

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM BANHO
NÃO-CIANETADO PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS
DE Cu-Sn-Zn. CARACTERIZAÇÃO DOS
ELETRODEPÓSITOS.**

Marcos Fernandes de Carvalho*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS,
área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ivani Aparecida Carlos

***bolsita FAPESP (Processo 2009/53487-9)**

São Carlos - SP

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C331dc Carvalho, Marcos Fernandes de.
Desenvolvimento e caracterização de um banho não-cianetado para a eletrodeposição de ligas de Cu-Sn-Zn. Caracterização dos eletrodepósitos / Marcos Fernandes de Carvalho. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
358 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas Cu-Sn-Zn. 3. Planejamento fatorial de misturas. 4. Microestrutura. 5. Raios X - difração. 6. Análise multivariada. I. Título.

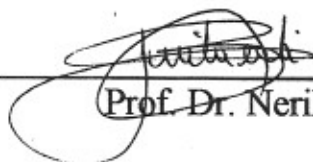
CDD: 543.0874 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato Marcos Fernandes de Carvalho, realizada em 16 de maio de 2014:



Prof. Dra. Ivani Aparecida Carlos



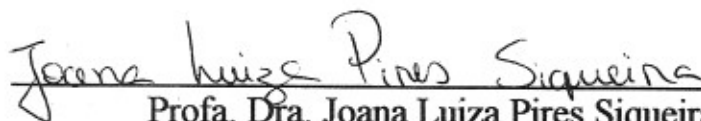
Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo



Prof. Dra. Tania Maria Cavalcanti Nogueira



Prof. Dra. Joana Luiza Pires Siqueira

Ser Químico é...

...Gostar do desconhecido;

...Trabalhar com muitas substâncias diferentes;

...Ser curioso;

...Mais do que saber da ciência, é gostar da ciência;

...Gostar de trabalhar em laboratório;

...Ser um espertalhão de bata branca;

...Observar o Universo, compreendê-lo e ter o poder de controlá-lo no aspecto científico!

Ser cientista é abdicar, e muito.

Ser cientista é adorar o trabalho que se faz. Clichê? Mas, é verdade!

Ser cientista é ser um ginasta do tempo e esperar trabalhar longas horas sem picar o ponto.

A maioria nasce com este bichinho inquisidor. Uns, desde pequenotes preferem as experiências explosivas, outros os números ou os planetas, outros preferem apanhar sapos mesmo que levem raspanetes das Mães!

De certeza que dentro de cada um de nós, cientistas, há uma primeira memória que terá sido o início de tudo.

Andreia Penado

Agradeço e dedico esta Tese aos meus amados pais, Rowilson e Nena, que sempre, de maneira racional e carinhosa, me incentivaram a chegar mais longe e nunca desistir de ser alguém melhor. Uma Família resume-se em uma constante troca de ensinamentos, apoio, carinho, força e amor incondicional.

Ao meu irmão Rodrigo e minha cunhada Cinthia, pelo imenso apoio, pela compreensão e pelo carinho. E ao maior tesouro da minha vida, meu sobrinho/afilhado Túlio, pela alegria e pela paz que sua simples existência me traz.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, o agradecimento maior eu devo a Deus, pois sem Ele, nada seria possível. Mesmo que possam parecer demorados nenhum de nossos sonhos é esquecido por Ele. O tempo dos acontecimentos nunca dependeu da nossa vontade e sim, unicamente de Seus planos. O desejo de me tornar doutor em Química, enfim chegou.

Toda essa caminhada seria em vão ou repleta de obstáculos mais difíceis de serem intransponíveis se ao meu lado não caminhasse uma pessoa extremamente dedicada, firme em seu propósito e correta. Um ser humano sem igual que com muita paciência, confiança, ensinamento, dedicação, amizade e conversas me fizeram crescer profissionalmente e como pessoa. Obrigado Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos pela orientação ao longo de todos esses anos de pesquisa.

Aos meus Pais, devo agradecer simplesmente tudo o que tenho e sou hoje. Mesmo com grandes dificuldades me mantiveram longe de casa, tendo uma única certeza, que eu chegaria vitorioso ao fim da grande caminhada que me propus a fazer. Ao meu pai, Rowilson, agradeço por todo o amor e carinho, que mesmo velados dentro de si, pude percebê-los fortemente através de suas atitudes, conselhos e ensinamentos de vida. À minha querida, amada e idolatrada mãe, Nena, simplesmente a mulher mais importante da minha vida, agradeço pelo amor incondicional e infinita amizade, baseados na confiança que temos um pelo outro. O imenso apoio, carinho e suas palavras de estímulo que em muitos momentos me tranquilizaram e jamais me permitiram pensar em desistir. Pelos incansáveis puxões de orelha, sempre merecidos e por cada momento de descontração. Por ser TUDO na minha vida e por ser a pessoa por quem faço tudo o que faço, por ser a pessoa por quem luto a cada dia, por ser meu espelho e modelo de vida e por ser a pessoa que eu mais desejo que seja feliz nesse mundo.

Ao meu querido irmão Rodrigo pela amizade, companheirismo, carinho e incentivo. E também a minha cunhada Cinthia e meu sobrinho Túlio, pelo carinho.

A toda minha família, tios(as) e primos(as) que sempre me apoiaram e me acompanharam nessa caminhada. E que mesmo longe, sempre torceram por mim e vibraram junto a cada nova conquista.

A nova família que encontrei em São Carlos; Rogério, Talita, Silvinha, Simone e Gabriel, que sempre me aconselharam e me fizeram sentir em casa. Sempre cercado de amor, estímulos e palavras de apoio.

A minha melhor amiga Simone Reder por me mostrar que amizade de verdade ainda existe e que é sim possível confiar inteiramente em alguém. Agradeço pelo imenso apoio, pelos conselhos, pelas conversas, pelo carinho e pela extrema paciência. Realmente, minha passagem por São Carlos não teria feito sentido se eu não tivesse encontrado você.

Aos demais amigos de São Carlos, que hoje se encontram espalhados por todo Brasil, e àqueles velhos e novos amigos que sempre torceram por mim, estando preparados para proferir uma palavra de apoio e incentivo sempre que necessário. Agradeço principalmente aquelas que de alguma maneira sempre estiveram mais próximas a mim; Thais, Aliene, Luciana, Marina, Cintia e Sibeli. Aos amigos virtuais (vantagens de um mundo moderno), que de alguma maneira se fazem muito presentes em cada etapa da minha vida.

A todos os companheiros do Laboratório de Eletrodeposição e Eletrodissolução de Metais e Ligas (LEEMEL) e também da Baterias: Elton, Luciana, Wesley, Joana, Gabriela's, Vanessa, Maria Fernanda, Marina, Mariana, Ana Lúcia, Juliana, Matheus e Jade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade e pelos tantos ensinamentos que contribuíram para minha formação profissional.

Aos funcionários dos Departamentos de Engenharia de Materiais e Química da UFSCar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pela bolsa de estudo concedida e pelos recursos fornecidos para a realização do projeto de pesquisa.

Agradeço a todas as pessoas do meu convívio que acreditaram e contribuíram, mesmo que indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

Minha eterna gratidão!

LISTA DE ABREVIATURAS

- ü **EDTA ou Y:** Ácido etilenodiaminotetracético
- ü **NTA:** Ácido nitrilotriacético
- ü **ES:** Eletrólito suporte
- ü **Concentração do banho base:** C_{Base}
- ü **μ :** Força iônica
- ü **E_d :** Potencial de eletrodeposição
- ü **j :** Densidade de corrente
- ü **RDH:** Reação de desprendimento de hidrogênio
- ü **E_{id} :** Potencial inicial de eletrodeposição
- ü **q_d :** Densidade de carga de eletrodeposição
- ü **MEV:** Microscopia eletrônica de varredura
- ü **EDX:** Espectroscopia de dispersão de raios-X
- ü **DRX:** Difração de raios-X
- ü **MOC:** Microscopia óptica confocal
- ü **Gr:** Grau de aderência

- ü **y**: Equação de regressão

- ü **GL**: Grau de liberdade

- ü **MQ**: Média quadrática

- ü **SQ**: Soma quadrática

- ü **r²**: Coeficiente de determinação

- ü **ANOVA**: Análise de variância

- ü **K_{eq}**: Constante de equilíbrio

- ü **α**: Fração das espécies

- ü **K_f**: Constante de formação ou constante de estabilidade

- ü **β**: Constante de formação global

- ü **E_{c1}**: Potencial de pico catódico

- ü **j_p**: Densidade de corrente de pico catódico

- ü **v**: Velocidade de varredura

- ü **ω**: Velocidade de rotação do eletrodo

- ü **EDR**: Eletrodo disco rotatório

ü **n**: Número de elétrons

ü **D₀**: Coeficiente de difusão

ü **C₀**: Concentração bulk

ü **R_a**: Rugosidade média

Índice de Tabelas

TABELA 5.1: Estudo do pH na estabilidade dos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Composição das misturas estudadas.	38
TABELA 5.2: Estudo do pH na estabilidade dos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Concentração parcial dos íons metálicos nos banhos estudados.	39
TABELA 5.3: Estudo do pH na estabilidade dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn. Concentração total dos íons metálicos nos banhos estudados.	40
TABELA 5.4: Estudo dos banhos de eletrodeposição dos metais individuais Cu, Sn e Zn. Concentração dos íons metálicos nos banhos estudados e concentração dos complexantes EDTA ou NTA em cada banho.	44
TABELA 6.1: Estudo do efeito da acidez (pH) do meio na estabilidade dos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA + MgSO ₄ ou NTA + MgSO ₄ . Concentração total dos íons metálicos nos banhos estudados e os sinais analíticos obtidos, pH ₁ e pH ₂	49
TABELA 6.2: ANOVA para os modelos ajustados a partir dos resultados na presença de EDTA.	52
TABELA 6.3: ANOVA para os modelos ajustados a partir dos resultados na presença de NTA.	54
TABELA 6.4: Concentração das espécies Cu(II), Sn(II) e Zn(II) presentes nos banhos 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ e 0,050Cu ²⁺ /0,20Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , todos contendo 0,30 mol L ⁻¹ de EDTA.	77

TABELA 6.5: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).	89
TABELA 6.6: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).	90
TABELA 6.7: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).	90
TABELA 6.8: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em $E_d -1,60 \text{ V}$, a partir do banho ZnSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de ES, em diferentes q_d .	101
TABELA 6.9: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente $E_d -1,60 \text{ V}$, a partir do banho ZnSO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ + NTA $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de ES, em diferentes q_d .	110
TABELA 6.10: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Cu obtidos a partir de banhos à base de EDTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60 \text{ V}$ com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$.	119
TABELA 6.11: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Sn obtidos a partir de banhos à base de EDTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60 \text{ V}$ com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$.	124
TABELA 6.12: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Zn obtidos a partir de banhos à base de EDTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60 \text{ V}$ com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$.	130
TABELA 6.13: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Cu obtidos a partir de banhos à base de NTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60 \text{ V}$ com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$.	136

TABELA 6.14: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Zn obtidos a partir de banhos à base de NTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2}147

TABELA 6.15: Concentrações das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn (II) presentes nos banhos $0,20Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$; $0,15Cu^{2+}/0,075Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$ e $0,10Cu^{2+}/0,10Sn^{2+}/0,10Zn^{2+}$, todos contendo $0,30$ mol L^{-1} de EDTA. pH 3,23.151

TABELA 6.16: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,10Cu^{2+}/0,10Sn^{2+}/0,10Zn^{2+}$; (2) $0,15Cu^{2+}/0,075Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$ e (3) $0,20Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$, todos contendo $0,30$ mol L^{-1} de EDTA. pH $\approx 3,23$ e $v = 10,0$ mV s^{-1}154

TABELA 6.17: Densidades de corrente (j) obtidas em $-1,26$ V a partir dos banhos (1) $0,20Cu^{2+}$, $0,050Sn^{2+}$ e $0,20Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$; (2) $0,15Cu^{2+}$, $0,075Sn^{2+}$ e $0,15Cu^{2+}/0,075Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$ e (3) $0,10Cu^{2+}$, $0,10Sn^{2+}$ e $0,10Cu^{2+}/0,10Sn^{2+}/0,10Zn^{2+}$, todos na razão 1:1 com EDTA. pH $\approx 3,23$ e $v = 10,0$ mV s^{-1} 160

TABELA 6.18: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,10Cu^{2+}/0,10Sn^{2+}/0,10Zn^{2+}$, $0,15Cu^{2+}/0,075Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$ e $0,20Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$, todos contendo $0,30$ mol L^{-1} de EDTA, com $q_d 3,0$ C cm^{-2} em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).....167

TABELA 6.19: Composição química (%m) do eletrodepósito produzido a partir do banho $0,10Cu^{2+}/0,10Sn^{2+}/0,10Zn^{2+}$, com $0,30$ mol L^{-1} de EDTA em $E_d -1,70$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , em dois aumentos diferentes, 35x e 300x.169

TABELA 6.20: Composição química (%m) do eletrodepósito produzido a partir do banho $0,10Cu^{2+}/0,10Sn^{2+}/0,10Zn^{2+}$, com $0,30$ mol L^{-1} de EDTA, em $E_d -1,70$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} . Aumento de 300x, em diferentes regiões do eletrodepósito.170

TABELA 6.21: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (2) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ 183

TABELA 6.22: Densidades de corrente (j) obtidas em $-1,35\text{ V}$ a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$, $0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,075\text{Cu}^{2+}$, $0,075\text{Sn}^{2+}$, $0,15\text{Zn}^{2+}$, e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:1 com EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ 188

TABELA 6.23: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, com $q_d\ 3,0\text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).192

TABELA 6.24: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (2) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ 203

TABELA 6.25: Densidades de corrente (j) obtidas em $-1,31\text{ V}$ a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,20\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,075\text{Cu}^{2+}$, $0,15\text{Sn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:1 com EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$ 208

TABELA 6.26: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, com $q_d\ 3,0\text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).212

TABELA 6.27: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$224

TABELA 6.28: Densidades de corrente (j) obtidas em $-1,33\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,125\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,125\text{Cu}^{2+}$, $0,125\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,125\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:1 com EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$228

TABELA 6.29: Composição química (%m) dos produzidos a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).....235

