

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS
SnZn SOBRE CARBONO VÍTREO**

Sanderlir Silva Dias

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como um dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química Inorgânica

ORIENTADORA: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

FORTALEZA - CEARÁ
2006

"Muitas coisas na vida pessoal e profissional são iguais ao bambu chinês. Você trabalha, investe tempo, esforço, faz tudo o que pode para nutrir seu crescimento, e às vezes não vê nada por semanas, meses ou anos. Mas, se tiver paciência para continuar trabalhando, persistindo e nutrindo, o seu quinto ano chegará; e com ele virão um crescimento e mudanças que você jamais esperava..."

Covey

AGRADECIMENTO

A Deus.

Aos meus pais e aos meus irmãos, por sempre me incentivarem em busca de minhas conquistas.

À UFC, ao DQOI e ao DQAFQ pela possibilidade da realização deste curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido.

À Profa. Dra. Adriana Nunes Correia pela orientação, atenção e colaboração para a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Pedro de Lima Neto, Dr. Sandro Thomaz Gouveia, Dr. Mauro Coelho dos Santos e Dra Izaura Cirino Nogueira Diógenes, pelas discussões e sugestões.

Ao Grupo de Eletroquímica, principalmente aos amigos Gustavo Vaz, Luisa Célia Melo e Rafael Ribeiro, pela amizade e colaboração na parte experimental deste trabalho.

Ao Laboratório de Estudos em Química Analítica, principalmente aos amigos Furtado e Rouse, pelas análises de ICP-OES.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFC, pelas análises de MEV e EDX.

A todos que, mesmo não sendo citados, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1. Eletrodeposição	1
I.2. Soldas de SnPb	2
I.3. Solda de SnZn	4
I.4. Uso de Agentes Complexantes	4
I.4.1. Ácido Tartárico	5
I.4.2. Ácido Cítrico	6
I.5. Estado da Arte	6
I.5.1. Estanho e suas ligas	7
I.5.2. Zinco e suas ligas	12
I.5.3. Ligas de SnZn	17
I.6. Diagrama de fase da liga de SnZn	18
I.7. Validação de técnicas eletroquímicas de Cronoamperometria e Voltametria de Varredura Linear para determinação de metal pesado por comparação com Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	20
I.8. Objetivos	22
I.8.1. Objetivo Geral	22
I.8.2. Objetivos Específicos	22
I.9. Referências Bibliográficas	23
CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS	28
II.1. Células, Eletrodos, Equipamentos	28
II.2. Soluções Eletrolíticas	30
II.3. Técnicas Voltamétricas	31
II.3.1. Voltametria Cíclica	32
II.3.2. Voltametria Hidrodinâmica	34

II.3.3. Cronoamperometria	36
II.3.4. Voltametria de Varredura Linear	37
II.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	38
II.3.6. Energia Dispersiva de Raios-X	39
II.3.7. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado	40
II.4. Metodologia	40
II.4.1. Análises Eletroquímicas	41
II.4.2 Caracterização física e química por MEV e EDX	41
II.4.3. Análises por Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado	42
II.5. Referências Bibliográficas	43
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
III.1. Substrato de Carbono Vítreo	44
III.2. Estanho em meio de Sulfato-Ácido Tartárico	45
III.3. Zinco em meio de Sulfato-Ácido Tartárico	53
III.4. Liga SnZn em meio de Sulfato-Ácido Tartárico	58
III.4.1. Efeito do Potencial de Eletrodeposição	68
III.4.2. Efeito da Concentração de Espécies Eletroativas	70
III.4.3. Efeito da Adição do Agente Complexante	76
III.4.3.1. Liga SnZn em meio de Sulfato-Ácido Cítrico/Citrato de Sódio	76
III.4.3.2. Liga SnZn em meio de Sulfato-Ácido Tartárico-Ácido Cítrico/Citrato de Sódio	82
III.4.3.3. Análise Morfológica	86
III.5. Estudos para Otimização da Determinação de Estanho por ICP-OES	89
III.5.1. Estudo dos comprimentos de onda	89
III.5.2. Estudo do efeito da composição do banho de eletrodepósito sobre o sinal de estanho	90
III.5.3. Validação dos Resultados Eletroquímicos por ICP-OES	91
III.6. Referências Bibliográficas	93
CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO	95

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Estruturas de possíveis complexos contendo centro metálico M, com R = [C ₄ H ₅ O ₆] ⁻ .	5
Figura I.2: Estrutura metal-citrato, representado um quelante polidentado, onde M representa um centro metálico.	6
Figura I.3: Diagrama de Pourbaix para o Estanho em meio aquoso à 25°C.	8
Figura I.4: Diagrama de Pourbaix para o Zinco em meio aquoso à 25°C.	13
Figura I.5: Diagrama de fase da liga binária de SnZn.	19
Figura II.1: Representação esquemática da célula eletroquímica. Indicados, tem-se: 1 contra-eletrodo (chapa de Pt), 2 eletrodo de trabalho, 3 eletrodo de referência (ECS), 4 solução eletrolítica e 5 entrada/saída de gás.	28
Figura II.2: Representação esquemática da célula eletroquímica. Indicados, tem-se: 1 contra-eletrodo (chapa de Pt), 2 eletrodo de trabalho, 3 eletrodo de referência (ECS), 4 solução eletrolítica e 5 entrada/saída de gás.	29
Figura II.3: Rampa de potencial para experimentos de voltametria cíclica.	33
Figura II.4: Voltamograma cíclico típico.	33
Figura II.5: Espessura da camada de difusão para o eletrodo de disco rotatório.	35
Figura II.6: Voltamograma linear hidrodinâmico típico.	36
Figura II.7: Rampas de programação para a cronoamperometria.	36
Figura II.8: Cronoamperograma típico obtido na cronoamperometria.	37
Figura II.9: Rampa de programação para a voltametria de varredura linear.	37
Figura II.10: Voltamograma típico obtido na voltametria de dissolução.	38
Figura II.11: Interações possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida.	39
Figura III.1: Voltamogramas cílicos para a superfície de carbono vítreo usando as soluções eletrolíticas 01 (—), 02 (—), 03 (—) e 04 (—). pH = 4,0 e v = 0,02 V.s ⁻¹ .	44
Figura III.2: Micrografia para o substrato de carbono vítreo.	45
Figura III.3: Espectro de EDX para o substrato de carbono vítreo obtido com ampliação de 100 vezes.	45
Figura III.4: Voltamogramas cílicos para a deposição/dissolução de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, em diferentes potenciais de inversão. pH =	

4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) -0,7 V; (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—) -1,2 V; (—) -1,4 V; (—) -1,6 V.

46

Figura III.5: Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição/eletrodissolução de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, em diferentes velocidades de varredura. pH = 4,0. Velocidades de varredura: (—) $0,005 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,01 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,02 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,05 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Na inserção tem-se a dependência entre corrente de pico catódico e raiz quadrada da velocidade de varredura, com $R = -0,99907$.

48

Figura III.6: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, em diferentes velocidades de rotação. pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. Velocidades de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm; (—) 500 rpm. Na inserção tem-se a dependência entre corrente-limite e raiz quadrada da velocidade de rotação, com $R = -0,9935$.

49

Figura III.7: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, obtidos por deposição potenciostática durante 90 s em diferentes potenciais, pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de deposição: (—) -0,6 V; (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—) -1,2 V; (—) -1,4 V; (—) -1,6 V.

51

Figura III.8: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, obtidos por deposição potenciostática em -1,4 V em diferentes tempos, pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Tempos de deposição: (—) 90 s; (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

52

Figura III.9: Micrografia para eletrodepósito de estanho sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 05 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 2000 x.

52

Figura III.10: Micrografia para eletrodepósito de estanho sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 05 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 5000 x.

52

Figura III.11: Espectro de EDX para eletrodepósito de estanho sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 05 em um potencial de -1,4 V durante 360 s com ampliação de 100 x.

53

Figura III.12: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução de zinco sobre a

superfície de carbono vítreo em Solução 06, em diferentes potenciais de inversão. pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) -1,1 V; (—) -1,2 V; (—) -1,3 V; (—) -1,4 V; (—) -1,5 V; (—) -1,6 V.

54

Figura III.13: Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição/eletrodissolução de zinco sobre carbono vítreo em Solução 06, em diferentes velocidades de varredura. pH = 4,0. Velocidade de varredura: (—) $0,005 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,01 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,02 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,05 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,1 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,2 \text{ V.s}^{-1}$. Na inserção tem-se a dependência entre corrente de pico catódico e raiz quadrada da velocidade de varredura, com $R = -0,97734$.

55

Figura III.14: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução de zinco sobre carbono vítreo em Solução 06, em diferentes velocidades de rotação. pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Velocidade de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm; (—) 500 rpm.

56

Figura III.15: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de zinco sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 06, obtidos por deposição potenciosônica durante 90 s em diferentes potenciais, pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de deposição: (—) -1,3 V; (—) -1,4 V; (—) -1,5 V; (—) -1,6 V.

56

Figura III.16: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de zinco sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 06, obtidos por deposição potenciosônica em -1,4 V em diferentes tempos, pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Tempos de deposição: (—) 90 s; (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

57

Figura III.17: Micrografia para eletrodepósito de zinco sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 06 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 2000 x.

58

Figura III.18: Micrografia para eletrodepósito de zinco sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 06 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 5000 x.

58

Figura III.19: Espectro de EDX para eletrodepósito de zinco sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 06 em um potencial de -1,4 V durante 360 s com uma ampliação de 100 vezes.

58

Figura III.20: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, em diferentes potenciais de inversão. pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) -0,7 V; (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—)

-1,2 V; (—) -1,4 V; (—) -1,6 V. 59

Figura III.21: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução do estanho (—), do zinco (—) e da liga SnZn (—) sobre a superfície de carbono vítreo em -1,4 V. pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. 60

Figura III.22: Voltamograma cíclico ilustrativo da liga SnZn que representa suas diferentes regiões características. 62

Figura III.23: Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição/eletrodissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, em diferentes velocidades de varredura. pH = 4,0. Velocidades de varredura: (—) $0,005 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,01 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,02 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,05 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,1 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,2 \text{ V.s}^{-1}$. 63

Figura III.24: Dependência entre a corrente de pico catódico (A) e anódico (B) e a velocidade de varredura para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07. 64

Figura III.25: Voltamogramas lineares para a eletrodeposição da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, em diferentes velocidades de rotação. pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Velocidades de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm; (—) 500 rpm. Na inserção tem-se a dependência entre corrente-limite e raiz quadrada da velocidade de rotação, com $R = -0,99023$. 64

Figura III.26: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, obtidos por deposição potenciostática durante 90 s em diferentes potenciais, pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de deposição: (—) -0,7 V; (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—) -1,2 V; (—) -1,4 V; (—) -1,6 V. 65

Figura III.27: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, obtidos por deposição potenciostática em -1,4 V em diferentes tempos, pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Tempos de deposição: (—) 90 s; (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s. 66

Figura III.28: Micrografia para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 07 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 2000 x. 67

Figura III.29: Micrografia para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 07 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de

5000 x.	67
Figura III.30: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 07 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 vezes.	67
Figura III.31: Comparação entre voltamogramas cíclicos obtidos sobre carbono vítreo para a eletrodeposição/eletrodissolução de estanho (—), zinco (—), liga SnZn (—), liga SnZn com excesso de estanho (—) e, liga SnZn com excesso de zinco (—). $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.	71
Figura III.32: Comparação entre voltamogramas lineares obtidos em -1,4 V durante 90 s sobre carbono vítreo para a eletrodissolução de estanho (—), zinco (—), liga SnZn (—), liga SnZn com excesso de estanho (—), liga SnZn com excesso de zinco (—).	72
Figura III.33: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 08 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 x.	75
Figura III.34: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 09 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 x.	75
Figura III.35: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10, em diferentes potenciais de inversão. pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—) -1,2 V; (—) -1,4 V; (—) -1,6 V.	77
Figura III.36: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10, em diferentes velocidades de varredura. pH = 4,0. $E_i = -1,6 \text{ V}$. Velocidades de varredura: (—) $0,005 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,01 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,02 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,05 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,1 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,2 \text{ V.s}^{-1}$.	78
Figura III.37: Dependência entre a corrente de pico catódico (A) e anódico (B) e a velocidade de varredura para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10.	79
Figura III.38: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10, em diferentes velocidades de rotação. $E_i = -1,3 \text{ V}$, pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Velocidades de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm e (—) 500 rpm.	80

Figura III.39: Voltamogramas lineares para a dissolução anódica da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10, obtidos por deposição potencioscótica durante 90 s em diferentes potenciais, pH = 4,0 e v = 0,02 V.s⁻¹. Potenciais de deposição: (—) -0,4 V; (—) -0,8 V; (—) -1,4 V.

80

Figura III.40: Voltamogramas cíclicos para a dissolução de zinco e de estanho sobre a superfície de carbono vítreo na Solução 10, obtidas por deposição potencioscótica em -1,4V em diferentes tempos, pH = 4,0 e v = 0,02 V.s⁻¹. Legenda: (—) 90 s: (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

81

Figura III.41: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 11, em diferentes potenciais de inversão. pH = 4,0 e v = 0,02 V.s⁻¹. Potenciais de inversão: (—) -0,6 V; (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—) -1,2 V; (—) -1,3 V; (—) -1,4 V; (—) -1,5 V; (—) -1,6 V.

82

Figura III.42: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 11, em diferentes velocidades de varredura. pH = 4,0. E_i = -1,6 V. Velocidades de varredura: (—) 0,005 V.s⁻¹; (—) 0,01 V.s⁻¹; (—) 0,02 V.s⁻¹; (—) 0,05 V.s⁻¹; (—) 0,1 V.s⁻¹ e (—) 0,2 V.s⁻¹. Na inserção tem-se a dependência entre corrente de pico catódico e raiz quadrada da velocidade de varredura, com R_{Sn} = -0,97157 e R_{Zn} = -0,99907.

83

Figura III.43: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 11, em diferentes velocidades de rotação. E_i = -1,3V, pH = 4,0 e v = 0,02 V s⁻¹. Velocidades de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm; (—) 500 rpm.

84

Figura III.44: Voltamogramas lineares para a dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 11, obtidos por deposição potencioscótica durante 90 s em diferentes potenciais, pH = 4,0 e v = 0,02 V.s⁻¹. Potenciais de deposição: (—) -0,4 V; (—) -0,8 V; (—) -1,4 V.

85

Figura III.45: Voltamogramas cíclicos para a dissolução de zinco e de estanho sobre a superfície de carbono vítreo na Solução 11, obtidas por deposição potencioscótica em -1,4 V em diferentes tempos, pH = 4,0 e v = 0,02 V.s⁻¹. Legenda: (—) 90 s: (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

86

Figura III.46: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 10 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com

ampliação de 100 vezes.	88
Figura III.47: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 11 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 x.	88
Figura III.48: Curva da concentração de estanho versus intensidade de comprimento de onda por ICP-OES.	90
Figura III.49: Curva da concentração de estanho versus intensidade de comprimento de onda em meio de sulfato de sódio/ácido tartárico e de ácido nítrico por ICP-OES.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1: Composições típicas de ligas metálicas.	1
Tabela II.1: Composição das soluções eletrolíticas para a eletrodeposição da liga Sn-Zn.	30
Tabela III.1: Percentuais de estanho depositados na região de deposição do estanho e na região de deposição do zinco.	61
Tabela III.2: Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução da liga Sn-Zn.	62
Tabela III.3: Microscopia para eletrodepósitos de Sn-Zn sobre a superfície de carbono vítreo obtidos em Solução 07 em diferentes potenciais de deposição durante 360 s, em diferentes ampliações.	68
Tabela III.4: Espectros de EDX para eletrodepósitos de Sn-Zn sobre a superfície de carbono vítreo obtidos em Solução 07 em diferentes potenciais de deposição durante 360 s com ampliação de 100 x.	69
Tabela III.5: Valores de eficiência de corrente para a eletrodeposição/eletrodissolução de Sn-Zn em meio de Solução 08 e 09.	71
Tabela III.6: Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução das ligas Sn-Zn rica em estanho (Solução 08) e rica em zinco (Solução 09) em função do potencial de deposição a 90 s.	73
Tabela III.7: Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução das ligas Sn-Zn rica em estanho (Solução 08) e rica em zinco (Solução 09) em diferentes tempos a -1,4 V.	73
Tabela III.8: Microscopia para eletrodepósitos de Sn-Zn sobre a superfície de carbono vítreo obtidos em Solução 07 (SnZn), em Solução 08 (liga com excesso de Sn) e Solução 09 (liga com excesso de Zn) em diferentes potenciais de deposição durante 360 s, em diferentes ampliações.	74
Tabela III.9: Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução da liga Sn-Zn.	77
Tabela III.10: Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução das ligas Sn-Zn em meio de Solução 10 em diferentes tempos a -1,4 V.	81
Tabela III.11: Microscopia para eletrodepósitos de Sn-Zn sobre a superfície de carbono vítreo obtidos em Solução 07 (liga em sulfato/ácido tartárico), em Solução 10 (liga Sn-	

Zn em sulfato/ácido cítrico/citrato de sódio) e Solução 11 (liga em sulfato/ácido cítrico/ácido tartárico/citrato de sódio) em diferentes potenciais de deposição durante 360 s, em diferentes ampliações.

87

Tabela III.12: Teores de estanho por meio de VLDA e ICP-OES em -1,4 V durante 720 s (para pH constante, Solução 12) e durante 360 s (para força iônica constante, Solução 13).

92

RESUMO

As soldas de SnPb para interconexão metálica têm longa história. Entretanto, a toxicidade do chumbo tem estimulado pesquisas para desenvolver novos materiais com aplicações na indústria eletrônica. Uma solda substituta é a liga binária SnZn, objeto de estudo deste trabalho. Os resultados voltamétricos sugerem que SnZn eletrodepositado é formado de modo eutético. Segundo experimentos hidrodinâmicos, somente o estanho tem controle difusional durante a eletrodeposição. A liga SnZn tem um rendimento em função da carga depositada e dissolvida por voltametria cíclica em torno de 46%, sendo que 82% deste total corresponde aos processos relativos ao estanho. Além disto, cerca de 60% da carga de estanho refere-se à deposição simultânea na mesma região de deposição do zinco. Quando as concentrações de Sn^{2+} e Zn^{2+} não eram estequiométricas, a eficiência do processo de deposição/dissolução apresentou uma diminuição. Também houve diminuição deste parâmetro quando o ácido tartárico foi substituído pelo ácido cítrico/citrato de sódio e quando houve uma adição simultânea de ambos os complexantes. Uma possível explicação dessa diminuição é o forte desprendimento de hidrogênio que acontece nestes sistemas. Depósitos obtidos potenciosstaticamente em diferentes potenciais de inversão favorecem a deposição de zinco. Os espectros de Energia Dispersiva de Raios-X sugerem que os eletrodepósitos obedecem a composição do banho eletrolítico. As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de varredura para os metais individuais permitem visualizar a formação de cristais nodulares e aciculares para os depósitos de estanho, e apenas cristais nodulares para os depósitos de zinco. Já as micrografias para os diferentes materiais eletrodepositados permitem visualizar a formação de cristais nodulares e homogeneamente distribuídos em toda a superfície eletródica. Um estudo comparativo usando as técnicas eletroquímicas de cronoamperometria e Voltametria Linear de Dissolução Anódica foi realizado na determinação da carga de estanho dissolvido. Os resultados para as cargas de estanho em ambas as técnicas forma próximos, com pequenas variações, apresentando erros distribuídos de forma randômica.

Palavras-chaves: *Eletrodeposição, SnZn, Complexantes, ICP-OES.*

ABSTRACT

Eutectic SnPb solder alloys have widely been used in the assembly of modern electronic devices. However, because lead and its compounds are known to be toxic to the human body and cause serious environmental problems. A substitute weld would be a alloy binary SnZn, theme of study of this work. The voltammetry results suggest that SnZn in both electroplated and formed in an eutetic way. According to the hydrodynamics experiments, only tin has a difusional control. The SnZn alloy has a coulomb efficiency of electrodeposition around 46%, where 82% of this efficiency are related to tin process. Moreover, about 60% of the charge of tin is simultaneously deposited in the same region of deposition the zinc. When concentration of Sn^{2+} is different of concentration of Zn^{2+} , the efficiency of the process of deposition/dissolution presented one decreases. There was also decrease not only when the tartaric acid in substituted by citric acid/ sodium citrate but also when the two complexants were added simultaneously. This occurs probably due to strong hydrogen evolution facilitates in these systems. Deposits formed in potenciostatic condition in different inversion potentials favor the zinc deposition. Using dispersive energy of rays-X, the atomic percentage of the constituent of the league was determined, and specters suggest that eletrodeposits obey the composition of the bath. The micrographies obtained for scanned electronic micrography for individual metals allow to visualize of nodular and needles crystals for the tin, and only nodular crystals for the zinc deposits. The micrographs for the different electroplated materials alloy to visualize of crystals nodular and uniform coating. A comparative study using the electrochemical techniques Linear Sweep Voltammetry, Chronoamperometry and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), for tin determination was performed. The tin taxes determined for both methods are close, presenting small variations, where the errors are randomly.

Keywords: *Electrodeposition, SnZn, Complexants, ICP-OES.*

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. Eletrodeposição

A eletrodeposição se constitui em um dos métodos mais comumente utilizados para a obtenção de camadas metálicas para proteção, entre outras finalidades. Este processo permite o controle de propriedades físicas e químicas, tais como: composição química, composição de fases, microestrutura, espessura da camada, além de possibilitar o revestimento de substratos nas mais diferentes formas geométricas. Estas propriedades são dependentes das condições do processo de eletrodeposição, como: densidade de corrente aplicada, concentração dos sais, temperatura do banho, presença de aditivos e a natureza do substrato. Além da eletrodeposição, outras técnicas são usadas na aplicação de revestimentos metálicos, como a imersão a quente, a deposição em fase gasosa e a redução química^[1].

As ligas são materiais que são misturas de dois ou mais metais. Elas são usadas com muitas finalidades, como na construção, e são essenciais na indústria do transporte e eletrônica, como pode ser visto na Tabela I.1^[2].

Tabela I.1: Composições típicas de ligas metálicas.

Liga	Composição em percentagem de massa
Latão	Até 40% de zinco em cobre
Bronze para fundição	10% de estanho e 5% de chumbo em cobre
Cuproníquel	25% de níquel em cobre
Peltre	6% de antimônio e 1,5% de cobre em estanho
Solda	Estanho e chumbo
Aço inoxidável	Acima de 12% de cromo em ferro

As ligas podem ser classificadas em quatro diferentes tipos: a) eutética, os componentes na fase sólida não se misturam, como em CdZn, SnZn; b) solução sólida, há uma completa miscibilidade entre os componentes na fase sólida, como em PbCo, CuNi; c) fase intermediária, é formada uma liga do tipo solução sólida até uma limitada faixa de

composição; fora desta faixa, um novo tipo de rede pode acomodar átomos de ambos os componentes formando uma nova fase em equilíbrio, tais como α , β , δ , etc.; d) compostos intermetálicos, são ligas que apresentam estequiometrias bem definidas. Um exemplo é o CuCd, que forma uma série de compostos com o aumento da quantidade dos elementos que a contém tais como Cu₂Cd, Cu₄Cd₃ e CuCd₃)^[3].

A eletrodeposição de ligas é extremamente usada na produção de novos materiais que requerem propriedades químicas, físicas, elétricas e magnéticas específicas. A escolha da eletrodeposição para obtenção de ligas oferece numerosas vantagens em comparação com as técnicas metalúrgicas. Por exemplo, é fácil alterar a composição da liga e a microestrutura da camada depositada, parâmetros que são significativos para as propriedades da liga. Outras vantagens da eletrodeposição são: obtenção de camadas finas com bom contato entre o metal depositado e o substrato; geração de estruturas em camada que podem ser facilmente estudadas^[4].

São imprescindíveis para os processos de eletrodeposição:

- 1.O estudo dos processos de nucleação e crescimento do depósito sobre o substrato (corresponde aos estágios iniciais de transformação);
- 2.O estudo da cinética de crescimento do depósito metálico sobre ele mesmo (corresponde a situações muitas vezes estacionárias);
- 3.Conhecer a cinética de transferência de carga do processo (transferência do íon se depositando por meio de uma interface eletrificada);
- 4.A estrutura cristalográfica do eletrodepósito formado.

I.2. Soldas de Sn-Pb

As soldas de Sn-Pb para interconexão metálica têm uma longa história, cerca de 2000 anos. Esta solda e as ligas desenvolvidas acrescentando outros elementos, tomando-a como base, têm proporcionado e continuam a proporcionar muitos benefícios, bem como fácil manuseio, baixo ponto de fusão, boa maleabilidade, ductilidade e excelente aderência em Cu e suas ligas. Atualmente, soldas tecnológicas têm sido indispensáveis para a fixação de componentes eletrônicos nas placas de circuitos impressos. Soldas contendo chumbo e especialmente as ligas eutéticas de SnPb têm sido usadas extensivamente na montagem dos modernos circuitos eletrônicos. Além do uso da solda de SnPb em equipamentos eletrônicos,

ela é utilizada como revestimentos protetores para materiais em aço, tais como em rolamentos^[5]. Entretanto, o crescimento das preocupações ambientais e da saúde sobre a toxicidade do chumbo, bem como a limitação do uso de soldas contendo chumbo^[6], têm estimulado pesquisas para desenvolver sistemas substitutos, soldas sem chumbo para aplicações eletrônicas^[3].

Contudo, o uso de chumbo é restrito por lei devido à sua toxidez: o Pb é um metal pesado e, quando não manipulado adequadamente, pode levar a contaminação do solo, águas e envenenamento grave de animais e seres humanos tanto por ingestão como por absorção cutânea^[7]. Por razões ambientais, as soldas que utilizam chumbo estão sendo banidas da indústria eletrônica. Isto já aconteceu em Janeiro de 2005 no Japão, onde empresas como a NEC, Olympus e Panasonic utilizam soldas sem chumbo em seus produtos manufaturados, e acontece desde Junho de 2006 na Europa^[8] em vista da implantação da RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances), uma legislação européia que proíbe a utilização de certas substâncias perigosas em processos de fabricação de produtos, entre eles o chumbo. O RoHS é também conhecido como “a lei do sem chumbo” (lead-free), mas esta lei também trata de outras cinco substâncias: cádmio, mercúrio, cromo hexavalente, bifenilos polibromados e éteres difenil-polibromados^[9]. Junto com a RoHS entrará em vigor uma outra diretriz que trata da reciclagem de produtos eletro-eletrônicos, chamada WEEE (Waste from Electrical and Electronic Equipment)^[4]. A maior preocupação é o descarte dos produtos eletrônicos contendo solda com chumbo e a dissolução deste metal pela chuva ácida, resultando na poluição das águas subterrâneas, dos solos e posterior contaminação dos animais. Portanto, há uma importância significativa no desenvolvimento de placas formadas por ligas sem chumbo e de soldas sem chumbo como um meio de evitar uma poluição semelhante no futuro^[10].

Em vista dos aspectos relacionados acima, o National Electronics Manufacturing Initiative (NEMI), um consórcio de empresas do setor eletro-eletrônico, já propõe um novo tipo de solda sem chumbo que poderá se tornar um novo padrão na indústria eletrônica^[11].

Como alternativas para as soldas de SnPb, ligas à base de estanho sem chumbo, como as ligas de SnAg^{[3],[12],[13]}, SnBi^{[3],[7]}, SnZn^{[3],[14],[15]} e SnCu^{[7],[16],[17],[18]} e até ligas ternárias tais como SnAgCu^{[3],[7],[9],[10],[12],[19],[20]} e SnZnCu^[21], estão sendo amplamente estudadas. No entanto, esses materiais alternativos implicam em vários desafios:

- Requerem alta temperatura de fusão: a solda tradicional funde a 183°C, enquanto que a solda sem chumbo funde a 227°C^[3]. Isso significa que os

componentes eletrônicos devem ser capazes de suportar esta nova temperatura de soldagem.

- Falta um padrão industrial para fabricação da solda.
- Inspeção visual: a solda sem chumbo tem um aspecto muito diferente da solda tradicional e um olho não treinado pode assumir que um ponto de solda está defeituoso, quando não está^[22].

I.3. Solda de SnZn

Dentre os materiais alternativos, a solda de SnZn mostra-se atrativa como substituta à solda de SnPb por causa de seu custo e por ter uma temperatura de fusão de cerca de 199°C próxima da solda de SnPb que é de 183°C. A liga de SnZn apresenta a mesma temperatura de soldagem de SnPb, mas existem problemas de oxidação^[2] que incluem umidade, instabilidade interfacial e impurezas^[23]. A solda de SnZn está sendo utilizada na soldagem de folhas de alumínio em capacitores. Esta liga apresenta resistência à corrosão, à fricção e à ambientes salinos e ácidos, e possui boas características em termos de ductibilidade e soldabilidade^[24].

Como o Sn²⁺ é facilmente oxidado a Sn⁴⁺ pelo oxigênio dissolvido no eletrólito, os banhos ácidos necessitam em sua formulação de compostos para inibir essa oxidação. Muito embora a presença de Sn⁴⁺ em solução não seja prejudicial ao eletrodepósito, dado o seu caráter inerte, economicamente ela representa uma perda de estanho. Por outro lado, todos os banhos ácidos precisam de aditivos para produzir depósitos de qualidade^[25].

I.4. Uso de Agentes Complexantes

Alguns trabalhos^{[14],[26],[27]} têm sugerido a adição de agentes complexantes, tais como ácido tartárico e gluconato de sódio, para garantir a estabilidade de espécies eletroativas em solução durante o processo de deposição.

O termo complexo significa um átomo metálico central ou íon rodeado por uma série de ligantes. Um complexo é uma combinação de um ácido de Lewis (o átomo metálico central) com um número de bases de Lewis (os ligantes). O número de ligantes na esfera de coordenação é chamado de número de coordenação^[28]. Tanto estanho como zinco formam,

em sua grande maioria, complexos tetra e hexacoordenados, com a hexacoordenação do zinco originando certa instabilidade^[29].

Do ponto de vista eletroquímico, a utilização de complexantes pode ser interessante, uma vez que eles diminuem a concentração do íon metálico livre em solução. Isto impede que o cátion seja depositado muito rapidamente sobre a superfície eletródica, formando depósitos rugosos e quebradiços^[30].

I.4.1. Ácido Tartárico

O ácido tartárico $C_4H_6O_6$ é um ácido poliprótico, perdendo até quatro hidrogênios correspondentes aos grupamentos carboxílico e hidroxila na dissociação, tendo os seguintes valores de K_d para os dois primeiros H^+ dissociados a 20°C: $K_{d1} = 1,32 \times 10^{-3}$ e $K_{d2} = 1,15 \times 10^{-4}$ ^[31]. Alguns trabalhos sugerem que, em pH 4 existe a predominância de íons bitartarato em solução enquanto que em pH 5, a espécie predominante é o ânion tartarato^{[14],[32]}. Nos sistemas contendo ácido tartárico como complexante, os valores de pH estão diretamente relacionados com os valores de K_d , com os complexantes podendo se ligar de forma mono ou didentada a um centro metálico M, como é apresentado na Figura I.1.

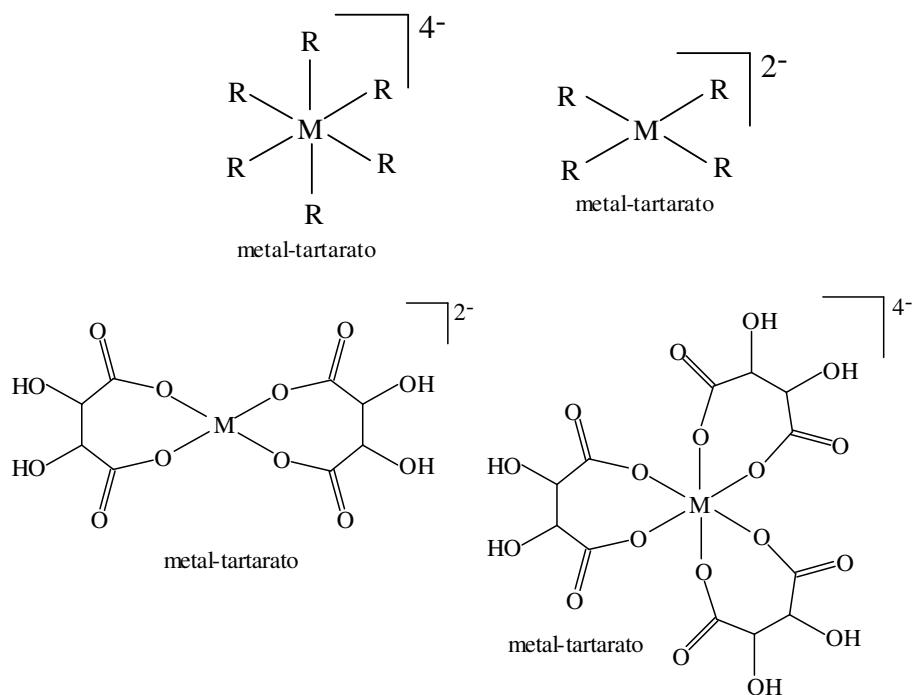


Figura I.1: Estruturas de possíveis complexos contendo centro metálico M, com $R = [C_4H_6O_6]$.

