados com uso da microbalança eletroquímica de quartzo (MEQ) mostram que a eletrodeposição dos íons de cobre sobre eletrodo de ouro recoberto por uma camada de ferro, ocorre em potencial menos catódico nos sistemas contendo etilenodiamina.

O emprego de modulação da corrente, nos sistemas citrato e etilenodiamina, mostrou grande influência na eficiência de corrente catódica dos processos, e também na morfologia das estruturas de cobre eletrodepositada.

Agradecimentos

Ao CNPq, a Capes e a fundação Araucária (PR) pelo suporte a pesquisa.

Referências Bibliográficas

- ¹ Schlesinger, M.; Pauvonic, M.; *Modern Electroplating*, 4a. ed., John Wiley & Sons, Inc: New York, 2000.
- ² Budevski, E.; Staikov G.; Lorenz, W. J.; *Electrochemical Phase Formation and Growth - An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, Wiley-VCH: Weinheim-D, 1996.
- ³ Durney, L. G.; *Electroplating Engineering Handbook*, 4a. ed., 1984.
- ⁴ Crousier, J.; Bimaghra, I. Electrodeposition of copper from sulphate and chloride solutions. *Electrochimica Acta* **1989**, *34*, 1205. [CrossRef]
- ⁵ Armstrong, M. J.; Muller, R. H. In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Copper Deposition with Benzotriazole. *Journal of The Electrochemical Society* **1991**, *138*, 2303. [CrossRef]
- ⁶ Carlos, I. A.; Almeida, M. R. H.; R. M. Carlos; Neto, B. S. L.; Barbosa, L. L.; Caldas, C. A. S.; Pallone, E. M. J. A. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, *32*, 763. [CrossRef]
- ⁷ Carlos, I. A.; Barbosa, L. L.; Yonashiro, M.; R. M. Carlos; Oliveira, G. M.; Almeida, M. R. H. Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film. *Surface and Coatings Technology* **2005**, *192*, 145. [CrossRef]
- ⁸ Carlos, I. A.; Souza, C. A. C.; Pallone, E. M. J. A.; Francisco, R. H. P.; Cardoso, V.; Lima-Neto, B. S. Effect of tartrate on the morphological characteristics of the copper-tin electrodeposits from a noncyanide acid bath. *Journal of Applied Electrochemistry* **2000**, *30*, 987. [CrossRef]
- ⁹ Carlos, I. A.; Caldas, C. A. S.; Pallone, E. M. A. L.; Bidoia, E. D. Effect of tartrate content on aging and deposition condition of copper-tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath. *Surface and Coatings Technology* **2002**, *157*, 14. [CrossRef]
- ¹⁰ Mohan, S.; Raj, V. The effect of additives on the pulsed electrodeposition of copper. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **2005**, *834*, 194. [CrossRef]
- ¹¹ Pasquale, M. A.; Gassa, L. M.; Arvia, A. J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 5891. [CrossRef]
- ¹² Moffat, T. P.; Bonevich, J. E.; Huber, W.; Stanishevsky, A.; Kelly, D. R.; Stafford, G. R.; Josell, D. Superconformal Electrodeposition of Copper in 500–90 nm Features. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 4524. [CrossRef]
- ¹³ Bicelli, L. P.; Bozzini, B.; Mele, C.; D'Urzo, L. J. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *International Journal of Electrochemical Science* **2008**, *3*, 356. [Link]
- ¹⁴ Liu, Z.; Zheng, M.; Hilty, R. D.; West, A. C.; *218th ACS meeting*, New Orleans, Estados Unidos, 1999. [Link]
- ¹⁵ Lopes, A. C.; Folquenin, G. A.; Cunha, M. T.; Costa, I.; Rodrigues, P. R. P.; *Resumos do IV Congresso Internacional de Alumínio*, São Paulo, Brasil, 2010.
- ¹⁶ El-Shrerik, A. M.; Erb, U.; Page, J. Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology* **1996**, *88*, 78. [CrossRef]
- ¹⁷ Youssef, K. M. S.; Koch, C. C.; Fedkiw, P. S. Influence of Additives and Pulse Electrodeposition Parameters on Production of Nanocrystalline Zinc from Zinc Chloride Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, C103. [CrossRef]
- ¹⁸ Saitou, M.; Oshikawa, W.; Mori, M.; Makabe, A. J. Surface Roughening in the Growth of Direct Current or Pulse Current Electrodeposited Nickel Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, C780. [CrossRef]
- ¹⁹ Qu, N. S.; Zhu, D.; Chan, K. C.; Lei, W. N. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density. *Surface and Coatings Technology* **2003**, *168*, 123. [CrossRef]
- ²⁰ Kelly, J. J.; West, A. C. Copper Deposition in the Presence of Polyethylene Glycol. *Journal*

of *The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 3472. [[CrossRef](#)]

²¹ Buttry, D. A.; *Electroanalytical Chemistry*, Vol 17, 1991.

²² Martin, S. J.; Spates, J. J.; Wessendorf, K. O.; Schneider, T. W. Resonator/Oscillator Response to Liquid Loading. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 2050. [[CrossRef](#)]

²³ Pereira, W. G.; Lima, G. V.; Abreu, F. D.; Magalhães, C. E. C.; Barros, E. B.; da Silva, R.

C. B. Dissolução Química do Chumbo em Meio Ácido na Presença de Citrato. *Revista Virtual Química* **2012**, *4*, 641. [[Link](#)]

²⁴ Cunha, M. T. ; Rodrigues, P.R.P.; Cordeiro, G. G. O.; D'Elia, E.; Agostinho, S. M. L. Electrochemical studies of the interface Fe/0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ in the presence of benzotriazole and tolytriazole. *Materials Chemistry and Physics*, **2009**, *116*, 469. [[CrossRef](#)]