TABELA 6.30: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$252

TABELA 6.31: Densidades de corrente (j) obtidas em $-0,90\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,10\text{Cu}^{2+}$, $0,10\text{Sn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,15\text{Cu}^{2+}$, $0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,20\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:2 com NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$257

TABELA 6.32: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).....262

TABELA 6.33: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (2) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$274

TABELA 6.34: Densidades de corrente (j) obtidas em $-0,90\text{V}$ e $-1,51\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,075\text{Cu}^{2+}$, $0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:2 com NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$278

TABELA 6.35: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).282

TABELA 6.36: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (2) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$291

TABELA 6.37: Densidades de corrente (j) obtidas em $-0,70\text{V}$ e $-1,15\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,20\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,075\text{Cu}^{2+}$, $0,15\text{Sn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:2 com NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$295

TABELA 6.38: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_d299

TABELA 6.39: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$308

TABELA 6.40: Densidades de corrente (j) obtidas em $-0,80V$ e $-1,10V$ a partir dos banhos (1) $0,125Cu^{2+}$, $0,050Sn^{2+}$ e $0,125Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,125Zn^{2+}$; (2) $0,125Cu^{2+}$, $0,125Sn^{2+}$ e $0,125Cu^{2+}/0,125Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$ e (3) $0,050Cu^{2+}$, $0,125Sn^{2+}$ e $0,050Cu^{2+}/0,125Sn^{2+}/0,125Zn^{2+}$, todos na razão 1:2 com NTA. $pH \approx 4,99$ e $v = 10,0$ $mV s^{-1}$312

TABELA 6.41: Composição química (%m) dos produzidos a partir dos banhos $0,125Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,125Zn^{2+}$, $0,125Cu^{2+}/0,125Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$ e $0,050Cu^{2+}/0,125Sn^{2+}/0,125Zn^{2+}$, todos contendo $0,60 mol L^{-1}$ de NTA, com qd $3,0 C cm^{-2}$ em diferentes E_d317

TABELA 6.42: Matriz de dados, composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn e composição dos banhos ($mol L^{-1}$) de eletrodeposição propostos no planejamento fatorial de misturas na presença de EDTA e NTA.337

Índice de Figuras

FIGURA 3.1: Estrutura do EDTA.....	63
FIGURA 3.2: Estrutura do NTA.....	65
FIGURA 6.1: Superfícies de resposta para as equações de regressão do modelo cúbico especial para as respostas (a) $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$ e (b) $\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$. Onde 1,00 equivale a 0,20 mol L ⁻¹ , 0,75 a 0,15 mol L ⁻¹ , 0,50 a 0,10 mol L ⁻¹ , 0,25 a 0,125 mol L ⁻¹ e 0,00 a 0,050 mol L ⁻¹ (concentração de cada metal).	56
FIGURA 6.2: Superfícies de resposta para as equações de regressão do modelo cúbico especial para as respostas (a) $\text{pH}_{1(\text{NTA})}$ e $\text{pH}_{2(\text{NTA})}$. Onde 1,00 equivale a 0,20 mol L ⁻¹ , 0,75 a 0,15 mol L ⁻¹ , 0,50 a 0,10 mol L ⁻¹ , 0,25 a 0,125 mol L ⁻¹ e 0,00 a 0,050 mol L ⁻¹ (concentração de cada metal).	58
FIGURA 6.3: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH para as espécies de EDTA.....	63
FIGURA 6.4: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constante de equilíbrio para formação dos complexas de Cu ²⁺ com os ânions OH ⁻ e Y ⁴⁻	64
FIGURA 6.5: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constante de equilíbrio para formação dos complexas de Zn ²⁺ com os ânions OH ⁻ e Y ⁴⁻	65
FIGURA 6.6: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constante de equilíbrio para formação dos complexas de Sn ²⁺ com os ânions OH ⁻ e Y ⁴⁻	66
FIGURA 6.7: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH para as espécies de NTA.	70

FIGURA 6.8: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constante de equilíbrio para formação dos complexas de Cu^{2+} com os ânions OH^- e NTA^{3-} 72

FIGURA 6.9: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constante de equilíbrio para formação dos complexas de Zn^{2+} com os ânions OH^- e NTA^{3-} 73

FIGURA 6.10: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 obtidas a partir dos banhos (a) eletrólito base + $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—); eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (-----) e eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (-----); (b) eletrólito base + $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (c) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$; (d) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. pH $\approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ 81

FIGURA 6.11: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 obtidas a partir dos banhos “branco” contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ EDTA na ausência (-----) e presença (—) de $2,02 \text{ mol L}^{-1}$ de ES. Ambas em pH $\approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ 82

FIGURA 6.12: (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 nos banhos (a) eletrólito base + $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$, (b) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$ e (c) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, em diferentes v : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') pico c_2 ; (b') pico c_2 ; (c') pico c_2 e (c'') pico c_3 84

FIGURA 6.13: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) eletrólito base + $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$, (b) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$ e (c) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, em diferentes ω : 0 Hz (—), $0,83 \text{ Hz}$ (-----), $1,0 \text{ Hz}$ (.....), $1,67 \text{ Hz}$ (-----), $3,33 \text{ Hz}$ (-----), $6,67 \text{ Hz}$ (.....), $10,0 \text{ Hz}$ (.....), $13,33 \text{ Hz}$ (-----), $16,67 \text{ Hz}$ (.....) e $20,0 \text{ Hz}$ (-----). $v = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$ 87

FIGURA 6.14: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d 3,0 C cm⁻², sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) –0,82 V; (d)–(f) –1,26 V; (g)–(i) –1,50 V; (j)–(l) –1,60 V e (m)–(o) –1,70 V, a partir dos banhos (a), (d), (g), (j) e (m) 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺; (b), (e), (h), (k) e (n) 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e (c), (f), (i), (l) e (o) 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺. 94

FIGURA 6.15: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ EDTA: (a) ausência de ES e (b) presença de ES. pH ≈3,23 e $v = 10,0$ mV s⁻¹. 96

FIGURA 6.16: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 obtidas a partir do banho 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ EDTA. (a) –1,50 V na presença de ES, (b) –1,50 V na ausência de ES, (c) –1,30 V na presença de ES. pH ≈3,23 e $v = 10,0$ mV s⁻¹. 97

FIGURA 6.17: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ EDTA: (a) presença de ES e (b) ausência de ES, em diferentes v : 1,0 mV s⁻¹ (—), 2,0 mV s⁻¹ (-----), 5,0 mV s⁻¹ (.....), 10,0 mV s⁻¹ (-----), 20,0 mV s⁻¹ (.....), 30,0 mV s⁻¹ (.....), 50,0 mV s⁻¹ (.....), 75,0 mV s⁻¹ (-----) e 100,0 mV s⁻¹ (.....). 98

FIGURA 6.18: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ EDTA: (a) presença de ES, (b) ausência de ES, em diferentes ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (-----), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (-----), 3,33 Hz (.....), 6,67 Hz (.....), 10,0 Hz (.....), 13,33 Hz (-----), 16,67 Hz (.....) e 20,0 Hz (-----). $v = 2,0$ mV s⁻¹. 99

FIGURA 6.19: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos potenciostaticamente em E_d –1,60 V com q_d 2,0 C cm⁻² (a)–(a'); 3,0 C cm⁻² (b)–(b') e 10,0 C cm⁻² (c)–(c'); na presença de MgSO₄ (a)–(c) e na ausência de MgSO₄ (a')–(c'), a partir do banho ZnSO₄ 0,050 mol L⁻¹ + EDTA 0,050 mol L⁻¹.104

FIGURA 6.20: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ NTA}$: (a) na ausência (-----) e presença (—) de ES, (b) na ausência de ES e (c) na presença de ES. $\text{pH} \approx 3,23$ e $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$106

FIGURA 6.21: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ NTA}$: (a) presença de ES e (b) ausência de ES, em diferentes ν : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $\nu^{1/2}$: (a') presença de ES e (b') ausência de ES.107

FIGURA 6.22: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ NTA}$: (a) presença de ES, (b) ausência de ES, em diferentes ω : 0 Hz (—), $0,83 \text{ Hz}$ (-----), $1,0 \text{ Hz}$ (.....), $1,67 \text{ Hz}$ (-----), $3,33 \text{ Hz}$ (.....), $6,67 \text{ Hz}$ (.....), $10,0 \text{ Hz}$ (.....), $13,33 \text{ Hz}$ (-----), $16,67 \text{ Hz}$ (.....) e $20,0 \text{ Hz}$ (-----). $\nu = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$108

FIGURA 6.23: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos potenciostaticamente em $E_d -1,60 \text{ V}$ com $q_d 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ (a)–(a'); $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ (b)–(b') e $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ (c)–(c'); na presença de ES (a)–(c) e na ausência de ES (a')–(c'), a partir do banho $\text{ZnSO}_4 0,050 \text{ mol L}^{-1} + \text{NTA } 0,050 \text{ mol L}^{-1}$112

FIGURA 6.24: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos de CuSO_4 e EDTA (1:1) em diferentes concentrações: (.....) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$, (-----) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$, (.....) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$, (-----) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$, (.....) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e (—) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$. $\text{pH} \approx 3,23$ e $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$117

FIGURA 6.25: Micrografias dos eletrodepósitos de Cu sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60 \text{ V}$, com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; (c) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; (d) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; (e) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e (f) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$118

FIGURA 6.26: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Cu, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , obtido para os banhos: $0,050Cu^{2+}/0,050Y^{4-}$; $0,075Cu^{2+}/0,075Y^{4-}$; $0,10Cu^{2+}/0,10Y^{4-}$; $0,125Cu^{2+}/0,125Y^{4-}$; $0,15Cu^{2+}/0,15Y^{4-}$ e $0,20Cu^{2+}/0,20Y^{4-}$120

FIGURA 6.27: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos de $SnCl_2$ e EDTA (1:1) em diferentes concentrações: (—) $0,050Sn^{2+}/0,050Y^{4-}$, (- - - - -) $0,075Sn^{2+}/0,075Y^{4-}$, (· · · · ·) $0,10Sn^{2+}/0,10Y^{4-}$, (- - - - -) $0,125Sn^{2+}/0,125Y^{4-}$, (· · · · ·) $0,15Sn^{2+}/0,15Y^{4-}$ e (· · · · ·) $0,20Sn^{2+}/0,20Y^{4-}$. pH $\approx 3,23$ e $v = 10,0$ mV s^{-1}122

FIGURA 6.28: Micrografias dos eletrodepósitos de Cu sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60$ V, com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos (a) $0,050Sn^{2+}/0,050Y^{4-}$; (b) $0,075Sn^{2+}/0,075Y^{4-}$; (c) $0,10Sn^{2+}/0,10Y^{4-}$; (d) $0,125Sn^{2+}/0,125Y^{4-}$; (e) $0,15Sn^{2+}/0,15Y^{4-}$ e (f) $0,20Sn^{2+}/0,20Y^{4-}$124

FIGURA 6.29: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Sn, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , obtido para os banhos: $0,050Sn^{2+}/0,050Y^{4-}$; $0,075Sn^{2+}/0,075Y^{4-}$; $0,10Sn^{2+}/0,10Y^{4-}$; $0,125Sn^{2+}/0,125Y^{4-}$; $0,15Sn^{2+}/0,15Y^{4-}$ e $0,20Sn^{2+}/0,20Y^{4-}$125

FIGURA 6.30: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos de $ZnSO_4$ e EDTA (1:1) em diferentes concentrações: (· · · · ·) $0,050Zn^{2+}/0,050Y^{4-}$; (- - - - -) $0,075Zn^{2+}/0,075Y^{4-}$; (· · · · ·) $0,10Zn^{2+}/0,10Y^{4-}$; (- - - - -) $0,125Zn^{2+}/0,125Y^{4-}$; (· · · · ·) $0,15Zn^{2+}/0,15Y^{4-}$ e (—) $0,20Zn^{2+}/0,20Y^{4-}$. pH $\approx 3,23$ e $v = 10,0$ mV s^{-1}127

FIGURA 6.31: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn, sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60$ V, com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos (a) $0,050Zn^{2+}/0,050Y^{4-}$; (b) $0,075Zn^{2+}/0,075Y^{4-}$; (c) $0,10Zn^{2+}/0,10Y^{4-}$; (d) $0,125Zn^{2+}/0,125Y^{4-}$; (e) $0,15Zn^{2+}/0,15Y^{4-}$ e (f) $0,20Zn^{2+}/0,20Y^{4-}$129

FIGURA 6.32: Padrão de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Zn, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60$ V com (a) $q_d 3,0$ C cm^{-2} e (b) $q_d 10,0$ C cm^{-2} , obtidos a partir do banho $0,20Zn^{2+}/0,20Y^{4-}$131

FIGURA 6.33: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir de banhos de CuSO_4 e NTA (1:2) em diferentes concentrações: (.....) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; (-----) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; (.....) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; (-----) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$, (.....) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e (——) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$134

FIGURA 6.34: Micrografias dos eletrodepósitos de Cu sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60 \text{ V}$, com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; (c) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; (d) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; (e) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e (f) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$ 135

FIGURA 6.35: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Cu, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtido para os banhos: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$137

FIGURA 6.36: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos de SnCl_2 e NTA (1:2) em diferentes concentrações: (——) $0,050\text{Sn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; (-----) $0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; (.....) $0,10\text{Sn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; (-----) $0,125\text{Sn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; (.....) $0,15\text{Sn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e (.....) $0,20\text{Sn}^{2+}/0,40\text{Y}^{3-}$. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$138

FIGURA 6.37: Micrografias dos eletrodepósitos de Sn sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60 \text{ V}$, com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos (a) $0,050\text{Sn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; (b) $0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; (c) $0,10\text{Sn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; (d) $0,125\text{Sn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; (e) $0,15\text{Sn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e (f) $0,20\text{Sn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$141

FIGURA 6.38: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Sn, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos para os banhos: $0,050\text{Sn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,10\text{Sn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Sn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; $0,15\text{Sn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e $0,20\text{Sn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$142

FIGURA 6.39: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir de banhos de $ZnSO_4$ e NTA (1:2) em diferentes concentrações: (.....) $0,050Zn^{2+}/0,10NTA^{3-}$, (-.....) $0,075Zn^{2+}/0,15NTA^{3-}$, (.....) $0,10Zn^{2+}/0,20NTA^{3-}$, (-.....) $0,125Zn^{2+}/0,25NTA^{3-}$, (.....) $0,15Zn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e (—) $0,20Zn^{2+}/0,40NTA^{3-}$. $pH \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ 144