I.4.2. Ácido Cítrico

O ácido cítrico $C_6H_7O_7$ e/ou sais de citrato são amplamente utilizados na eletrodeposição de vários metais. O ácido cítrico é um ácido poliprótico, que pode perder até quatro hidrogênios: três hidrogênios são provenientes dos grupamentos carboxílicos e um hidrogênio provém do grupamento hidroxila. Este ácido tem os seguintes valores de K_d a 20°C: $K_{d1} = 1,15 \times 10^{-3}$, $K_{d2} = 7,24 \times 10^{-5}$, $K_{d3} = 1,51 \times 10^{-6}$ e $K_{a4} = 1 \times 10^{-16}$ ^[31]. O íon citrato ($[C_6H_4O_7]^{3-}$) no banho de eletrodeposição age como agente complexante e tamponante do meio, formando complexos com os íons Sn^{2+} e Zn^{2+} . Considerando que a constante de estabilidade da espécie complexa é dada por:



$$Kd = \frac{[Me^{2+}][Cit^{3-}]}{[MeCit^-]} \quad (I.2)$$

A Figura I.2 mostra uma estrutura proposta para metal-citrato representado por um quelante polidentado com o numero de coordenação seis.

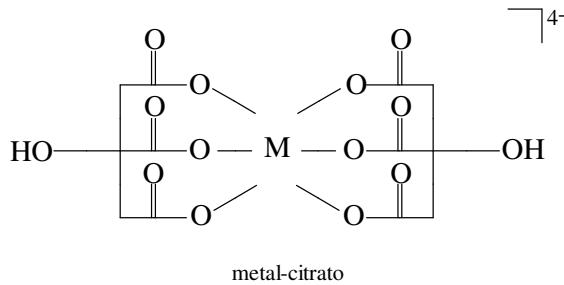


Figura I.2: Estrutura metal-citrato, representando um quelante polidentado, onde M representa um centro metálico.

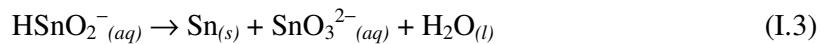
I.5. Estado da Arte

Inicialmente foi feito um breve levantamento de trabalhos publicados envolvendo tanto os metais individualmente, Sn e Zn, quanto a liga SnZn.

I.5.1. Estanho e suas ligas

O estanho e suas ligas têm sido utilizados na indústria porque aumentam a resistência à corrosão e a soldabilidade, além de proporcionar melhoria estética em revestimentos com aplicações específicas. Este metal é amplamente empregado na indústria alimentícia no recobrimento interno de latas devido a sua baixa toxicidade. Já na indústria eletrônica é usado como revestimento de componentes eletrônicos.

Os primeiros banhos para a eletrodeposição de estanho que se tem conhecimento na literatura datam de 1871 e eram soluções alcalinas de cloreto estanoso (SnCl_2) em pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) ou em hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH)^[25]. Um aspecto negativo deste banho era a instabilidade do íon estanito (HSnO_2^-) em solução, tornando a sua composição indeterminada. Em meio alcalino, o íon estanato (SnO_3^{2-}) é a espécie mais estável, aparecendo em solução por oxidação do íon estanito pelo oxigênio dissolvido como.



De fato, os banhos de estanito, além de serem instáveis com relação à concentração de Sn^{2+} , proporcionavam depósitos esponjosos e não aderentes. Este efeito foi atribuído ao fato do estanho promover uma reação de desproporcionamento em meio fortemente alcalino. Ficou assim aceito que os depósitos esponjosos obtidos com os banhos de estanito seriam decorrentes de uma reação redox espontânea, onde o íon estanito se converte em estanato, obtendo-se também estanho metálico.

Apesar de todos estes problemas, é interessante ressaltar que desde o aparecimento dos primeiros banhos de estanito e durante cerca de trinta anos (tomando como referência 1874), nenhum avanço foi feito com relação ao desenvolvimento destes banhos. A partir de 1920, banhos para a eletrodeposição de estanho sobre outros substratos foram desenvolvidos. Estes novos banhos foram, em geral, ácidos, e como consequência os estudos sobre os banhos alcalinos não foram aprofundados. Sobreviveu apenas o banho alcalino de estanato que ainda hoje é utilizado.

A escolha de um banho para a eletrodeposição de estanho sobre um determinado substrato deve respeitar alguns critérios. De acordo com o diagrama de Pourbaix^[34] da Figura I.3, o estanho é solúvel em meios aquosos para valores de pH abaixo de 2 e acima de 12. Por

outro lado, a reação com oxigênio dissolvido leva o Sn^{2+} a Sn^{4+} , que é mais estável tanto meio ácido como em meio básico.

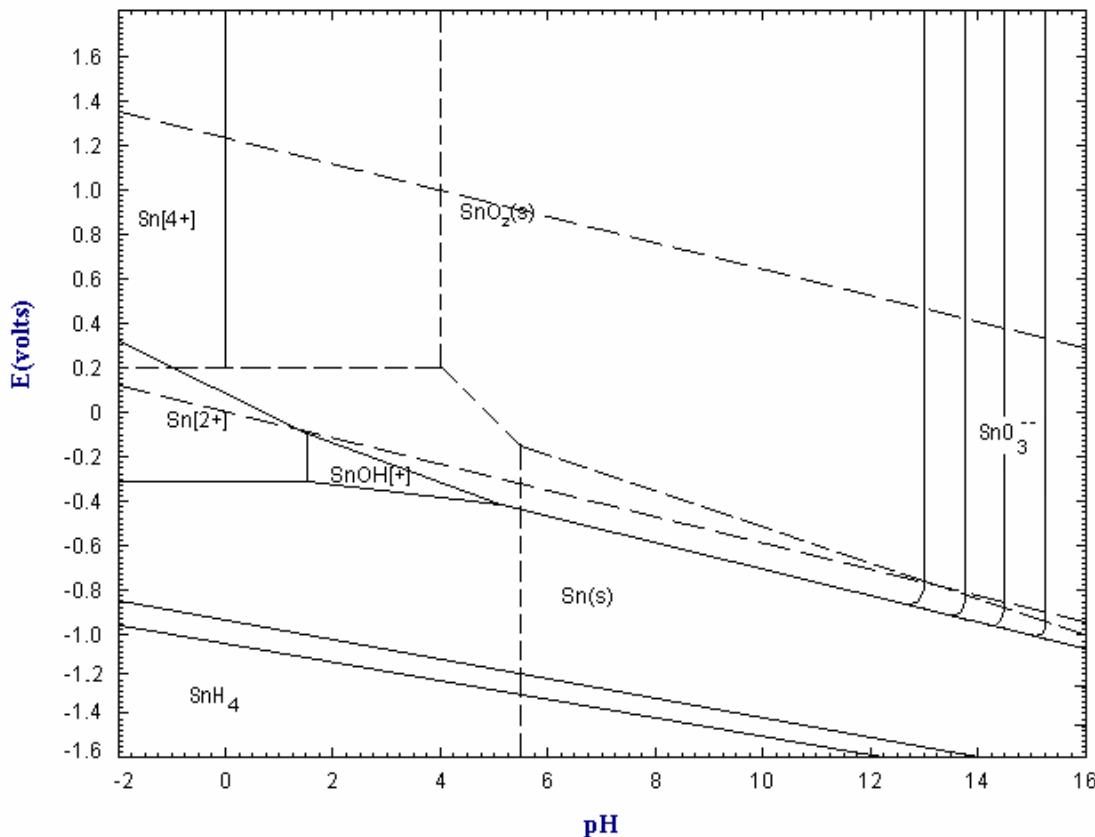
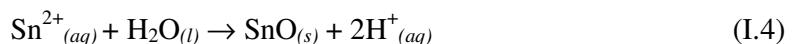


Figura I.3: Diagrama de Pourbaix para o Estanho em meio aquoso à 25°C ^[34].

Com a finalidade de se minimizar a hidrólise de estanho em um banho ácido para a deposição desse metal, de acordo com a reação I.4:



é que se faz necessário o uso de complexantes. Porém o uso de agentes complexantes causa um deslocamento do potencial de desprendimento de hidrogênio formando bolhas.

O banho ácido de sulfato estanoso em ácido sulfúrico é um dos mais usados para a eletrodeposição de estanho de um modo geral^{[14],[26],[27],[32]}. Por ter uma alta condutividade, permite a aplicação de altas densidades de corrente permitindo o aumento da produtividade, o

que é interessante para indústria. No entanto, o controle de um banho de sulfato ácido é bem mais crítico, pois os aditivos devem ser mantidos nas proporções certas^[25].

Gómez e colaboradores^[15] estudaram a eletrodeposição de estanho e de em soluções contendo ácido sulfúrico em dois substratos de carbono combinando o uso de técnicas eletroquímicas e morfológicas. Em substrato de carbono vítreo, os resultados da análise eletroquímica revelaram que o processo de eletrodeposição de estanho ocorre por uma nucleação instantânea e por crescimento 3D limitado por difusão. Microcristais tetragonais bem definidos foram obtidos em baixas velocidades. A formação de microcristais tetragonais também foi observada no grafite orientado quando foram impostas baixas velocidades. Isto é explicado já que é mais fácil depositar estanho sobre estanho do que sobre substrato de carbono e a pequena barreira energética para a reorganização dos átomos de estanho explicam a formação de microcristais tetragonais bem definidos.

Refaey^[35] estudou a corrosão de ligas de SnCo em banhos alcalinos e o efeito do cloreto e do brometo nestes revestimentos. As ligas eletrodepositadas de SnCo que apresentaram uma composição de 80% de estanho e 20% de cobalto na presença de gluconato como agente complexante, tiveram um comportamento semelhante ao cromo decorativo, ou seja, dureza e resistência à corrosão.

Survila e colaboradores^{[36],[37]} estudaram as melhores condições de codepósito de estanho e cobalto a partir de banhos ácidos contendo citrato como agente complexante. Segundo estes pesquisadores, as melhores condições para codepósito de estanho e cobalto são os banhos levemente ácidos sem excesso de citrato. Nestas condições é possível obter de 15 a 86% em massa de cobalto depositado e, a partir de 70 % em massa de cobalto os depósitos eram brilhantes. Eles também observaram que nestas condições a complexação do Sn²⁺ com o citrato é muito maior que a complexação de Co²⁺ com o mesmo agente complexante.

Carlos e colaboradores^{[38],[39]} estudaram o efeito do tartarato, as condições de deposição e as características morfológicas dos eletrodepósitos de CuSn em banhos ácidos por meio de técnicas voltamétricas. A presença de tartarato diminui a densidade de corrente nas regiões de processos mais catódicos e também afetou a morfologia do eletrodepósito, porém não afetou a proporção de estanho e cobre depositados.

Gómez e colaboradores^[40] estudaram a eletrodeposição de SnCo em meio ácido com gluconato como agente complexante. Dois tipos diferentes de depósitos forma obtidos.

Quando a razão $[Sn^{2+}]/[Co^{2+}]$ era pequena foram obtidos microcristais nodulares. Já quando essa razão era grande, os depósitos apresentaram a forma de cristais tetragonais.

Torrent-Burgués e colaboradores^[41] estudaram os estágios iniciais da eletrodeposição de estanho em banhos contendo sulfato na presença de gluconato. Foram variados tanto a concentração de estanho como a de gluconato. Foram feitas comparações entre o estanho eletrodepositado de banhos ácidos contendo sulfato na ausência e na presença de gluconato. O uso de banhos fortemente ácidos leva a obtenção de depósitos não uniformes até mesmo na presença do agente complexante. Em pH 4, os depósitos são uniformes, brilhantes e convenientes para aplicações como acabamentos. Os cristais de estanho tinham um morfologia bem definida que dependia das condições de agitações do banho. Na ausência de agitação, os cristais tiveram a mesma forma tetagonal dos depósitos obtidos em sulfato sem o complexante.

Ryck e colaboradores^[42] estudaram o comportamento de objetos de estanho que estavam sofrendo o processo de corrosão, e estavam localizados em museus. Foram feitos estudos nos objetos antigos e ensaios de simulação em amostras semelhantes. Estas amostras foram produzidas e artificialmente corroídas pelo uso de diferentes agentes corrosivos. Os resultados mostraram que em geral a adição de Sb e Cu aumenta a sensibilidade à corrosão da liga de estanho, enquanto que a adição de Pb (exceto em HCl) reduz a sensibilidade em soluções altamente ácidas. As ligas foram mais afetadas por HNO_3 e HCl que por H_2SO_4 .

Finazzi e colaboradores^[43] estudaram um banho de deposição de CuSn, sem a presença de cianeto, que continha sorbitol como ligante. Tinha como vantagem a baixa toxicidade. Chegaram à seguinte conclusão a respeito da cinética dos processos de redução: cobre teve controle difusional, enquanto o estanho foi por ativação.

Wen e Szpunar^[44] estudaram a nucleação e o crescimento de estanho em aço-carbono a partir de banhos ácidos com gelatina como aditivo orgânico por voltametria de varredura linear e técnicas de pulso. O efeito da agitação na morfologia do estanho depositado também foi estudado. Inicialmente, foram formados cristais 3D de estanho preferencialmente nas bordas, seguidos por um rápido recobrimento da vizinhança com cristais de tamanhos muito pequenos e com grande densidade. Com a adição de gelatina, o recobrimento era pobre e as estruturas 3D prevaleciam. Descobriu-se que a sinergia entre a evolução de hidrogênio e a gelatina contribui para o rápido e completo recobrimento do substrato de aço e grãos bidimensionais foram observados. O coeficiente de difusão do íon de estanho foi determinado de acordo com a equação de Sand.

Wen e Szpunar^[45] estudaram também a textura e a resistência à corrosão dos revestimentos de estanho eletrodepositados obtidos em diferentes densidades de corrente. Encontrou-se dois tipos de textura para os revestimentos, (100) e (301) que podem ser produzidas por eletrodeposição em temperaturas determinadas pela variação da densidade de corrente. Em densidades de correntes menores que 100A.m^{-2} , a textura fibrilar (301) era obtida. Em densidades de corrente de 100A.m^{-2} e acima de 400A.m^{-2} , observava-se a textura fibrilar (100). Aumentos na densidade de corrente aplicada implicavam na diminuição do tamanho dos grãos depositados. O depósito obtido em 200A.m^{-2} de densidade de corrente era denso e liso. A resistência à corrosão aumentou com o aumento da densidade de corrente. Os resultados indicaram que os parâmetros operacionais têm um papel importante no controle à corrosão desses revestimentos.

Torrent-Burgués e Guaus^[46] estudaram a eletrodeposição de estanho na presença de tartarato por técnicas eletroquímicas, principalmente cronoamperometria, e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de densidade nuclear foram comparados e discutidos. O processo de eletrodeposição inicia-se com uma nucleação 3D instantânea sob controle difusional seguida de uma segunda nucleação que ocorre em tempos maiores. A influência do tartarato e da agitação também interferem na morfologia dos cristais.

Guaus e Torrent-Burgués^[32] estudaram a redução de Sn^{2+} de banhos contendo sulfato-tartarato em eletrodo de carbono vítreo. Estudaram a influência do ânion tartarato e do pH da solução nos perfis voltamétricos encontrados e na eficiência do processo de eletrodeposição. Propuseram um esquema reacional para explicar os resultados obtidos. A análise voltamétricas e de varredura anódica mostraram que as melhores condições, em termo de eficiência, para obtenção de depósitos de estanho são soluções eletrolíticas sem excesso de tartarato, sem pH muito excessivo e com baixo valor de sobrepotencial.

Broggi e colaboradores^[47] estudaram o efeito da concentração de sorbitol na deposição de estanho em platina a partir de um banho alcalino. Foi observado que o sorbitol afeta a razão de estanho depositado e também a termodinâmica do processo de deposição. Estudos utilizando eletrodo de disco rotatório mostraram que a deposição é controlada por transporte de massa e o coeficiente de difusão do complexo de Sn^{2+} diminui com o aumento da concentração de sorbitol. A presença de sorbitol era benéfica já que a eficiência da corrente de deposição foi cerca de 70%, enquanto que na ausência de sorbitol a eficiência era de aproximadamente 19%. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que o sorbitol funciona melhorando o brilho do depósito visto que os cristais de estanho eram

muito menores que aqueles obtidos da solução alcalina na ausência de sorbitol. O espectro de raio-X mostrou que β -Sn foi depositado.

Nesse trabalho, foi realizando um estudo da deposição de estanho em um banho eletrolítico contendo tanto cloreto como sulfato além de ácido tartárico como agente complexante, obtendo-se resultados semelhantes àqueles encontrados na literatura referida anteriormente.

I.5.2. Zinco e suas ligas

O zinco é freqüentemente utilizado no tratamento de superfícies metálicas no processo conhecido como galvanização. Este nome é derivado do cientista italiano Luigi Galvani (1757-1798). A galvanização, porém, é a aplicação de uma camada protetora de zinco a um metal, principalmente para inibir a corrosão. A proteção depende essencialmente da camada depositada. Quanto maior a camada, maior a proteção verificada. A camada de zinco é aplicada por dois procedimentos: a) Imersão do material metálico em um banho do metal fundido; b) Por eletrodeposição de zinco, no qual se tem uma superfície mais lisa e brilhante, porém com menor camada.

A galvanização representa mais da metade do consumo mundial de zinco^[1].

De acordo com o diagrama de Pourbaix^[34] da Figura I.4, o zinco é solúvel em meios aquosos para valores de pH abaixo de 5 e forma o $Zn(OH)_2$ em pH mais alcalino. Pode ser observado também que Zn^{2+} é reduzido na mesma região em que H^+ é reduzido.

A eletrodeposição de zinco tem sido estudada utilizando eletrodo de carbono vítreo tanto em banhos ácidos contendo cloreto quanto em banhos contendo sulfato. Mas existem poucos estudos relatando a influência de agentes complexantes e também do pH ácido no processo de eletrodeposição do zinco.

Swathirajan^[48] utilizou técnicas potenciodinâmicas e galvanostáticas aplicado-as na caracterização de processos de deposição e na produção da liga ZnNi. As relações corrente/potencial são necessárias para recuperar o equilíbrio e propriedades cinéticas da liga, tendo sido obtidas para ligas do tipo solução sólida, eutética e fases intermediárias. Na resposta da dissolução galvanostática do filme da liga ZnNi o componente menos nobre dissolve-se preferencialmente em potências mais negativos. Após a dissolução do metal menos nobre, o mais nobre pode estar de forma compacta ou porosa na composição da fase da

liga. A resposta potenciodinâmica mostra uma estrutura de pico devido à existência de Zn e de Ni em vários estados energéticos, utilizada para determinar a composição química das fases eletrodepositadas, avaliando sua resistência à corrosão e estimando o potencial de equilíbrio. As correntes parciais mostraram que o processo de deposição de ZnNi envolve despolarização e codepósito anômala de Zn. Aproximadamente 44% do zinco presente na fase γ dissolvem em potências mais nobres, devido às transições de fase durante o processo de dissolução. Os potenciais de equilíbrio das fases e a resposta de corrosão acelerada do filme de ZnNi determina a base do modelo de filmes de múltiplas camadas para obter as melhores propriedades dos depósitos.

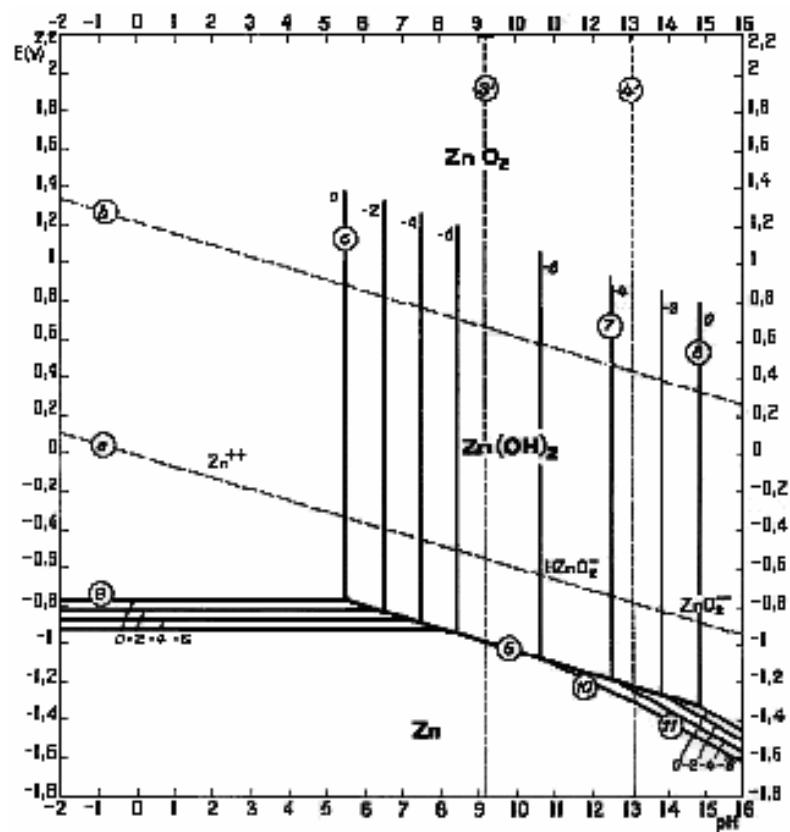
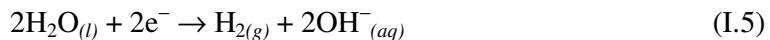


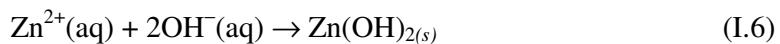
Figura I.4: Diagrama de Pourbaix para o Zinco em meio aquoso à 25°C^[34].

O trabalho de eletrodeposição de ZnNi em banhos ácidos contendo sulfato de Ishihara e colaboradores^[49] sugere que é mais fácil depositar zinco do que depositar níquel, já que este último é menos nobre, indicando que essa liga tem um comportamento anômalo,

visto que, em geral, o metal mais nobre é reduzido mais facilmente. Outros trabalhos também relatam este comportamento anômalo em ligas de ZnFe^[50] e ZnCo^[51]. Esta anomalia é explicada pelo mecanismo de formação de um filme de Zn(OH)₂ que minimiza a redução de Ni²⁺ e H⁺. Durante a eletrodeposição, a água é reduzida no catodo de acordo com a reação I.5:



Com a produção de OH⁻ no meio reacional, o pH aumenta e o filme de Zn(OH)₂ é formado no catodo como pode ser visto na reação I.6:



Gómez e colaboradores^[51] estudaram a codepósito anômala das ligas de ZnCo em substratos de carbono vítreo, cobre e níquel, a partir de banhos ácidos contendo cloreto. Os resultados indicaram que o substrato influencia tanto os estágios iniciais envolvidos na eletrodeposição como a formação da liga. Nas mesmas condições operacionais, os substratos de carbono vítreo e de cobre favorecem a formação de depósitos mais ricos em zinco do que o substrato de níquel. Por voltametria linear foi possível observar três processos de oxidação quando os depósitos foram dissolvidos, dois potenciais de oxidação mais negativos atribuídos à oxidação do zinco, e um mais positivo referente à oxidação do cobalto. As análises por difração de raio-X mostraram que os depósitos apresentam um percentual de cobalto muito baixo (menos que 3%) e uma estrutura hexagonal.

Saidman e colaboradores^[52] estudaram a deposição de zinco e de índio sobre eletrodo de alumínio a partir de banhos contendo sulfato e cloreto em condições potenciostáticas. Investigaram a influência do ânion, do pH, da concentração do cátion, do potencial catódico e da agitação. Os resultados indicaram que após a deposição de uma certa quantidade de zinco começava-se a redução de índio sob condições estáticas. Mas sob rotação ou em baixos valores de potencial catódico, a redução de Zn²⁺ prevalecia. Os resultados sugerem a hipótese de uma adsorção preferencial de íons de zinco.

Wery e colaboradores^[53] estudaram a influência dos parâmetros eletroquímicos na relação concentração-tempo para a eletrodeposição de zinco em banhos alcalinos. Os resultados experimentais, realizados em diferentes composições eletrolíticas de acordo com os

limites tolerados pela indústria, mostraram que o banho de deposição do zinco tem uma forte influência na eficiência catódica e também nas características morfológicas dos depósitos. Os depósitos apresentaram uma aparência semi-brilhante e uma morfologia acicular.

Ganne e colaboradores^[54] estudaram a cinética da deposição de zinco a partir de banhos com cloreto e um aditivo comercial através de espectroscopia de impedância. Adaptou-se um modelo reacional validado para deposição de zinco a partir de banhos com sulfato e comparou-se com as etapas envolvidas no processo de crescimento dos cristais. Simulações da cinética eletródica mostraram que o aditivo modifica a morfologia do depósito por causa de algumas mudanças que acontecem nos estágios iniciais de crescimento: reações de transferência de carga muito lentas, impedimento de sítios ativos e aumento no sobrepotencial. Isto faz com que o zinco seja depositado em regiões onde já exista o intermediário de zinco adsorvido, aumentando a razão de nucleação e implicando em cristais mais refinados.

Na eletrodeposição de zinco em um banho ácido contendo cloreto estudado por Baik e Fray^[55] foram sugeridas as reações que acontecem entre o zinco reduzido e os íons H⁺ que resultam no desprendimento de hidrogênio:



Como pode ser verificado nas reações I.7 e I.8 a reação de desprendimento de hidrogênio minimiza a redução do Zn²⁺.

Torrent-Burgués e Guaus^[56] estudaram o comportamento da eletrodeposição de zinco tanto em banhos de sulfato como em banhos de sulfato e gluconato de sódio (complexante) em dois tipos de eletrodo de trabalho: carbono vítreo e cobre. O gluconato é uma agente complexante que tem sido usado em estudos de eletrodeposição de outros metais como o estanho^[27]. Os pesquisadores perceberam que a resposta voltamétrica dependia da concentração do agente complexante, do material do eletrodo, do pH e do potencial catódico limite. O processo de redução do Zn²⁺ ocorre com evolução de hidrogênio, e requer um potencial menos negativo quando o eletrodo de cobre é utilizado como eletrodo de trabalho, especialmente na ausência de gluconato. A presença do gluconato diminui a eficiência do processo. Por outro lado, o gluconato favorece a eletrodeposição de zinco em carbono vítreo,

mas desfavore a redução de Zn^{2+} em eletrodo de cobre. As reações que ocorre na região de deposição são:



A eletrodeposição de zinco ocorre juntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio, causando baixos rendimentos.

Sylla e colaboradores^[57] estudaram a eletrodeposição de ligas de ZnMn em aço obtidos em soluções ácidas contendo cloreto e também em soluções alcalinas contendo pirofostato. A redução de Mn^{2+} foi geralmente seguida por outras reações, especialmente pela reação de desprendimento de hidrogênio. As ligas de ZnMn eram compostas por cerca de 25% de átomos de Mn quando depositadas a partir dos banhos alcalinos, e cerca de 12% de átomos de Mn quando depositadas a partir dos banhos ácidos. Várias fases de ZnMn foram obtidas, dependendo das densidades de corrente, da composição do depósito e do banho eletrolítico.

Boshkov e colaboradores^[58] estudaram a composição dos produtos de corrosão dos revestimentos de zinco puro bem como das ligas ZnMn e ZnCo, em substrato de ferro, após a imersão destes revestimentos em NaCl e Na₂SO₄. Os produtos de corrosão foram formados e cresceram como resultado da corrosão por sacrifício do zinco. Estes produtos encontrados, cloreto ou sulfato e hidróxidos de zinco, têm um papel importante já que melhoraram a habilidade protetora das ligas de zinco em substrato de ferro quando comparadas com os revestimentos de zinco puro.

Sekar e Jayakrishnan^[59] estudaram as características dos eletrodepósitos de zinco a partir de soluções ácidas contendo acetato. A adição de cloreto de tiamina e gelatina no banho melhora a resistência à corrosão e a morfologia dos depósitos. Os eletrodepósitos observados por difração de raio-X mostraram uma estrutura hexagonal policristalina. Uma superfície uniforme e livre de poros foi observada por microscopia eletrônica de varredura.

Pereira e colaboradores^[60] estudaram a influência de sorbitol na deposição, na dissolução e na morfologia dos depósitos de zinco em substrato de aço 1010 obtidos a partir de banhos alcalinos livres de cianeto. Os estudos voltamétricos indicaram que o processo de redução é influenciado termodinamicamente e cineticamente pela concentração de sorbitol no banho. Foram observados dois processo de redução: uma onda associada a reação de

desprendimento de hidrogênio, e um pico referente a redução de Zn^{2+} . O sistema apresentou uma cinética controlada por massa. A presença de sorbitol leva a formação de um filme de zinco cinza com cristais finos, sem rachaduras e dendritos, mesmo durante a reação de desprendimento de hidrogênio. Em concentrações maiores que 0,2 mol. dm^{-3} de sorbitol, o processo de dissolução do zinco foi inibido.

Nesse trabalho, foi realizando um estudo da deposição de zinco em um banho eletrolítico contendo tanto cloreto como sulfato além de ácido tartárico como agente complexante, obtendo-se resultados semelhantes àqueles encontrados na literatura referida anteriormente.

I.5.3. Ligas de SnZn

Os primeiros banhos de deposição de SnZn foram patenteados por Marino^[61] em 1915 e as soluções continham ácido fosfórico e sulfanílico ($C_6H_7NO_3S$). Durante muitos anos sua aplicação ficou limitada aos trabalhos de pesquisa. Não havia aplicação industrial ou tecnológica.

Entretanto, quando foram descobertos banhos eletrolíticos contendo estanato de sódio/cianeto e estanato de potássio/cianeto, as aplicações industriais começaram a surgir. Até hoje estes são os banhos empregados industrialmente. Mas desde a década de 60 vem declinando apesar de suas excepcionais propriedades anti-corrosivas, devido a dois fatores: dificuldades de operação e requerem monitoramento e controle constantes. Por exemplo, após pouco tempo o percentual de zinco codepositado com estanho diminui drasticamente de seu valor inicial é necessário mantê-lo constante. Por causa dessas desvantagens e também do aumento no valor de estanho, a partir da década de 80 os banhos contendo estanato/cianeto passaram a apresentar altos custos.

Em vista dos problemas citados, banhos eletrolíticos sem cianeto passaram a ser estudados. Mas estes banhos também apresentam problemas de solubilidade, estabilidade e os revestimentos não apresentavam brilho.

Em 1996, Ashiru e Shirokoff^[62] estudaram um banho alcalino sem cianeto que não apresentava os problemas citados anteriormente. Para isso, os pesquisadores utilizaram tartarato de sódio e potássio como agente complexante, que melhorou as propriedades do depósito e deu semi-brilho ao revestimento.

No mesmo ano, Vitkova e colaboradores^[63] estudaram um banho ácido de deposição de Sn-Zn contendo sulfato de sódio, gluconato de sódio e citrato de sódio. As ligas obtidas continham de 10 a 20 % de estanho, apresentaram boa aparência e um custo razoável. Neste sistema, o aumento da densidade de corrente aplicada diminuiu o percentual de estanho depositado.

Sziráki e colaboradores^[64] estudaram a resistência à corrosão de eletrodepósitos de Zn e ZnSn (com cerca de 20% em massa de estanho), e a passivação destes depósitos por imersão em soluções contendo cromato em diferentes composições. O comportamento eletroquímico de vários revestimentos de cromato e sem cromato foram investigados em soluções ácidas contendo sulfato por técnicas como a impedância e polarografia. Os resultados mostraram que a razão de corrosão diminui com o tempo de imersão devido ao acúmulo dos produtos de corrosão. Entre os produtos formados, um filme amarelo escuro na liga de ZnSn e um filme amarelo no Zn foram os que tiveram as melhores habilidades protetoras.

Guaus e Torrent-Burgués^{[14],[27]} estudaram a eletrodeposição de ligas de SnZn com uma faixa de 20 a 30% em peso de zinco, obtidos através de dois tipos de banhos: de sulfato-tartarato e de sulfato-gluconato, em dois valores de pH: 4,0 e 5,0 e em diferentes razões $C_L/(C_{Sn} + C_{Zn})$. Utilizaram dois tipos de eletrodos de trabalho: carbono vítreo e cobre. As análises de dissolução anódica dos depósitos foram correlacionadas com suas morfologias, composição e fases estruturais em ambos os eletrodos de trabalho. Quando se utilizou o ânion tartarato como agente complexionante das ligas depositadas, os autores obtiveram uma composição uniforme e uma morfologia sob condições de agitação durante o processo de eletrodeposição. A liga de SnZn depositada apresentava-se como uma mistura de Zn e fases de β -Sn, com uma quantidade de Zn em torno de 20% em peso. Para o banho de sulfato-gluconato, quando a concentração de Zn(II) é igual ou não muito maior que a concentração de Sn(II), uma liga SnZn do tipo eutética é obtida, com uma quantidade de Zn em torno de 20%. A morfologia da liga eutética de SnZn eletrodepositada tende a desaparecer a altas mudanças de carga, e um segundo revestimento cristalino, rico em Sn, é obtido.

Mori e colaboradores^[65] estudaram o comportamento corrosivo de soldas sem chumbo em ácido sulfúrico e em ácido nítrico saturados com oxigênio. A presença de bismuto na liga de SnBi acelera fracamente a dissolução preferencial do estanho em ácido sulfúrico 0,05 M e acelera fortemente a dissolução do estanho em ácido nítrico 0,1 M comparado com estanho puro. Em ambos os ácidos, tanto a dissolução de estanho como a de zinco na liga

SnZn dependem de sua composição estequiométrica, e a dissolução de estanho na liga SnAg é acelerada.

Nesse trabalho, foi realizando um estudo da deposição de estanho e zinco em um banho eletrolítico contendo tanto cloreto como sulfato além de um ou mais agentes complexantes.

I.6. Diagrama de fase da liga de SnZn

A Figura I.5 mostra o diagrama de fase da liga binária de SnZn^[66]. Os diagramas de fase servem para informar se duas substâncias são, ou não, mutuamente miscíveis, se é possível um certo equilíbrio sobre uma faixa de condições, ou se o sistema tem que estar numa certa e definida condição de pressão, temperatura e composição para que possa haver o equilíbrio. Os diagramas de fase têm grande importância prática, especialmente nas indústrias de semicondutores, cerâmicas, aços e ligas metálicas^[67].

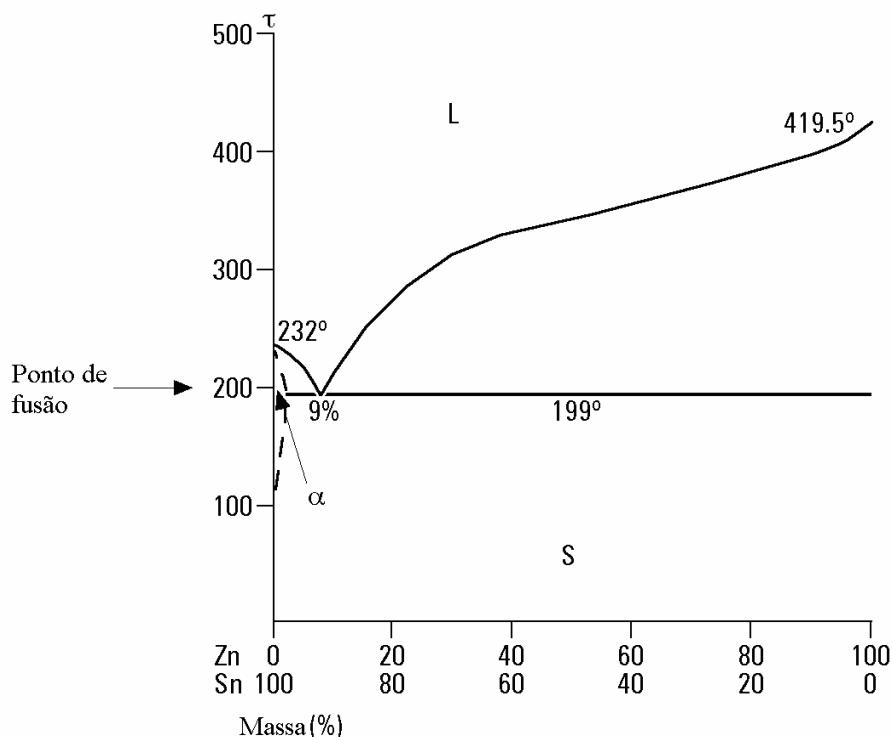


Figura I.5: Diagrama de fase da liga binária de SnZn^[63].

Com o diagrama de fase é possível obter a temperatura máxima que esta liga, utilizada como solda, pode suportar sem alterar suas propriedades nem suas funções, além de ser possível prever a composição da liga.

I.7. Validação de técnicas eletroquímicas de Cronoamperometria e Voltametria de Varredura Linear para determinação de metal pesado por comparação com Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

O uso combinado das técnicas eletroquímicas seja para quantificação ou validação é pouco reportado na literatura. Os métodos de validação de técnicas eletroquímicas por ICP-OES ou ICP-MS são poucos reportados na literatura. Alguns trabalhos^{[68],[69],[70]} utilizaram a voltametria de redissolução associada à outra técnica eletroquímica, que tem a função de pré-concentrar o metal interesse sobre a superfície eletródica. Os resultados obtidos são validados por comparação com ICP-OES ou ICP-MS.

Almeida^[70] desenvolveu um método eletroanalítico utilizando a técnica de voltametria de redissolução adsorptiva (AdSV) em um sistema ternário homogêneo de solvente, minimizando ao máximo os problemas encontrados na determinação de molibdênio nos diferentes tipos de matrizes. O método desenvolvido foi aplicado na determinação de Mo⁴⁺ em amostras de aço inoxidável e os resultados obtidos foram comparados com os quantificados por ICP-OES, obtendo-se um erro médio de 1,7 % para as amostras de aço. O método desenvolvido apresentou bom desempenho e praticidade na execução, sem necessidade de etapas de pré-concentração ou separação.

Habid e Salin^[71] utilizaram eletrólise à potencial controlado, com o eletrodo de gota pendente de mercúrio como uma técnica de separação e pré-concentração dos metais acoplada à Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os íons de metal pesado nas soluções aquosas foram determinados com um tempo de deposição de 5 minutos. Os limites de detecção sob condições apropriadas foram 2,4, 680, 2,0, 175, 25 e 259 ng/mL para Cu, Pb, Zn, Cd, Ni e Co, respectivamente. Foi feita uma determinação de cobre com 63 ng/mL em água do mar artificial (salinidade 3,5%) apresentando um erro de 4%.

Ohtsuka e Komori^[72] fizeram um estudo da camada inicial de zinco, níquel e da liga ZnNi depositados em eletrodo de ouro a partir de banhos contendo sulfato. Estas camadas

foram detectadas por medidas de espessura através da técnica “ellipsometry in situ”. As camadas também foram analisadas por Espectroscopia Eletrônica Auger (EEA) e por Espectroscopia de Emissão Atômica (ICP). Os resultados indicaram uma deposição preferencial de zinco nas camadas iniciais da liga ZnNi depositada, causando uma inibição do crescimento de níquel nesta liga. Por Espectroscopia de Emissão Atômica foi possível estabelecer a dependência entre a densidade de corrente aplicada e a eficiência faradáica, já que quanto maior o percentual de níquel, menor essa eficiência.

Sum e colaboradores^[73] investigaram um novo método para determinação de traços de onze impurezas (Mg, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, AG, Pd, Sn e Pb) em ouro de elevada pureza, combinando as medidas de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e a separação por deposição eletroquímica. Um procedimento eficiente da separação foi desenvolvido para remover a matriz do ouro pelo método de eletrodeposição baseado nas diferenças dos potenciais de redução do ouro e das impurezas. Foram estudados o efeito do potencial de deposição, o tempo de deposição e a composição do eletrólito na eficiência da separação. Pelos resultados obtidos, a maioria das impurezas, com exceção da prata, permanece no eletrólito e os interferentes podem ser removidos por eletrodeposição aplicando um potencial apropriado. A prata foi separada da matriz de ouro pela reação de complexação com amônia. O teor das impurezas recuperadas ficou entre 85 e 105%. O limite de detecção destes elementos foi de 10^{-1} , 10^{-2} $\mu\text{g.g}^{-1}$. A aplicabilidade do método proposto foi válida para análise de ouro de materiais de referência com alta pureza.

Gómez e colaboradores, utilizaram as técnicas de cronoamperometria e Voltametria de Dissolução, para estudo das ligas CoNi e CoNiCu obtidas de banhos contendo sulfato e citrato, e depois quantificaram a composição dos filmes com diferentes percentuais de cobre na liga CoNiCu por ICP-MS^[74]. A presença de baixas concentrações de Cu^{2+} no banho eletrolítico fez com que fosse possível obter depósitos com uma proporção de 5 a 60% em massa de cobre na liga ternária.

I.8. Objetivos

I.8.1. Objetivo Geral

Estudar a eletrodeposição da liga binária SnZn em diferentes soluções eletrolíticas, contendo agentes complexantes. Estudar a eletrodeposição dos metais de forma individual quantificando-os eletroquimicamente e depois fazer um estudo comparativo entre os resultados determinados eletroquimicamente e os quantificados por ICP-OES, e por meio dos resultados obtidos; validar as técnicas eletroquímicas utilizadas (Cronoamperometria para obtenção dos depósitos e Voltametria de Varredura Linear para dissolução).

I.8.2. Objetivos Específicos

Eletrodeposição de SnZn por técnicas voltamétricas em diferentes meios complexantes, tais como citrato, tartarato e citrato/tartarato em meio de sulfato.

Estudar a influência dos diferentes banhos na composição química e morfologia dos eletrodepósitos obtidos por técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).

Validação das técnicas eletroquímicas de Cronoamperometria e Voltametria Linear de Dissolução Anódica por ICP-OES.

I.9. Referências Bibliográficas

-
- [1] GENTIL, V., **Corrosão**. 3 ed, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro (1996). p. 238-241.
 - [2] ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3 ed, Bookman, Porto Alegre (2006). p. 292-293.
 - [3] JOVIC', V.D.; JOVIC', B.M.; DESPIC' A.R. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 357 (1992). p. 357-372.
 - [4] SUGANUMA, K., **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. 5 (2001). p. 55-64.
 - [5] PETERSSON, I.; AHLBERG, E. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 485 (2000) 178-187.
 - [6] European Parliament. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment and on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. COM 2000. p. 347.
 - [7] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/010110040412.html>, acessado dia 17 de agosto de 2004.
 - [8] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010110050406>, acessado dia 12 de novembro de 2005.
 - [9] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of the use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. COM 2003. p. 3.
 - [10] FUKUDA, M.; IMAYOSHI, K.; MATSUMOTO, Y. **Surface and Coatings Technology**. 169–170 (2003). p. 128-131.
 - [11] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/090110010907.html>, acessado dia 17 de agosto de 2004.
 - [12] ZHAO, J.; MUTOH, Y.; MIYASHITA, Y.; WANG, L. **Engineering Fracture Mechanics**. 70 (2003). p. 2187-2197.
 - [13] SHARIF, A.; ISLAM, M.N.; CHAN, Y.C. **Materials Science and Engineering B**. 113 (2004). p.184-189.
 - [14] GUAUS, E., TORRENT-BURGUÉS, J. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 575 (2005). p.301-309.

- [15] GÓMEZ, E.; GUAUS, E.; SANZ, F.; VALLÉS, E. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 465 (1999). p.63-71.
- [16] SAFONOV, V.A.; CHOBA, M.A.; SEROPEGIN, Y.D. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 552 (2003). p. 153-162.
- [17] ACCIARI, H.A.; GUASTALDI, A.C.; BRETT, M.A. **Electrochimica Acta.** 46 (2001). p. 3887-3893.
- [18] SUH, M.-S.; PARK, C.-J.; KWON, H.-S. **Surface & Coatings Technology.** 200 (2004). p. 3527-3532.
- [19] YOON, J.-W.; KIM, S.-W.; JUNG, S.-B., **Journal of Alloys and Compounds.** 381 (2004). p. 151-157.
- [20] WU, P.-L.; HUANG, M.-K.; LEE, C.; TZAN, S.-R. **Materials Chemistry and Physics.** 87 (2004). p. 285-291.
- [21] WANG, L.; KITAMURA, S.; OBATA, K.; TANASE, S.; SAKAI, T. **Journal of Power Sources.** 141 (2005). p.286-292.
- [22] <http://www.clubedohardware.com.br/artigos/1120/1>, acessado dia 19 de dezembro de 2005.
- [23]http://www.europeanleadfree.net/POOLED/ARTICLES/BF_DOCART/VIEW.ASP?Q=B_F_DOCART_120696, acessado dia 23 de janeiro de 2006.
- [24] http://www.findarticles.com/p/articles/mi_mOHRR/is_200_Fall/ai_68156142/pg_3, acessado dia 23 de janeiro de 2006.
- [25] NOGUEIRA, T.M.C. **Eletrodeposição e Dissolução de Estanho Sobre Platina em meio Alcalino.** Tese (Doutorado). São Carlos, 1996. p. 56.
- [26] CASELLA, I.G.; **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 520 (2002). p.119–125.
- [27] GUAUS, E.; TORRENT-BURGUÉS, J. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 549 (2003). p. 25-36.
- [28] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica.** 3 ed. Editora Bookman; Porto Alegre, (2003). p. 239.
- [29] MACKAY, K.M.; MACKAY, R.A. **Introduction to Modern Inorganic Chemistry.** 2 ed. Intertext Books, London, 1974.
- [30] MASTERTON; SLOWINSKI; STANITSKI; **Princípios de Química.** 6 ed. Técnico e Científico Editora S.A., Rio de Janeiro (1990). p. 501.

- [31] METTES, L. **Handbook of Analytical Chemistry**. 1 ed. McGraw-Hill Book Company, New York (1963). p.1-33.
- [32] GUAUS, E.; TORRENT-BURGUÉS, J. **Russian Journal of Electrochemistry**. 42 (2006). p.141-146.
- [33] RODRIGUES, R.M.B. **Estudo de eletrodeposição de Cobre-Níquel por técnicas de dissolução eletroquímica**. Tese (Doutorado). São Carlos (1991).
- [34] POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 1 ed. Pergamon Press (1966). p. 409, 478.
- [35] REFAEY, S.A.M. **Applied Surface Science**. 147 (1999). p.67.
- [36] SURVILA, A.; MOCKUS, Z.; KANAPECKAITÉ, S. **Electrochimica Acta**. 46 (2000). p. 571.
- [37] SURVILA, A.; MOCKUS, Z.; JUSKÉNAS, R.; JASULAITIENÉ, V. **Journal of Applied Electrochemistry**. 31 (2001). p. 1109.
- [38] CARLOS, I.A.; SOUZA, C.A.C.; PALLONE, E.M.J.A.; FRANCISCO, R.H.P.; CARDOSO, V. LIMA-NETO, B.S. **Journal of Applied Electrochemistry**. 30 (2000). p. 987.
- [39] CARLOS, I.A.; BIDOIA, E.D.; PALLONE, E.M.J.A.; ALMEIDA, M.R.H.; SOUZA, C.A.C. **Surface and Coatings Technology**. 157 (2002). p. 14.
- [40] GÓMEZ, E.; GUAUS, E.; TORRENT, J.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. **Journal of Applied Electrochemistry**. 31 (2001). p. 349.
- [41] TORRENT-BURGUÉS, J.; GUAUS, E.; SANZ, F. **Journal of Applied Electrochemistry**. 32 (2002). p.225-230.
- [42] RYCK, I.D.; BIEZEN, E.V.; LEYSSENS, K.; ANDRIAENS, A.; STORME, P.; ADAMS, F. **Journal of Cultural Heritage**.5 (2004). p. 189-195.
- [43] FINAZZI, G.A.; OLIVEIRA, E.M.; CARLOS, I.A. **Surface and Coatings Technology**. 187 (2004). p. 377.
- [44] WEN, S.; SZPUNAR, J.A. **Electrochimica Acta**. 50(2005). p. 2393-2399.
- [45] WEN, S.; SZPUNAR, J.A. **Archives of Metallurgy and Materials**. 50 (2005). p. 175-180.
- [46] TORRENT-BURGUÉS, J.; GUAUS, E. **Portugaliae Electrochimica Acta**. 23 (2005). p. 471-479.

- [47] BROGGI, R.L.; DE OLIVEIRA, G.M.; BARBOSA, L.L.; PALLONE, E.M.J.A.; CARLOS, I.A. **Journal of Applied Electrochemistry.** 36 (2006). p. 403-409.
- [48] SWATHIRAJAN, S. **Journal Electrochemistry Society.** 133 (1986). p. 671-680.
- [49] ISHIHARA, M., YUMOTO, H., AKASHI, K., KAMEI, K. **Materials Science and Engineering.** 38 (1996). p.150-155.
- [50] GÓMEZ, E., PELAEZ, E., VALLÉS, E. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 469 (1999). p.139-149.
- [51] GÓMEZ, E., ALCOBE, X., VALLÉS, E. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 505 (2001). p.54-61.
- [52] MUÑOZ, A.G.; SAIDMAN, S.B.; BESSONE, J.B. **Journal of Applied Electrochemistry.** 29 (1999). p. 1297-1304.
- [53] WERY, M.; CATONNÉ, J.C.; HIHN, J.Y. **Journal of Applied Electrochemistry.** 30 (2000). p. 165-172.
- [54] GANNE, F.; CACHET, C.; MAURIN, G.; WIART, R.; CHAUVEAU, E.; PETITJEAN, J. **Journal of Applied Electrochemistry.** 30 (2000). p. 665-673.
- [55] BAIK, D.S.; FRAY, D.J. **Journal of Applied Electrochemistry.** 31 (2001). p. 1141-1143.
- [56] TORRENT-BURGUÉS, J.; GUAUS, E. **Portugaliae Electrochimica Acta.** 21 (2003). p. 179-189.
- [57] SYLLA, D.; REBERE, C.; GADOULEAU, M.; S, J.; REFAIT, P.H. **Journal of Applied Electrochemistry.** 35 (2005). p. 1133-1139.
- [58] BOSHKOV, N.; PETROV, K.; KOVACHEVA, D.; VITLOVA, S.; NEMSKA, S. **Electrochimica Acta.** 51 (2005). p. 77-84.
- [59] SEKAR, R.; JAYAKRISHNAN, S. **Journal of Applied Electrochemistry.** 36 (2006). p. 591-597.
- [60] PEREIRA, M.S.; BARBOSA, L.L.; SOUZA, C.A.C.; DE MORAES, A.C.M.; CARLOS, I.A. **Journal of Applied Electrochemistry.** 36 (2006). p. 727-732.
- [61] MARINO, P. **British Patent 10.** 133 (1915).
- [62] ASHIRU, O.A.; SHIROKOFF, J. **Applied Surface Science.** 103 (1996). p. 159-169.
- [63] VITKOVA, S.; IVANOVA, V.; RAICHEVSKY, G. **Surface and Coating Technology.** 82 (1996). p.226-231.

- [64] SZIRÁKI, L.; CZIRÁKI, Á.; VÉRTESY, Z.; KISS, L.; IVANOVA, V.; RAICHEVSKI, G.; VITKOVA, S.; MARINOVA, S.; MARINOVA, Ts. **Journal of Applied Electrochemistry.** 29 (1999). p. 927-937.
- [65] MORI, M.; MIURA, K.; SASAKI, T.; OHTSUKA, T. **Corrosion Science.** 44 (2002). p. 887-898.
- [66] BUDMAN, E.; STEVENS, D. **Anti-Corrosion Methods and Materials.** 45 (1998). p.327-332.
- [67] ATKINS, P.W. **Físico-Química.** Volume 1. 6ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1999). p. 150.
- [68] HUTTON, A.E.; ELTEREN, J.T.; OGOREVC, B.; SMYTH, M.R. **Talanta** 63 (2004). p. 849-855.
- [69] FELIX, F.S.; BARROS, R.C.M.; LICHTIG, J.; MASINI, J.C. **Química Nova.** 28 (2005). p. 1000-1005.
- [70] ALMEIDA, A.M. **Determinação Voltamétrica de Molibdênio (VI) Utilizando Um Sistema Ternário Homogêneo de Solventes.** Tese (Doutorado). Campinas (2003).
- [71] HABIB, M.M.; SALIN, E.D.; **Analytical Chemistry.** 57 (1985). p. 2055-2059.
- [72] OHTSUDA, T.; KOMORI, A. **Electrochimica Acta.** 43 (1998). p. 3269-3276.
- [73] SUN, Y.C.; HSIEH, C.H.; LIN, T.S.; WEN, J.C. **Spectrochimica Acta Part B.** 55 (2000). p. 1481-1489.
- [74] GOMEZ, E.; PANÉ, S.; VALLÉS, E. **Electrochimica Acta.** 51 (2005). p. 146-153.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

II.1. Células, Eletrodos, Equipamentos

Para a realização dos experimentos foram utilizadas duas células eletroquímicas: uma célula eletroquímica convencional de vidro Pyrex® com volume de 100 mL com uma tampa de Teflon® com cinco entradas, três para os eletrodos e duas para entrada e saída de gás; e uma célula eletroquímica específica para utilização de eletrodo de disco rotatório, como podem ser vistas nas Figuras II.1 e II.2. Durante as medidas, a solução era desaerada com nitrogênio super-seco (procedência White Martins, Brasil) para minimizar a interferência de oxigênio dissolvido.

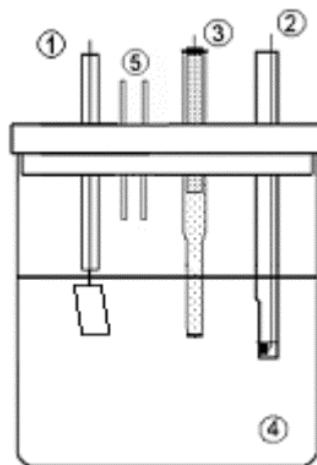


Figura II.1: Representação esquemática da célula eletroquímica. Indicados, estão: 1 contra-eletrodo (chapa de Pt), 2 eletrodo de trabalho, 3 eletrodo de referência (ECS), 4 solução eletrólita e 5 entrada/saída de gás.

Foram utilizados dois eletrodos de trabalho: eletrodo para medidas estáticas com área geométrica de $\approx 0,06 \text{ cm}^2$ (CTA, São José dos Campos-SP, Brasil) e eletrodo de disco rotatório com área geométrica de $\approx 0,09 \text{ cm}^2$ (Radiometer). O eletrodo para medidas estáticas é um disco de carbono vítreo embutido em tubo de vidro e o eletrodo rotatório é um disco de carbono vítreo embutido em Teflon®, ambos com apenas uma das faces expostas ao eletrólito.

Antes dos experimentos, a superfície de ambos os eletrodos foi polida com lixas de carbeto de silício de granulometrias 1500 e 2000 (3M), enxaguada e então transferida imediatamente para a célula eletroquímica. O contra-eletrodo é constituído de uma placa de platina de alta pureza (Degussa S.A. 99,9996%) com uma área geométrica de 1,0 cm². O eletrodo de referência é o eletrodo de calomelano saturado em meio de KCl. A temperatura de realização dos experimentos foi de 25°C.

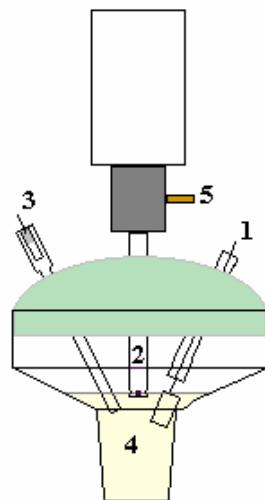


Figura II.2: Representação esquemática da célula eletroquímica. Indicados, estão: 1 contra-eletrodo (chapa de Pt), 2 eletrodo de trabalho, 3 eletrodo de referência (ECS), 4 solução eletrolítica e 5 entrada/saída de gás.

Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciómetro modelo PGSTAT30 (Autolab) acoplado a um microcomputador. Nas medidas de eletrodo de disco rotatório empregou-se o sistema rotatório modelo CTV101 (Radiometer).

A determinação da composição química dos banhos eletrolíticos após dissolução anódica foi realizada por Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), utilizando-se um equipamento modelo Optima 4300 DV (Perkin Elmer Instruments). A micropipeta usada no preparo das amostras para determinações por ICP-OES foi um pipetador automático (Kacil) com capacidade de 1 mL.

A caracterização física por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX) foi realizada pela utilização de um microscópio eletrônico de varredura modelo XL-30 (Philips), acoplado a um microanalisador de raios-X.

II.2. Soluções Eletrolíticas

A água utilizada na preparação das soluções eletrolíticas e na lavagem de vidrarias era purificada pelo tratamento em um sistema Milli-Q (Millipore, Inc.), apresentando resistividade $18,2 \text{ M}\Omega\text{.cm}^{-1}$.

A composição das soluções eletrolíticas utilizadas no processo de eletrodeposição foi estabelecida conforme descrita na Tabela II.1.

Tabela II.1. Composição das soluções eletrolíticas para a eletrodeposição da liga SnZn.

	SnCl ₂	ZnSO ₄	C ₄ H ₆ O ₆	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Na ₂ SO ₄
Reagentes	Cloreto de Estanho	Sulfato de Zinco	Ácido Tartárico	Ácido Cítrico	Citrato de Sódio	Sulfato de Sódio
Procedência	Quimex	Reagen	J. T. Baker	Vetec	Vetec	Vetec
Concentração / mol.dm⁻³						
Solução 01	—	—	—	—	—	1,0
Solução 02	—	—	0,2	—	—	1,0
Solução 03	—	—	—	0,05	0,05	1,02
Solução 04	—	—	0,2	0,05	0,05	1,02
Solução 05	0,02	—	0,2	—	—	1,02
Solução 06	—	0,02	0,2	—	—	1,02
Solução 07	0,02	0,02	0,2	—	—	1,0
Solução 08	0,035	0,007	0,2	—	—	1,0
Solução 09	0,007	0,035	0,2	—	—	1,0
Solução 10	0,02	0,02	—	0,05	0,05	1,02
Solução 11	0,02	0,02	0,2	0,05	0,05	1,02
Solução 12	0,02	0,02	0,2	—	—	0,01
Solução 13	0,02	0,02	0,2	—	—	0,01

Na Solução 01 foi acrescentado $0,44 \text{ mol.dm}^{-3}$ e nas soluções 02, 03 e 04 foi acrescentado $0,04 \text{ mol.dm}^{-3}$ de NaCl (Cinética), para manter o mesmo ânion (Cl^-) em relação as demais soluções.

Todas as soluções eletrolíticas foram ajustadas a um pH 4,0 com NaOH concentrado (Synth) utilizando o pHmetro modelo B474 (Micronal), exceto a Solução 13 em que foi mantido o pH 1,8 (pH original). O pH 4,0 foi escolhido com base no diagrama de Pourbaix, visto que nesse valor de pH, tem-se a predominâncias da espécie Sn^{2+} (espécie eletroativa de interesse nesse estudo).

A diferença entre a Solução 12 e a Solução 13 foi apenas o pH: ajustado para 4,0 e mantido o pH original de 1,8, respectivamente. Essa diferença foi importante na quantificação dos eletrodepositos dissolvidos, já que os íons sódio em solução interferem de maneira significativa na quantificação de metais utilizando a técnica de ICP-OES.

II.3. Técnicas Voltamétricas

A voltametria, um experimento fundamental na Eletroquímica, é a medida da corrente que circula em um eletrodo como uma função do potencial aplicado sobre o eletrodo. As curvas voltamétricas podem ser utilizadas para determinações qualitativas e quantitativas e para determinações da físico-química sobre os sistemas eletroquímicos.

Nos experimentos voltamétricos, o potencial do eletrodo de trabalho (*versus* o potencial do eletrodo de referência) é determinado pela voltagem aplicada sobre os eletrodos de trabalho e o auxiliar. Esta voltagem pode ser controlada por um instrumento chamado potencióstato^[1]. Isto resulta na ocorrência de reações de oxidação ou redução de espécies eletroativas na solução (reações faradáicas), possibilitando a adsorção de espécies de acordo com potencial e uma corrente capacitiva devido à reestruturação na dupla camada elétrica. A corrente observada é, portanto, diferente daquela em estado estacionário^[2]. A corrente que circula pela célula é plotada como uma função do potencial do eletrodo de trabalho. O tipo de voltagem que é observada depende do caminho em que a voltagem aplicada é variada e das propriedades físicas e eletroquímicas da célula^[1].

Há três tipos de mecanismos pelo qual o soluto pode se movimentar numa solução: migração sob influência de um campo elétrico, convecção resultante de agitação ou vibração, e difusão devido às diferenças de concentração entre a camada de líquido na superfície do eletrodo e o restante. Em voltametria, todo o esforço é feito para minimizar o efeito da migração fazendo-se uso de um excesso de eletrólito suporte eletroquimicamente inativo. Quando a concentração do eletrólito excede a do analito em 50 a 100 vezes, a fração da

corrente total conduzida pelo mesmo se aproxima de zero. Em virtude disso, a velocidade de migração do analito em direção ao eletrodo de carga oposta torna-se essencialmente independente do potencial aplicado.

Na ausência de convecção, isto é, em uma solução sem agitação, o transporte de massa do analito para a superfície do eletrodo ocorre apenas por difusão^[3].

Quando o eletrodo está imerso em uma solução agitada vigorosamente, três tipos de fluxos podem ser identificados.

(1) Fluxo turbulento, no qual camadas de líquido não apresenta padrão regular e ocorre na solução, distante do eletrodo.

(2) Fluxo laminar, no qual camadas de líquido deslizam umas em relação a outras e estão direcionadas para a superfície do eletrodo.

(3) Camada de difusão de Nernst, que é uma fina camada de solução estagnada localizada a cerca de 10^{-6} cm da superfície do eletrodo, e onde a velocidade do fluxo laminar aproxima-se de zero devido ao atrito entre o líquido e o eletrodo^[4].

Neste trabalho, a Voltametria Cíclica, a Voltametria Hidrodinâmica e a Voltametria de Dissolução Anódica foram utilizadas.

II.3.1. Voltametria Cíclica

Na voltametria cíclica, o potencial aplicado a um eletrodo de trabalho varia linearmente de um valor inicial, E_i , para um valor pré-determinado, E_f (conhecido como potencial de inversão) onde a direção da varredura é invertida. O operador pode parar a varredura em qualquer lugar ou deixar a varredura continuar para qualquer valor entre o potencial de inversão e algum outro valor pré-selecionado, E_2 . Este segundo valor pode ou não ser o mesmo valor do potencial inicial. A corrente é plotada como uma função do potencial aplicado. Freqüentemente há uma pequena diferença entre o primeiro ciclo e as varreduras sucessivas. Entretanto, as mudanças que aparecem nos ciclos repetitivos são chaves importantes para informações sobre os mecanismos de reação^[5]. A Figura II.3 mostra a rampa de programação para a voltametria cíclica.

A resposta obtida é um gráfico de potencial aplicado por corrente obtida, semelhante a Figura II.4. Pode-se observar duas regiões distintas no gráfico: uma em que a corrente

obtida é negativa, referente aos processos de redução, e outra região em que a corrente é positiva, onde são observados os processos de oxidação da espécie eletroativa.

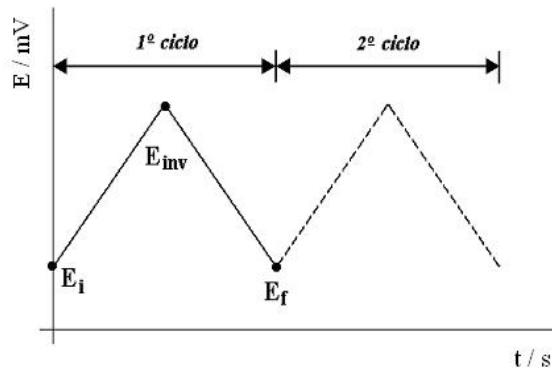


Figura II.3: Rampa de potencial para experimentos de voltametria cíclica.

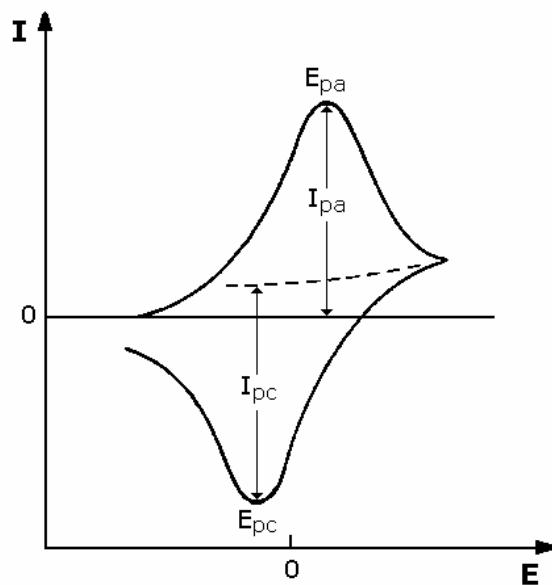


Figura II.4: Voltamograma cíclico típico.

A voltametria cíclica para um sistema eletroquímico simples controlado por difusão e reversível é regida pela equação de Randles-Sevcik^[6]:

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Equação II.1})$$

onde:

i_p é a corrente de pico em A;

n é o número de elétrons transferidos;

α é o fator de simetria;

n_α é o número de elétrons transferidos na etapa determinante da reação;

A é a área do eletrodo em cm^2 ;

c é a concentração em mol.cm^{-3} ;

D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$;

v é a velocidade de varredura em V.s^{-1} .