FIGURA 6.40: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn, sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60 \text{ V}$, com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos (a) $0,050Zn^{2+}/0,10NTA^{3-}$; (b) $0,075Zn^{2+}/0,15NTA^{3-}$; (c) $0,10Zn^{2+}/0,20NTA^{3-}$; (d) $0,125Zn^{2+}/0,25NTA^{3-}$; (e) $0,15Zn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e (f) $0,20Zn^{2+}/0,40NTA^{3-}$ 145

FIGURA 6.41: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Zn, sobre substrato de aço 1010, produzido em $E_d -1,60 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, para os banhos: $0,050Zn^{2+}/0,10NTA^{3-}$; $0,075Zn^{2+}/0,15NTA^{3-}$; $0,10Zn^{2+}/0,20NTA^{3-}$; $0,125Zn^{2+}/0,25NTA^{3-}$; $0,15Zn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e $0,20Zn^{2+}/0,40NTA^{3-}$148

FIGURA 6.42: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições (—) $0,20 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$; (—) $0,15 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$; (—) $0,10 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$; (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$; (—) $0,075 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$; (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$; (—) $0,075 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$; (—) $0,125 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$; (—) $0,125 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$ e (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} Cu^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} Sn^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $pH \approx 3,23$, $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$149

FIGURA 6.43: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} com H_2O e Y^{4-} , (.....) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, (.....) $[CuY]^{2-}$, (.....) $[Sn(H_2O)_6]^{2+}$, (.....) $[SnY]^{2-}$, (—) $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ e (.....) $[ZnY]^{2-}$, a partir dos banhos (a) $0,20Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$, (b) $0,15Cu^{2+}/0,075Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$ (c) $0,10Cu^{2+}/0,10Sn^{2+}/0,10Zn^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.152

FIGURA 6.44: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (d) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$155

FIGURA 6.45: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,20\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—); (b) $0,15\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,075\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,075\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (—) e (c) $0,10\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,10\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,10\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$160

FIGURA 6.46: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes v : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') pico c_2 e (a') pico c_3 ; (b') pico c_2 e (b'') pico c_3 e (c') pico c_2 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a), (b) e (c).163

FIGURA 6.47: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes ω : 0 Hz (—), $0,83 \text{ Hz}$ (-----), $1,0 \text{ Hz}$ (.....), $1,67 \text{ Hz}$ (-----), $3,33 \text{ Hz}$ (.....), $6,67 \text{ Hz}$ (.....), $10,0 \text{ Hz}$ (.....), $13,33 \text{ Hz}$ (-----), $16,67 \text{ Hz}$ (.....) e $20,0 \text{ Hz}$ (-----). $v = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$164

FIGURA 6.48: Esquematização da análise pontual da composição química dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos, em $-1,70 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, na presença de $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.169

FIGURA 6.49: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,60 \text{ V}$; (d)–(f) $-0,82 \text{ V}$; (g)–(i) $-1,26 \text{ V}$; (j)–(l) $-1,50 \text{ V}$; (m)–(o) $-1,60 \text{ V}$ e (p)–(r) $-1,70 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (d), (g), (j), (m) e (p) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h), (k), (n) e (q) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i), (l), (o) e (r) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.173

FIGURA 6.50: Tamanho médio de grão dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos em vários E_d a partir dos banhos (\blacktriangle) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (\bullet) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (\blacksquare) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.175

FIGURA 6.51: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.178

FIGURA 6.52: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.181

FIGURA 6.53: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} com H_2O e Y^{4-} , ($\cdots\cdots$) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ($\cdots\cdots$) $[\text{CuY}]^{2-}$, ($\cdots\cdots$) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ($\cdots\cdots$) $[\text{SnY}]^{2-}$, (—) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e ($\cdots\cdots$) $[\text{ZnY}]^{2-}$, a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.182

FIGURA 6.54: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$184

FIGURA 6.55: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,20\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (—) e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,075\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,20\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$187

FIGURA 6.56: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes v : $1,0\text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') picos c_2 e c_3 e (b') picos c_2 e c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a) e (b).189

FIGURA 6.57: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes v : ω : 0 Hz (—), $0,83\text{ Hz}$ (-----), $1,0\text{ Hz}$ (.....), $1,67\text{ Hz}$ (-----), $3,33\text{ Hz}$ (.....), $6,67\text{ Hz}$ (.....), $10,0\text{ Hz}$ (.....), $13,33\text{ Hz}$ (-----), $16,67\text{ Hz}$ (.....) e $20,0\text{ Hz}$ (-----). $v = 2,0\text{ mV s}^{-1}$191

FIGURA 6.58: Micrografias dos eletrodepósitos, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(b) $-0,60\text{ V}$; (c)–(d) $-0,82\text{ V}$; (e)–(f) $-1,26\text{ V}$; (g)–(h) $-1,50\text{ V}$; (i)–(j) $-1,60\text{ V}$ e (k)–(l) $-1,70\text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (c), (e), (g), (i) e (k) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b), (d), (f), (h), (j) e (l) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.196

FIGURA 6.59: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, com ângulo rasante; (b) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, com incidência normal, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.199

FIGURA 6.60: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.....201

FIGURA 6.61: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} com H_2O e Y^{4-} , (.....) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (-----) $[\text{CuY}]^{2-}$, (.....) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (-----) $[\text{SnY}]^{2-}$, (——) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e (-----) $[\text{ZnY}]^{2-}$, a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.202

FIGURA 6.62: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$204

FIGURA 6.63: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,20\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (-----) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (——) e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,15\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,075\text{Zn}^{2+}$ (-----) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (——), todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$207

FIGURA 6.64: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes v : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (——), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') picos c_2 e c_3 e (b') picos c_2 e c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a) e (b).....209

FIGURA 6.65: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes ν : ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (-----), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (-----), 3,33 Hz (-----), 6,67 Hz (-----), 10,0 Hz (-----), 13,33 Hz (-----), 16,67 Hz (.....) e 20,0 Hz (-----). $\nu = 2,0\text{ mV s}^{-1}$211

FIGURA 6.66: Micrografias dos eletrodepósitos, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(b) $-0,60\text{ V}$; (c)–(d) $-0,82\text{ V}$; (e)–(f) $-1,26\text{ V}$; (g)–(h) $-1,50\text{ V}$; (i)–(j) $-1,60\text{ V}$ e (k)–(l) $-1,70\text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (c), (e), (g), (i) e (k) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b), (d), (f), (h), (j) e (l) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.217

FIGURA 6.67: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.219

FIGURA 6.68: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.220

FIGURA 6.69: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} com H_2O e Y^{4-} , (.....) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (-----) $[\text{CuY}]^{2-}$, (-----) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (-----) $[\text{SnY}]^{2-}$, (—) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e (-----) $[\text{ZnY}]^{2-}$, a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.222

FIGURA 6.70: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e (d) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $\nu = 10,0\text{ mV s}^{-1}$223

FIGURA 6.71: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,125\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (—); (b) $0,125\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,125\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—) e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,125\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,125\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$228

FIGURA 6.72: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes v : $1,0\text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') picos c_1 , c_2 e c_3 ; (b') picos c_1 , c_2 e c_3 ; (c') picos c_1 e c_3 (c'') pico c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a), (b) e (c).231

FIGURA 6.73: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes ω : 0 Hz (—), $0,83\text{ Hz}$ (-----), $1,0\text{ Hz}$ (.....), $1,67\text{ Hz}$ (-----), $3,33\text{ Hz}$ (.....), $6,67\text{ Hz}$ (.....), $10,0\text{ Hz}$ (.....), $13,33\text{ Hz}$ (-----), $16,67\text{ Hz}$ (.....) e $20,0\text{ Hz}$ (-----). $v = 2,0\text{ mV s}^{-1}$233

FIGURA 6.74: Micrografias dos eletrodepósitos, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,60\text{ V}$; (d)–(f) $-0,82\text{ V}$; (g)–(i) $-1,26\text{ V}$; (j)–(l) $-1,50\text{ V}$, (m)–(o) $-1,60\text{ V}$ e (p)–(r) $-1,70\text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (d), (g), (j), (m) e (p) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h), (k), (n) e (q) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i), (l), (o) e (r) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.238

FIGURA 6.75: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.242

FIGURA 6.76: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.....244

Figura 6.77: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições (—) $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ e (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA com $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ 248

FIGURA 6.78: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$; (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (d) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$253

FIGURA 6.79: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,10\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,10\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (—); (b) $0,15\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,075\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,075\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (—) e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$256

FIGURA 6.80: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA em diferentes v : $1,0\text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0\text{ mV s}^{-1}$ (- - - - -), $5,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·), $10,0\text{ mV s}^{-1}$ (- - - - -), $20,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·), $30,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·), $50,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·), $75,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·) e $100,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') pico c_2 e (a'') pico c_3 ; (b') picos c_2 e c_3 e (c') pico c_2 e (c'') pico c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a), (b) e (c).260

FIGURA 6.81: Micrografias dos eletrodepósitos, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,51\text{ V}$; (d)–(f) $-0,75\text{ V}$; (g)–(i) $-0,95\text{ V}$ e (j)–(l) $-1,60\text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (d), (g) e (j) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h) e (k) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i) e (l) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.266

FIGURA 6.82: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.270

FIGURA 6.83: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.272

FIGURA 6.84: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$275

FIGURA 6.85: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,20\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (—) e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,075\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,20\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$277

FIGURA 6.86: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA em diferentes v : $1,0\text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') picos c_2 e c_3 e (b') picos c_2 e c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a) e (b).280

FIGURA 6.87: Micrografias dos eletrodepósitos, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(b) $-0,51\text{ V}$; (c)–(d) $-0,75\text{ V}$; (e)–(f) $-0,95\text{ V}$ e (g)–(h) $-1,60\text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (c), (e) e (g) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b), (d), (f) e (h) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.286

FIGURA 6.88: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.287

FIGURA 6.89: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.289

FIGURA 6.90: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$292

FIGURA 6.91: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,20\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (-----) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—) e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,15\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,075\text{Zn}^{2+}$ (-----) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$295

FIGURA 6.92: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA em diferentes v : $1,0\text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $30,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $50,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $75,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') picos c_2 e c_3 e (b') picos c_2 e c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a) e (b).....297

FIGURA 6.93: Micrografias dos eletrodepósitos, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(b) $-0,51\text{ V}$; (c)–(d) $-0,75\text{ V}$; (e)–(f) $-0,95\text{ V}$ e (g)–(h) $-1,60\text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (c), (e) e (g) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b), (d), (f) e (h) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.302

FIGURA 6.94: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.304

FIGURA 6.95: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60\text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.306

FIGURA 6.96: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e (d) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$310

FIGURA 6.97: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,125\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (—); (b) $0,125\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,125\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—) e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,125\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,125\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$311

FIGURA 6.98: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA em diferentes v : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') pico c_2 e (a'') pico c_3 ; (b') picos c_2 e c_3 ; (c') pico c_2 e (c'') pico c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a), (b) e (c).315

FIGURA 6.99: Micrografias dos eletrodepósitos, com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,51 \text{ V}$; (d)–(f) $-0,75 \text{ V}$; (g)–(i) $-0,95 \text{ V}$ e (j)–(l) $-1,60 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (d), (g) e (j) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h) e (k) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i) e (l) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.320

FIGURA 6.100: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.324

FIGURA 6.101: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.326

FIGURA 6.102: Variância explicada (%) para cada componente principal (PC). A seta indica o número ideal de PC's para representar os dados originais.339

FIGURA 6.103: Gráficos de *scores* (a) ■ - 2EDTA, 9EDTA, 6NTA; ■ - 1EDTA, 8EDTA, 5NTA; ■ - 4EDTA, 1NTA, 8NTA; ■ - 5EDTA, 2NTA, 9NTA; ■ - 3EDTA, 10EDTA, 7NTA; ■ - 6EDTA, 3NTA, 10NTA e ■ - 7EDTA, 4NTA e *loadings* (b) para a PCA da composição química dos eletrodepósitos e composição dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn.341

FIGURA 6.104: Gráficos de *scores* ● - Gr₁: 5EDTA e 3EDTA; ■ - Gr₂: 1EDTA, 2EDTA, 6EDTA, 7EDTA, 9EDTA, 10EDTA, 2NTA, 6NTA, 7NTA, 9NTA e 10NTA ; ▲ - Gr₃: 4EDTA, 1NTA, 8NTA e 4NTA e ▼ - 3NTA, 5NTA e 8EDTA para a PCA da composição química dos eletrodepósitos e composição dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, em relação à classe aderência.343

FIGURA 6.105: Dendograma da composição química dos eletrodepósitos (%m) e composição dos banhos de eletrodeposição (mol L^{-1}) de Cu-Sn-Zn.345

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM BANHO NÃO-CIANETADO PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Cu-Sn-Zn. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.

A eletrodeposição da liga ternária Cu-Sn-Zn sobre aço 1010 a partir de um banho ácido com os sais de EDTA ou NTA foi investigada, com várias proporções dos íons metálicos nos banhos. A concentração desses metais nos banhos foi determinada através da montagem de um planejamento fatorial de misturas com pseudocomponentes. Dos resultados obtidos por titulação potenciométrica foram determinadas equações de regressão, as quais permitiram estudos da análise de variância e das superfícies de resposta. Destes estudos, foi determinado o pH ótimo para os estudos dos banhos de Cu-Sn-Zn. Efeitos da utilização do EDTA ou NTA nos banhos de eletrodeposição de Cu, Sn, Zn e Cu-Sn-Zn, sem ES também foram avaliados. Curvas voltamétricas de eletrodeposição mostraram que a composição do banho e a presença de EDTA ou NTA afetaram a cinética e a termodinâmica do processo de redução. O mecanismo de redução na presença de EDTA ocorreu, em geral, pela redução de $[\text{CuY}]^{2-}$, seguido por $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{SnY}]^{2-}$ e $[\text{ZnY}]^{2-}$. Já na presença de NTA, a redução iniciou-se pelos complexos $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{SnNTA}]^-$, seguidos por $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$, $[\text{ZnNTA}]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$. Caracterização dos eletrodepósitos por EDX mostrou que, na presença de NTA a redução dos íons Zn(II) foi mais facilitada e, também, que existe um potencial de eletrodeposição onde ocorre a transição das ligas Cu-Sn para as ligas Cu-Sn-Zn, o qual depende do complexante utilizado e da composição do banho. Análises de DRX mostraram que, em geral, a mistura das fases Sn, Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ indicaram a formação da liga Cu-Sn-Zn. Análise morfológica mostrou que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foram formados por cristalitos globulares e/ou irregulares de diferentes tamanhos, com aglomerados de cristalitos dispersos e/ou dendríticos, dependendo da composição do banho. Análise de rugosidade média mostrou que os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos contendo NTA foram mais rugosos. Análise multivariada relacionou a composição do banho com a composição química dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, fornecendo a relação entre tais parâmetros.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NON-CIANYDE BATH FOR Cu-Sn-Zn ALLOYS ELECTRODEPOSITION. CHARACTERIZATION OF THE Cu-Sn-Zn ELECTRODEPOSITS.

The electrodeposition of Cu-Sn-Zn ternary alloys onto AISI 1010 steel from an acid bath with EDTA or NTA salts was investigated, with various proportions of the metal ions in the baths. The concentration of these metals in the baths was determined by factorial design of mixtures with pseudocomponents. From potentiometric titration of these baths were determined regression equations, which led to studies of variance analysis and of surface response. These studies allowed to a pH of stabilization of the Cu-Sn-Zn electrodeposition baths. The Cu-Sn-Zn voltammetric profile showed five cathodic regions: c_1 , c_1' , c_2 , c_3 and c_4 (depending on bath composition), and the conditional potentials for the Cu^{2+} , Sn^{2+} and Zn^{2+} complexes indicated that these regions were associated, respectively, with reduction of $[\text{CuY}]^{2-}$ complex to Cu; $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex to Sn; $[\text{SnY}]^{2-}$ complex to Sn; H_2O to H_2 ; and $[\text{ZnY}]^{2-}$ complex to Zn. In the presence of NTA, $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ and $[\text{SnNTA}]^-$, $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$; H_2O and $[\text{ZnNTA}]^-$ and $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$, respectively, in the regions c_1 , c_2 , c_3 and c_4 . Cu-Sn-Zn electrodeposits produced at $E_d -1.70$ V with $q_d 3.0$ C cm^{-2} were characterized by EDS, SEM, XRD and confocal optical microscopy (COM) analysis. EDS indicated that a transition potential exists wherein a transition from Cu-Sn binary alloy to Cu-Sn-Zn ternary alloy occurred and, also, that Cu-Sn-Zn co-deposition was normal, preferential or anomalous depending on the bath composition. Moreover, this analyze showed that Zn reduction was facilitated in the presence of NTA. SEM of electrodeposits showed that they were formed by globular and/or irregular crystallites, and, in general, by clusters of crystallites of different sizes dispersed on this layer, depending on the bath composition. COM analysis showed that electrodeposit produced from NTA was more roughness than with EDTA. XRD pattern indicated that the Cu-Sn-Zn electrodeposits, depending on the composition of the baths, presented low crystallinity or crystalline structure with mixture of SnO, η - Cu_6Sn_5 and Cu_5Zn_8 phases or pure Sn, η - Cu_6Sn_5 and Cu_5Zn_8 phases. Multivariate analysis allows extracting the maximum relevant chemical information from the data.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS	7
2.2. LIGAS TERNÁRIAS DE Cu-Sn-Zn.....	7
2.3. AGENTES COMPLEXANTES.....	18
2.3.1. EDTA [50].....	18
2.3.2. NTA [51].....	19
2.4. MODELAGEM DE MISTURAS [52].....	20
2.4.1. MISTURAS DE TRÊS COMPONENTES [52]	21
2.4.2. PSEUDOCOMPONENTES [52]	24
2.5. ANÁLISE MULTIVARIADA – QUIMIOMETRIA	25
3. OBJETIVOS.....	29
4. MATERIAL E MÉTODO.....	33
4.1. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS.....	33
4.2. REAGENTES	34
4.3. LIMPEZA DOS MATERIAIS	35
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
5.1. DEFINIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS BANHOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA TERNÁRIA Cu-Sn-Zn – PLANEJAMENTO DE MISTURAS.....	37

5.2. OTIMIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO – AÇO 1010	44
5.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS	44
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1. ESTUDO POTENCIOMÉTRICO	47
6.1.1. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn, NA PRESENÇA DE EDTA OU NTA, PROPOSTOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL DE MISTURAS	47
6.1.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ESTABILIDADE E SOLUBILIDADE DOS BANHOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA OU NTA	49
6.2. ESTUDO DA QUÍMICA DE SOLUÇÃO	60
6.2.1. COMPOSIÇÃO DOS BANHOS DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA EM FUNÇÃO DO pH – DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES	61
6.2.2. COMPOSIÇÃO DOS BANHOS DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE NTA EM FUNÇÃO DO pH – DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES	68
6.3. ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn PRESENÇA DE EDTA + MgSO ₄ E DE Zn NA PRESENÇA DE EDTA + MgSO ₄ OU NTA + MgSO ₄ : ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS	76
6.3.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DO ELETRODO DE AÇO 1010 NOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA E MgSO ₄	77
6.3.2. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA E MgSO ₄	87

6.3.3. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA E MgSO ₄	91
6.3.4. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DO ELETRODO DE AÇO 1010 NOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE EDTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO ₄	94
6.3.5. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Zn OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS À BASE DE EDTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO ₄	100
6.3.6. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE EDTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO ₄	101
6.3.7. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DO ELETRODO DE AÇO 1010 NOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE NTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO ₄	104
6.3.8. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE NTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO ₄	109
6.3.9. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE NTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO ₄	110
6.4. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu, Sn e Zn À BASE DE EDTA OU NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	113

6.4.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu, Sn e Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	114
6.4.1.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	114
6.4.1.2. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Sn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	120
6.4.1.3. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	126
6.5. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu, Sn E Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	131
6.5.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	131
6.5.2. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Sn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	137
6.5.3. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS.....	142
6.6. ESTUDOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn PROPOSTOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL DE MISTURAS, EM MEIO ÁCIDO, NA PRESENÇA DE EDTA.....	148

6.6.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO PRIMEIRO GRUPO: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	150
6.6.2. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	165
6.6.3. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	170
6.6.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	176
6.6.5. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	179
6.6.6. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO SEGUNDO GRUPO: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	182
6.6.7. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO	

GRUPO À BASE DE EDTA: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	191
6.6.8. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	194
6.6.9. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	198
6.6.10. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	200
6.6.11. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS A PARTIR DO TERCEIRO GRUPO: 0,050Cu ²⁺ /0,20Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,15Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺	202
6.6.12. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,050Cu ²⁺ /0,20Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,15Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺	211
6.6.13. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,050Cu ²⁺ /0,20Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,15Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺	214

- 6.6.14. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ 218
- 6.6.15. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ 219
- 6.6.16. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO QUARTO GRUPO: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ 221
- 6.6.17. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ 233
- 6.6.18. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ 236
- 6.6.19. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ 240
- 6.6.20. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ 242

6.7. CONCLUSÃO PARCIAL DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA	245
6.8. ESTUDOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn PROPOSTOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL DE MISTURAS, EM MEIO ÁCIDO, NA PRESENÇA DE NTA.....	247
6.8.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO PRIMEIRO GRUPO: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	250
6.8.2. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE NTA: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	261
6.8.3. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE NTA: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	264
6.8.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE NTA: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ e 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	268
6.8.5. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE NTA: 0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ , 0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺ E 0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺	271

6.8.6. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO SEGUNDO GRUPO: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	273
6.8.7. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE NTA: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	281
6.8.8. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	283
6.8.9. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE NTA: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	286
6.8.10. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE NTA: 0,050Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,20Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,15Zn ²⁺	288
6.8.11. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO TERCEIRO GRUPO: 0,050Cu ²⁺ /0,20Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,15Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺	290
6.8.12. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE NTA: 0,050Cu ²⁺ /0,20Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺ E 0,075Cu ²⁺ /0,15Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺	298

6.8.13. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$	300
6.8.14. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-ZN PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE NTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$	303
6.8.15. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE NTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$	305
6.8.16. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO QUARTO GRUPO: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$	307
6.8.17. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE NTA: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$	316
6.8.18. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE NTA: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$	318
6.8.19. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE NTA: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$	322

6.8.20. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE NTA: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$	324
6.9. CONCLUSÃO PARCIAL PARCIAL DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE NTA	326
6.10. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DOS ESTUDOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA E NTA	328
6.11. ANÁLISE MULTIVARIADA	335
6.11.1. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS - PCA.....	339
6.11.2. ANÁLISE HIERÁRQUICA DE AGRUPAMENTOS - HCA.....	343
7. CONCLUSÃO	347
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	353

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A eletroquímica envolve fenômenos químicos associados à separação das cargas. Muitas vezes essa separação das cargas leva a transferência de carga, que pode ocorrer homoganeamente em solução, ou heterogeneamente na superfície do eletrodo. Na realidade, para assegurar eletroneutralidade, tem lugar duas ou mais reações de transferência de carga, em direções opostas. Exceto no caso de reações redox homogêneas, as reações de transferência de carga estão separadas no espaço usualmente ocorrendo em eletrodos diferentes, imersos em solução numa célula. Estes eletrodos estão ligados por meios condutores, tanto na solução como externamente, de tal modo que a carga pode ser transportada. Se a configuração da célula permite, os produtos das duas reações podem ser separados [1]. A eletroquímica tem um papel muito importante na indústria em vários tipos de aplicações incluindo a eletrólise, o processamento e o acabamento de metais, as baterias e as células de combustível, e o tratamento de águas e de efluentes [1].

A eletrodeposição é um método que vem sendo utilizado desde meados do século XIX na determinação gravimétrica de metais onde o metal é eletrodepositado a partir de uma solução de seus cátions sobre um substrato que age como catodo [2]. Além da finalidade decorativa, tem uma grande importância no processo industrial, pois confere certas propriedades aos substratos empregados, sendo que cerca de trinta metais podem ser eletrodepositados em seu estado puro, entre eles o cobre, o estanho e zinco.

O cobre, Cu, é um dos metais mais importantes industrialmente, de coloração avermelhada, dúctil, maleável e bom condutor de eletricidade. Conhecido desde a pré-história, o Cu é utilizado atualmente, para a produção de materiais condutores de eletricidade (fios e cabos), e em diversas ligas metálicas como, por exemplo, latão e bronze. O estanho, Sn, é um metal prateado, maleável e sólido nas condições ambientais. Não se oxida facilmente ao ar e é resistente a corrosão. É usado para produzir diversas ligas metálicas utilizadas para recobrir outros metais para protegê-los contra corrosão. O zinco, Zn, é um dos metais mais amplamente

empregados industrialmente, na produção de material ativo de alta pureza para ser utilizado nos anodos de baterias primárias ou secundárias; como película para proteção contra a corrosão de outros metais, por exemplo, aço; como agente redutor de algumas reações químicas e como anodo de sacrifício.

Os banhos para a eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn contêm complexantes, ácido etilenodiaminoacético (EDTA) ou ácido nitrilotriacético (NTA), para se observar as alterações na morfologia, composição química, estrutura, rugosidade e aderência dos eletrodepósitos, obtidos a partir destes banhos, os quais podem afetar profundamente as propriedades dos mesmos. As diferentes concentrações dos íons metálicos de interesse, ou seja, Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} , foram determinados pela montagem de um planejamento fatorial de misturas com pseudocomponentes. Em seguida a análise conjunta dos resultados de titulação potenciométrica destes banhos, bem como o tratamento estatístico dos dados, forneceram uma condição ótima de pH, onde os banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA ou NTA foram estáveis, permitindo os estudos seguintes.

As técnicas eletroanalíticas, tais como voltametria e potenciometria foram utilizadas para caracterizar os processos de eletrodeposição e o banho de eletrodeposição, respectivamente. Os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos contendo diferentes concentrações de Cu(II), Sn(II) e Zn(II), na presença de EDTA ou NTA, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX) e microscopia óptica confocal (MOC). Estes estudos nos permitirão estabelecer as melhores condições para a obtenção de eletrodepósitos com características desejáveis para as mais diversas aplicações. Além do mais, o conhecimento gerado destes estudos com EDTA e NTA tende a aumentar a aplicação dos mesmos nos mais diferentes sistemas para eletrodeposição de metais puros e ligas, as quais são, na maioria das vezes, obtidas a partir de banhos tóxicos e agressivos. Por fim, de posse dos resultados obtidos pela caracterização dos eletrodepósitos da liga ternária de Cu-Sn-Zn, a aplicação na análise multivariada, utilizando-se análise de componentes principais e análise hierárquica de agrupamentos, permitiu extrair as informações mais importantes deste conjunto de dados.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS

O processo de eletrodeposição de metais, no estado puro ou formando ligas, sobre substratos metálicos não nobres, por conseguinte mais baratos, permite que estes eletrodépósitos sejam empregados industrialmente com excelentes resultados. Uma liga metálica consiste num sólido ou líquido metálico formado pela mistura de dois ou mais elementos [1]. Há ligas formadas somente de metais e outras formadas de metais e semimetais (boro, silício, arsênio, antimônio) e de metais e não-metais (carbono, fósforo). Apesar da grande variedade de metais existentes, a maioria não é empregada no estado puro, é interessante ressaltar que as ligas metálicas possuem propriedades diferentes dos elementos que as originam, visando, entre outras coisas, a reduzir os custos de produção. O emprego industrial de ligas é significativo devido às suas propriedades, que são mais atraentes frente às dos respectivos metais puros. Além de serem materiais mais baratos, de um modo geral, as ligas apresentam, por exemplo, maior dureza, resistência mecânica e à corrosão, boa aparência e conseqüentemente conferem novas propriedades ao substrato. As ligas ternárias podem ser obtidas através de diversos processos como, processo de fusão, compressão, processo eletrolítico, processos de revestimento, galvanização, anodização, flandres e oxidação.

2.2. LIGAS TERNÁRIAS DE Cu-Sn-Zn

Historicamente, a liga de Cu-Sn-Zn foi eletrodepositada pela primeira vez em 1844 sendo mencionada em uma patente britânica. Posteriormente, em outra patente britânica de 1852, Newton mencionou a preparação de uma placa de

banho ternária usando complexos de cianeto de cobre, potássio zincado e potássio estanhado.