Quando se tem um processo em que as espécies em solução são controladas por um gradiente de concentração, a corrente máxima obtida no experimento é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura utilizada no mesmo experimento. A Equação II.1 traz a dependência da corrente obtida tanto com a raiz quadrada da velocidade de varredura como com a concentração da solução eletrolítica. Quando a resposta obtida é uma reta, pode-se tomar como conclusão que o transporte de massa se dá, predominantemente, por difusão.

II.3.2. Voltametria Hidrodinâmica

Quando um eletrodo de disco circundado por um material não-condutor é rotacionado em certo volume de solução um fluxo bem definido e bem distribuído é estabelecido.

O eletrodo gira a uma alta velocidade, mas não tão rápido suficiente para gerar a turbulência na solução. As moléculas próximas ao disco ficam em contato com o mesmo, mas camadas de moléculas adicionadas progressivamente à superfície do disco respondem aumentando a força centrípeta e são lançadas para fora da trajetória em espiral. Esta diminuição na face do disco e o gradiente de pressão resultante causam convecção para cima e em direção ao disco. Uma vez que a velocidade de rotação torna-se constante, um estado hidrodinâmico constante é então alcançado, com um fluxo de solução para cima (em direção ao eletrodo) e para fora; então a circulação volta para o fundo do recipiente^[3]. Isto pode ser observado na Figura II.5.

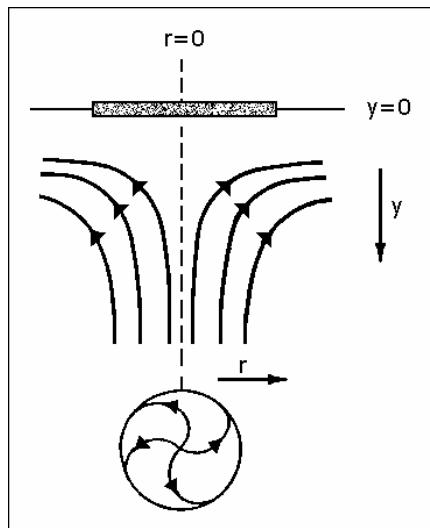


Figura II.5: Espessura da camada de difusão para o eletrodo de disco rotatório^[3].

O gráfico resultante na voltametria hidrodinâmica é uma sigmóide semelhante a observada Figura II.6. Só que a equação que rege esta técnica é a de Levich^[7]:

$$i_L = 0,620nFAD^{2/3}(60\omega/2\pi)v^{-1/6}c \quad (\text{Equação II.2})$$

onde:

i_L é a corrente-limite em A;

n é o número de elétrons envolvido no experimento;

F é a constante de Faraday, 96485 C.mol⁻¹;

A é a área do eletrodo em cm²;

D é o coeficiente de difusão em cm².s⁻¹;

ω é a velocidade de rotação em s⁻¹;

v é viscosidade da solução em cm².s⁻¹;

c é a concentração em mol.cm⁻³.

Esta equação relaciona diretamente a corrente-limite obtida ao longo do experimento tanto com a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho quanto com a concentração das espécies eletrolíticas.

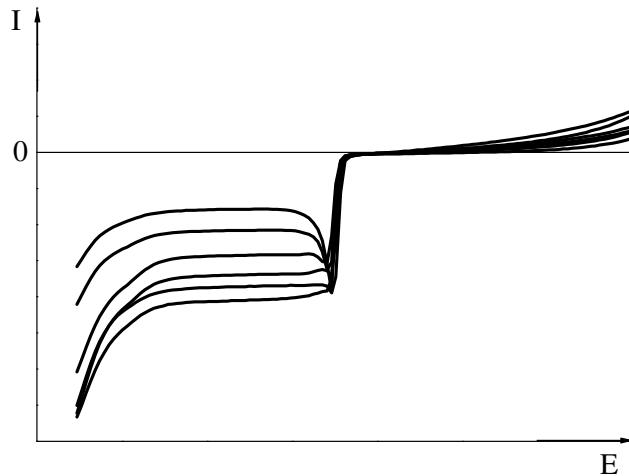


Figura II.6: Voltamograma linear hidrodinâmico típico.

II.3.3. Cronoamperometria

Na cronoamperometria um potencial constante é aplicado durante um tempo obtendo-se uma variação de corrente como resposta^[2].

O valor do potencial inicial E_i é selecionado, tal que não promova a ocorrência de qualquer reação eletródica de interesse; então em $t = 0$, o potencial é instantaneamente mudado para um novo E_f , onde passam a ocorrer reações (de oxidação ou redução), que ocasionam, dependendo do sistema, a deposição ou dissolução do material sob investigação.

A Figura II.7 ilustra as rampas de programação de potencial para a cronoamperometria.

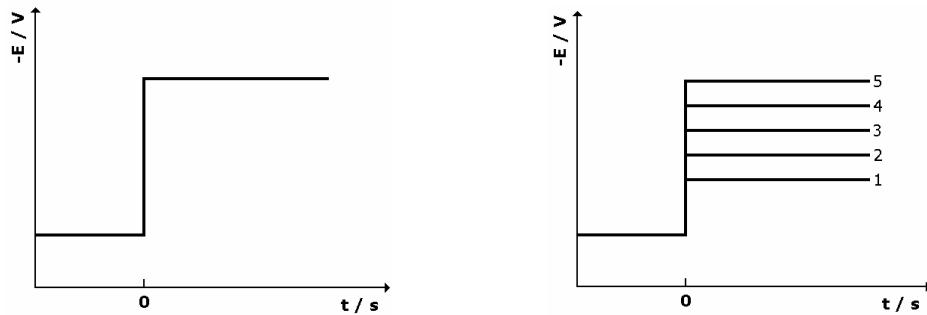


Figura II.7: Rampas de programação para a cronoamperometria.

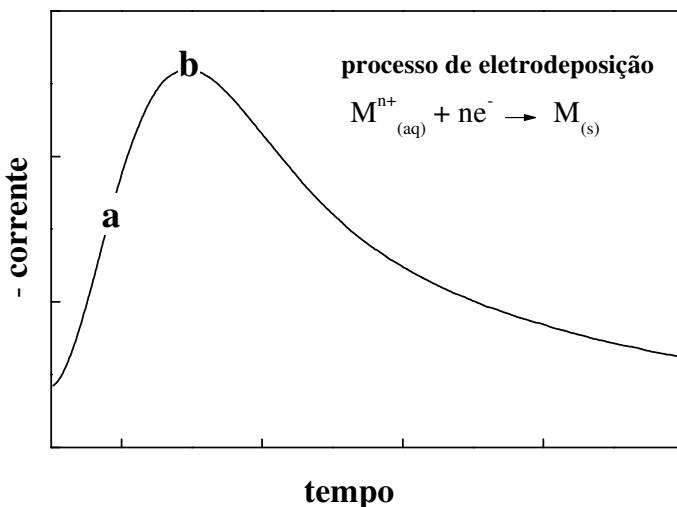


Figura II.8: Cronoamperograma típico obtido na cronoamperometria.

A resposta obtida nesta técnica é um gráfico de corrente versus potencial aplicado semelhante a Figura II.8 quando se tem uma deposição potenciosônica.

II.3.4. Voltametria de Varredura Linear

Na voltametria linear o potencial varia com o tempo, assim como na voltametria cíclica. Entretanto, o potencial varia somente em um sentido que pode ser negativo ou positivo. Em ambos os casos, a velocidade de varredura é mantida constante. A varredura do potencial inicia-se em um valor E_1 e finaliza em um valor potencial E_2 ^[2].

A Figura II.9 ilustra a rampa de programação de potencial para a voltametria de varredura linear.

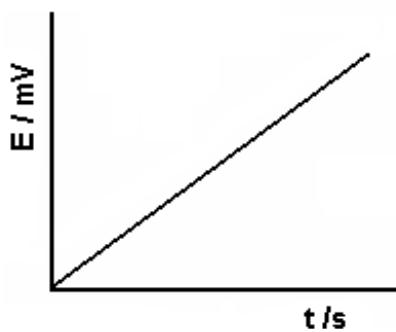


Figura II.9: Rampa de programação para a voltametria de varredura linear.

A resposta obtida é um gráfico de potencial aplicado por corrente obtida, semelhante a Figura II.10. Neste caso, apenas uma região é observada.

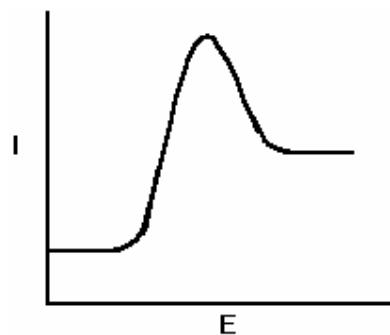


Figura II.10: Voltamograma típico obtido na voltametria de dissolução.

Neste voltamograma típico é observada a região em que a corrente é positiva, onde são observados os processos de oxidação da espécie eletroativa analisada.

II.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que serve para analisar a microestrutura de um determinado material. Esta análise é muito importante, pois permite: entender as correlações microestrutura-defeitos-propriedades; e predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

Nesta técnica, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários e, elétrons retroespalhados. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia e cristalografia). À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações superficiais. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição^[8].

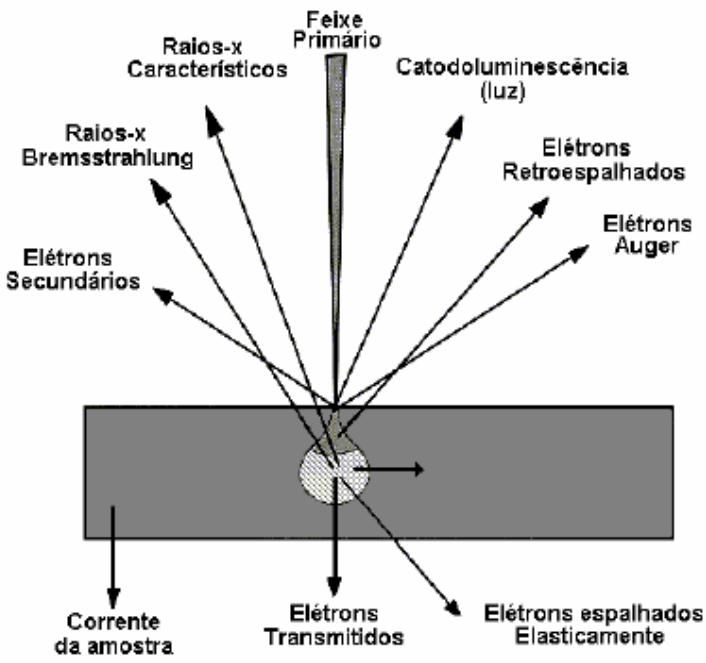


Figura II.11: Interações possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida^[8].

Na Figura II.11, estão apresentadas as possíveis interações durante a incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra sólida.

II.3.6. Energia Dispersiva de Raios-X

O microscópio eletrônico de varredura tem seu potencial melhor utilizado com a adaptação na câmara da mostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão^[8]. É aplicado em conjunto com o MEV.

II.3.7. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

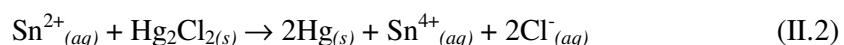
Esta é uma técnica de espectroscopia de emissão, onde as informações analíticas são geradas a partir do espectro eletromagnético com radiações na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Usa-se o plasma induzido, que é uma nuvem de gás parcialmente ionizada formada por íons, elétrons e partículas neutras com elevada temperatura, como fonte de atomização. Na espectroscopia de emissão de plasma, o gás, normalmente o argônio, se ioniza em um campo elétrico forte por uma corrente direta ou por radiofrequência. Ambos os tipos de descarga produzem um plasma, o plasma de corrente direta ou o plasma de acoplamento indutivo. As fontes produzem plasma com elevada temperatura (8000 e 10000 K) e alta densidade eletrônica ($1-3 \times 10^{15}$ e/cm³). Nestas temperaturas em que normalmente operam as fontes de ICP-OES há energia suficiente para dissolução de compostos com elevada energia de dissociação, gerando os átomos e íons necessários para que ocorram as transições eletrônicas^{[9],[10]}. É aplicado em soluções na quantificação de íons.

II.4. Metodologia

Antes de serem realizados os experimentos voltamétricos, utilizou-se um teste analítico para garantir que a espécie Sn²⁺ é que estava predominando em solução, sendo adotado o mesmo procedimento em todas as demais soluções. Adicionou-se 3 gotas de cloreto de mercúrio II 0,01 mol.dm⁻³ a solução contendo Sn²⁺. Forma-se um precipitado branco de cloreto de mercúrio I, se o reagente for adicionado em grande quantidade e rapidamente:



Se, no entanto, tivermos íons Sn²⁺ em excesso, o precipitado tornar-se-á preto acinzentado devido a uma posterior redução a mercúrio metálico:



O precipitado obtido em todas as soluções testadas apresentou uma coloração bem escura, indicando a presença de excesso de Sn²⁺ em todos os banhos^[11].

II.4.1 Análises Eletroquímicas

Nas medidas de voltametria cíclica, para os metais isolados e para os sistemas SnZn, foram utilizados banhos ácidos, todos na presença de sulfato (e alguns na presença de cloreto). Após estudos variando-se a velocidade de varredura, foi selecionada a velocidade de $0,02\text{ V.s}^{-1}$. O potencial inicial e o final foram os mesmos: 0,2 V. Variou-se o potencial de inversão no intervalo de -0,7 V até -1,6V. Nestas medidas, as espécies eletroativas foram eletrodepositadas na varredura catódica e, logo em seguida, o depósito foi dissolvido na varredura anódica. Entre cada medida, o eletrodo de trabalho era polido com lixa 1500 e 2000 (procedência 3M).

Nos experimentos em que foi usado o EDR como substrato, foram utilizadas velocidades de rotação no intervalo de 50 a 500 rpm. A velocidade de varredura e a faixa de potencial aplicada foram as mesmas utilizadas na voltametria cíclica.

O uso da voltametria cíclica foi útil para a obtenção da região de potenciais adequada para a execução de saltos potencios estáticos, além de fornecer informações sobre os potenciais de oxidação e redução das espécies.

Os estudos de cronoamperometria foram realizados após pré-determinações das regiões de potências adequadas por meio de voltametria cíclica. Variou-se o tempo de deposição nos seguintes intervalos: 90 s, 120 s, 200 s e 360 s; enquanto manteve-se o potencial de deposição no valor de -1,4 V.

Utilizou-se também a voltametria linear de dissolução anódica para analisar as diferentes fases formadas após a obtenção dos eletrodeposítos. O potencial inicial era o mesmo utilizado para obter os depósitos por cronoamperometria e a velocidade de varredura foi de $0,02\text{ V.s}^{-1}$, ou seja, se o depósito foi obtido aplicando um potencial de -1,4 V, esse era o potencial inicial utilizado na dissolução do material. O potencial final foi de 0,2 V.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, com o objetivo de se observar a reprodutibilidade do método.

II.4.2 Caracterização física e química por MEV e EDX

Nas análises por MEV e por EDX, as amostras receberam um tratamento semelhante àquele utilizado previamente no eletrodo de trabalho em medidas voltamétricas e

cronoamperométricas, quanto ao polimento de suas superfícies. A programação da cronoamperometria consistia na aplicação de um potencial de deposição de -1,4 V por 360 segundos para todos os sistemas, e a aplicação de mais dois potenciais: -1,0 V e -1,6 V; por 360 s no sistema correspondente a liga de SnZn em sulfato/ácido tartárico. Depois de prontos, os eletrodepósitos eram mergulhados em água tratada pelo sistema Milli-Q, secados e embalados em filme de polietileno, até o momento das análises.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, com o objetivo de se observar a reprodutibilidade do método.

II.4.3. Análises por Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado

As amostras a serem analisadas por ICP-OES foram preparadas a partir de ensaios, aplicando duas técnicas eletroquímicas: cronoamperometria, para a deposição potenciosstática das espécies eletroativas por 720 s, e voltametria linear de dissolução anódica para a dissolução das mesmas. Foram usados dois banhos distintos, fazendo-se necessário o uso de duas células eletroquímicas, uma para cada banho. Na deposição, foi usado o banho 12 (ver Tabela II.1) contendo os complexantes mais os metais de interesse). Para a dissolução das espécies eletroativas, foi usado o banho 13 (ver Tabela II.1) sem os metais de interesse. Na célula de dissolução, houve um controle do volume do banho 13, fixado em 25 mL para todas as medidas. Foi quantificado o teor de Sn e Zn dissolvidos a partir de depósitos obtidos no potencial de -1,4 V durante 720 s, sendo este, o potencial inicial na etapa de dissolução até um potencial final de 0,2 V. Após o término de cada varredura anódica, foi retirada uma alíquota de 3 mL, que foi colocada em um tubo Falcon® de 10 mL, com posterior diluição para 6 mL, sendo essa a alíquota levada para quantificação por ICP-OES. O restante do banho era descartado. O procedimento foi realizado em triplicata, com o intuito de verificar a reprodutibilidade do método.

II.5. Referências Bibliográficas

-
- [1] MALOY, J.T. **Journal of Chemical Education.** 60 (1983). p. 285.
 - [2] BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry Principles, Methods and Applications.** Oxford University Press, (1992). p.174, 175, 200.
 - [3] OLDHAM, K.B.; MYLAND, J.C. **Fundamentals of Electrochemical Science.** Academic Press, Inc. San Diego (1994). p. 223-224.
 - [4] SKOOG; NIEMANN; HOLLER. **Princípios de Análise Instrumental.** 3ed. Bookman, Rio de Janeiro (2002). p. 571, 573.
 - [5] MABBOTT, G.A. **Journal of Chemical Education.** 60 (1983). p. 697.
 - [6] GILEADI, E. **Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists.** VCH, New York (1993).
 - [7] ROBINSON, J., PLETCHER, D., PETER, L. M., PEAT, R., GREEF, R. **Instrumental Methods in Electrochemistry.** Ellis Horwood Limited, New York (1985).
 - [8] MALISKA, A.M. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** Santa Catarina (2004). p.5, 8.
 - [9] MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K. **Vogel Análise Química Quantitativa.** 6 ed. Livro Técnico e Científico, Rio de Janeiro (2002).
 - [10] KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A.R.A.; OLIVEIRA, P.V. **Plasma em Química Analítica e Preparo de Amostras.** PPG-Q DQ/UFSCar (2001).
 - [11] VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa.** 5 ed. Mestre Jou, São Paulo (1981). p.264.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Estudos Voltamétricos sobre Substrato de Carbono Vítreo

Com a finalidade de verificar a existência de possíveis processos atribuídos à superfície eletródica foram realizados experimentos de voltametria cíclica para o substrato de carbono vítreo utilizando as Soluções 01, 02, 03 e 04. Estabeleceu-se um intervalo de varredura entre 0,2 V e -1,6 V a uma velocidade de varredura de $0,02 \text{ V.s}^{-1}$, como pode ser observado na Figura III.1.

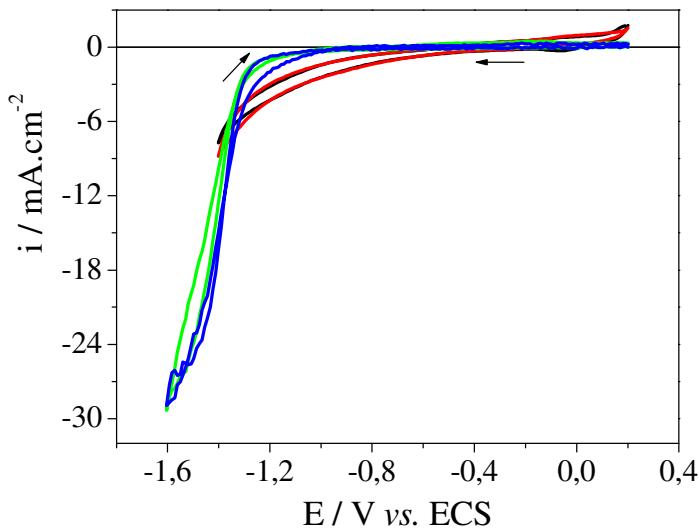


Figura III.1: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo em soluções eletrolíticas 01 (—), 02 (—), 03 (—) e 04 (—). $\text{pH} = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

Todas as quatro soluções apresentam como eletrólito de suporte sulfato de sódio, com a função de aumentar a condutividade eletrolítica da solução e minimizar o transporte por migração das espécies eletroativas^[1].

A superfície de carbono vítreo apresenta elevadas: densidade, expansão térmica, resistência à corrosão e condutividades elétrica e térmica^[2]. Do ponto de vista eletroquímico,

a reação de desprendimento de hidrogênio (*rdh*) neste material ocorre à potenciais bastante negativos, uma vez que o intervalo de potenciais onde não há nenhum processo faradáico é elevado^[3]. Apesar disto, a reação de desprendimento de hidrogênio^[4] pode ser evidenciada na Figura III.1 quando elevados valores de sobre-potencial negativo são empregados.

Foi realizado um estudo da morfologia e da composição química do substrato de carbono vítreo por MEV e EDX, respectivamente. A imagem obtida por MEV se encontra na Figura III.2 e indica que o substrato apresenta alguns defeitos, provenientes de sua própria estrutura, e marcas de lixas utilizadas no polimento mecânico.

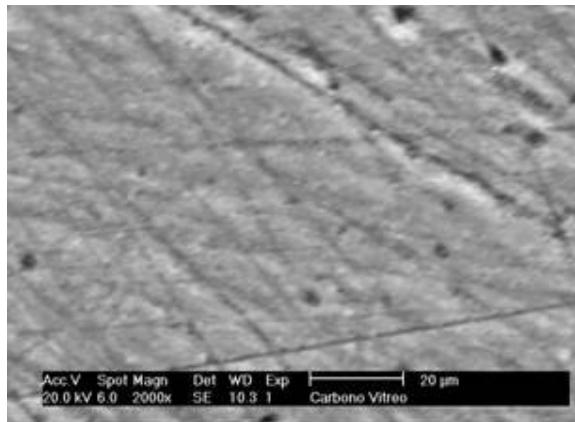


Figura III.2: Micrografia para o substrato de carbono vítreo.

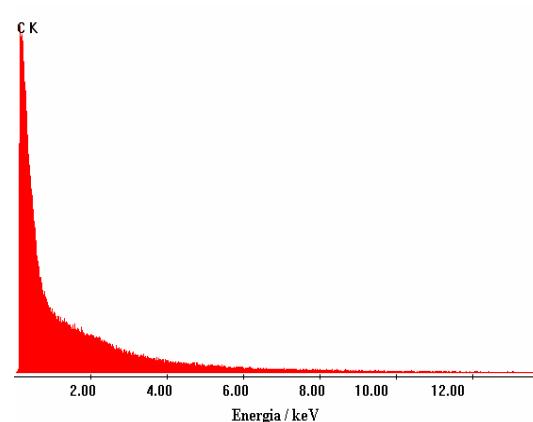


Figura III.3: Espectro de EDX para o substrato de carbono vítreo obtido com ampliação de 100 vezes.

Já o espectro de EDX apresenta um pico intenso na região do carbono como pode ser verificado na Figura III.3, indicando que esta superfície é adequada para este estudo, em função de não apresentar picos em regiões próximas às dos elementos em estudo^[3].

III.2. Eletrodeposição de Estanho em meio de Sulfato de Sódio e Ácido Tartárico

Uma vez caracterizada a superfície eletródica de trabalho, foi realizado o estudo voltamétrico para a eletrodeposição/eletrodissolução de estanho, que consistiu em varreduras cíclicas de potencial, com os potenciais de inversão variando entre -0,7 V e -1,6 V, tendo a Solução 05 como meio eletrolítico. A Solução 05 era composta de 0,02 mol.dm⁻³ de cloreto de

estanho, $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de ácido tartárico e $1,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de sulfato de sódio. Os potenciais inicial e final foram sempre iguais a $0,2 \text{ V}$, a uma velocidade de varredura de $0,02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Os resultados obtidos indicam que o estanho apresenta dois processos bem característicos: um processo de redução por volta de $-0,7 \text{ V}$ e um processo de oxidação por volta de $-0,5 \text{ V}$, como pode ser observado na Figura III.4. Estes resultados estão de acordo com a literatura^{[4],[5]}. À medida que o potencial de inversão é deslocado para valores mais negativos, os processos se apresentam com maior intensidade, já que a energia fornecida ao sistema é aumentada, propiciando, assim, que uma maior quantidade de espécies em solução seja reduzida e oxidada posteriormente. Conseqüentemente, se uma quantidade maior de estanho foi depositada, a quantidade de estanho dissolvido também aumenta.

Observam-se também dois processos na região de potencial positivo referente à reação redox do par quinona-hidroquinona do substrato de carbono vítreo^[3].

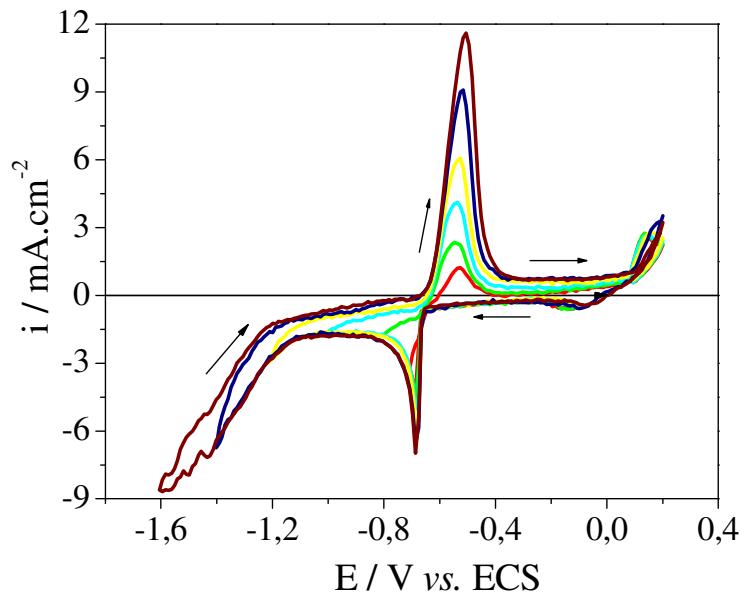


Figura III.4: Voltamogramas cílicos para a deposição/dissolução de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, em diferentes potenciais de inversão. $\text{pH} = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) $-0,7 \text{ V}$; (—) $-0,8 \text{ V}$; (—) $-1,0 \text{ V}$; (—) $-1,2 \text{ V}$; (—) $-1,4 \text{ V}$; (—) $-1,6 \text{ V}$.

A partir dos valores calculados para carga catódica e carga anódica, pode-se determinar a eficiência do processo (η , razão entre carga anódica – região de dissolução das espécies e carga catódica – região de deposição das espécies) como sendo de

aproximadamente de 40%, indicando que menos da metade da quantidade de material depositado é dissolvido após a varredura anódica de potenciais.

Com a finalidade de verificar se o transporte de massa na eletrodeposição do estanho é controlado por difusão, foram realizados experimentos variando-se a velocidade de varredura de potenciais para os processos de eletrodeposição e eletrodissolução. Quando se tem um transporte de massa das espécies em solução controlado por um gradiente de concentração, a corrente máxima obtida no experimento é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura utilizada no mesmo experimento para um processo reversível. Esta dependência é expressa pela equação de Randles-Sevick^[6]:

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n_o)^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Equação III.1})$$

onde i_p é a corrente de pico em A, n é o número de elétrons transferidos, α é o fator de simetria, n_o é o número de elétrons transferidos na etapa determinante da reação, A é a área do eletrodo em cm^2 , c é a concentração em mol.cm^{-3} , D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, v é a velocidade de varredura em V.s^{-1} .

A Equação III.1 traz a dependência da corrente obtida tanto com a raiz quadrada da velocidade de varredura como com a concentração da solução eletrolítica. Quando a resposta obtida é uma reta, pode-se tomar como conclusão que o transporte de massa para o processo é controlado, predominantemente, por difusão.

A Figura III.5 apresenta a variação da velocidade de varredura para a deposição/dissolução do estanho.

O que pode ser observado é que, quando se aumenta a velocidade de varredura, os valores de corrente que circulam pelo sistema tanto para o processo de redução quanto para o de dissolução também são aumentados. Este resultado está de acordo com o previsto pela Equação 1. Quando foi aplicada uma velocidade de varredura de $0,1\text{V.s}^{-1}$, observou-se um segundo processo na região de dissolução, indicando a presença de uma outra fase de estanho que é oxidada rapidamente, não sendo observada em velocidades de varredura mais lentas.

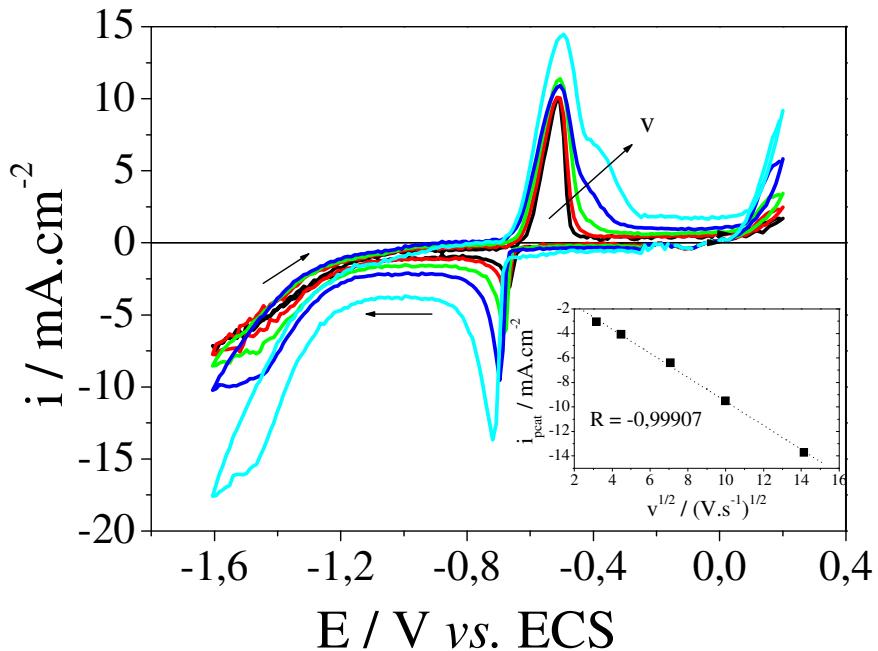


Figura III.5: Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição/eletrodissolução de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, em diferentes velocidades de varredura. $pH = 4,0$. Velocidades de varredura: (—) $0,005 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,01 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,02 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,05 \text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Na inserção apresenta-se a dependência entre a corrente de pico catódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura, com $R = -0,99907$.

Com este resultado pode-se sugerir que a cinética do processo de deposição do estanho é controlado por difusão, já que se obteve uma regressão linear com excelente aproximação (coeficiente de correlação, $R = -0,99907$). Resultados semelhantes podem ser encontrados nos estudos de Guaus e Torrent-Burgués^[7], e os de Barry e Cunnane^[8].

Um estudo mais aprofundado sobre o transporte de massa do processo para o estanho na Solução 05 foi feito com o uso do eletrodo de disco rotatório. Quando um eletrodo de disco circundado por um material não-condutor é rotacionado em certo volume de solução, um fluxo bem definido e bem distribuído é estabelecido. Quando a velocidade de rotação é aumentada, a redução da espécie em solução é favorecida, já que esta espécie é levada até o eletrodo de trabalho pelas linhas de força provocadas pelo processo de convecção. Quanto maior a velocidade de rotação do eletrodo, mais rápida será a redução da espécie eletroativa já que mais espécies são levadas para a superfície do eletrodo de trabalho. Para processos controlados por difusão, os resultados devem seguir a equação de Levich^[9]:

$$i_L = 0,620nFAD^{2/3}(60\omega/2\pi)^{1/2}v^{-1/6}c \quad (\text{Equação III.2})$$

onde: i_L é a corrente-limite em A; n é o número de elétrons envolvido no experimento; F é a constante de Faraday; 96485 C.mol^{-1} ; A é a área do eletrodo em cm^2 ; D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$; ω é a velocidade de rotação em s^{-1} ; v é viscosidade da solução em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$; c é a concentração em mol.cm^{-3} .

Esta equação relaciona diretamente a corrente-limite obtida ao longo do experimento tanto com a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho quanto com a concentração das espécies eletrolíticas em solução.

Existem poucos trabalhos na literatura que retratam o uso do eletrodo de disco rotatório na eletrodeposição de estanho. Um dos mais significativos é o trabalho de Nogueira^[10], que reporta a utilização dessa técnica para confirmar um processo difusional do estanho sobre platina em um banho alcalino.

A Figura III.6 representa a variação da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho no intervalo de 50 a 500 rpm, a uma velocidade de varredura de $0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

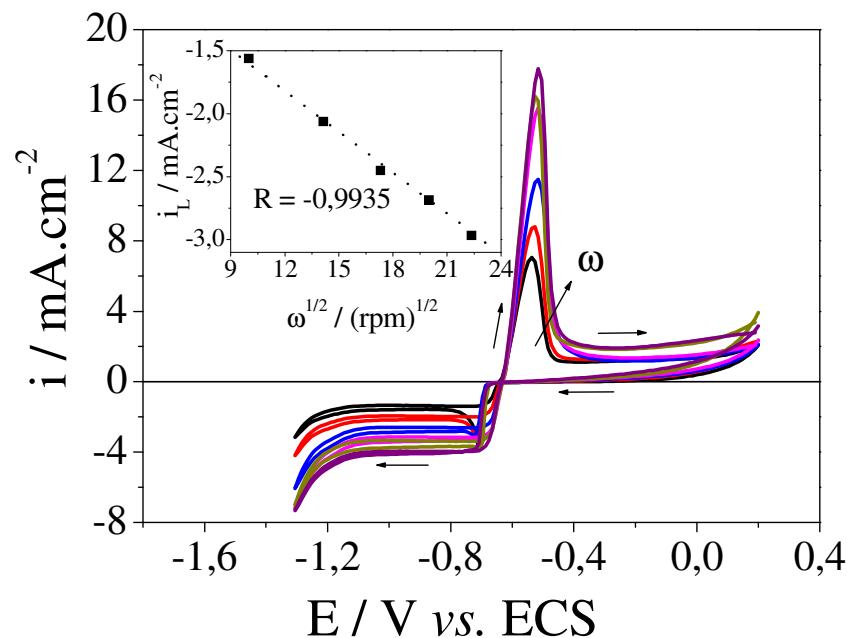


Figura III.6: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, em diferentes velocidades de rotação. $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Velocidades de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm; (—) 500 rpm. Na inserção apresenta-se a dependência entre corrente-limite e raiz quadrada da velocidade de rotação, com $R = -0,9935$.

À medida que a velocidade de rotação aumenta, há um aumento da intensidade dos processos de deposição e de dissolução do estanho, indicando que a variação de corrente é diretamente proporcional à velocidade de rotação do eletrodo. Isso mostra que a origem dos patamares de corrente catódica encontra-se relacionada com um controle difusional do processo de eletrodeposição. Na inserção, observa-se a linearidade entre a corrente-limite, no potencial de -0,95 V, para reação de redução e raiz quadrada de velocidade de rotação. Este resultado obtido com a velocidade de rotação ratifica o processo de deposição sob controle difusional sugerido pelos resultados voltamétricos obtidos com a variação da velocidade de varredura.

A técnica de cronoamperometria^[11] foi utilizada na deposição potenciolística de estanho para que fossem realizados estudos sobre a estrutura e composição do material depositado e também no preparo da amostra a ser utilizada nos experimentos de dissolução anódica^[6]. Para isto, era necessário fixar um potencial e aplicá-lo por um dado tempo. Depois disto, a amostra estava pronta para análise. O menor tempo escolhido foi 90 segundos porque este era o tempo necessário para a realização de uma varredura catódica a $0,02 \text{ V.s}^{-1}$ utilizando a voltametria cíclica como técnica, sendo o procedimento adotado.

Na voltametria de dissolução anódica foi estudada a oxidação do material depositado em diferentes potenciais e em diferentes tempos. Os voltamogramas lineares resultantes da dissolução de eletrodepósitos obtidos entre -0,6 V e -1,6 V durante 90 s estão na Figura III.7. No trabalho de Nogueira^[10] também foi utilizada essa técnica para a caracterização das diferentes fases dos eletrodepósitos de estanho.

À medida que são utilizados potenciais mais negativos, o processo correspondente à dissolução do estanho se torna mais intenso, pois quanto mais negativo o potencial aplicado, mais espécies de estanho são reduzidas sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo.

Em todos os experimentos, o processo de dissolução se inicia em torno de -0,55 V, mas se observa que até -1,1 V os máximos de corrente pouco variam, sugerindo a dissolução de quantidades semelhantes de material. A partir de -1,2 V, já na região de desprendimento de H₂, as intensidades de corrente passam a ter um comportamento esperado, sempre crescente, à medida que o potencial de deposição se torna mais negativo, pois, nessa região ocorre tanto a redução de estanho como a redução de H₂.

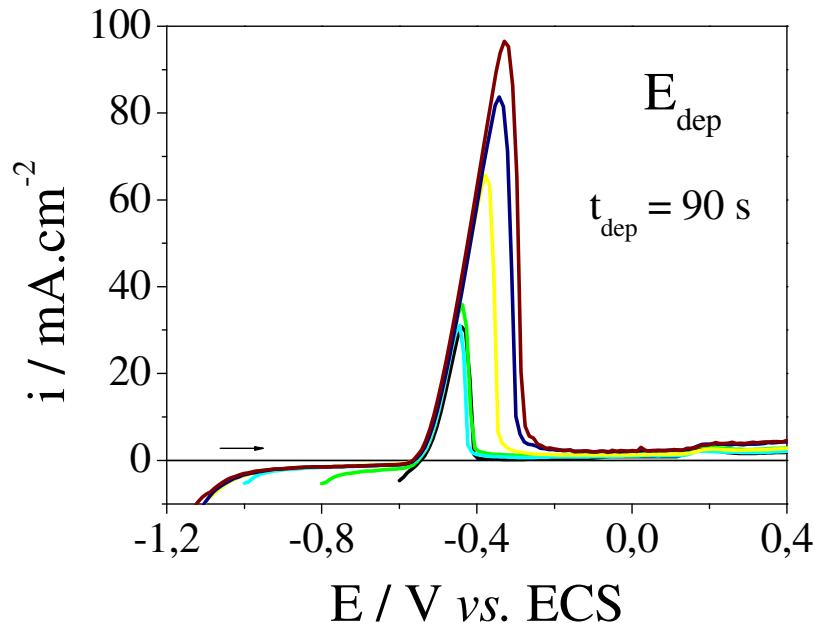


Figura III.7: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepositos de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, obtidos por deposição potenciostática durante 90 s em diferentes potenciais, $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de deposição: (—) -0,6 V; (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—) -1,2 V; (—) -1,4 V; (—) -1,6 V.

Quando se varia o tempo de deposição em um determinado potencial, no caso -1,4 V, a variação predominante que se observa é somente nas intensidades de corrente, devido a uma maior quantidade de material reduzido e posteriormente oxidado. Isto pode ser verificado na Figura III.8.

Os depósitos obtidos potenciosstaticamente foram, em seguida, levados para análise de sua morfologia e composição química. O tempo de deposição escolhido para a análise por MEV foi de 360 s, já que os depósitos obtidos em tempos menores, como em 90 s, 120 s e 200s, não recobriam toda a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Os resultados referentes ao MEV se encontram na Figuras III.9 e III.10.

A morfologia formada se apresenta como grãos nodulares numa camada mais interna e como bastonetes na camada superior, distribuídos homogênea e uniformemente ao longo de toda a superfície, semelhante à morfologia encontrada por Torrent-Burgués e Guaus^[12].

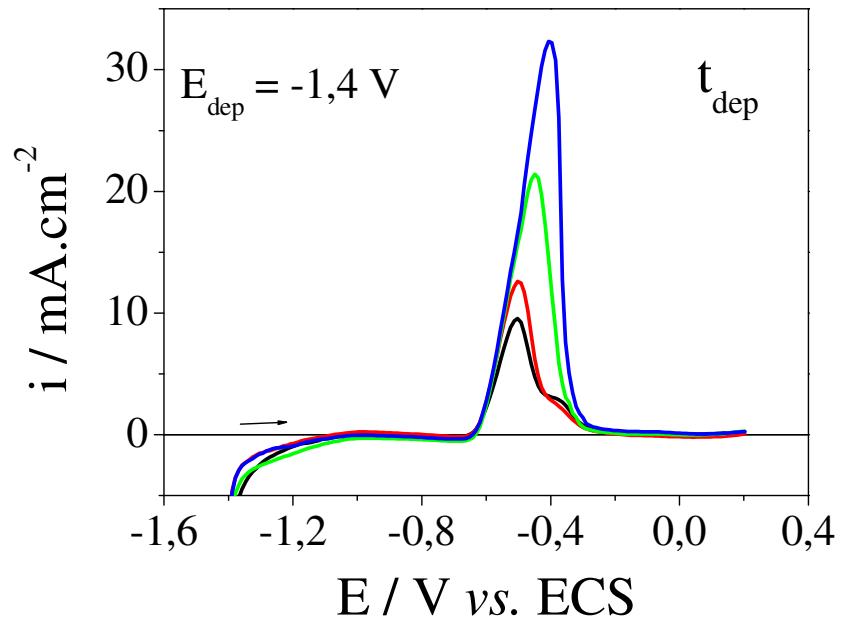


Figura III.8: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de estanho sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 05, obtidos por deposição potenciosstática em $-1,4\text{ V}$ em diferentes tempos, $\text{pH} = 4,0$ e $v = 0,02\text{ V.s}^{-1}$. Tempos de deposição: (—) 90 s; (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

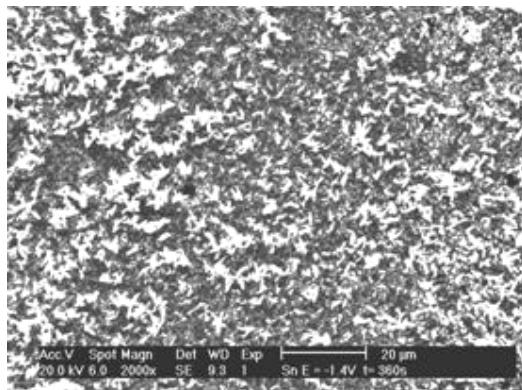


Figura III.9: Micrografia para eletrodepósito de estanho sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 05 em um potencial de $-1,4\text{ V}$ durante 360 s. Ampliação de 2000 x.

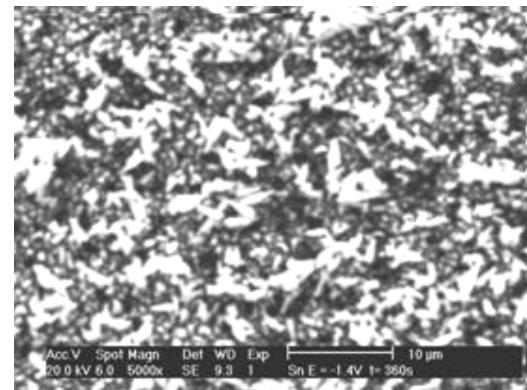


Figura III.10: Micrografia para eletrodepósito de estanho sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 05 em um potencial de $-1,4\text{ V}$ durante 360 s. Ampliação de 5000 x.

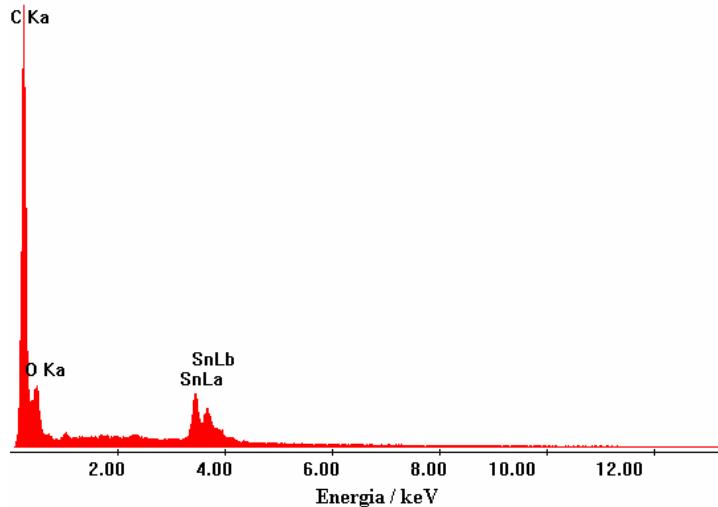


Figura III.11: Espectro de EDX para eletrodepósito de estanho sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 05 em um potencial de -1,4 V durante 360 s com ampliação de 100 x.

O espectro de EDX apresentado na Figura III.11 mostra que a deposição de estanho puro formou uma camada de material com uma fina espessura, pois um pico intenso referente a carbono foi detectado durante o experimento. Os picos referentes ao estanho apareceram em regiões semelhantes àquelas citadas por Pu e Wu em seus respectivos trabalhos^{[13],[14]}.

III.3. Eletrodeposição de Zinco em meio de Sulfato de Sódio e Ácido Tartárico

Uma seqüência experimental semelhante à adotada para o estanho foi empregada para o zinco. A solução eletrolítica foi chamada de Solução 06, e era constituída de 0,02 mol.dm⁻³ de sulfato de sódio, 0,2 mol.dm⁻³ de ácido tartárico e 1,02 mol.dm⁻³ de sulfato de sódio. Os voltamogramas cíclicos apresentaram dois processos: um processo largo característico da redução do zinco na região de -1,2 V e um processo em torno -1,1 V que representa sua dissolução^{[4],[5],[15]}, como pode ser observado na Figura III.12.

Para o caso do zinco, os valores de eficiência atingiram o valor máximo de cerca de 25% em potenciais mais negativos^[16], o que era esperado em virtude do desfavorecimento deste processo na região de despreendimento de hidrogênio^[17], como foi ilustrado no diagrama de Pourbaix^[18]. O valor médio na faixa de potencial aplicado foi de aproximadamente 20%.

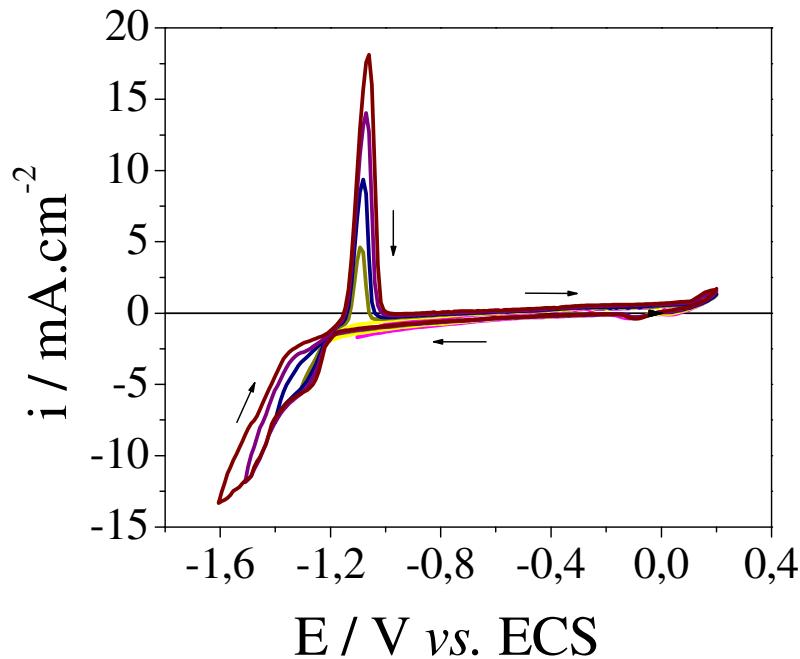


Figura III.12: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução de zinco sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 06, em diferentes potenciais de inversão. $pH = 4,0$ e $v = 0,02\text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) -1,1 V; (—) -1,2 V; (—) -1,3 V; (—) -1,4 V; (—) -1,5V; (—) -1,6 V.

A Figura III.13 mostra a variação da corrente de pico com a velocidade de varredura de potenciais para o zinco eletrodepositado sobre carbono vítreo. Quando a velocidade de varredura é aumentada, os processos se apresentam mais intensos, pois quanto maior a velocidade de varredura, maior a corrente referente à redução de espécies eletroativas presentes no meio, implicando também em uma maior quantidade de espécies dissolvidas, segundo o que é proposto pela Equação III.1. Na inserção, observa-se a ausência de linearidade entre corrente de pico catódico e raiz quadrada da velocidade de varredura.

Os voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição/eletrodissolução do zinco usando o eletrodo de disco rotatório podem ser visualizados na Figura III.14.

Para estes resultados, não foi encontrada uma dependência entre a corrente-limite de redução, selecionada no potencial de -0,95 V, e a velocidade de rotação, já que o valor para o coeficiente de correlação foi de -0,97734, obtido a partir de regressão linear da reta entre corrente-limite *versus* raiz quadrada da velocidade de varredura.

Os resultados mostrados na Figura III.14 confirmam que o processo de transporte de massa referente à redução de zinco não é controlado preferencialmente por difusão, tendo em

vista a ausência de patamares difusoriais característicos, aspecto já verificado na variação da velocidade de varredura.

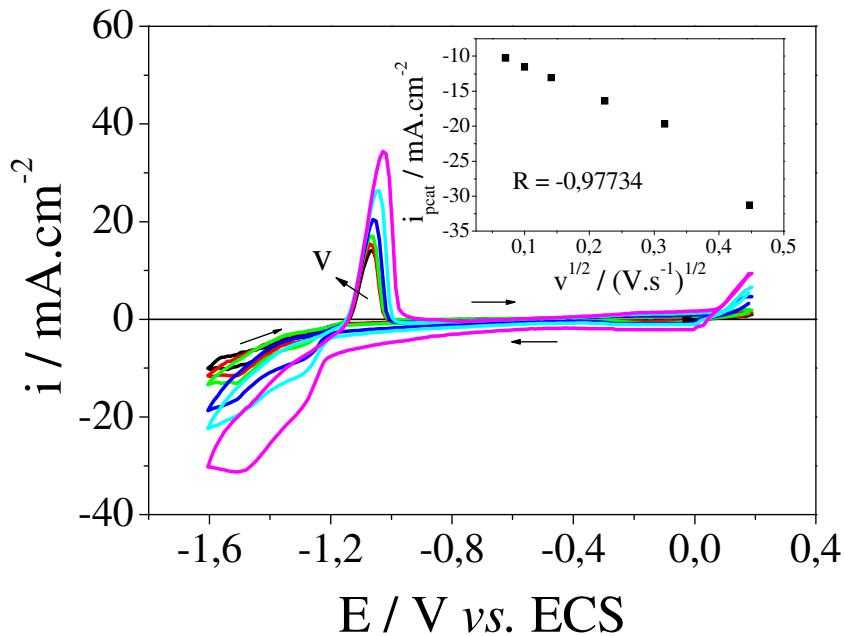


Figura III.13: Voltamogramas cíclicos para a eletrodepositão/eletrodissolução de zinco sobre carbono vítreo em Solução 06, em diferentes velocidades de varredura. pH = 4,0. Velocidade de varredura: (—) 0,005 V.s⁻¹; (—) 0,01 V.s⁻¹; (—) 0,02 V.s⁻¹; (—) 0,05 V.s⁻¹; (—) 0,1 V.s⁻¹; (—) 0,2 V.s⁻¹. Na inserção tem-se a dependência entre corrente de pico catódico e raiz quadrada da velocidade de varredura, com $R = -0,97734$.

O zinco também foi eletrodepositado fixando o potencial de deposição durante um determinado tempo de maneira semelhante ao experimento para a Solução 05. Depois que o depósito foi obtido, foi feita a dissolução do mesmo por meio de voltametria de dissolução anódica, cujos resultados encontram-se representados nas Figuras III.15 e III.16.

Na Figura III.15 tem-se a dissolução dos eletrodepósitos de zinco obtidos em diferentes potenciais durante 90 segundos. Quanto mais negativo foi o potencial aplicado, mais as espécies foram reduzidas. Então, há um processo de dissolução com maior intensidade para -1,6 V. A Figura III.16 apresenta a dissolução dos depósitos de zinco obtidos por deposição potenciológica em -1,4 V em diferentes tempos.

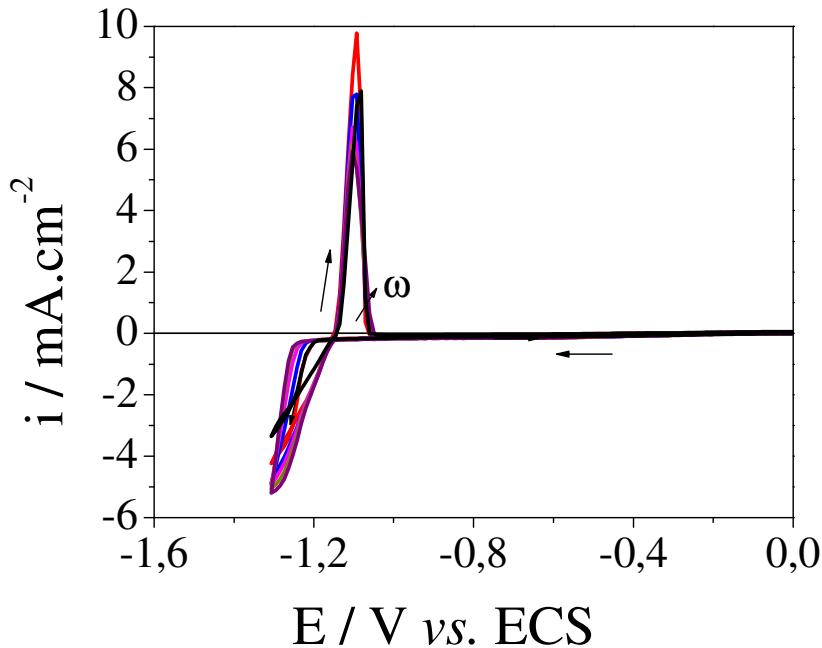


Figura III.14: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução de zinco sobre carbono vítreo em Solução 06, em diferentes velocidades de rotação. $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Velocidade de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm; (—) 500 rpm.

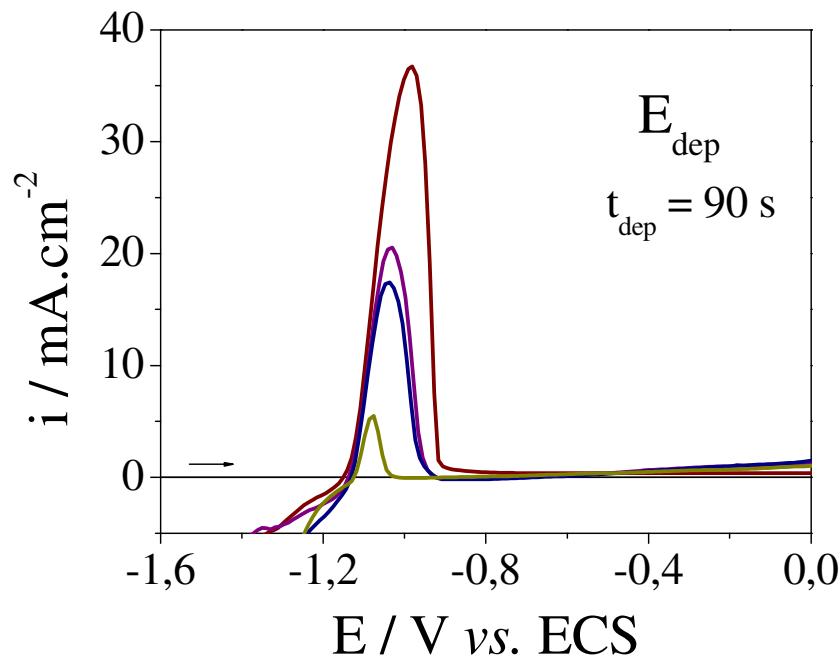


Figura III.15: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de zinco sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 06, obtidos por deposição potenciostática durante 90 s em diferentes potenciais, $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de deposição: (—) -1,3 V; (—) -1,4 V; (—) -1,5 V; (—) -1,6 V.

Os valores de eficiência de corrente calculados para os resultados da Figura III.16 indicam uma variação de 2 a 32%, respectivamente, em função do tempo de deposição. Esses baixos valores de eficiência são justificados porque na deposição potencioscótica tem-se um elevado desprendimento de hidrogênio, sendo inserido no cálculo da carga depositada.

Fazendo-se um estudo sobre a morfologia do material depositado, percebe-se que o zinco apresenta uma distribuição homogênea e uniforme de cristais na forma de nódulos^[19] ao longo de toda a superfície, como pode ser verificado nas Figuras III.17 e III.18.

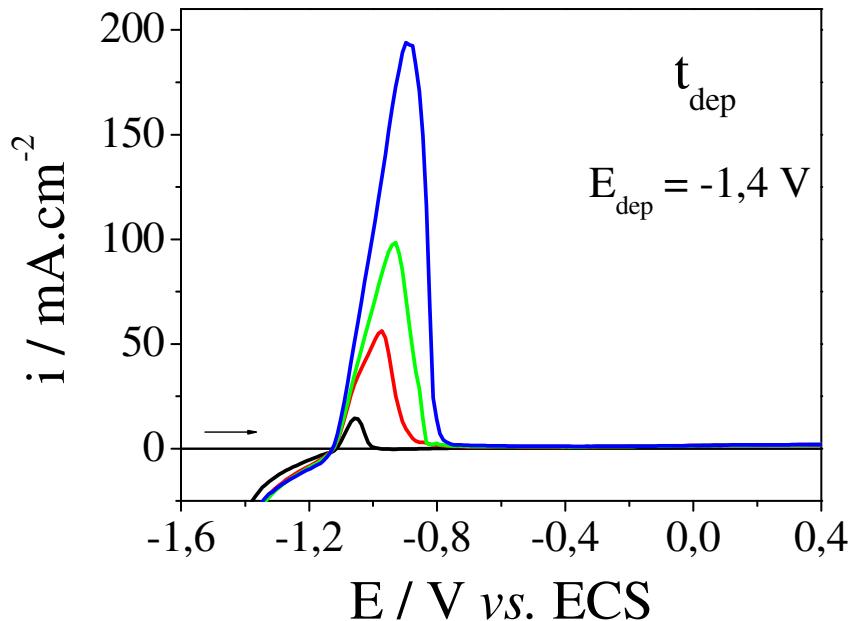


Figura III.16: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de zinco sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 06, obtidos por deposição potencioscótica em -1,4 V em diferentes tempos, $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. Tempos de deposição: (—) 90 s; (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

O espectro de EDX referente ao eletrodepósito das micrografias acima se encontra apresentado na Figura III.19. Nesta figura são apresentados três picos que, de acordo com Gomes e Pereira^[20], indicam a presença de zinco no material analisado.

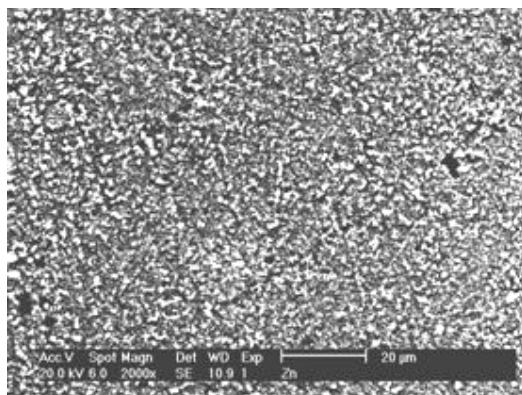


Figura III.17: Micrografia para eletrodepósito de zinco sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 06 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 2000 x.

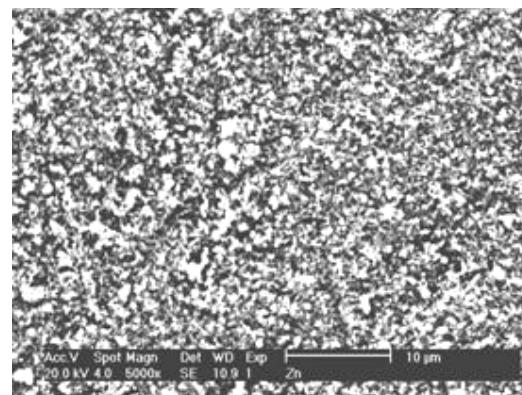


Figura III.18: Micrografia para eletrodepósito de zinco sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 06 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 5000 x.

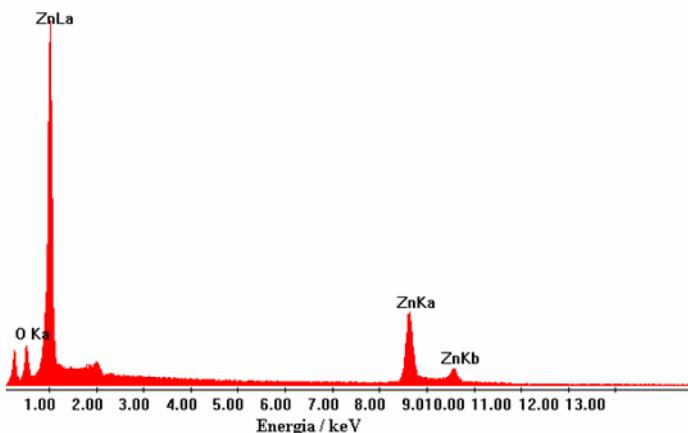


Figura III.19: Espectro de EDX para eletrodepósito de zinco sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 06 em um potencial de -1,4 V durante 360 s com uma ampliação de 100 vezes.

III.4. Eletrodeposição da Liga SnZn em meio de Sulfato de Sódio e Ácido Tartárico

Os estudos realizados para a eletrodeposição/eletrodissolução da liga SnZn utilizando voltametria cíclica indicaram a presença de quatro processos: dois processos na região de deposição próxima a -0,75 V e a -1,2 V e dois processos de dissolução na região de -1,1 V e -0,5 V. A solução eletrolítica para esse experimento foi chamada de Solução 07, e era constituída de 0,02 mol.dm⁻³ de cloreto de estanho, 0,02 mol.dm⁻³ de sulfato de zinco, 0,2

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de ácido tartárico e $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de sulfato de sódio. Quando o potencial de inversão percorre valores menos negativos, um dos processos tende a desaparecer (aquele relacionado ao zinco), pois o sistema não está fornecendo energia suficiente para que as fases ricas principalmente em zinco sejam reduzidas. Isto pode ser verificado na Figura III.20.

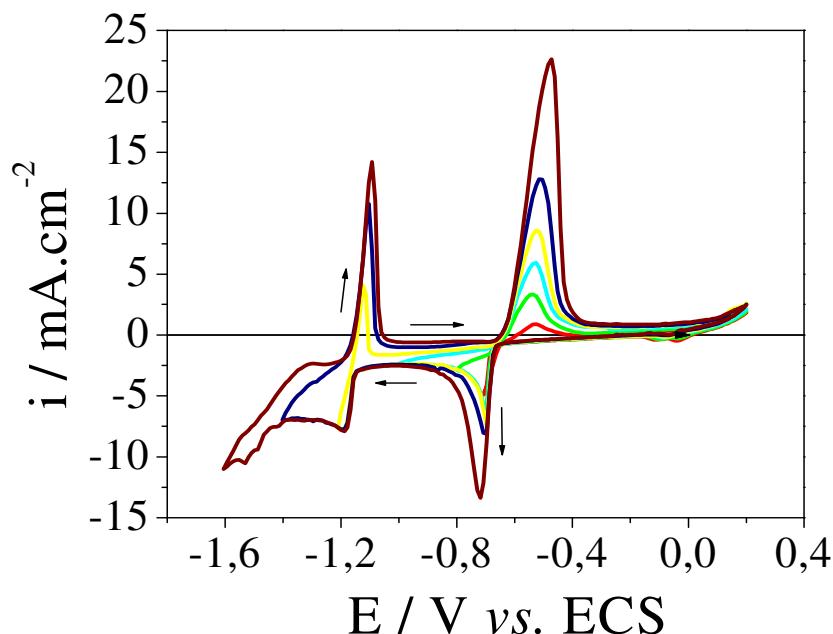


Figura III.20: Voltamogramas cílicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, em diferentes potenciais de inversão. $\text{pH} = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) $-0,7 \text{ V}$; (—) $-0,8 \text{ V}$; (—) $-1,0 \text{ V}$; (—) $-1,2 \text{ V}$; (—) $-1,4 \text{ V}$; (—) $-1,6 \text{ V}$.

Estes resultados foram semelhantes aos mesmos obtidos por Guass e Torrent-Burgués^[4] quando obtiveram eletrodepósitos de SnZn em banhos de sulfato-tartarato, onde os processos se apresentaram na mesma região de potencial. Os mesmos pesquisadores estudaram a influência da variação do agente complexante^[21]. Quando o ácido tartárico foi substituído pelo gluconato de sódio, os processos se deslocaram para regiões um pouco mais positivas, mas apresentaram comportamento semelhante ao da Figura III.20.

Comparando os voltamogramas cílicos do estanho, do zinco e da liga SnZn em um mesmo potencial, os resultados obtidos sugerem que a fase de SnZn é formada de modo eutético, ou seja, na ausência de interação entre os dois elementos de liga, com os processos de deposição e de dissolução sendo bem definidos, afastados e coincidentes com os observados para os metais individuais^[22], como pode ser visto na Figura III.21.