A utilização da liga Cu-Sn-Zn pela indústria se deve às suas propriedades decorativas, elevada resistência à corrosão [1], boa aderência e soldabilidade [2-5]. Estas ligas são mais interessantes que as Cu-Zn do ponto de vista decorativo, pois os eletrodepósitos obtidos da liga ternária possuem melhor resistência mecânica [1]. Em operações industriais de solda, as ligas Cu-Sn-Zn são comumente formadas devido às reações interfaciais que ocorrem entre a solda (liga Zn-Sn) e o substrato (Cu) [2-5]. Além de não possuírem o metal tóxico Pb em sua composição, o que é interessante do ponto de vista ambiental, e serem de baixo custo, estas ligas quando formadas possuem boa aderência e propriedades protetoras, razão pelas quais estes materiais são utilizados também como revestimento ou subcamada depositada sobre substrato de cobre [1].

As indústrias automobilísticas, aeronáuticas, navais, bélicas e de construção civil são as principais responsáveis pelo consumo de metal em grande escala. São também representativos os setores de eletrônica e comunicações, cujo consumo de metal, apesar de quantitativamente inferior, tem importância capital para a economia contemporânea. Além do mais, as ligas Cu-Zn-Sn podem ser utilizadas na indústria de componentes computacionais e de celulares, como baterias de lítio, por possuírem maior capacidade eletroquímica que baterias de lítio à base de carbono [6,7].

Também, as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn tem sido utilizadas como precursor em processos de selenização [8-13] e sulfurização [14-18].

Li et al. [8] demonstraram uma rota de eletrodeposição para preparar filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Os filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ foram preparados por coeletrodeposição do precursor metálico Cu-Zn-Sn e, subsequentemente, o recozimento em atmosfera de selênio. A eletrodeposição do precursor Cu-Sn-Zn foi realizada potenciostaticamente usando uma cela de três eletrodos com um contra eletrodo de Pt, um eletrodo de calomelano saturado como referência e um eletrodo de Mo como eletrodo de trabalho.

ZHANG et al. [9] prepararam filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) por selenização de precursores coeletrodepositados de Cu-Zn-Sn, os quais foram eletrodepositados sobre substrato de vidro revestidos de Mo em processo de uma etapa. A eletrodeposição do precursor Cu-Sn-Zn foi realizada usando uma cela de três eletrodos com um contra eletrodo de Pt, um eletrodo de prata/cloreto de prata como referência e um eletrodo de Mo como eletrodo de trabalho.

AMAL (2012) et al. [10] prepararam filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ por selenização da liga metálica precursora (Cu-Zn-Sn).

ZOPPI et al. [11] produziram filmes finos policristalinos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) por selenização do precursor Cu(Zn,Sn) para aplicações em células solares.

JUSKENAS et al. [12] demonstraram uma via electroquímica de duas fases para fabricação de camadas precursoras de Cu-Zn-Sn (CZT) e Se para um filme fino de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) absorvedor de células solares.

CHEN et al. [13] desenvolveram uma nova técnica para o crescimento de filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) de alta qualidade. Os filmes finos de CZTSe foram fabricados sobre camadas de Mo pela coeletrodeposição dos precursores de Cu-Zn-Sn seguido de recozimento em vapores de selênio sobre no substrato.

ARAKI (2008) et al. [14] fabricaram precursores empilhados de Cu, Sn e Zn sobre substratos de vidro/Mo por evaporação de feixe de elétrons. Seis tipos de precursores, com sequências de empilhamento diferentes foram preparados por evaporação sequencial de Cu, Sn e Zn, com aquecimento do substrato. Os precursores foram sulfurados para fabricar os filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) de células solares.

ARAKI (2009) et al. [15] prepararam filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) por sulfurização de precursores de Cu-Zn-Sn eletrodepositados. Os precursores de Cu-Zn-Sn foram eletrodepositados sobre substratos de vidro revestidos com Mo, em um processo de uma etapa.

SCRAGG [16] apresentou um processo de duas fases para fabricação de filmes CZTS, o qual consiste na eletrodeposição sequencial das camadas de Cu, Sn e Zn, seguido de um tratamento térmico na presença de vapor de S (sulfurização).

AMAL (2013) et al. [17] realizaram a deposição em uma etapa única da camada precursora de Cu-Zn-Sn (CZT) para preparar um filme fino de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

HE et al. [18] prepararam filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) através de um processo de coeletrodeposição de precursores de Cu-Sn-Zn através de um novo eletrólito e otimizaram os parâmetros sobre substratos de Mo, seguido por recozimento em atmosfera saturada de enxofre.

As ligas ternárias de Cu-Sn-Zn podem ser produzidas por diversas técnicas, isto é, por fusão dos metais puros [19-23]; pela adição de Cu a liga Sn-Zn por técnica de molde normal [24]; por eletrodeposição da liga ternária utilizando solução de cianeto alcalino [25-28]; por eletrodeposição de multicamadas de filme fino [7] e por processo “electroless” [29].

YU L., et al. [19] investigaram neste trabalho soldas de Sn-9Zn-xCu(SZ-xCu) com $x = 0; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8$ e 10 %m. Lingotes de solda foram preparadas por fusão de estanho puro (99,95%), Zn (99,999%) e Cu (99,999%).

HSU et al. [20] estudaram o comportamento da precipitação das fases α_1 e γ em ligas de Cu-Zn-Sn. A liga foi preparada utilizando Cu (99,99%), zinco de elevada pureza (99,97%) e estanho (99,97%), os quais foram fundidos em uma cápsula de quartzo, sob proteção de argônio no vácuo.

RIGLOS et al. [21] estudaram a estabilidade de fase em ligas ternárias de Cu-Zn com elementos da coluna 14 (Ge, Si ou Sn). As ligas foram preparadas por fusão usando metais puros 99,99%. Outros procedimentos de fusão para as três ligas foram realizados em cápsulas de quartzo selada em atmosfera de Ar.

NEISHI et al. [22] estudaram a superelasticidade a baixa temperatura em ligas de Cu-Zn-Sn processadas por severa deformação plástica. As amostras de

alta pureza Cu (99,96%), Zn (99,99%) e Sn (99,9%) foram derretidos e depois convertidos para produzir lingotes em forma de bastonete.

MIN et al. [23] desenvolveram soldas de Sn-n-Cu livres de Pb. Lingotes de solda foram preparados por fusão de Sn puro (99,95%), Zn (99,99%), e Cu (99,999%).

ABD EL-SALAM et al. [24] estudaram o efeito da adição de Cu nas propriedades estrutural e mecânica de ligas de Sn-Zn. Sn, Zn e Cu altamente puros foram usados para obter ligas de Sn-8,6 %mZn e Sn-8,6 %mZn-(0,5 – 2,0 %m)Cu, as quais foram preparadas pela técnica de molde normal.

BADARULZAMAN et al. [25] produziram neste estudo a eletrodeposição de ligas ternárias de Cu-Sn-Zn utilizando uma solução de cianeto alcalina.

PICINCU (2001a) et al. [26] investigaram a deposição de ligas de Cu-Zn-Sn a partir de um banho de cianeto alcalino comercial usando técnicas voltamétricas e microscopia eletrônica.

PICINCU (2001b) et al. [27] investigaram a química de um banho de cianeto alcalino comercial para deposição de ligas de Cu-Zn-Sn. Investigando a influência da concentração dos metais Cu(I), Zn(II) e Sn(IV) nos estudos voltamétricos, composição química e morfologia do depósito.

MIU et al. [28] estudaram a eletrodeposição das ligas ternárias de Cu-Zn-Sn a partir de banho contendo cianeto de sódio, cianeto de cobre, óxido de zinco, estanato de sódio e sulfato de sódio. Neste trabalho, os autores estudaram o efeito do pH, a influência da densidade de corrente na coloração dos eletrodepósitos, o mecanismo de eletrodeposição da liga Cu-Zn-Sn e estudo de voltametria cíclica dos processos anódicos.

Nas ligas eletrodepositadas, a quantidade de cada metal presente na mesma é de extrema importância para a obtenção das características desejadas. Vale ressaltar que em se tratando de eletrodeposição de ligas ternárias de Cu-Sn-Zn

a literatura é bastante escassa de informações, portanto o estudo de tais ligas permitirá aprofundar o conhecimento sobre o processo de eletrodeposição das mesmas.

Segundo MIU et al. [28], o eletrodepósito formado pela liga ternária Cu-Sn-Zn pode apresentar coloração dourada. Os banhos estudados nesse trabalho foram à base de cianeto. Os autores observaram que ligas de Cu-Sn-Zn contendo menos de 57,0 % de cobre são estáveis, pois mantêm seu brilho original após um ano de exposição ao ar, devido à sua boa resistência à corrosão. Ademais, a presença do metal cobre, mesmo em teor de 1,0 %, é fundamental para que haja resistência mecânica. A presença de zinco evita a oxidação de todo o material da liga e melhora a aderência da mesma ao substrato de cobre [9], enquanto a de Sn em quantidades maiores que 6,0 % melhora as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e à perda de zinco pela liga [8]. O voltamograma cíclico de polarização catódica contém três picos de redução indicando a deposição de Sn, Cu e Zn respectivamente. Aumentando a densidade de corrente ou o pH favorece a formação de um revestimento amarelo, valores menores de tais parâmetros favorecem a formação de um revestimento rosa, como um resultado direto da variação do teor de Zn no eletrodepósito. O processo anódico é dificultado se o potencial for muito positivo. O processo de codeposição da liga ternária apresenta uma sequência de eletrodeposição: inicialmente deposita-se o Sn, em seguida deposita-se o Cu com algumas espécies de Zn, seguido pela deposição de Zn e finalmente a liga ternária Cu-Sn-Zn.

XIN-KUAI et al. [29], através de deposição “electroless” da liga ternária Cu-Sn-Zn, obtiveram depósitos com 10,0 μm de espessura. O banho continha, além dos sais dos três metais, dois agentes complexantes A (álcool) e B (composto orgânico). A camada de Cu-Sn-Zn (60,0 %, 10,0 %, 30,0 %) formada suporta mudanças coloração e é mais resistente à corrosão que o bronze (matriz), dependendo da qualidade e da composição da liga. O desempenho de tais ligas é melhor quanto maior sua regularidade e compactação e também quanto maior o conteúdo de Sn e Zn. O agente complexante B diminui a taxa de deposição, porém melhora o desempenho de nivelamento e compactação, portanto, as propriedades da camada de revestimento são melhoradas notavelmente.

VAGRAMYAN et al. [11] (Patente N° SU1236010-A1 e Su1236010-A) propuseram eletrólitos contendo sulfato de cobre, sulfato de zinco, pirofosfato de potássio, cloreto estanoso e polivinilpirrolidona. A eletrodeposição foi realizada entre 20,0 – 40,0 °C, densidade de corrente 50,0 – 180,0 A/m², pH 7,0 – 8,5, utilizando aço como catodo e bronze ou bronze-aço como anodo. Os autores propuseram que a concentração de Cu no eletrólito garante 75,0 – 90,0 % do mesmo depositado na liga, enquanto o teor de Sn é de 1,0 – 3,0 %. O aditivo polivinilpirrolidona garante força, depósitos não-frágeis de até 10,0 µm de espessura, devido à tensão interna reduzida. Os testes mostram que o eletrólito proposto produz revestimentos de Cu-Sn-Zn com propriedades de antifricção alta e resistência ao desgaste.

CHOU et al. [31] investigaram o efeito da velocidade de resfriamento sobre tensão-deformação e microestrutura da liga Cu11,89% Zn-7,68% Sn por eletrônica microscopia de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Como resultado da observação por MEV foram observadas estruturas dendríticas. A partir da análise de DRX das amostras, duas fases diferentes (α -Cu e α -CuSn) ocorreram.

Dada a importância da quantidade de cada metal presente na liga ternária eletrodepositada para se conseguir as características desejadas, o presente trabalho contemplará banhos para eletrodeposição de ligas ternárias de Cu-Sn-Zn onde cada um dos três metais que a compõe estará presente ora em maior quantidade, ora em uma quantidade intermediária aos outros dois metais e ora em menor quantidade, visando obter ligas ternárias com diferentes composições químicas e conseqüentemente características diferentes para diferentes aplicações. Visto que as ligas binárias de Cu-Zn, Cu-Sn e Sn-Zn tem algumas de suas propriedades melhoradas com a adição de um terceiro elemento, isto é, Sn, Zn e Cu, respectivamente, como mostrado abaixo.

As ligas de Cu-Zn são conhecidas como latão e são utilizadas em moedas, medalhas, bijuterias, radiadores de autos, ferragens, etc. A presença de Zn (5,0 – 45,0 %) confere a estas ligas, maior ductibilidade e faz com que apareça uma nova fase que torna o latão menos trabalhável. A adição de uma pequena quantidade de Sn aumenta a resistência à corrosão por água do mar.

As ligas de Cu-Sn são conhecidas como bronze e são utilizadas na fabricação de molas de elevada resistência, braçadeiras, tampões, tubos flexíveis, anéis, argolas e varetas para soldagem, dentre outras, por apresentar elevada dureza e boa resistência mecânica e à corrosão, além de ser bom condutor de eletricidade. A presença de Sn aumenta a elasticidade, a dureza e a ductibilidade dessas ligas. A adição de Zn eleva a resistência mecânica ao desgaste.

As ligas de Sn-Zn são utilizadas no revestimento de peças para motocicletas e automóveis, ferramentas e partes de instrumentos científicos de precisão, por oferecerem resistência à corrosão. A adição de Cu aumenta a resistência à corrosão, a resistência mecânica e dureza dessa liga.

Deste modo, como pode ser verificado acima, ênfase tem sido dada para obtenção desta liga com composição e coloração adequadas. Porém é válido mencionar outra característica importante do eletrodepósito que é a sua estrutura, a qual poderá determinar suas propriedades. Então, a análise da estrutura cristalográfica do eletrodepósito é essencial, embora as fases do mesmo, determinadas por difração de raios-X sejam frequentemente diferentes daquelas obtidas por equilíbrio térmico (diagrama de fases) [32].