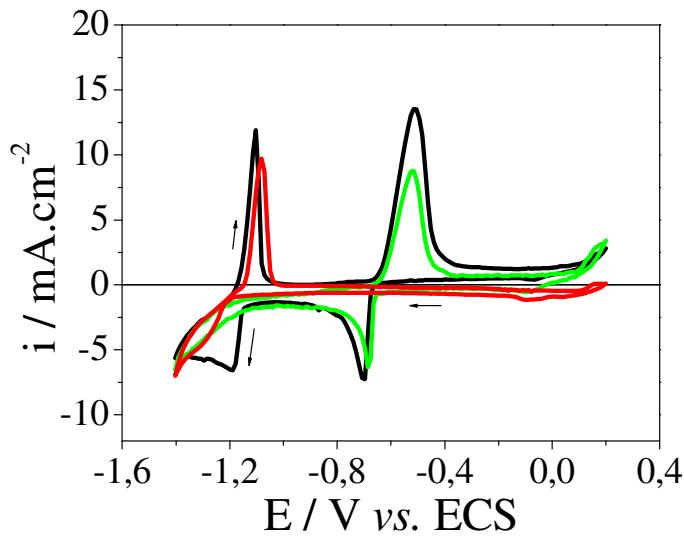


Figura III.21: Voltamogramas cílicos para a deposição/dissolução do estanho (—), do zinco (—) e da liga SnZn (—) sobre a superfície de carbono vítreo em -1,4 V. pH = 4,0 e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

Também pela Figura III.20 pode ser observado que existe dependência do potencial de inversão com as características eletroquímicas do filme formado. Constata-se que somente a partir de -1,2 V surge o processo referente à deposição de zinco; em potenciais de inversão mais positivos tem-se, de forma predominante, o processo relativo à redução de estanho. A região de deposição preferencial de estanho, por se apresentar em torno de -0,75 V, está livre da interferência da rdh , exibindo um comportamento coerente com a variação deste parâmetro. Já para íons Zn^{2+} , que são reduzidos na mesma região que os íons H^+ , observa-se um aumento da corrente catódica, à medida que o potencial de inversão se torna mais negativo, uma vez que estas duas reações estão ocorrendo de forma paralela^[23].

A partir destes resultados, foi calculada a eficiência do processo de deposição/dissolução de SnZn e o valor obtido foi $\approx 46\%$ para os potenciais de inversão a partir de -1,0V. Para valores de potenciais menores que -1,0V, a eficiência foi $\approx 39\%$.

Considerando a ausência de interação entre Sn e Zn na formação da liga SnZn e a quantidade de carga total depositada e dissolvida em cada varredura cíclica, pode-se tirar algumas conclusões a respeito deste processo de eletrodepositão. Por exemplo, pode-se estimar o percentual de estanho depositado próximo a -0,75 V (%Sn_{Sn}), como ilustrado pela Tabela III.1. Calculando-se os valores de $Q_{cat(Sn)}$ e $Q_{anod(Sn)}$ no intervalo de -1,2 V até -1,6 V,

percebe-se que $\approx 60\%$ da carga relativa a estanho é eletrodepositada simultaneamente com zinco ($\% \text{Sn}_{\text{Zn}}$). Isto foi obtido a partir da Figura III.20.

Tabela III.1. Percentuais de estanho depositados na região de deposição do estanho e na região de deposição do zinco.

$-\text{E}_{\text{inv}} / \text{V}$	$\text{Q}_{\text{cat}(\text{Sn})} / \text{C}$	$\text{Q}_{\text{anod}(\text{Sn})} / \text{C}$	$\% \text{Sn}_{\text{Sn}}^a$	$\% \text{Sn}_{\text{Zn}}^b$
1,2	$3,42 \times 10^{-5}$	$8,72 \times 10^{-5}$	39	61
1,3	$3,81 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-4}$	34	66
1,4	$5,30 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-4}$	43	57
1,5	$7,27 \times 10^{-5}$	$1,64 \times 10^{-4}$	44	56
1,6	$8,98 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-4}$	44	56

a = percentual de estanho depositado na região de estanho;

b = percentual de estanho depositado na região do zinco.

Pelas relações $\text{Q}_{\text{anod}(\text{Sn})}/\text{Q}_{\text{anod}(\text{total})}$ ($\% \text{ Sn}_{\text{dis}}$) e $\text{Q}_{\text{anod}(\text{Zn})}/\text{Q}_{\text{anod}(\text{total})}$ ($\% \text{ Zn}_{\text{dis}}$), com exceção de -1,2 V, para os demais potenciais de inversão, o percentual de estanho se encontra em torno de 82% e o de zinco com média de 18%, como pode ser visto na Tabela III.2. Como íons estanho e zinco estão em quantidades estequiométricas no banho eletrolítico, estes resultados indicam que, nesta proporção de liga, há uma predominância da deposição de estanho em detrimento da deposição de zinco, bastante influenciada pela *rdh*.

Para realização dos cálculos de eficiência, as regiões obtidas nos voltamogramas cíclicos foram divididas como ilustrado na Figura III.22: uma região onde existe a deposição de estanho ($\text{Q}_{\text{cat}(\text{Sn})}$), uma região onde existe a deposição de zinco ($\text{Q}_{\text{cat}(\text{Zn})}$), uma outra região que caracteriza a dissolução de zinco ($\text{Q}_{\text{anod}(\text{Zn})}$) e um outra que representa a dissolução de estanho ($\text{Q}_{\text{anod}(\text{Sn})}$).

Quando a velocidade de varredura foi variada para a deposição/dissolução de SnZn, as intensidades de corrente variaram de acordo com o esperado (Equação III.1). Isto pode ser observado na Figura III.23. Entretanto, pode ser observado um processo de oxidação adicional em torno de -0,3 V quando se trabalha em altas velocidades de varredura, que pode estar associado à dissolução de uma fase mais nobre da liga^{[10],[12],[21]}.

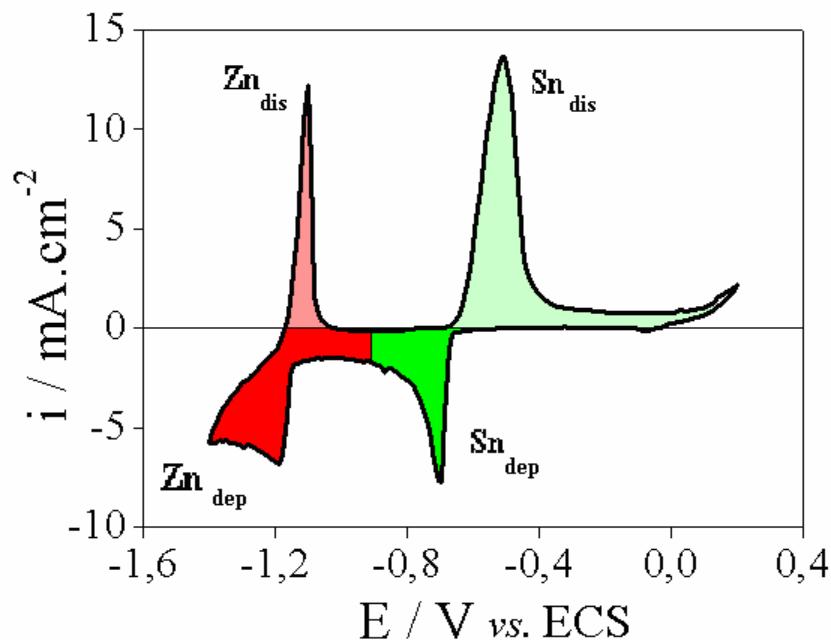


Figura III.22: Voltamograma cíclico ilustrativo da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em $-1,4\text{ V}$, que representa suas diferentes regiões características. $\text{pH} = 4,0$ e $v = 0,02\text{ V.s}^{-1}$

Tabela III.2. Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução da liga SnZn.

$-\text{E}_{\text{inv}} / \text{V}$	$\text{Q}_{\text{anod(Sn)}} / \text{C}$	$\text{Q}_{\text{anod(Zn)}} / \text{C}$	% Sn _{dis}	% Zn _{dis}
1,2	$8,72 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-5}$	86	14
1,3	$1,11 \times 10^{-4}$	$3,04 \times 10^{-5}$	79	21
1,4	$1,22 \times 10^{-4}$	$3,32 \times 10^{-5}$	79	21
1,5	$1,64 \times 10^{-4}$	$3,75 \times 10^{-5}$	81	19
1,6	$2,02 \times 10^{-4}$	$4,09 \times 10^{-5}$	83	17

Fazendo uma análise da dependência da corrente de pico catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, pode-se verificar que tanto a deposição quanto a dissolução do zinco e do estanho obedecem com boa aproximação a linearidade, o que indica um processo controlado por difusão para os dois metais, como pode ser confirmado pelos valores de coeficiente de correlação da Figura III.24.

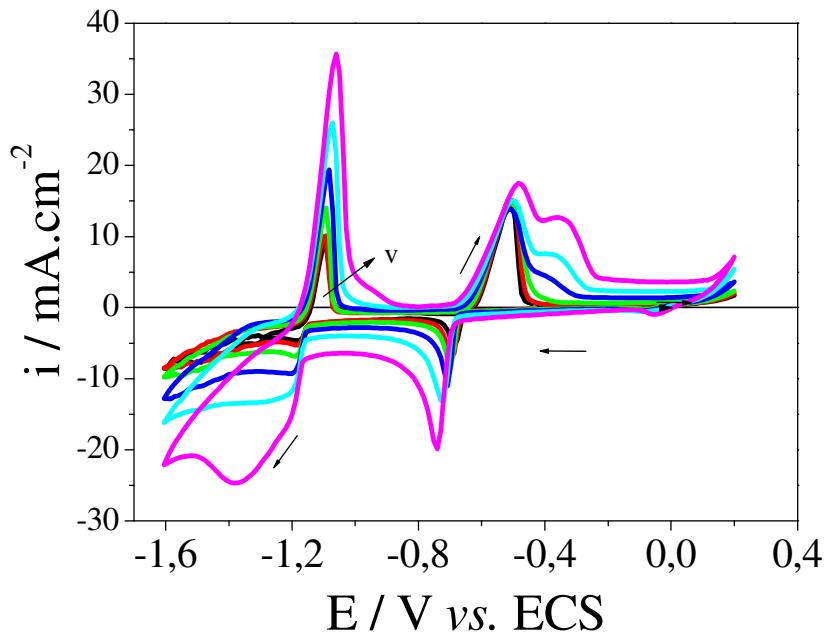


Figura III.23: Voltamogramas cíclicos para a eletrodepositão/eletrodissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, em diferentes velocidades de varredura. $pH = 4,0$. Velocidades de varredura: (—) $0,005\text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,01\text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,02\text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,05\text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,1\text{ V.s}^{-1}$; (—) $0,2\text{ V.s}^{-1}$.

Experimentos de voltametria cíclica também foram realizados utilizando-se o eletrodo de disco rotatório como eletrodo de trabalho. A Figura III.25 ilustra os voltamogramas obtidos por esta técnica para uma velocidade de varredura de $0,02\text{ V.s}^{-1}$, onde foram variadas as velocidades de rotação de 50 rpm a 500 rpm. Quando a velocidade de rotação do eletrodo aumenta, verifica-se um aumento concomitante nas intensidades dos processos de redução e de dissolução das espécies em solução.

O tratamento dos dados obtidos de acordo com a equação de Levich sugere um controle difusional, pois é observada uma linearidade entre corrente-limite, selecionada no potencial de $-0,95\text{ V}$, e raiz quadrada da velocidade de rotação de varredura, como pode ser visto na inserção da Figura III.25. Além disso, os patamares característicos de processos com transporte de massa controlado por difusão já eram um forte indício deste tipo de processo.

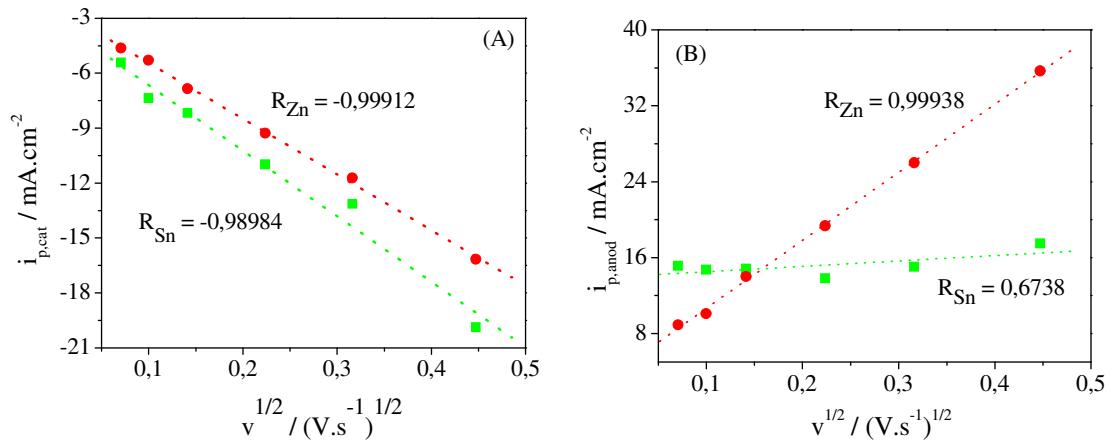


Figura III.24: Dependência entre a corrente de pico catódico (A) e anódico (B) e a velocidade de varredura para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07.

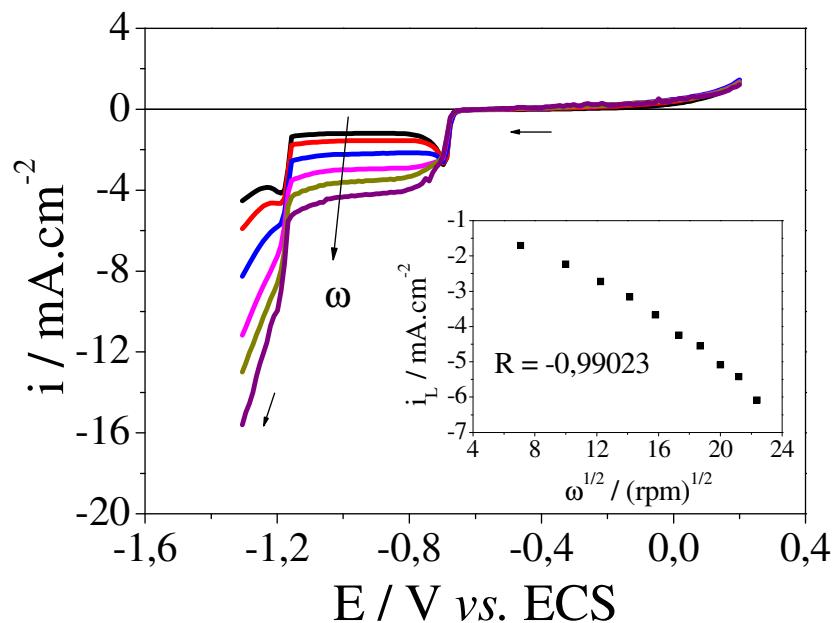


Figura III.25: Voltamogramas lineares para a eletrodeposição da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, em diferentes velocidades de rotação. $pH = 4,0$ e $v = 0,02$ V.s⁻¹. Velocidades de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm; (—) 500 rpm. Na inserção tem-se a dependência entre corrente-limite e raiz quadrada da velocidade de rotação, com $R = -0,99023$.

Procedimentos cronoamperométricos semelhantes aos anteriores foram adotados para a caracterização eletroquímica da liga SnZn em meio de Solução 07, com verificação da influência do potencial e do tempo de deposição.

A voltametria linear foi utilizada para verificar o tipo de liga formada^{[24],[25]}, que está apresentado na Figura III.26. Os voltamogramas lineares confirmam o que já tinha sido observado nos voltamogramas cíclicos: uma liga do tipo eutética, com os processos de dissolução bem definidos, afastados e coincidentes com os observados para os metais individuais.

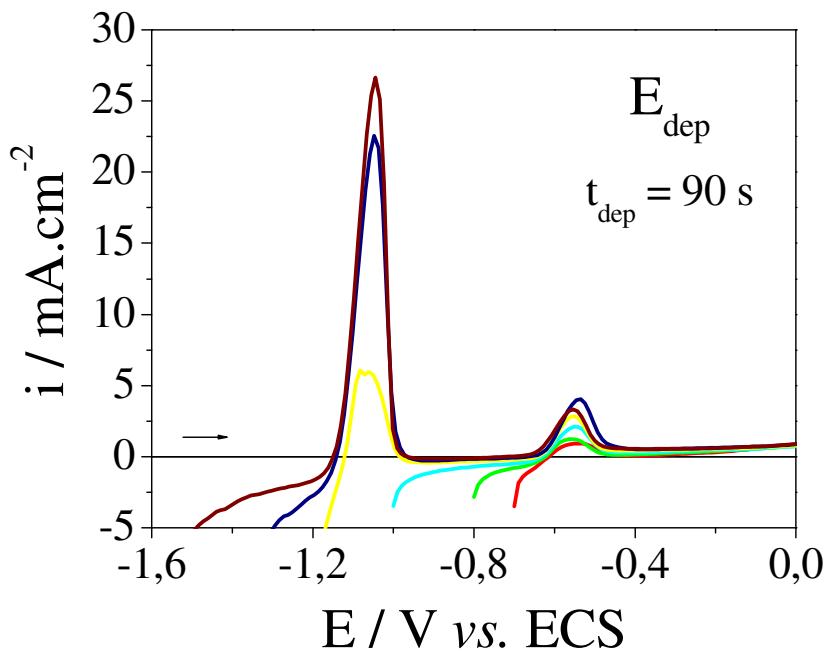


Figura III.26: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 07, obtidos por deposição potenciosônica durante 90 s em diferentes potenciais, $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de deposição: (—) -0,7 V; (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—) -1,2 V; (—) -1,4 V; (—) -1,6 V.

Quando os depósitos foram obtidos variando-se apenas o tempo de deposição, observa-se um aumento gradativo do processo de dissolução referente ao estanho, enquanto que o processo relativo ao zinco apresenta um leve aumento, exceto quando o tempo de deposição foi de 360 s, como pode ser verificado na Figura III.27.

Inicialmente, quando o tempo de deposição foi de 90 s, prevaleceu a deposição de zinco em relação à deposição de estanho, já que o potencial de -1,4 V favorece a redução da

espécie menos nobre, no caso o zinco. Mas, à medida que o tempo aumenta, este favorecimento da redução da espécie menos nobre não é mais observado.

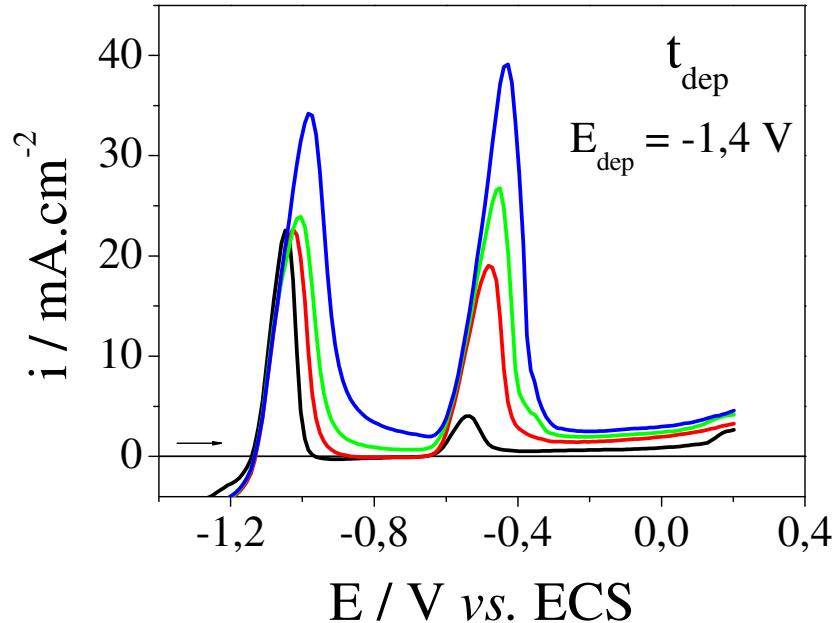


Figura III.27: Voltamogramas lineares para a dissolução de eletrodepósitos de SnZn sobre a superfície de carbono vitreo em Solução 07, obtidos por deposição potenciostática em -1,4 V em diferentes tempos, $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. Tempos de deposição: (—) 90 s; (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

As Figuras III.28 e III.29 apresentam as micrografias dos eletrodepósitos em duas ampliações: 2000 x e 5000 x. Ambas mostram uma distribuição uniforme de grãos nodulares com diferentes tamanhos, mas o material não apresentou uma boa aderência no substrato utilizado. Segundo a literatura^[10], este tipo de liga tem como características grãos cristalinos extremamente finos, de modo que a liga tenha uma aparência microscopicamente homogênea semelhante ao resultado encontrado neste trabalho.

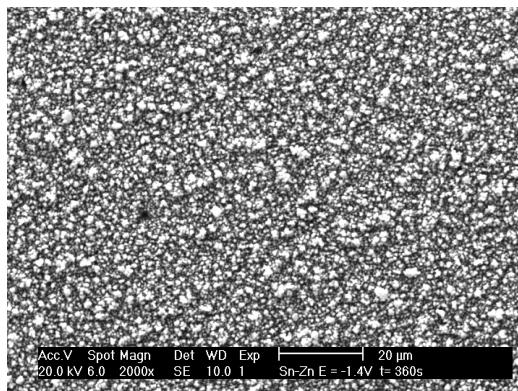


Figura III.28: Micrografia para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 07 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 2000 x.

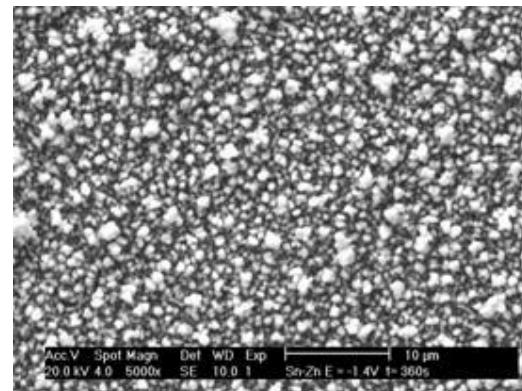


Figura III.29: Micrografia para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 07 em um potencial de -1,4 V durante 360 s. Ampliação de 5000 x.

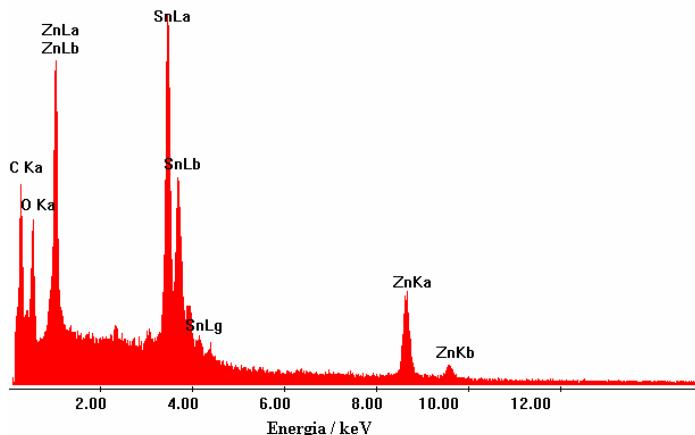


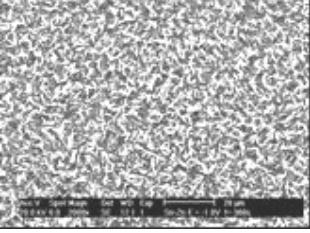
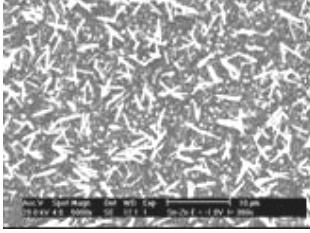
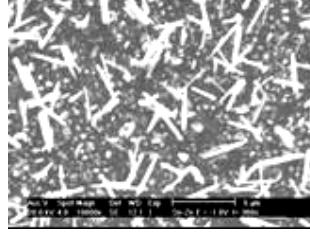
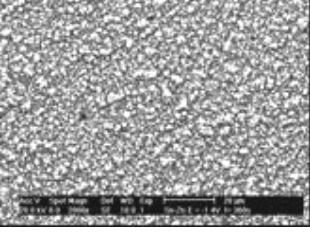
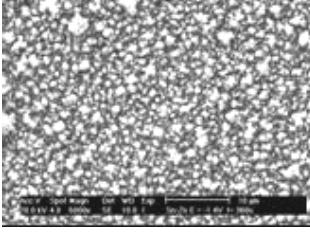
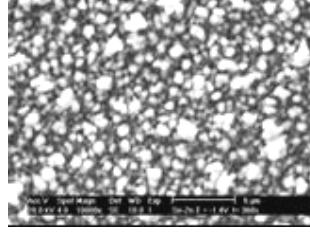
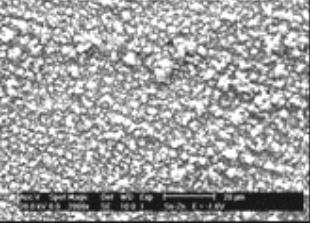
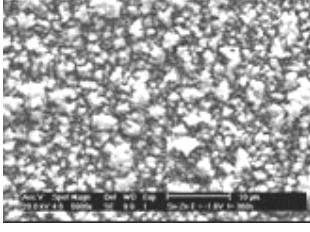
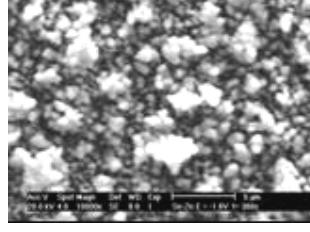
Figura III.30: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 07 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 vezes.

O espectro de EDX mostrou os picos característicos tanto para o zinco como para o estanho, como pode ser visto na Figura III.30, com a quantificação em termos de átomos resultando em 50% para cada um dos metais. Isto indica que, nestas condições experimentais, a deposição da liga SnZn ocorre de modo regular, ou seja, o metal mais nobre é depositado preferencialmente. Entretanto, foram detectados dois picos com intensidades médias: um referente ao carbono, devido à reduzida espessura do filme formado e pouca aderência; e um outro relativo a oxigênio, inerente a oxidação^[26] deste material.

III.4.1. Efeito do Potencial de Eletrodeposição

Já que a liga de SnZn se comporta como uma liga do tipo eutética, foram realizados experimentos fixando-se o tempo de deposição em 90 s e variando-se o potencial de deposição. Os resultados referentes às micrografias encontram-se na Tabela III.3 e os referentes aos espectros de EDX encontram-se na Tabela III.4.

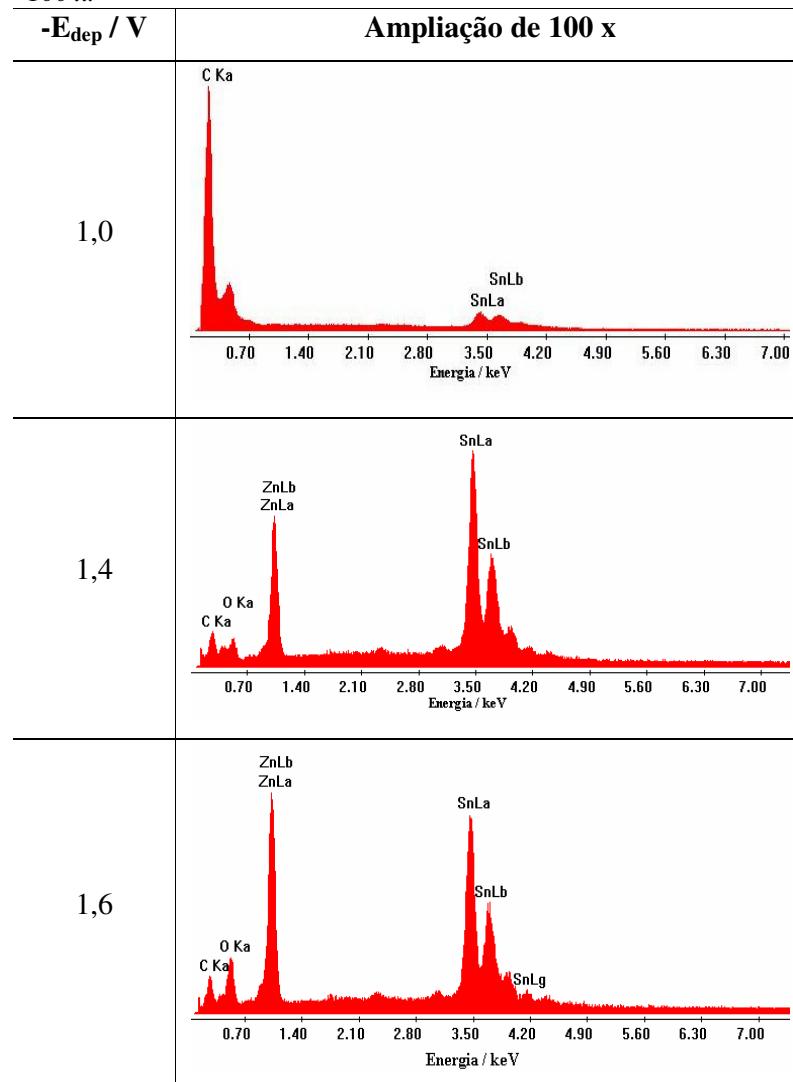
Tabela III.3: Microscopia para eletrodepósitos de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtidos em Solução 07 em diferentes potenciais de deposição durante 360 s, em diferentes ampliações.

$-E_{dep} / V$	Ampliação de 2000 x	Ampliação de 5000 x	Ampliação de 10000 x
1,0			
1,4			
1,6			

Pode ser observado que as micrografias apresentam morfologias diferentes em função do potencial aplicado. Em -1,0V, as morfologias obtidas são semelhantes aquelas encontradas no estudo do estanho (Solução 05): uma camada homogênea com cristais na forma de nódulos e uma camada mais acima na forma de bastonetes. Em -1,4V, temos os cristais nodulares uniformemente distribuídos como já mencionado anteriormente. Já em potencial igual a -1,6V, temos a mesma morfologia encontrada quando o potencial de -1,4V

foi aplicado, porém os cristais apresentam-se em tamanhos maiores, o que indica um processo de crescimento mais favorecido.

Tabela III.4: Espectros de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtidos em Solução 07 em diferentes potenciais de deposição durante 360 s com ampliação de 100 x.



Na Tabela III.4 é possível observar os picos característicos de estanho e zinco nos diferentes potenciais que foram impostos. No potencial de -1,0V temos um pico intenso referente a carbono além do pico de estanho, o que sugere uma camada de depósito pouco espessa. No potencial de -1,4V temos um percentual atômico de 44 % de estanho para 56 %

de zinco. Já no potencial de -1,6V, temos um percentual atômico de 35% de estanho e 65% de zinco, confirmando que a deposição de zinco ocorre de forma preferencial. Ou seja, potenciais de deposição mais negativos favorecem a deposição de zinco.

III.4.2. Efeito da Concentração de Espécies Eletroativas

De acordo com Guaus e Torrent-Burgués^{[11],[12]}, um parâmetro que pode ser levado em consideração na comparação de resultados de voltametria cíclica é a razão entre a concentração total de complexante e a concentração total das espécies metálicas de interesse. Neste trabalho, foram estudadas duas razões entre concentração de complexante e de metais durante a eletrodeposição: igual e menor que cinco. Neste último caso, manteve-se constante a concentração de complexante e variou-se a concentração dos metais individuais, ora tendo-se liga rica em estanho (Solução 08 - 0,035 mol.dm⁻³ de SnCl₂, 0,007 mol.dm⁻³ de ZnSO₄, 0,2 mol.dm⁻³ de C₄H₆O₆ e 1,0 mol.dm⁻³ de Na₂SO₄) e ora liga rica em zinco (Solução 09 - 0,007 mol.dm⁻³ de SnCl₂, 0,035 mol.dm⁻³ de ZnSO₄, 0,2 mol.dm⁻³ de C₄H₆O₆ e 1,0 mol.dm⁻³ de Na₂SO₄). A Figura III.31 apresenta, de forma comparativa, os voltamogramas cíclicos de cinco soluções estudadas.

Observa-se pelos voltamogramas que os processos de deposição e dissolução para as três ligas com composições variáveis apresentam-se na mesma região que os processos relativos aos metais individuais: dois processos na região de deposição próxima a -0,75 V e a -1,2 V e dois processos de dissolução na região de -1,1 V e -0,5 V.

O processo de eletrodeposição da liga apresentou maior eficiência (\approx 46%, carga anódica/carga catódica) quando os metais se encontravam na mesma concentração. Quando as soluções eletrolíticas apresentavam diferentes concentrações de Sn²⁺ e Zn²⁺, a eficiência do processo para a liga rica em estanho diminui de 37% para 26%, à medida que o potencial de inversão se torna mais negativo. Para a liga rica em zinco, os valores de eficiência passam por um máximo, diminuindo a \approx 17% em -1,6 V, como ilustrado pela Tabela III.5. Resultados semelhantes foram encontrados por Guaus e Torrent-Burgués^[10].