É reportado na literatura [8,9,11,12,15,18,32,33] que a estrutura da liga de Cu-Sn-Zn é formada por uma mistura de metais puros e/ou ligas binárias destes metais, devido à baixa solubilidade de certos compostos uns nos outros. Vários autores relataram que a análise de difração de raios-X de eletrodépósitos Cu-Sn-Zn indicou, respectivamente, uma mistura das fases:

- ü Cu, Sn, Zn, CuSn, CuZn e Cu₅Zn₈; (Cu:Zn:Sn = 44,69:29,59:25,72 at%) [9]
- ü η -Cu_{6,26}Sn₅, Sn e ε -CuZn₅; (Cu:Zn:Sn = 44,41:32,69:22,90 at%) [12]
- ü fcc, hcp, bct, bcc, γ -CuZn, ε -CuZn, ε -Cu₃Sn, ζ -Cu₁₀Sn₃, δ -Cu₄₁Sn₁₁, γ -CuSn, η -Cu₆Sn₅ e η' -Cu₆Sn₅; [33]
- ü Zn, Sn, Cu₆Sn₅ e CuZn₂; (Cu:Sn:Zn = 42:24:34) e (Cu:Zn:Sn = 2:1,05:1 at%) [8,18]
- ü CuZn, Cu₅Zn₈, Cu e Sn, (Cu/(Zn+Sn) = 0,85 e Zn/Sn = 1,08) [15] e

ü Zn, Sn, Cu₅Zn₈ e η-Cu₆Sn₅. (Cu/(Zn+Sn) = 0,97; Zn/Sn = 1,40 e Cu/Sn = 2,40 at%) [11].

As ligas eletrodepositadas apresentam a tendência de serem materiais mais duros, menos dúcteis e formados por grãos de menor tamanho que os das ligas obtidas metalurgicamente ou por deposição “electroless”, o que é interessante na utilização desses depósitos como subcamada. Também, apesar da dificuldade encontrada na codeposição de diferentes metais, usualmente as ligas eletrodepositadas são de melhor qualidade que eletrodepósitos de metais puros, pois por serem formadas por grãos muito pequenos, levam a eletrodepósitos mais nivelados e brilhantes; são mais duras; mais resistentes mecanicamente e à corrosão. Por isso, os estudos do processo de eletrodeposição da liga Cu-Sn-Zn são importantes para que se obtenha um eletrodepósito com as características desejadas.

Nosso laboratório tem como objetivo o estudo da eletrodeposição de diferentes materiais metálicos a partir de banhos de eletrodeposição de baixa corrosividade e toxicidade como, por exemplo, banhos à base de EDTA, NTA, sorbitol, glicerol, tartarato de sódio, etc.

Para a análise do processo de eletrodeposição, temos empregado as técnicas eletroquímicas clássicas (potenciodinâmica, cronopotenciométrica, cronoamperométrica) e do banho de eletrodeposição, as espectroscópicas clássicas (na região do visível ou ultravioleta) e as eletroanalíticas (potenciometria e/ou condutometria). Para analisar os eletrodepósitos formados, temos empregado métodos eletroquímicos-químicos de análise in-situ [34] e ex-situ [35]. Estes métodos baseados em associações da técnica potenciodinâmica com a técnica espectrofotométrica de absorção atômica (método de análise ex-situ [35]), que permite obter um espectro eletroquímico da liga, e assim caracterizá-la quanto a sua composição; da técnica potenciodinâmica ou cronopotenciométrica ou cronoamperométrica com a espectroscópica na região do visível – ou seja, a técnica espectroeletroquímica (método de análise in-situ [34]), o qual permite obter uma

avaliação morfológica dos filmes em diferentes regiões de potencial ou corrente de deposição.

Os banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn são em geral à base de cianeto [1,25-29] que, por sua toxicidade, exigem manuseio cuidadoso e disposição adequada dos efluentes, para atender as normas da ISO 14000 de controle ambiental dos efluentes. Além disso, são soluções instáveis, pois a composição dos mesmos varia com o uso, exigindo constante manutenção. Deve-se mencionar também que a presença de cianeto no banho não é suficiente para que sejam obtidos eletrodépósitos brilhantes, sendo necessários aditivos orgânicos como, por exemplo, acetato de chumbo (o qual aumenta a toxicidade do banho) para atingir esta finalidade [1]. Para atender as normas ambientais, um banho de eletrodeposição contendo EDTA ou NTA como agentes complexantes é promissor como substituto aos banhos à base de cianeto, visto que o EDTA e o NTA além de estabilizarem os íons em solução, não são tóxicos.

Em nosso grupo de pesquisa, temos estudado a ação do EDTA sobre a eletrodeposição de Ag [36]; Ag-Zn [37]; Cu-Zn [38]; Fe-Zn [39]; Sn [40] e Zn [41]. Foi observado que o EDTA não somente estabilizou os íons metálicos em solução, como também apresentou características abrilhantadoras para estes eletrodépósitos e impediu o desenvolvimento de dendritos e trincas. Outro complexante, para os íons Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} , de nosso interesse é o NTA. Este tem sido utilizado na recuperação eletrolítica de metais [42] a partir de soluções contendo agentes complexantes-quelantes como EDTA, NTA e citrato em uma célula de dois compartimentos com uma membrana comercial trocadora de cátion (MTC).

Recentemente, em nosso grupo de pesquisa, estudamos a eletrodeposição de zinco sobre aço 1010, na presença de NTA [43]. Os resultados mostraram que o NTA atua como abrilhantador dos filmes de zinco quando presente na concentração de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$. Além do mais, os eletrodépósitos de zinco apresentaram baixo conteúdo de oxigênio.

Os estudos mencionados acima mostram que o EDTA ou NTA são muito promissores quando presentes nos banhos para eletrodeposição de ligas e

metais, devido às suas propriedades abrillantadoras e niveladoras e, sendo assim no presente projeto farão parte dos banhos de eletrodeposição a serem desenvolvidos e estudados.

Vale mencionar que a literatura reporta que o EDTA e o NTA podem formar complexos estáveis com metais como Zn^{2+} , Cu^{2+} e Sn^{2+} . Com o NTA esses metais formam complexos na proporção molar 1:1 e 1:2 [44] e formam também complexos com o EDTA na proporção 1:1. Estes complexantes provavelmente permitirão o desenvolvimento de banhos de eletrodeposição estáveis, ou seja, sem precipitados, o que é fundamental para obtenção de eletrodepósitos sem inclusões dos mesmos.

Com respeito às normas ambientais, outro fator a se considerar é a necessidade de tratamento dos efluentes do processo eletrolítico. Para se alcançar a sustentabilidade, é desejável que os efluentes deste processo não possuam nenhum metal dissolvido, embora a Legislação Brasileira [45] estabeleça limites de concentração de metais em mananciais e efluentes. Para a remoção de íons metálicos dos efluentes das indústrias de galvanoplastia (banhos de descarte e águas de lavagem das peças metálicas), são utilizadas técnicas de precipitação dos metais na forma de hidróxidos insolúveis em água e posterior remoção dos mesmos por microfiltração em membranas [46]. Na sequência deste processo, vem o armazenamento desses precipitados em tambores que ficam lacrados. Para evitar o acúmulo desse material, uma alternativa é a recuperação de metais por eletrodeposição a partir dos efluentes. Há duas formas de eletrodeposição dos íons metálicos a partir dos efluentes: redução dos íons metálicos que permanecem em solução e redução dos precipitados [47,48]. Neste último caso, o processo de redução dos íons depende de uma etapa adicional: a dissolução dos precipitados. Uma grande vantagem destes processos é a obtenção de filmes de alta pureza [49]. Assim, o estudo da recuperação de metais das soluções a serem descartadas (efluentes do processo eletrolítico) é interessante, pois tem como objetivo principal diminuir o máximo possível a quantidade dos íons metálicos no efluente e atender aos requisitos da Legislação Ambiental e às recomendações feitas para se alcançar o desenvolvimento sustentável.

2.3. AGENTES COMPLEXANTES

2.3.1. EDTA [50]

O EDTA, ácido etilenodiaminotetraacético, é um composto orgânico com fórmula molecular ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) e sua estrutura é mostrada na Figura 3.2.

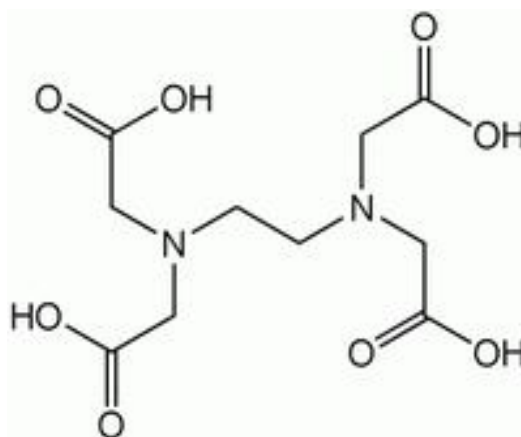


FIGURA 3.1: Estrutura do EDTA.

O composto foi descrito pela primeira vez em 1935 por Ferdinand Munz, que preparou o composto a partir de etilenodiamina e do ácido cloroacético. Hoje em dia, o EDTA é sintetizado principalmente a partir da etilenodiamina (1,2-diaminoetano), formaldeído (metanal) e cianeto de sódio, esta rota produz o sal de sódio. Para descrever o EDTA (Y) e suas várias formas protonadas, químicos distinguem entre Y^{4-} , a base conjugada que é o ligante, e H_4Y , o precursor para este ligante. Em pH muito baixo (condições muito ácidas) predomina a forma protonada H_6Y^{2+} , enquanto que em pH muito alto (condição muito básica), predomina a forma desprotonada Y^{4-} .

Diversas funcionalidades dos complexos de EDTA são relevantes para as suas aplicações. Em primeiro lugar devido à sua elevada afinidade por cátions metálicos.

A mais importante das utilizações industriais envolvem o sequestro de íons metálicos em solução aquosa. Na indústria têxtil, impede que impurezas do íon metálico modifiquem as cores dos produtos tingidos. Na indústria de papel e celulose, inibe a capacidade dos íons metálicos, especialmente Mn^{2+} , de catalisar o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio. O EDTA também é adicionado a alguns alimentos como conservante ou estabilizador para evitar descoloração; pode ser adicionado aos cosméticos para melhorar a sua estabilidade. Em bebidas que contêm ácido ascórbico e benzoato de sódio, ele atenua a formação de benzeno (substância cancerígena). A solubilização de íons férrico perto de pH neutro é realizado utilizando EDTA e esta propriedade é útil na agricultura, incluindo hidroponia, especialmente em solos calcários. O EDTA é um dos mais importantes agentes quelantes utilizados na permuta iônica de separação dos lantanídeos, dentre inúmeras outras aplicações.

2.3.2. NTA [51]

O NTA, ácido nitrilotriacético, é um composto orgânico com fórmula molecular ($C_6H_9NO_6$) e sua estrutura é mostrada na Figura 3.3.

É um derivado do ácido acético utilizado como agente sequestrador que forma complexos estáveis com os íons Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} .

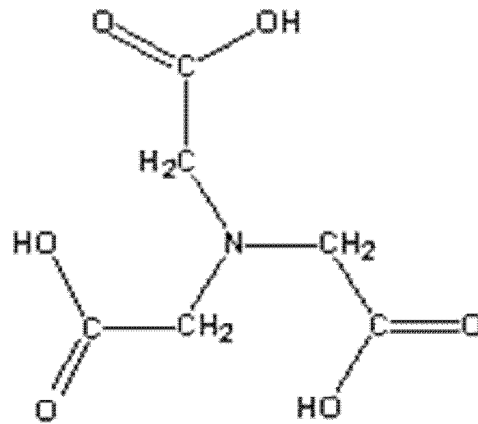


FIGURA 3.2: Estrutura do NTA.

2.4. MODELAGEM DE MISTURAS [52]

Partindo do princípio de que em misturas a soma das proporções dos diversos componentes deverá ser sempre 100%. Desta forma, a equação (1) abaixo se torna válida:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (1)$$

Esta equação retira um grau de liberdade das proporções. Para especificar a composição da mistura, só precisamos fixar as proporções de q-1 componentes. A proporção do último componente será sempre p que falta para completar 100%. Se quisermos modificar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo à equação acima.

Para sistemas de três fatores independentes, podemos realizar experimentos correspondentes a qualquer ponto dentro de um cubo. Caso o sistema seja uma mistura de três componentes, porém, terá de obedecer à restrição $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, que define um triângulo equilátero inscrito no cubo.

Todas as composições possíveis da mistura ternária são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser descrita por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo.

A investigação das propriedades de uma mistura começa postulando um modelo para descrever como as propriedades de interesse variam em função da composição da mistura. Depois, fazemos um planejamento experimental, especificando as composições das misturas a serem estudadas. Finalmente, o modelo é ajustado aos resultados experimentais, avaliado e, se for o caso, comparado com modelos alternativos.

2.4.1. MISTURAS DE TRÊS COMPONENTES [52]

Podemos obter modelos de misturas de três componentes (ou misturas ternárias). Se este modelo é linear ele segue a equação (2):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (2)$$

Porém para isso deverá seguir a seguinte restrição: $x_1+x_2+x_3=1$

Substituindo o termo b_0 por $b_0(x_1+x_2+x_3)$ e agrupando os termos em x_i , obtemos a equação (3):

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 \quad (3)$$

sendo $b_i^* = b_0 + b_i$, para $i=1,2$ e 3 .

Quando $x_i=1$ (e, portanto $x_{j \neq i}=0$), a resposta y_i será igual ao coeficiente b_i^* . Caso o modelo linear não se mostre satisfatório, devemos tentar ajustar um modelo quadrático. Para misturas de três componentes, a expressão geral do modelo quadrático contém dez termos, segundo a equação (4):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (4)$$

Substituindo as relações $1 \times b_0 = (x_1 + x_2 + x_3) \times b_0$ e $b_{11}x_1^2 = b_{11}x_1(1 - x_2 - x_3)$, além de expressões análogas para $b_{22}x_2^2$ e $b_{33}x_3^2$, temos a equação (5):

$$y = b_0(x_1 + x_2 + x_3) + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1(1 - x_2 - x_3) + b_{22}x_2(1 - x_1 - x_3) + b_{33}x_3(1 - x_1 - x_2) + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (5)$$

Agrupando os termos, obtemos finalmente a equação 6,

$$y = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3 \quad (6)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$ e $b_{ij}^* = b_{ij} - b_{ii} - b_{jj}$, com $i \neq j$

Os dez coeficientes desta equação ficaram reduzidos a seis. Para determinar seus valores precisamos de um planejamento experimental contendo pelo menos seis ensaios distintos. Realizando ensaios com os componentes puros, obtemos os valores dos três coeficientes lineares (equação (7)):

$$y_i = b_i^* \quad (7)$$

para $i=1,2$ e 3 , como no modelo linear.