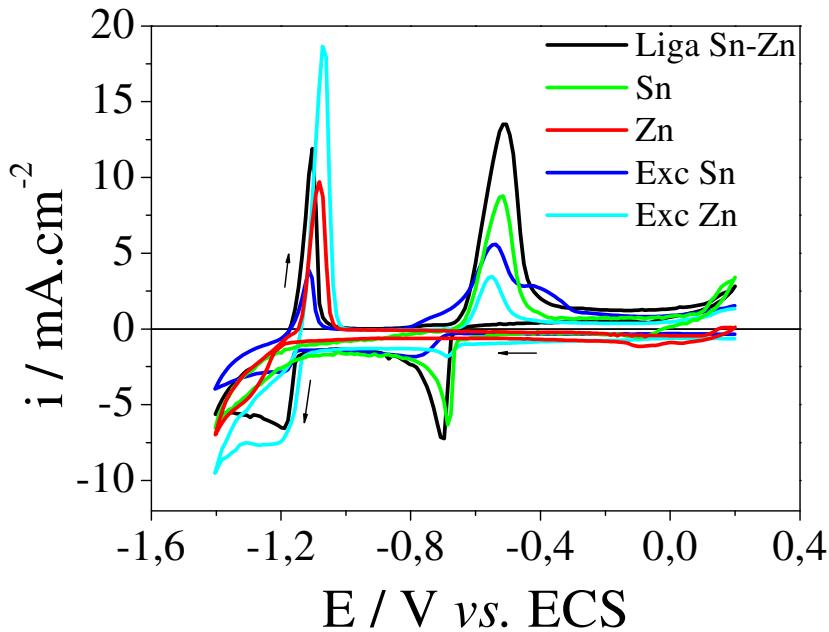


Figura III.31: Comparação entre voltamogramas cíclicos obtidos sobre carbono vítreo para a eletrodeposição/eletrodissolução de estanho (—), zinco (—), liga SnZn (—), liga SnZn com excesso de estanho (—), liga SnZn com excesso de zinco (—). $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

Tabela III.5. Valores de eficiência de corrente para a eletrodeposição/eletrodissolução de SnZn em meio de Solução 08 e 09.

$-E_{inv} / \text{V}$	$\eta_{\text{Sol. 08}} / \%$	$\eta_{\text{Sol. 09}} / \%$
1,2	37	12
1,4	34	23
1,6	26	17

A Figura III.32 mostra as dissoluções dos depósitos obtidos potenciosistaticamente durante 90 s para os diferentes sistemas. Nas ligas com excesso de um dos componentes, observou-se comportamento de acordo com o esperado: processo mais intenso na região de dissolução da espécie eletroativa em excesso. Os processos também se mostraram bem separados e coincidentes com os resultados obtidos para os metais individuais sugerindo que, mesmo que exista excesso de uma das espécies eletroativas, a liga continua apresentando um comportamento característico que a classifica como eutética.

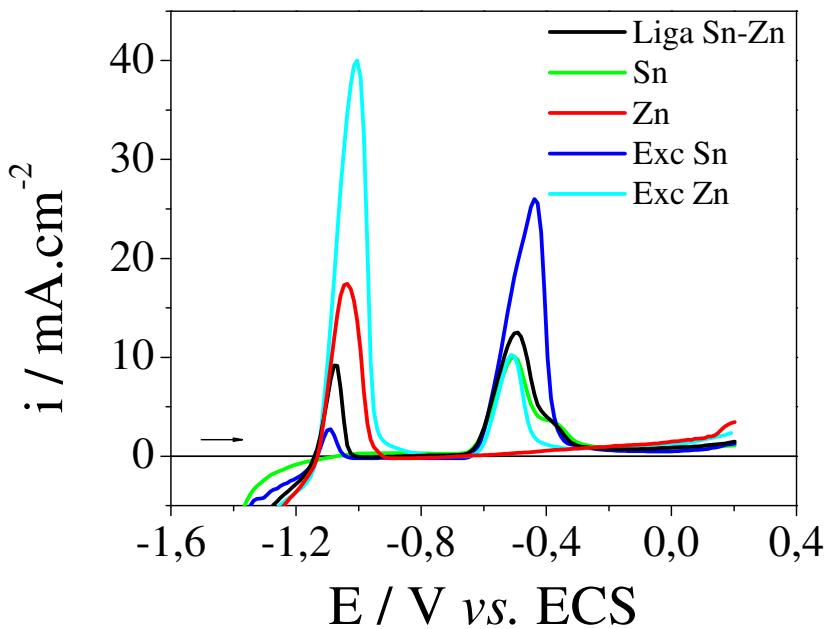


Figura III.32: Comparação entre voltamogramas lineares obtidos em -1,4 V durante 90 s sobre carbono vítreo para a eletrodiissolução de estanho (—), zinco (—), liga SnZn (—), liga SnZn com excesso de estanho (—), liga SnZn com excesso de zinco (—).

Com relação aos experimentos cronoamperométricos utilizando as Soluções 08 (solução com excesso de estanho) e 09 (solução com excesso de zinco), fez-se a verificação da influência do potencial de deposição (E_{dep} entre -1,2 V e -1,6 V) no tempo de 90 s e do tempo de deposição ($90 \text{ s} < t_{dep} < 360 \text{ s}$). Os resultados em termos do percentual de estanho e de zinco dissolvidos em relação à carga total do processo anódico estão apresentados nas Tabelas III.6 e III.7.

Os percentuais apresentaram a variação esperada de acordo com a composição química do banho eletrolítico, com o potencial e o tempo de deposição afetando negativamente os processos relativos ao estanho, uma vez que estes valores sempre diminuem devido ao aumento no desprendimento de hidrogênio, e positivamente com relação ao zinco também devido à rdh .

Tabela III.6. Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução das ligas SnZn rica em estanho (Solução 08) e rica em zinco (Solução 09) em função do potencial de deposição a 90 s.

$-E_{dep} / V$	Solução 08		Solução 09	
	%Sn	%Zn	%Sn	%Zn
1,2	100	0	28	72
1,4	93	7	22	78
1,6	80	20	20	80

Tabela III.7. Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução das ligas SnZn rica em estanho (Solução 08) e rica em zinco (Solução 09) em diferentes tempos a -1,4 V.

t_{dep} / s	Solução 08		Solução 09	
	%Sn	%Zn	%Sn	%Zn
90	92	8	22	78
120	92	8	21	79
200	86	14	18	82
360	85	15	16	84

Foram realizados também estudos acerca das composições e das morfologias dos materiais obtidos. As micrografias para o eletrodepósito de liga SnZn obtido em um potencial de -1,4 V durante 360 s encontram-se representados na Tabela III.8. Além dos eletrodepositos obtidos em Solução 08 e em Solução 09, a Tabela III.8 apresenta as micrografias para eletrodepósito obtido em Solução 07 para efeito comparativo.

As micrografias dos eletrodepositos obtidos da Solução 07 mostram a formação de cristais nodulares com pequenas variações no tamanho dos grãos como já mencionado nas Figuras III. 28 e III.29. Já as micrografias dos depósitos obtidos da Solução 08 mostram a formação de uma camada de material na forma acicular e uma outra camada mais interna que apresenta-se mais compacta, com cristais nodulares e uniformes semelhante às micrografias obtidas da Solução 07 em um potencial de deposição de -1,0V (Tabela III.3), onde somente estanho é depositado^[27]. As micrografias obtidas da Solução 09 mostraram a formação de camadas de cristais nodulares semelhantes aos resultados encontrados a partir da Solução 07, porém com diferentes tamanhos de grãos.

Tabela III.8: Microscopia para eletrodepósitos de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtidos em Solução 07 (SnZn), em Solução 08 (liga com excesso de Sn) e Solução 09 (liga com excesso de Zn) em diferentes potenciais de deposição durante 360 s, em diferentes ampliações.

Sistema	Ampliação de 2000 x	Ampliação de 5000 x	Ampliação de 10000 x
Solução 07			
Solução 08			
Solução 09			

A Figura III.33 mostra o espectro do eletrodepósito obtido em Solução 08.

O espectro de EDX do depósito obtido da liga SnZn com excesso de estanho apresenta picos intensos nas regiões que caracterizam o estanho, embora também tenha apresentado picos com baixa intensidade nas regiões que identificam o zinco, como pode ser visto na Figura III.33, correspondendo à composição química do banho eletrolítico (SnZn 4:1) em um percentual atômico de 89% e 11%, respectivamente.

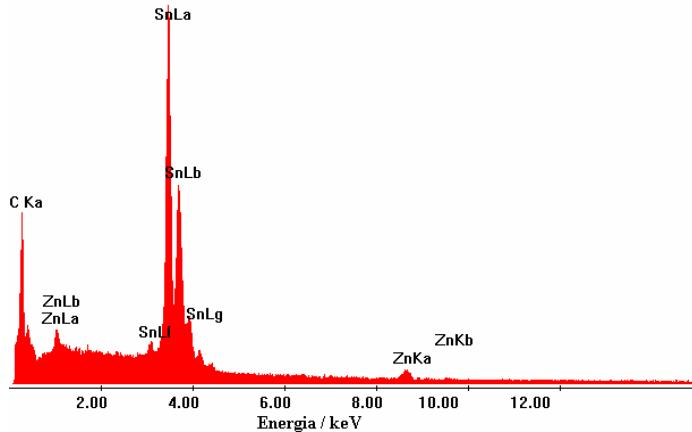


Figura III.33: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 08 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 x.

O espectro de EDX do depósito obtido da liga SnZn com excesso de zinco, cujo percentual atômico para o zinco foi 73% e para o estanho foi 27%, mais uma vez sugere uma concordância entre a composição do banho e a composição do eletrodepósito, como pode ser visto na Figura III.34. Os picos referentes ao carbono e ao oxigênio possuem as justificativas anteriores (*vide* páginas 53 e 67). Já os picos referentes a enxofre devem ser provenientes do acúmulo de sulfato nos interstícios dos cristais depositados.

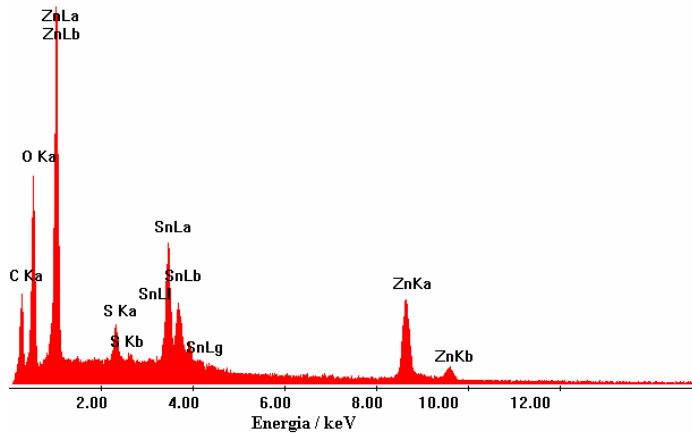


Figura 34: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 09 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 x.

Os resultados dos espectros de EDX para os eletrodepósitos obtidos a partir das Soluções 08 e 09 sugerem que a espécie que está em excesso na solução eletrolítica apresenta os picos mais intensos na análise da composição da liga formada.

III.4.3. Efeito da Adição do Agente Complexante

III.4.3.1. Estudo da Eletrodeposição da Liga SnZn em meio de Sulfato de Sódio, Ácido Cítrico e Citrato de Sódio

Um estudo da influência do agente complexante também foi realizado para a eletrodeposição da liga SnZn. Para tanto, o ácido tartárico foi substituído pelo sistema tamponante ácido cítrico/citrato de sódio. Esta solução foi chamada de Solução 10, que era composta por $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de SnCl_2 , $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de ZnSO_4 , $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e $1,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 , e foram realizados experimentos semelhantes aos anteriores.

A variação do potencial de inversão apresentou um comportamento semelhante ao obtido para a Solução 07, com quatro processos em torno de -0,65 V; -1,15 V; -1,05 V e -0,5 V, como pode ser verificado na Figura III.35 (ver página 59). Estes valores de potencial de pico forma muito próximos aos observados para a liga SnZn em ácido tartárico. Entretanto, observa-se que a deposição de zinco sofre uma influência ainda maior em um meio com desprendimento de hidrogênio em relação à liga em meio de ácido tartárico. Isto pode ser atribuído a uma maior quantidade de espécies H^+ em solução, já que o ácido cítrico apresenta até quatro hidrogênios ionizáveis.

De modo semelhante ao efetuado para a liga Sn-Zn em meio de sulfato-ácido tartárico, pelas relações $Q_{\text{anod(Sn)}}/Q_{\text{anod(total)}}$ (% Sn_{dis}) e $Q_{\text{anod(Zn)}}/Q_{\text{anod(total)}}$ (% Zn_{dis}), percebe-se que o percentual de estanho dissolvido é afetado pelo aumento do potencial de inversão, uma vez que seus valores diminuem progressivamente, como pode ser visto na Tabela III.9. Por esta tabela, também se observa uma diminuição na eficiência de corrente, de 39% a 25%, à medida que o potencial de inversão se torna mais negativo.

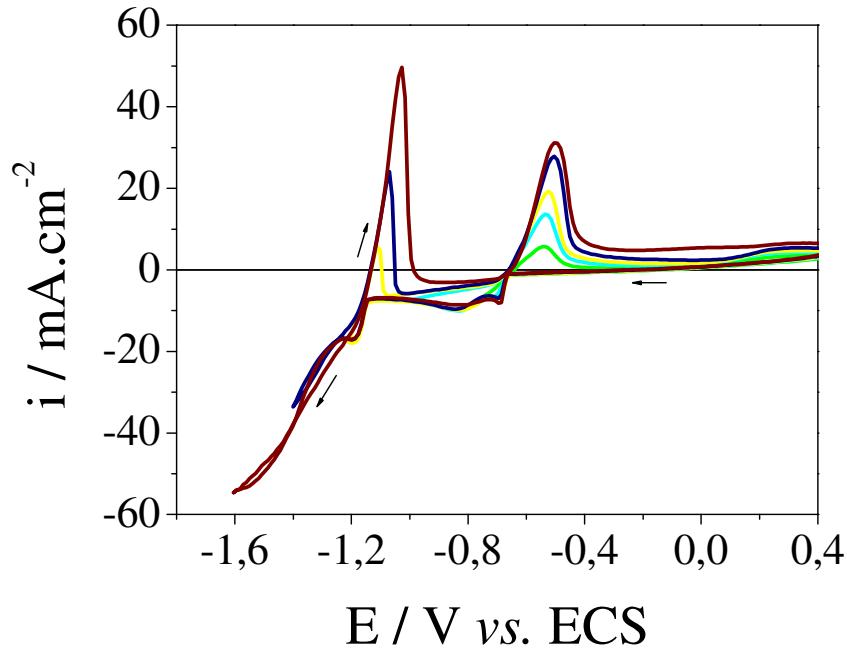


Figura III.35: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10, em diferentes potenciais de inversão. $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) -0,8 V; (—) -1,0 V; (—) -1,2 V; (—) -1,4 V; (—) -1,6 V.

Tabela III.9. Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução da liga SnZn.

$-E_{inv} / \text{V}$	$Q_{anod(Sn)} / \text{mC}$	$Q_{anod(Zn)} / \text{mC}$	% Sn _{dis}	% Zn _{dis}	$\eta / \%$
1,2	8,37	0,31	96	4	39
1,4	12,71	3,05	81	19	35
1,6	16,02	9,87	62	38	25

Quando a velocidade de varredura foi variada, observou-se o aparecimento de dois processos na região de deposição do zinco, como pode ser visto na Figura III.36.

Os perfis voltamétricos da Figura III.36 indicam a deposição de zinco em diferentes fases como mencionado por Torrent-Burgués e Guaus em diferentes trabalhos^{[10],[12],[16]}. A deposição de zinco em diferentes fases pode também influenciar a reação de desprendimento de hidrogênio nesse sistema.

Além dos resultados anteriores, foram utilizados os valores da corrente de pico em cada processo, plotados gráficos de corrente de pico catódico *versus* raiz quadrada da velocidade de varredura no intuito de verificar qual era o transporte de massa. Os gráficos

representativos das regressões lineares para a deposição e dissolução da liga SnZn em meio de sulfato/ácido cítrico/citrato de sódio encontram-se na Figura III.37.

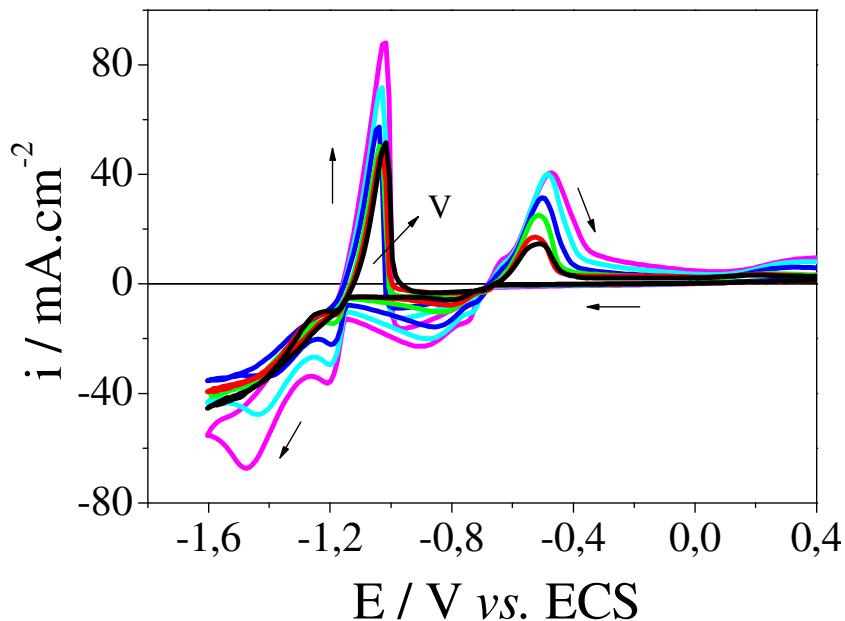


Figura III.36: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10, em diferentes velocidades de varredura. $pH = 4,0$. $E_i = -1,6$ V. Velocidades de varredura: (—) $0,005$ $V.s^{-1}$; (—) $0,01$ $V.s^{-1}$; (—) $0,02$ $V.s^{-1}$; (—) $0,05$ $V.s^{-1}$; (—) $0,1$ $V.s^{-1}$; (—) $0,2$ $V.s^{-1}$.

Segundo os valores das regressões lineares, apenas a deposição de zinco apresenta uma dependência linear entre a corrente obtida e a velocidade varredura aplicada, já que foi a única em que os valores apresentaram uma tendência a linearidade ($R = -0,9946$). Para os demais, sugere-se um transporte de massa do tipo misto.

Para confirmar o resultado obtido acima, foi feito um estudo utilizando o eletrodo de disco rotatório. O uso do eletrodo de disco rotatório para a Solução 08 não indicou uma região com controle preferencialmente difusional, já que os patamares difusionais característicos deste tipo de transporte de massa não foram observados, como pode ser visualizado na Figura III.38.

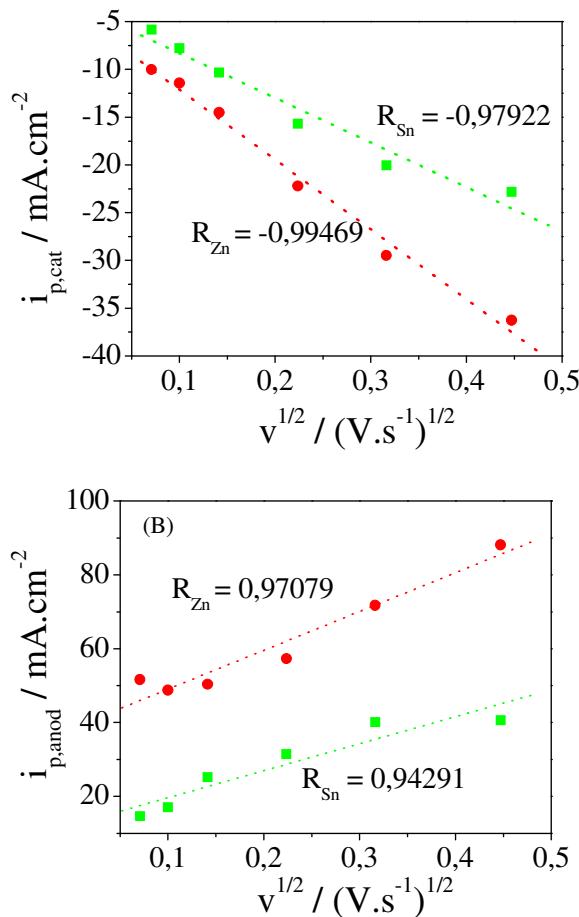


Figura III.37: Dependência entre a corrente de pico catódico (A) e anódico (B) e a velocidade de varredura para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10.

A Figura III.39 apresenta os perfis voltamétricos da dissolução dos eletrodepositos obtidos em diferentes potenciais de deposição.

Quando um potencial de -0,4 V foi aplicado durante 90 s, não foram observados os processos característicos para a dissolução de nenhuma das espécies eletroativas, confirmando que é necessário um potencial de redução específico para que aconteça a deposição das espécies sobre o eletrodo de trabalho. Já para o potencial de -1,4 V durante 90 s, onde se tem a deposição conjunta de estanho e de zinco, foi estimado que o percentual de estanho dissolvido é de 83%, enquanto que o de zinco é de 17%, como pode observado na Figura III.39.

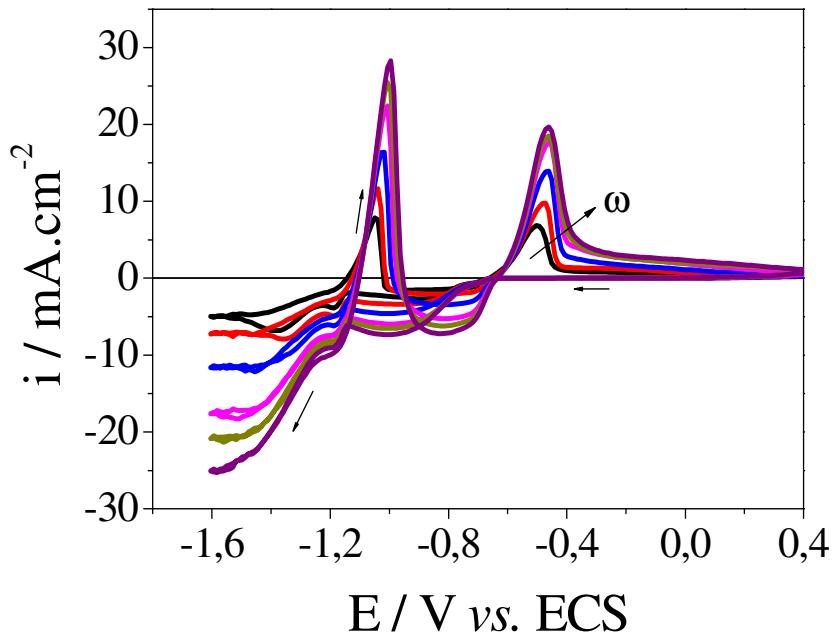


Figura III.38: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10, em diferentes velocidades de rotação. $E_i = -1,6$ V, $pH = 4,0$ e $v = 0,02$ V s $^{-1}$. Velocidades de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm e (—) 500 rpm.

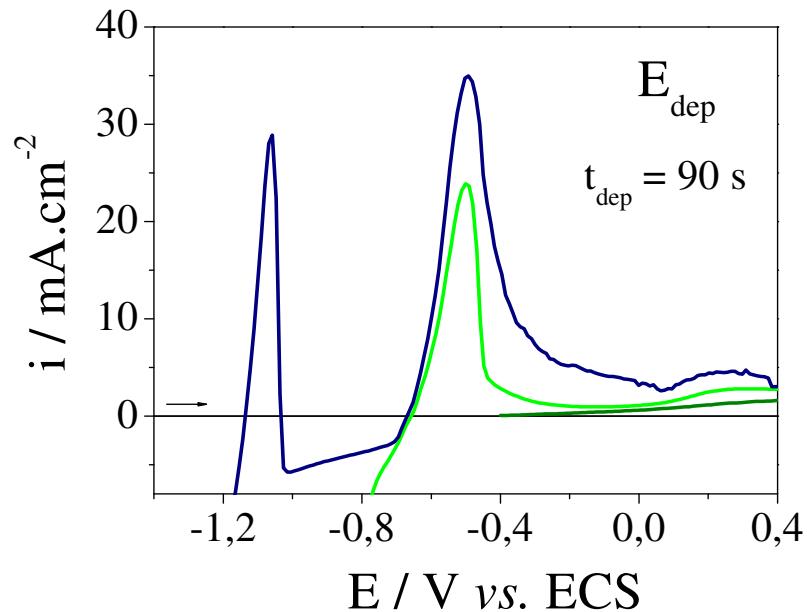


Figura III.39: Voltamogramas lineares para a dissolução anódica da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 10, obtidos por deposição potenciosônica durante 90 s em diferentes potenciais, $pH = 4,0$ e $v = 0,02$ V.s $^{-1}$. Potenciais de deposição: (—) -0,4 V; (—) -0,8 V; (—) -1,4 V.

Quando o tempo de deposição aumenta, o processo relativo à dissolução do zinco também aumenta como pode ser visto na Figura III.40 e na Tabela III.10 (% dissolvidos).

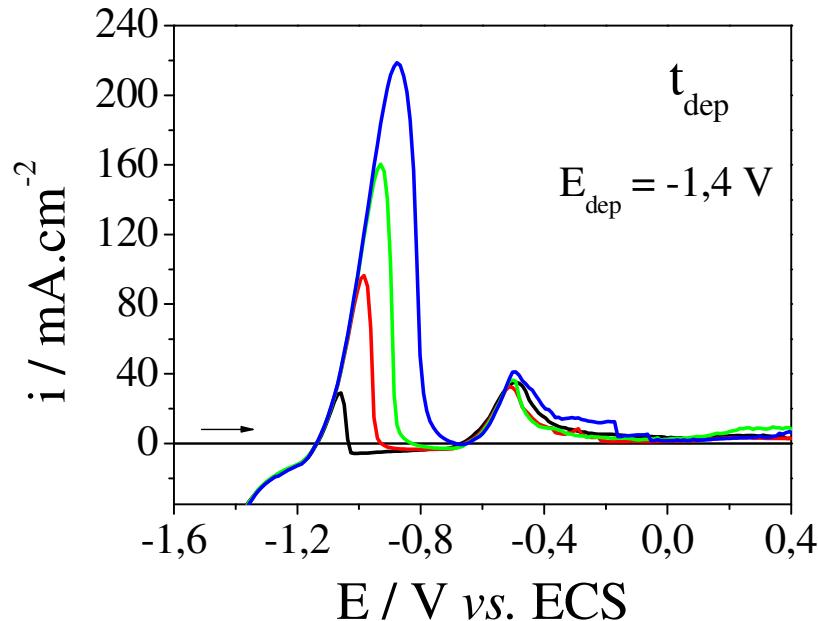


Figura III.40: Voltamogramas cíclicos para a dissolução de zinco e de estanho sobre a superfície de carbono vítreo na Solução 10, obtidas por deposição potenciosônica em $-1,4\text{V}$ em diferentes tempos, $\text{pH} = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Legenda: (—) 90 s; (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

Tabela III.10. Percentuais de estanho e de zinco dissolvidos na região de dissolução das ligas SnZn em meio de Solução 10 em diferentes tempos a $-1,4 \text{ V}$.

$t_{\text{dep}} / \text{s}$	%Sn	%Zn
90	98	2
120	39	61
200	22	78
360	19	81

Ainda com relação a Figura III.40, o processo do estanho apresenta uma influência negativa, diminuindo seu percentual quando o tempo de deposição é aumentado. Isto sugere que o zinco é depositado preferencialmente quando se utiliza uma técnica potenciosônica, já

que a técnica é seletiva. Os valores relativos a cálculos de percentual estão apresentados na Tabela III.10.

III.4.3.2. Estudo da Eletrodeposição de Ligas SnZn em meio de Sulfato de Sódio, Ácido Tartárico, Ácido Cítrico e Citrato de Sódio

Estudos utilizando tanto o ácido cítrico como o ácido tartárico como complexantes em meio de sulfato foram realizados para obtenção da liga de SnZn com a finalidade de saber qual a influência de ambos os complexantes neste material. Este sistema foi chamado de Solução 11 e era composto por $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de SnCl_2 , $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de ZnSO_4 , $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e $1,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 . Os resultados indicaram a presença de três processos: em torno de $-0,7 \text{ V}$; por volta de $-1,35 \text{ V}$ e o outro próximo a $-0,55 \text{ V}$, sugerindo que a adição dos dois agentes complexantes simultaneamente altera o tipo de liga formada, como pode ser verificado na Figura III.41.

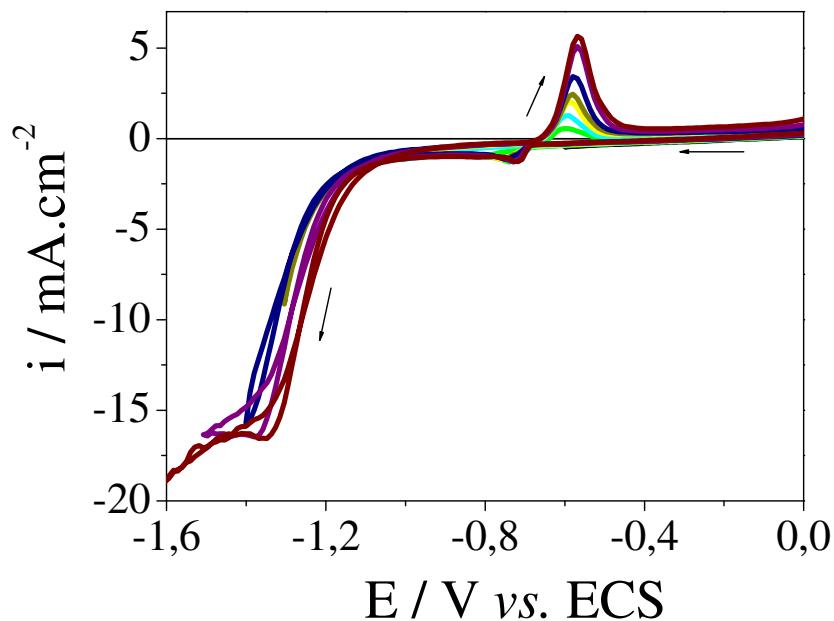


Figura III.41: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 11, em diferentes potenciais de inversão. $\text{pH} = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Potenciais de inversão: (—) $-0,6 \text{ V}$; (—) $-0,8 \text{ V}$; (—) $-1,0 \text{ V}$; (—) $-1,2 \text{ V}$; (—) $-1,3 \text{ V}$; (—) $-1,4 \text{ V}$; (—) $-1,5 \text{ V}$; (—) $-1,6 \text{ V}$.

Quando os agentes complexantes foram adicionados às soluções eletrolíticas de forma individual, a liga de Sn-Zn obtida era do tipo eutética. Quando os dois agentes complexantes foram adicionados simultaneamente, a liga de SnZn obtida passou a se comportar como uma liga do tipo solução sólida, onde os componentes são miscíveis e perdem suas características individuais, passando a assumir novas propriedades^[14]. O processo de dissolução ocorre em torno de -0,5 V, em região semelhante à do estanho.

Quando a velocidade de varredura sofre um aumento, observa-se que o processo relativo à deposição de zinco aumenta, exceto para a velocidade de 5 mV.s⁻¹. O processo relativo à redução de estanho praticamente não varia com o aumento da velocidade de varredura, indicando que o transporte de massa desta espécie não é controlado por difusão. O processo de dissolução das espécies também não sofre grande variação quando a velocidade de varredura aumenta. Estas informações podem ser vistas na Figura III.42.

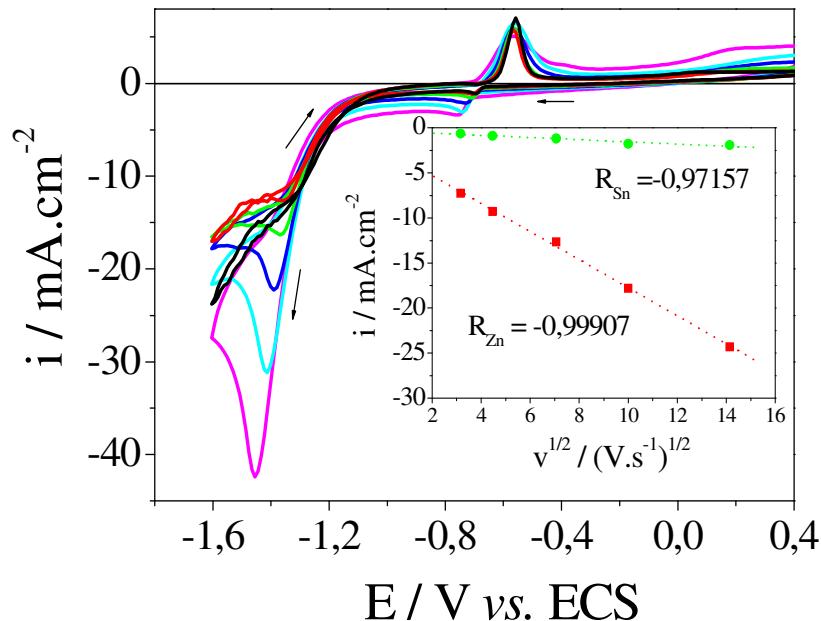


Figura III.42: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 11, em diferentes velocidades de varredura. $pH = 4,0$. $E_i = -1,6$ V. Velocidades de varredura: (—) 0,005 V.s⁻¹; (—) 0,01 V.s⁻¹; (—) 0,02 V.s⁻¹; (—) 0,05 V.s⁻¹; (—) 0,1 V.s⁻¹ e (—) 0,2 V.s⁻¹. Na inserção tem-se a dependência entre corrente de pico catódico e raiz quadrada da velocidade de varredura, com $R_{Sn} = -0,97157$ e $R_{Zn} = -0,99907$.