Não é de se estranhar, porém, que efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes sejam importantes para descrever a resposta de determinadas misturas ternárias (os pontos no interior do triângulo). Se esse for o caso, o modelo quadrático se mostrará insuficiente, e precisaremos acrescentar-lhe termos cúbicos. O modelo cúbico completo para uma mistura de três componentes é dado pela equação (8):

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i \leq j}^3 \sum_j^3 b_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j}^3 \sum_{j \leq k}^3 \sum_k^3 b_{ijk} x_i x_j x_k \quad (8)$$

Usando, como de costume, a identidade $x_1+x_2+x_3=1$, e fazendo as substituições apropriadas, podemos chegar à expressão (9)

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 x_2 + b_{13} \cdot x_1 x_3 + b_{23} \cdot x_2 x_3 + d_{12} \cdot x_1 x_2 (x_1 - x_2) + d_{13} \cdot x_1 x_3 (x_1 - x_3) + d_{23} \cdot x_2 x_3 (x_2 - x_3) + b_{123} \cdot x_1 x_2 x_3 \quad (9)$$

Eliminando os termos em d_{ij} , chegamos à expressão do modelo cúbico especial, que possui apenas um termo a mais que o modelo quadrático, e, portanto só precisa de um ensaio adicional (equação (10)):

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 x_2 + b_{13} \cdot x_1 x_3 + b_{23} \cdot x_2 x_3 + b_{123} \cdot x_1 x_2 x_3 \quad (10)$$

Este planejamento é obtido acrescentado um ponto central correspondente à mistura ternária em partes iguais.

Para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo proposto, a análise dos resíduos é de extrema importância, uma vez que esses resíduos devem ser pequenos para que o modelo possa ser considerado bom. Para tal avaliação, o método numérico mais empregado para se examinar a qualidade de ajuste do modelo é a Análise de Variância.

Como fontes de variação para o estudo da Análise de Variância temos a regressão, os resíduos, a falta de ajuste e o erro puro. Seguindo a equação (11) abaixo

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (11)$$

temos que a soma quadrática total (SQ_T) é igual a soma quadrática da regressão (SQ_R) mais a dos resíduos (SQ_r).

Através da equação (11), pode-se dizer que uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior a fração descrita pela regressão,

melhor será o ajuste do modelo. Esse valor pode ser quantificado através do coeficiente de determinação do modelo, R^2 , segundo a equação (12),

$$r^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (12)$$

Quanto mais próximo de 1 o valor de r^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas.

Quando um experimento realizado não apresenta replicatas, não é possível obter uma estimativa do erro aleatório. A soma quadrática residual deixada pelo modelo pode ser decomposta em duas partes: uma causada pelos erros aleatórios e a outra devido à falta de ajuste. Como mencionado anteriormente, se não existem replicatas, logo não é possível obter valores de erro puro e assim a soma quadrática residual é igual à falta de ajuste. Quanto menor a falta de ajuste, as estimativas para um dado nível se desviarão menos da resposta média correspondente.

2.4.2. PSEUDOCOMPONENTES [52]

Geralmente, os problemas de otimização de mistura requerem a presença de todos os componentes, para que tenhamos um produto aceitável. Para isso, é necessário que os “componentes” 1, 2 e 3, ou os vértices do triângulo equilátero, sejam transformados em pseudocomponentes, isto é, misturas dos componentes propriamente ditos.

Como, por exemplo, neste trabalho, para se formar uma liga é necessária a presença de cada um dos metais da liga em alguma proporção mínima. A existência desses limites inferiores também impõe limites superiores para os teores dos componentes. Neste caso, chamamos de c_i a proporção de componente i na mistura, podemos concluir que limite inferior $\leq c_i \leq$ limite superior. Obviamente, a soma de todos esses limites tem de ser menor que um, senão a mistura será

impossível de se preparar. Para tratar os dados utilizando pseudocomponentes deve-se utilizar o modelo cúbico especial.

Os teores da mistura em termos de pseudocomponentes, designados por x_i , são dados pela expressão (13):

$$x_i = \frac{c_i - a_i}{1 - \sum_{i=1}^q \alpha_i} \quad (13)$$

2.5. ANÁLISE MULTIVARIADA – QUIMIOMETRIA

Analisando a história da análise de dados multivariados em química, observa-se que esta faz uso de ferramentas desenvolvidas pelas áreas de ciências sociais e psicologia. Ainda, estas ferramentas se baseiam em sofisticados métodos matemáticos, estatísticos, computacionais e de lógica formal [53,54]. Em química, as análises multivariadas são úteis para planejar ou selecionar procedimentos experimentais ótimos bem como extrair o máximo da informação química relevante pela análise dos dados [55].

Com a aplicação destas ferramentas sobre dados obtidos a partir das áreas da química, surgiu a quimiometria, designada por Svante Wold [56]. Partindo do ponto de vista de que a quimiometria é, teoricamente, a aplicação de quaisquer métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos, ela se inicia então em 1772 com Lavoisier, que deve ser considerado o primeiro quimiometrista, por ter sido o primeiro a usar métodos quantitativos em química [56]. Porém, há um consenso geral de que a quimiometria se iniciou por volta de 1970 com diversos trabalhos científicos, livros e um simpósio, ocorrido em São Francisco, em 1976 [57], todos direcionados para a análise multivariada de dados químicos.

Dentre as áreas tradicionais da química, a química analítica é, atualmente, a mais influenciada pela quimiometria [53]. Informações químicas tais

como, voltamogramas, espectros, cromatogramas, curvas de titulação e outras fontes podem ser digitalizadas formando uma série de números que podem ser representadas como vetores e matrizes [54].

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Analysis Components*) é um método de análise multivariada utilizada para projetar dados n-dimensionais em um espaço de baixa dimensão, ou seja, consiste em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixos mais convenientes para análise dos dados. Isso é feito através do cálculo de componentes principais obtidas fazendo-se combinações lineares das variáveis originais. PCA é um método exploratório porque auxilia na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados, contrastando com estudos direcionados nos quais hipóteses prévias são testadas. É também capaz de separar a informação importante da redundante e aleatória. Em uma análise de componentes principais, o agrupamento das amostras define a estrutura dos dados através de gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são componentes principais (PC's), nos quais os dados são projetados. Os *scores* fornecem a composição das PC's em relação às amostras, enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as PC's são ortogonais, é possível examinar as relações entre amostras e variáveis através dos gráficos dos *scores* e dos *loadings*. O estudo conjunto de *scores* e *loadings* ainda permite estimar a influência de cada variável em cada amostra [58-61].

A análise hierárquica de agrupamentos (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) é um processo hierárquico no qual, em que cada passo a matriz de dados é diminuída em uma dimensão, pela reunião de pares semelhantes, até a reunião de todos os pontos em um único grupo. A HCA interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendograma, os quais agrupam amostras ou variáveis em função da similaridade. O objetivo da HCA é exibir os dados em um espaço bidimensional de maneira a enfatizar os seus agrupamentos e padrões naturais. A distância entre os pontos (amostras ou variáveis) reflete a similaridade de suas propriedades, portanto quanto mais próximos estiverem os pontos no espaço amostral, mais similares eles são. A distância euclidiana e a técnica de conexão

baseada na distância do vizinho mais próximo são as metodologias mais utilizadas para o cálculo da similaridade [62].

Capítulo 3

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

Tendo em vista a grande aplicabilidade e a importância das ligas ternárias de Cu-Sn-Zn, o objetivo deste projeto de doutorado é ampliar o conhecimento sobre o processo de eletrodeposição dessa liga ternária. Introduzir na literatura estudos da eletrodeposição da liga Cu-Sn-Zn sobre o substrato de aço 1010, através de estudos de banhos de eletrodeposição contendo Na_2EDTA e Na_3NTA como agentes complexantes, sendo estes menos tóxicos (livres de cianeto) e agressivos. Também, torna-se importante caracterizar os eletrodepósitos obtidos a partir de diferentes técnicas.

Os objetivos específicos são:

- ü Montar um planejamento fatorial de misturas, variando-se a concentração dos metais de interesse em cada banho a ser estudado;
- ü Avaliar a estabilidade dos banhos (límpidos) de eletrodeposição em toda faixa de pH (0,0 – 14,0) por meio de estudos potenciométricos;
- ü Por meio de estudos estatísticos, avaliar a influência das diferentes concentrações dos íons metálicos e dos complexantes EDTA ou NTA, presentes nos banhos de eletrodeposição, sobre a estabilidade dos mesmos e, então, determinar o melhor pH para os estudos posteriores;
- ü Conhecer o mecanismo e caracterizar potenciodinamicamente o processo de eletrodeposição da liga ternária Cu-Sn-Zn, sendo indispensável também encontrar a influência do EDTA e do NTA sobre o mesmo, pois isto poderia afetar as características químicas, físicas e morfológicas dos eletrodepósitos;
- ü Realizar a caracterização morfológica, estrutural e de composição química dos eletrodepósitos obtidos voltametricamente e potenciostaticamente para examinar se as características dos

OBJETIVOS

mesmos são aceitáveis e consistentes para que possam ser utilizados nas mais diversas aplicações;

- ü Caracterizar os eletrodepósitos quanto a sua aderência, rugosidade e tamanho de grão para analisar a influência da composição dos banhos de eletrodeposição e do tipo de complexante sobre os mesmos;

- ü Avaliar a influência da adição do eletrólito suporte, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aos banhos de eletrodeposição;

- ü Avaliar sob quais condições ocorre a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn;

- ü Utilizar a análise multivariada (Quimiometria) para extrair o máximo da informação química relevante pela análise dos dados e;

- ü Adquirir subsídios para o descarte destes banhos após intensivo uso, em acordo com a ISO 14000.

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODO

4. MATERIAL E MÉTODO

4.1. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Os experimentos voltamétricos foram efetuados utilizando uma célula eletroquímica (de 50 mL) de vidro tipo Metrohm com tampa de Teflon[®] para três eletrodos. Para o estudo do processo de eletrodeposição (técnica voltamétrica) foram utilizados como eletrodos de trabalho, discos de aço 1010 embutidos em Teflon[®] (CSN Co. Brasil), os quais contêm 0,04% P, 0,08% C, 0,30% Mn e 0,05% S) com áreas iguais a 0,368 cm², 0,385 cm², 0,636 cm² e 0,785 cm², para os estudos realizados a partir de banhos na presença de EDTA, NTA, estudos de microscopia óptica confocal e estudos potencioestáticos, respectivamente. Como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi utilizado uma placa de platina e como eletrodo de referência, ao qual todos os potenciais foram referidos, foi utilizado o calomelano (Hg/Hg₂Cl₂/1,0 mol L⁻¹ KCl, E⁰ ≈ 0,268 V).

Para os estudos estatísticos foram utilizadas as ferramentas STATISTICA 7 e MATLAB. Foram utilizados também um pH-metro micronal B 474m para aferir o pH dos banhos estudados e um potencioestato/galvanostato AUTOLAB[®] - 800 mA para realização dos estudos potenciodinâmicos.

A morfologia de superfície dos eletrodepósitos foi examinada com um microscópio eletrônico de varredura Phillips (XL 30 Oxford FEG). Análise dos eletrodepósitos por espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) foi feita com um Zeiss/Leica SEM (LEO 440) e acessório EDS Si/Li, com janela ultrafina de Be. Padrões de difração de raios-X (DRX) foram produzidos com radiação Cu K α (1,5406 Å), usando um gerador de raios-X Rigaku Rotaflex RU200B equipado com um goniômetro, em modo de varredura 2 θ .

A topografia e a rugosidade dos eletrodepósitos foram observadas por microscopia óptica confocal (MOC). As imagens de MOC foram produzidas com um

Olympus, modelo Lext - 3D, microscópio de medição a laser OLS4100. Para determinar o tamanho médio dos grãos dos eletrodepósitos, a partir de imagens obtidas por MEV, foi utilizado o software Image J 1.47t, Wayne Rasband, National Institutes of Health - USA.

Para avaliar a adesão dos eletrodepósitos ao substrato de aço 1010 foi utilizado o padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63], adequado para testes de adesão em tintas e vernizes [64,65]. Para este teste foi utilizada uma fita adesiva Scotch 880 3M. Finalmente, a utilização da análise multivariada para o tratamento de dados (Quimiometria) foi feita através da Análise de Componentes Principais (PCA), utilizando-se o software Pirouette, versão 4.0, Infometrix Inc., Woodville, WA, USA.

4.2. REAGENTES

Água bidestilada e deionizada foi utilizada para a preparação dos banhos de eletrodeposição, lavagem dos eletrodepósitos e também para a limpeza dos materiais.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico:

- ü $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- ü $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- ü $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ü Na_2EDTA
- ü Na_3NTA
- ü $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- ü NaOH
- ü KCl
- ü H_2SO_4
- ü $\text{KH}(\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_4)$.

4.3. LIMPEZA DOS MATERIAIS

Todo material utilizado foi previamente lavado com detergente neutro e água corrente. Em seguida, foi abundantemente enxaguado com água bidestilada e deixado secar ao ar. Antes da utilização dos mesmos foi feita a descontaminação utilizando-se uma solução de sulfonítrica (2 HNO₃ : 1 H₂SO₄). Após a realização dos experimentos os mesmos procedimentos anteriormente descritos foram repetidos.

Capítulo 5

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. DEFINIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS BANHOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA TERNÁRIA Cu-Sn-Zn – PLANEJAMENTO DE MISTURAS

A composição dos diferentes banhos utilizados para a obtenção dos eletrodepósitos da liga ternária de Cu-Sn-Zn foi determinada a partir da montagem de um planejamento fatorial de misturas. Inicialmente foi definido que a concentração total dos íons metálicos em cada banho de eletrodeposição seria igual a $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ (na literatura, encontraram-se banhos em que a concentração dos íons metálicos é de $0,37$ ou $0,45 \text{ mol L}^{-1}$), de modo que a força iônica em todos os banhos fosse igual e também para que fosse adicionado eletrólito suporte (ES), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sempre na mesma concentração.