Fazendo uma análise dos resultados das regressões lineares conclui-se que somente a deposição de zinco é controlada preferencialmente por difusão da espécie eletroativa. Os resultados até então encontrados sugeriam que a deposição de estanho é que apresentava controle por difusão.

Para verificar se realmente a deposição de estanho apresenta controle difusional foram feitos estudos utilizando o eletrodo de disco rotatório, cujos voltamogramas cíclicos encontram-se na Figura III.43. Entretanto, não foi observada região onde existisse controle preferencialmente difusional. Mas dois picos de dissolução foram observados: um em torno de -1,1 V que está relacionado com o zinco e o outro em -0,5 V, que se refere à região onde surge o processo de dissolução do estanho.

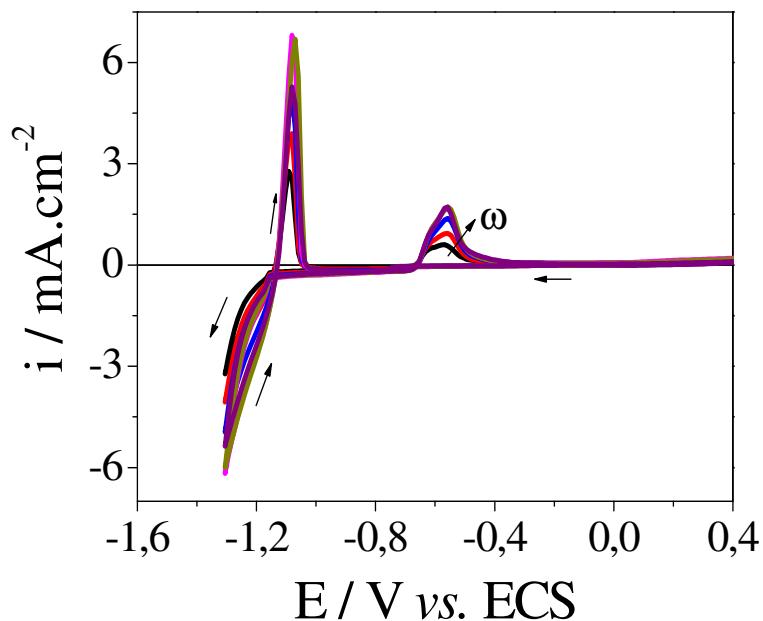


Figura III.43: Voltamogramas cíclicos para a deposição/dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 11, em diferentes velocidades de rotação. $E_i = -1,3V$, $pH = 4,0$ e $v = 0,02 V s^{-1}$. Velocidades de rotação: (—) 50 rpm; (—) 100 rpm; (—) 200 rpm; (—) 300 rpm; (—) 400 rpm; (—) 500 rpm.

Pode-se concluir também que, quando o eletrodo de disco rotatório é utilizado, a liga passa a se comportar como uma liga do tipo eutética. A rotação que é imposta ao eletrodo de disco rotatório faz com que as espécies eletroativas sofram favorecimento em seu transporte de massa para o eletrodo^[28]. Essa pode ser a causa da mudança no tipo de liga observada.

A dissolução dos depósitos obtidos potenciosstaticamente em um tempo de deposição de 90s indica que quanto mais negativo é o potencial de deposição, mais espécies eletroativas são depositadas e, consequentemente, dissolvidas quando se realiza a varredura linear para regiões mais positivas, como pode ser visualizado na Figura III.44. Só foram utilizados três potenciais de deposição porque os estudos realizados anteriormente já haviam sido suficientes para determinar as regiões de redução das espécies eletroativas.

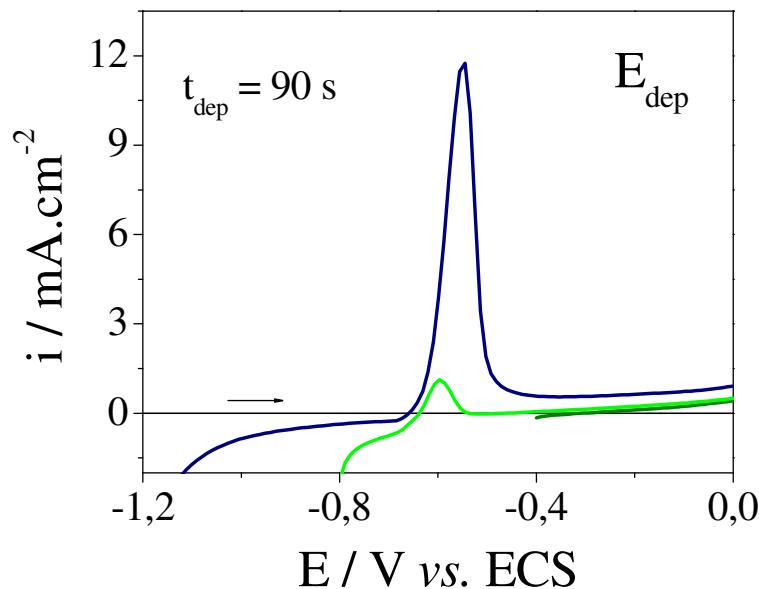


Figura III.44: Voltamogramas lineares para a dissolução da liga SnZn sobre a superfície de carbono vítreo em Solução 11, obtidos por deposição potenciosmática durante 90 s em diferentes potenciais, $pH = 4,0$ e $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$. Potenciais de deposição: (—) -0,4 V; (—) -0,8 V; (—) -1,4 V.

Os resultados para os voltamogramas obtidos com a variação do tempo de deposição indicam que este parâmetro só influencia o processo de dissolução quando o tempo de deposição é de 360 s, como pode ser visto na Figura III.45.

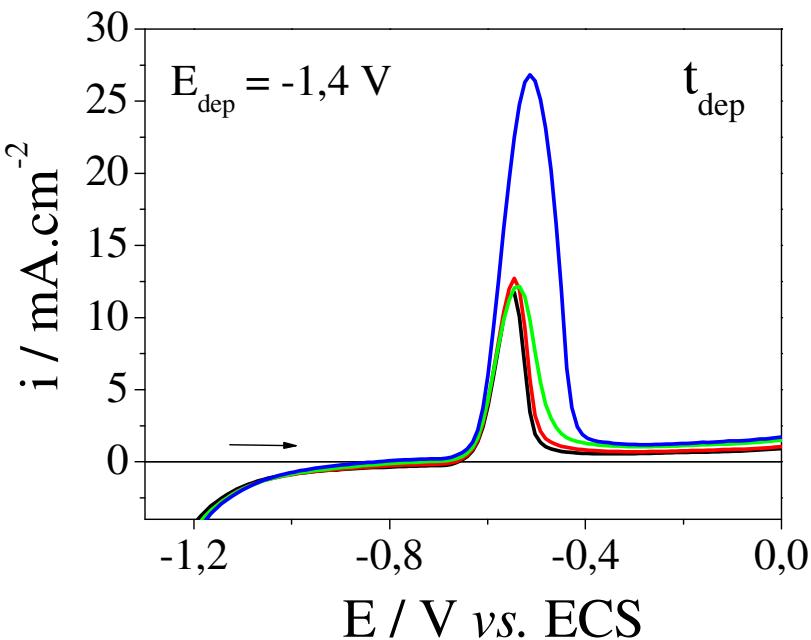


Figura III.45: Voltamogramas cíclicos para a dissolução de zinco e de estanho sobre a superfície de carbono vítreo na Solução 11, obtidas por deposição potenciosônica em -1,4 V em diferentes tempos, pH = 4,0 e v = 0,02 V.s⁻¹. Legenda: (—) 90 s; (—) 120 s; (—) 200 s; (—) 360 s.

Estes voltamogramas confirmam também o tipo de liga formada: solução sólida, já que só foi observado um único processo de dissolução para esta liga.

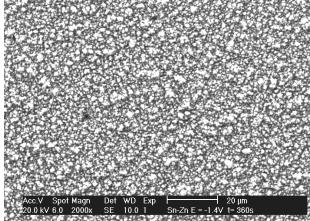
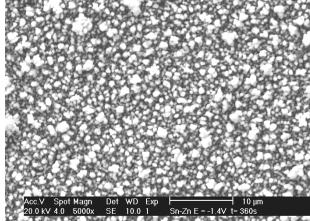
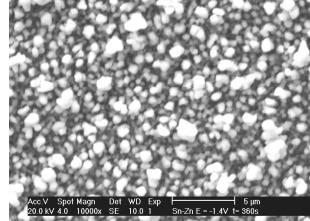
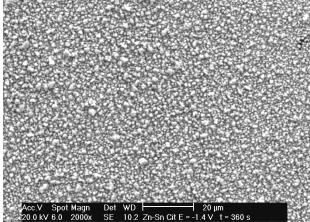
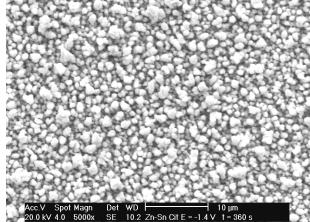
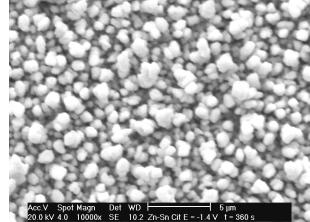
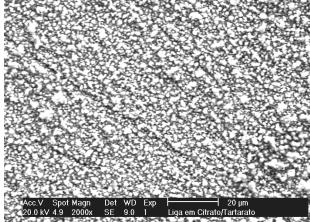
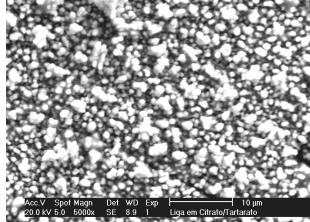
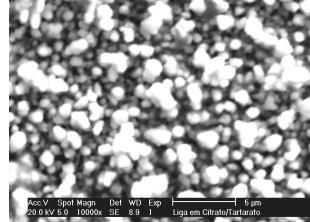
III.4.3.3. Análise Morfológica

A Tabela III.11 apresenta as diferentes micrografias encontradas para os eletrodepositos obtidos da liga SnZn em sulfato/ácido tartárico, da liga SnZn em sulfato/ácido cítrico/citrato de sódio e da liga SnZn em sulfato/ácido tartárico/ácido cítrico/citrato de sódio.

Quanto à micrografia para a liga obtida da Solução 10 (0,02 mol.dm⁻³ de SnCl₂, 0,02 mol.dm⁻³ de ZnSO₄, 0,05 mol.dm⁻³ de H₃C₆H₅O₇, 0,05 mol.dm⁻³ de Na₃C₆H₅O₇ e 1,02 mol.dm⁻³ de Na₂SO₄), pode-se observar a formação de cristais nodulares semelhantes aos demais resultados já mencionados para liga com composição estequiométrica, porém um pouco maiores, sugerindo uma camada de depósito menos compacta, o que pode gerar trincas e imperfeições indesejáveis. A análise morfológica do depósito obtido da Solução 11 (0,02 mol.dm⁻³ de SnCl₂, 0,02 mol.dm⁻³ de ZnSO₄, 0,2 mol.dm⁻³ de C₄H₆O₆, 0,05 mol.dm⁻³ de

$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0,05 mol. dm^{-3} de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e 1,02 mol. dm^{-3} de Na_2SO_4) sugere a presença de nódulos distribuídos de modo homogêneo e uniforme ao longo de toda a superfície do substrato. Estes resultados sugerem que o agente complexante não tem efeito sobre a morfologia da liga, visto que os eletrodepositos tiveram uma aparência semelhante à encontrada para a liga de SnZn obtida da Solução 07 (0,02 mol. dm^{-3} de SnCl_2 , 0,02 mol. dm^{-3} de ZnSO_4 , 0,2 mol. dm^{-3} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e 1,0 mol. dm^{-3} de Na_2SO_4).

Tabela III.11: Microscopia para eletrodepositos de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtidos em Solução 07 (liga em sulfato/ácido tartárico), em Solução 10 (liga em sulfato/ácido cítrico/citrato de sódio) e Solução 11 (liga em sulfato/ácido cítrico/ácido tartárico/citrato de sódio) em diferentes potenciais de deposição durante 360 s, em diferentes ampliações.

Sistema	Ampliação de 2000x	Ampliação de 5000x	Ampliação de 10000x
Solução 07			
Solução 10			
Solução 11			

O espectro de EDX do depósito proveniente da Solução 10, representado a seguir (Figura III.46), indicou a presença dos picos referentes ao estanho (54%) e ao zinco (46%), que já tinham sido observados na liga SnZn em meio de sulfato/ácido tartárico, mas não apresentou os picos referentes a carbono e oxigênio, sugerindo assim um bom recobrimento do substrato e uma maior resistência à oxidação no material analisado. Esse eletrodepósito foi o que apresentou o maior percentual de estanho em termos atômicos, mas as proporções equimolares de Sn e Zn continuaram sendo observada.

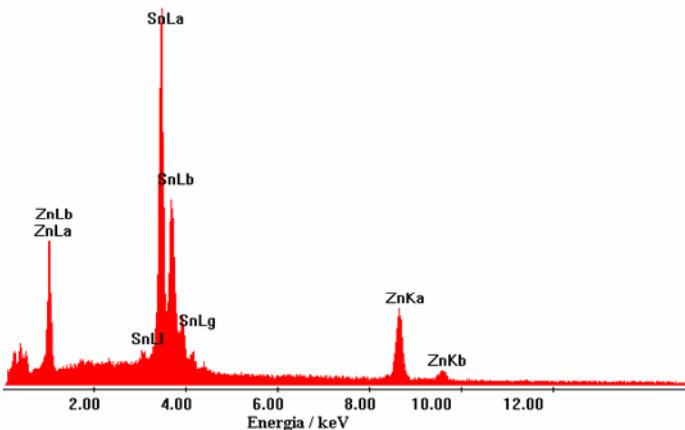


Figura III.46: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 10 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 vezes.

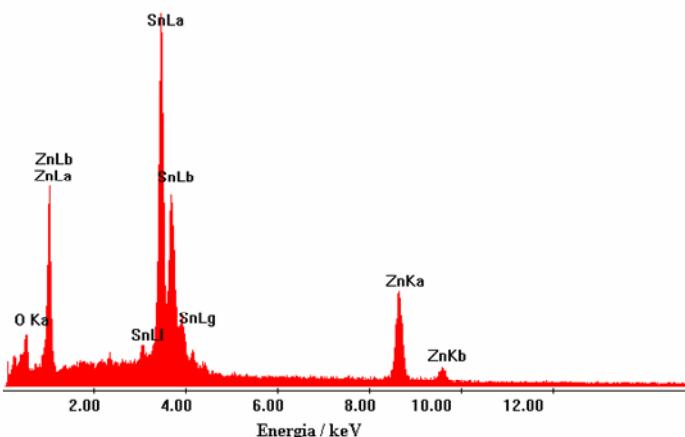


Figura III.47: Espectro de EDX para eletrodepósito de SnZn sobre a superfície de carbono vítreo obtido em Solução 11 em um potencial de -1,4 V durante 360 s, com ampliação de 100 vezes.

Na Figura III.47 está apresentado o espectro de EDX para o eletrodepósito de liga SnZn em Solução 11, onde ambos os complexantes foram adicionados. Podem ser observados os picos referentes ao estanho e ao zinco, além de um pico característico de oxigênio, que pode ser associado à presença de algum óxido na superfície do depósito. Este identifica a presença de estanho (49%) e zinco (51%) na composição da liga formada, tendo um comportamento semelhante aos resultados mencionados nas outras ligas estudadas, indicando que a adição de vários complexantes ao banho eletrolítico não altera a composição do material eletrodepositado.

III.5. Estudos para Otimização da Determinação de Estanho por ICP-OES

III.5.1. Estudo dos comprimentos de onda

Inicialmente, foi realizado um estudo para a escolha do comprimento de onda de emissão do estanho. A solução utilizada nesse estudo foi denominada Solução 12 e era composta por $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de SnCl_2 , $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de ZnSO_4 , $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e $1,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 . A Figura III.48 apresenta o gráfico de intensidade *versus* concentração para os comprimentos de onda 189,927 nm e 235,485 nm, que são específicos para a detecção deste metal. De acordo com as curvas analíticas para o estanho observa-se que o comprimento de onda de 189,927 nm apresentou um melhor coeficiente de correlação ($R = 0,99974$), ou seja, quanto os resultados estão em proporção direta às concentrações das substâncias em estudo. Entretanto, este comprimento de onda apresentou uma menor sensibilidade e esta depende de quanto o comprimento de onda é capaz de discriminar entre amostras de teores de analitos semelhantes, estando diretamente relacionada com a inclinação da reta (ou com o coeficiente angular).

Porém o comprimento de onda escolhido para tratamento dos dados obtidos foi o de 235,485 nm, já que nesse comprimento de onda a sensibilidade, ou inclinação da curva, é maior.

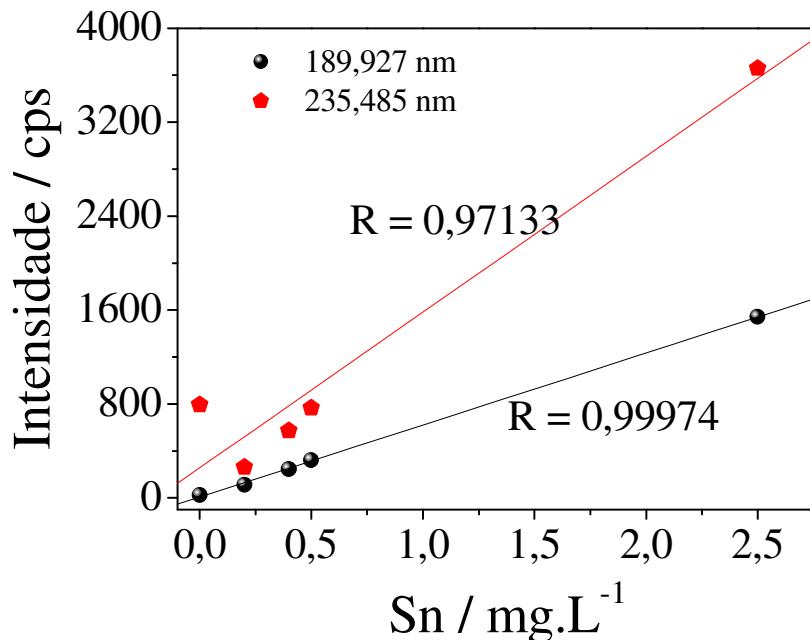


Figura III.48: Curva da concentração de estanho na Solução 12 versus intensidade de comprimento de onda por ICP-OES. pH = 4,0.

III.5.2. Estudo do efeito da composição do banho de eletrodepósito sobre o sinal de estanho

O estudo do meio foi realizado comparando as curvas de analíticas em meio de ácido nítrico e em meio de sulfato de sódio/ácido tartárico. Este estudo é importante para comparar o estudo do meio eletrolítico no sinal de emissão atômica do estanho, conforme pode ser observado na Figura III.49.

Observando-se a Figura III.49 percebe-se um aumento de sensibilidade no meio de sulfato/ácido tartárico de sódio. Isto pode ser comprovado comparando-se os valores dos coeficientes angulares das duas curvas. Para a curva em ácido nítrico tem-se um coeficiente angular de 517,79 cps.mg.L⁻¹ e para a curva de sulfato de sódio/ácido tartárico tem-se um coeficiente angular de 1327,57 cps.mg.L⁻¹.

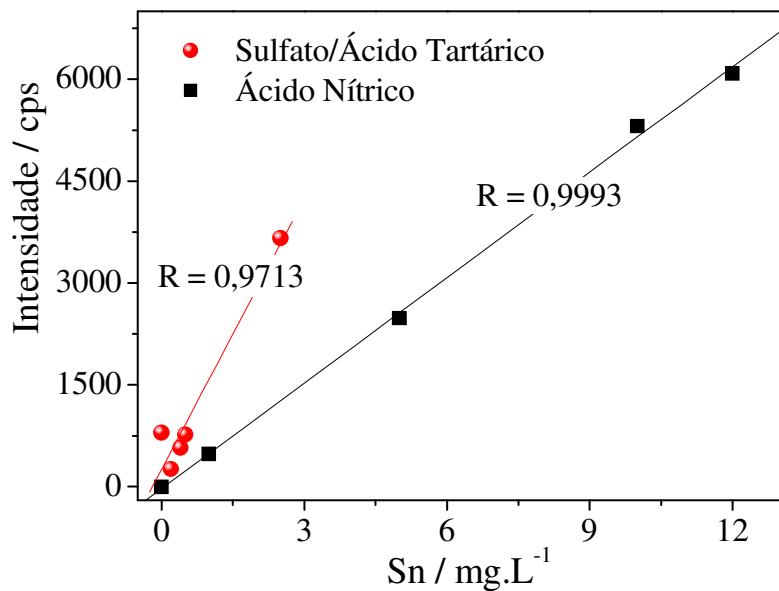


Figura III.49: Curva da concentração de estanho versus intensidade de comprimento de onda em meio de sulfato de sódio/ácido tartárico e de ácido nítrico por ICP-OES.

III.5.3. Validação dos Resultados Eletroquímicos por ICP-OES

Com o intuito de se validar os resultados eletroquímicos das medidas de estanho empregando ICP-OES foi utilizada a técnica de cronoamperometria e voltametria linear de dissolução anódica (VLDA). Diante disso, foram preparadas duas soluções eletroquímicas para serem utilizadas: as soluções 12 (pH = 4,0) e 13 (pH = 1,8), que eram composta por 0,02 mol.dm⁻³ de SnCl₂, 0,02 mol.dm⁻³ de ZnSO₄, 0,2 mol.dm⁻³ de C₄H₆O₆, 0,05 mol.dm⁻³ de H₃C₆H₅O₇, 0,05 mol.dm⁻³ de Na₃C₆H₅O₇ e 1,02 mol.dm₋₃ de Na₂SO₄. Essas soluções foram inseridas nesse estudo por causa da elevada concentração de sódio das soluções até então estudadas, fazendo com que este elemento se torna um interferente, devido a sua alta ionização, quando injetado no aparelho do ICP-OES. Esta técnica possibilita a pré-concentração da espécie eletroativa em função do tempo. Os eletrodepositos de estanho foram obtidos potenciosstaticamente durante 720 s e posteriormente dissolvidos por VLDA, a uma varredura de varredura de 0,02 V.s⁻¹. A massa eletroquímica dissolvida foi calculada de forma indireta por meio da carga anódica determinada experimentalmente, utilizando a seguinte equação^[29]:

$$m = \frac{E_q Q_a}{F} \quad (\text{Equação III.3})$$

onde:

E_q = equivalente químico, g.mol⁻¹

Q_a = carga anódica, em C

F = constante de Faraday, 96485 C.mol⁻¹.

Os valores de massa de estanho, determinados experimentalmente por meio da carga do metal dissolvido utilizando a voltametria linear de dissolução anódica, foram comparados com os teores de estanho determinados por ICP-OES, conforme resultados apresentados na Tabela III.12.

Tabela III.12. Teores de estanho por meio de VLDA e ICP-OES em -1,4 V durante 720 s (para pH constante, Solução 12) e durante 360 s (para força iônica constante, Solução 13).

Condição	Eletroquímica		ICP-OES		% Erro
	Sn / mg.L ⁻¹	sd ^b	Sn / mg.L ⁻¹	sd	
pH constante	1,032	± 0,263	0,885	± 0,344	+ 14,26
μ^a constante	1,884	± 0,423	2,350	± 0,563	- 24,7

a = força iônica; b = desvio-padrão (do inglês standard deviation).

Observa-se que os teores de estanho determinados em ambos os métodos encontram-se próximos. Entretanto, os teores de estanho obtidos pelo método eletroquímico tiveram uma variação em relação aos teores quantificados por emissão atômica, com os erros calculados indicando uma distribuição aleatória, ou seja, as variações obtidas não têm causas conhecidas exatamente.

Baseado nos resultados obtidos, pode-se afirmar que as técnicas eletroquímicas de cronoamperometria e VLDA usadas neste trabalho são eficientes na determinação de metais como estanho, visto que os resultados obtidos utilizando essas técnicas estão bem próximos dos resultados encontrados pela técnica de ICP-OES, que é uma técnica bastante aplicada para este fim, em função de seu potencial de detecção permitir a identificação de traços de elementos (ppm e ppb).

III.6. Referências Bibliográficas

-
- [1] AGOSTINHO, L.M.S.; VILLAMIL, F.V.R; ARANHA, H. **Química Nova.** 27(5) (2004) 813-817.
 - [2] FRIEDRICH, J.M.; PONCE-DE-LEÓN, C.; READE, G.W.; WALSH, F.C. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 561 (2004). P. 203-217.
 - [3] GRUJICIC, D.; PESIC, B. **Electrochimica Acta.** 50 (2005). P. 4405-4418.
 - [4] GUAUS, E., TORRENT-BURGUÉS, J. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 575 (2005). p. 301-309.
 - [5] GÓMEZ, E.; GUAUS, E.; SANZ, F.; VALLÉS, E. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 465 (1999). p.63-71.
 - [6] GILEADI, E. **Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists.** VCH, New York, 1993.
 - [7] GUAUS, E.; TORRENT-BURGUÉS, J. **Russian Journal of Electrochemistry.** 42 (2006). p.141-146.
 - [8] BARRY, F.J.; CUNNANE, V.J. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 537 (2002). p. 151-163.
 - [9] ROBINSON, J., PLETCHER, D., PETER, L. M., PEAT, R., GREEF, R. **Instrumental Methods in Electrochemistry.** Ellis Horwood Limited, New York, 1985.
 - [10] NOGUEIRA, T.M.C. **Eletrodeposição e Dissolução de Estanho Sobre Platina em meio Alcalino.** Tese (Doutorado). São Carlos, 1996. p. 109-144.
 - [11] BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry Principles, Methods and Applications.** Oxford University Press, 1992. p.174, 175, 200.
 - [12] TORRENT-BURGUÉS, J.; GUAUS, E. **Portugaliae Electrochimica Acta.** 23 (2005). p. 471-479.
 - [13] PU, W.; HE, X.; REN, J.; WAN, C.; JIANG, G. **Electrochimica Acta.** 50 (2005). p. 4140-4145.
 - [14] WU, P.-L.; HUANG, M.-K.; LEE, C.; TZAN, S.-R. **Materials Chemistry and Physics.** 87 (2004). p. 285-291.
 - [15] PETER, L.; KUPAY, Z.; PÁDÁR, J.; CZIRÁK, Á.; KERNER, Z.; BAKONYI, I. **Electrochimica Acta.** 49 (2004). p. 3614.

- [16] TORRENT-BURGUÉS, J.; GUAUS, E. **Portugaliae Electrochimica Acta.** 21 (2003). p. 179-189.
- [17] BAIK, D.S.; FRAY, D.J. **Journal of Applied Electrochemistry.** 31 (2001). p. 1141-1143.
- [18] POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.** 1 ed. Pergamon Press (1966). p. 478.
- [19] GANNE, F.; CACHET, C.; MAURIN, G.; WIART, R.; CHAUVEAU, E.; PETITJEAN, J. **Journal of Applied Electrochemistry.** 30 (2000). p. 665-673.
- [20] GOMES, A.; PEREIRA, M.I.S. **Electrochimica Acta.** 51 (2006). p. 1346.
- [21] GUAUS, E.; TORRENT-BURGUÉS, J. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 549 (2003). p. 25-36.
- [22] WHITE, R.E.; BOCKRIS, J.O'M.; CONWAY, B.E. **Modern aspects of Electrochemistry.** 27. Plenum Press, New York, 1995. p. 153.
- [23] BAIK, D.S.; FRAY, D.J. **Journal of Applied Electrochemistry.** 31 (2001). p. 1141-1143.
- [24] SWATHIRAJAN, S. **Journal of Electrochemistry Society.** 133 (1986). p. 671-680.
- [25] JOVIĆ, V.D.; ZEJNIVOVIĆ, R.M.; DESPIĆ, A.R.; STEVANOVIĆ, J.S. **Journal of Applied Electrochemistry.** 18 (1988). p. 511-520.
- [26] SUGANUMA, K., Current **Opinion in Solid State and Materials Science.** 5 (2001). p. 55-64.
- [27] WEN, S.; SZPUNAR, J.A. **Electrochimica Acta.** 50 (2005). p. 2396.
- [28] OLDHAM, K.B.; MYLAND, J.C. **Fundamentals of Electrochemical Science.** Academic Press, Inc. San Diego (1994). p. 223-224.
- [29] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica : Princípios e aplicações.** Ed. da USP, São Paulo (1998). p. 13.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

A fase de SnZn é formada de modo eutético, exceto para os eletrodepósitos oriundos da Solução 11 (0,02 mol. dm^{-3} de SnCl_2 , 0,02 mol. dm^{-3} de ZnSO_4 , 0,2 mol. dm^{-3} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 0,05 mol. dm^{-3} de $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0,05 mol. dm^{-3} de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e 1,02 mol. dm^{-3} de Na_2SO_4) que originam uma liga com comportamento do tipo solução sólida, com os processos de deposição/dissolução afastados e coincidentes com as respectivas regiões referentes à deposição/dissolução dos metais individuais.

A composição química dos eletrodepósitos formados apresenta uma dependência com o potencial de inversão. A reação de desprendimento de hidrogênio influencia a redução de zinco para a liga obtida a partir da Solução 07 (0,02 mol. dm^{-3} de SnCl_2 , 0,02 mol. dm^{-3} de ZnSO_4 , 0,2 mol. dm^{-3} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e 1,0 mol. dm^{-3} de Na_2SO_4), já que minimiza a deposição de estanho.

A liga SnZn tem um rendimento por voltametria cíclica em torno de 46%, sendo que 82% deste total corresponde aos processos relativos ao estanho. Além disto, cerca de 60% da carga de estanho é depositada simultaneamente na região de deposição do zinco. Quando as concentrações de Sn^{2+} e Zn^{2+} não são estequiométricas, a eficiência do processo de deposição/dissolução apresenta uma diminuição. Além disso, há uma diminuição da eficiência quando o ácido tartárico foi substituído pelo ácido cítrico/citrato de sódio e quando houve uma adição simultânea de ambos os complexantes. Uma possível explicação dessa diminuição é o forte desprendimento de hidrogênio que acontece nestes sistemas.

Somente a deposição de estanho ($R = 0,9935$) é, pelo estabelecido na Equação de Randles-Sevick, controlada por difusão.

A deposição potenciosônica favorece a redução do zinco nas ligas obtidas a partir das Soluções 07 (0,02 mol. dm^{-3} de SnCl_2 , 0,02 mol. dm^{-3} de ZnSO_4 , 0,2 mol. dm^{-3} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e 1,0 mol. dm^{-3} de Na_2SO_4), 10 (0,02 mol. dm^{-3} de SnCl_2 , 0,02 mol. dm^{-3} de ZnSO_4 , 0,2 mol. dm^{-3} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 0,05 mol. dm^{-3} de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e 1,02 mol. dm^{-3} de Na_2SO_4) e 11. Os espectros de EDX sugerem que os eletrodepósitos obedecem a composição do banho eletrolítico.

As micrografias obtidas por MEV para os metais individuais permitem visualizar a formação de cristais nodulares e aciculares para os depósitos de estanho, e apenas cristais

nodulares para os depósitos de zinco. As micrografias obtidas por MEV para os diferentes materiais eletrodepositados a partir das Soluções 07, 09 ($0,007 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de SnCl_2 , $0,035 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de ZnSO_4 , $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2SO_4), 10 e 11 permitem visualizar a formação de cristais nodulares e homogeneamente distribuídos em toda a superfície eletródica. Já para a Solução 06 ($0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de ZnSO_4 , $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2SO_4), o que se observou foi o crescimento de cristais na forma de dendritos além dos cristais nodulares.

Pode-se afirmar que as técnicas eletroquímicas de cronoamperometria e VLDA usadas na comparação da carga de estanho dissolvido são eficientes na determinação de metais pesados, visto que os resultados obtidos usando essas técnicas estão bem próximos dos resultados encontrados pela técnica de ICP-OES que é uma técnica bastante aplicada para este fim pelo seu potencial de detecção que permite a identificação de traços de elementos.