Há situações em que ocorrem restrições experimentais, como na formulação de ligas ternárias [52], que devem conter simultaneamente os seus três componentes juntos, Cu, Sn e Zn, contendo ou não aditivos, complexantes e/ou ES. Isso é feito utilizando-se pseudocomponentes originais que delimitam uma sub-região de interesse no planejamento de misturas, onde o planejamento experimental é aplicado e a modelagem é válida.

Definida a concentração total dos íons metálicos no banho de eletrodeposição ($0,30 \text{ mol L}^{-1}$), determinou-se que seria preparado um banho base contendo concentrações iguais de cada um dos íons metálicos, devido às restrições experimentais já citadas. Frente às considerações feitas anteriormente, iniciou-se a montagem do planejamento fatorial de misturas para determinar então a concentração final de cada íon metálico no banho de eletrodeposição.

O banho base (C_{Base}) escolhido contém 50,0% ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$) da concentração total dos metais de interesse presentes no banho de eletrodeposição e é representada pela seguinte equação (14):

$$C_{\text{Base}} = 1/6 \text{ Cu}^{2+} + 1/6 \text{ Sn}^{2+} + 1/6 \text{ Zn}^{2+} \quad (14)$$

o que equivale a dizer que o banho base contém os íons metálicos Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} em uma concentração igual a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, isto é, cada íon metálico está presente no banho na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com NETO et al. [52], as proporções dos componentes para formulação de uma mistura ternária, onde a soma dos mesmos é igual a 1 (100,0 %), são mostradas na Tabela 5.1.

TABELA 5.1: Estudo do pH na estabilidade dos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Composição das misturas estudadas.

Ensaíos	Ordem de Realização	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}
1	2°	1*	0	0
2	5°	0	1	0
3	1°	0	0	1
4	9°	1/2 (0,5)	1/2	0
5	6°	1/2	0	1/2
6	8°	0	1/2	1/2
7	3°	1/3 (0,33)	1/3	1/3
8	10°	2/3 (0,66)	1/6	1/6
9	4°	1/6 (0,17)	2/3	1/6
10	7°	1/6	1/6	2/3

* onde 1 = 100,0 % de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

Como mencionado anteriormente, foi definido um banho base contendo $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de cada um dos íons metálicos (50,0 % da concentração total). Sendo assim, a partir da Tabela 5.1, que contém as proporções dos íons metálicos em cada banho de eletrodeposição, determinou-se a concentração de cada um deles, correspondente aos outros 50,0 % da concentração total dos mesmos nos banhos, ou seja, $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo-se assim a Tabela 5.2.

TABELA 5.2: Estudo do pH na estabilidade dos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Concentração parcial dos íons metálicos nos banhos estudados.

Ensaio	Ordem de Realização	$\text{Cu}^{2+} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$\text{Zn}^{2+} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$\text{Sn}^{2+} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$
1	2°	0,15	0,0	0,0
2	5°	0,0	0,15	0,0
3	1°	0,0	0,0	0,15
4	9°	0,075	0,075	0,0
5	6°	0,075	0,0	0,075
6	8°	0,0	0,075	0,075
7	3°	0,050	0,050	0,050
8	10°	0,10	0,025	0,025
9	4°	0,025	0,10	0,025
10	7°	0,025	0,025	0,10

Tendo a concentração total dos íons metálicos definida para o banho de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn, foi montada a Tabela 5.3 onde são mostradas as concentrações finais (reais) de cada um deles nos banhos de eletrodeposição. Tais concentrações foram obtidas somando-se a concentração de cada íon metálico no banho base pré-estabelecido ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$) e aquelas mostradas na Tabela 5.2, correspondentes aos outros 50,0% do banho total,

resultando, como mencionado previamente, em uma concentração total igual 0,30 mol L⁻¹.

TABELA 5.3: Estudo do pH na estabilidade dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn. Concentração total dos íons metálicos nos banhos estudados.

Ensaio	Ordem de Realização	Cu ²⁺ (mol L ⁻¹)	Zn ²⁺ (mol L ⁻¹)	Sn ²⁺ (mol L ⁻¹)
1	5°	0,20	0,050	0,050
2	7°	0,050	0,20	0,050
3	8°	0,050	0,050	0,20
4	6°	0,125	0,125	0,050
5	9°	0,125	0,050	0,125
6	4°	0,050	0,125	0,125
7	1°	0,10	0,10	0,10
8	3°	0,15	0,075	0,075
9	2°	0,075	0,15	0,075
10	10°	0,075	0,075	0,15

Tomando como base as proporções dos componentes mostradas na Tabela 5.1, foi montado o planejamento em rede simplex para a mistura ternária [52] de Cu-Sn-Zn, representado pela Figura 5.1.

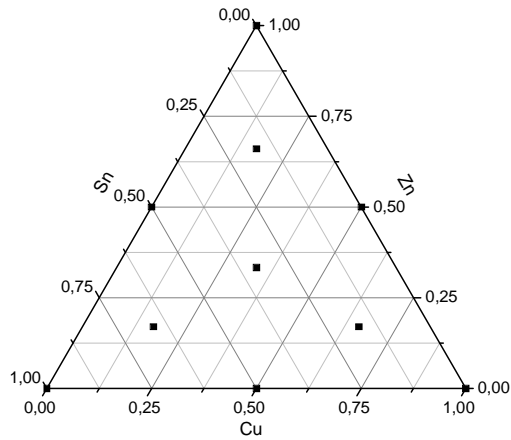


FIGURA 5.3: Pseudocomponentes de um planejamento em rede simplex para o estudo do pH na estabilidade dos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn.

Uma vez que os vértices (metais puros) e as arestas (misturas de dois componentes) do triângulo não fazem parte do trabalho, pois apenas misturas dos três componentes são de interesse, já que as ligas ternárias só se formam quando Cu, Sn e Zn estão presentes nos banhos de eletrodeposição, o planejamento mostrado anteriormente (pseudocomponentes) representa, na verdade, uma área delimitada dentro do planejamento em rede simplex, como pode ser visto na Figura 5.4.

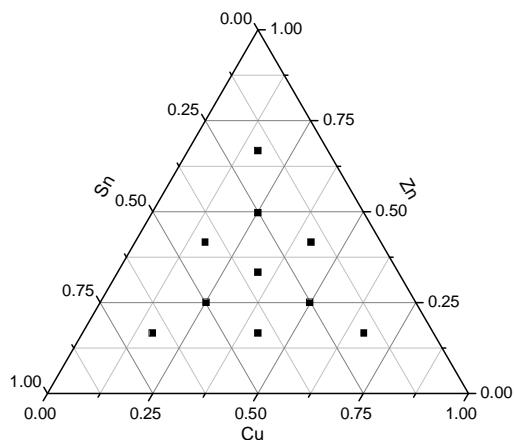


FIGURA 5.4: Área de estudo delimitada dentro do planejamento em rede simplex para o estudo do pH na estabilidade dos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn.

Definidas as concentrações finais (reais) de cada um dos íons metálicos Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} , foram preparados os banhos de eletrodeposição. Além dos sais dos metais de interesse, CuSO_4 , SnCl_2 e ZnSO_4 , os banhos ainda continham os sais Na_2EDTA ou Na_3NTA (complexantes) e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (eletrólito suporte - ES).

Vale mencionar que a literatura reporta que o EDTA e o NTA podem formar complexos estáveis com metais como Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} [66,7]. O EDTA forma com esses íons metálicos complexos estáveis na proporção 1:1, logo, a concentração de EDTA nos banhos de eletrodeposição será igual $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Como o NTA forma complexos estáveis com os íons metálicos Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} nas proporções 1:1 e 1:2, sua concentração nos banhos de eletrodeposição foi determinada a partir de estudos da química de solução (titulações potenciométricas). Estes complexantes provavelmente permitirão o desenvolvimento de banhos de eletrodeposição estáveis, ou seja, sem precipitados, o que é fundamental para obtenção de eletrodos sem inclusões dos mesmos.

O cálculo da força iônica (μ) foi feito a partir da concentração analítica de todos os íons presentes na solução bem como suas cargas, sendo que a força iônica correspondente aos íons metálicos deveria corresponder a 3,0 % da μ total.

Com isso, foi possível calcular a concentração de ES a ser utilizado através da equação de Lewis e Randall, eq. 15:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N c_i Z_i^2 \quad (15)$$

Considerando a concentração total dos íons provenientes de CuSO_4 , ZnSO_4 , SnCl_2 , Na_2EDTA , Na_3NTA e a μ , foi calculada a concentração de ES requerida para manter a μ constante em todos os banhos a serem estudados. Sendo assim, determinou-se que a concentração do ES seria igual a $2,02 \text{ mol L}^{-1}$, referente aos cálculos realizados para o Ensaio 3 uma vez que era o experimento que requeria a maior quantidade de ES. Logo, ele foi utilizado como padrão para adição do mesmo aos banhos de eletrodeposição. Essa diferença na concentração de ES ocorreu uma vez que no SnCl_2 tem-se o ânion Cl^{-1} , que apresenta carga -1, diferente de todos os outros íons que apresentam carga igual a -2.

Por fim, cada banho de eletrodeposição proposto no planejamento fatorial de misturas foi preparado. Além dos metais de interesse, Cu, Sn e Zn os banhos de eletrodeposição continham EDTA + ES ou NTA + ES ou ainda apenas EDTA ou NTA.

Para melhor compreender o processo de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, e o efeito de cada íon metálico nesses banhos, foram estudados também banhos contendo apenas os metais individuais, Cu, Sn ou Zn na presença de EDTA (1:1) ou NTA (1:2) como mostrado na Tabela 5.4.

TABELA 5.4: Estudo dos banhos de eletrodeposição dos metais individuais Cu, Sn e Zn. Concentração dos íons metálicos nos banhos estudados e concentração dos complexantes EDTA ou NTA em cada banho.

Banhos	Cu ²⁺ /mol L ⁻¹	Zn ²⁺ /mol L ⁻¹	Sn ²⁺ /mol L ⁻¹	EDTA/	NTA/
				mol L ⁻¹ (1:1)	mol L ⁻¹ (1:2)
1	0,050	0,050	0,050	0,050	0,10
2	0,075	0,075	0,075	0,075	0,15
3	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20
4	0,125	0,125	0,125	0,125	0,25
5	0,15	0,15	0,15	0,15	0,30
6	0,20	0,20	0,20	0,20	0,40

5.2. TRATAMENTO SUPERFICIAL DO ELETRODO DE TRABALHO – AÇO 1010

Para assegurar que a superfície dos eletrodos de aço 1010 estivesse sempre livre de impurezas que pudessem estar ali adsorvidas e óxidos formados ao ar, antes da realização de cada medida eletroquímica, o mesmo foi polido com lixa 1200 seguido por polimento utilizando-se uma politriz e alumina 0,30 µm. Logo em seguida lavado com água bidestilada. Todos os experimentos eletroquímicos foram conduzidos à temperatura ambiente, 25,0 °C.

5.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Todos os eletrodepósitos a serem caracterizados foram obtidos potenciostaticamente (potencial de eletrodeposição constante) em diferentes

potenciais de eletrodeposição (E_d), os quais variaram dependendo do tipo de complexante utilizado, com densidade de carga de eletrodeposição (q_d) igual a $3,0 \text{ C cm}^{-2}$. Estes eletrodepósitos foram caracterizados quanto a sua morfologia, composição química, estrutura e topografia/rugosidade por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX) e microscopia óptica confocal (MOC), respectivamente.

Para a realização do teste de aderência dos eletrodepósitos ao substrato de aço 1010, uma fita adesiva foi aplicada sobre a área total desses eletrodepósitos e em seguida removida, puxando firmemente em um ângulo de aproximadamente $180,0^\circ$ [63]. O grau de aderência (G_r) foi classificado de acordo com a ABNT NRB 11003 e seguiu a seguinte escala:

- ü G_{r0} : nenhuma área destacada,
- ü G_{r1} : $\approx 5,0 \%$ da área destacada,
- ü G_{r2} : $\approx 15,0 \%$ da área destacada,
- ü G_{r3} : $\approx 35,0 \%$ da área destacada e
- ü G_{r4} : $\approx 65,0 \%$ da área destacada.

Os eletrodepósitos recém obtidos foram abundantemente lavados com água destilada e deionizada, secos e colocados em um dessecador (sob vácuo) até que as análises de caracterização pudessem ser realizadas.

Capítulo 6

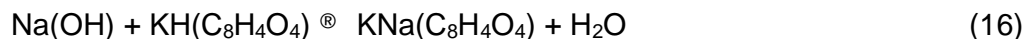
RESULTADOS E DISCUSSÃO

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. ESTUDO POTENCIOMÉTRICO

6.1.1. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn, NA PRESENÇA DE EDTA OU NTA, PROPOSTOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL DE MISTURAS

Inicialmente foi realizada a padronização da solução de NaOH, a qual foi utilizada no estudo da química de solução daqueles banhos propostos no planejamento fatorial de misturas. Nesse processo de padronização foi utilizado como padrão primário uma solução de hidrogenoftalato de potássio ($\text{KH}(\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_4)$). A equação da reação entre o NaOH e $\text{KH}(\text{C}_8\text{O}_8\text{H}_4)$ pode ser representada pela equação (16):



A concentração de NaOH obtida foi igual a $2,94 \text{ mol L}^{-1}$, para os estudos na presença de EDTA, e $2,96 \text{ mol L}^{-1}$, para os estudos na presença de NTA.

A caracterização dos banhos de eletrodeposição por meio de titulação potenciométrica foi realizada com o intuito de verificar a influência da acidez do meio e do tipo de complexante na estabilidade e solubilidade dos mesmos. Sendo assim, titulações potenciométricas foram realizadas com os banhos propostos no planejamento fatorial de misturas na presença de $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, na proporção 1:1 com os íons metálicos (como mencionado anteriormente) + $2,02 \text{ mol}$

L⁻¹ de ES ou na presença de NTA, nas proporções 1:1 (0,30 mol L⁻¹) e 1:2 (0,60 mol L⁻¹) + 2,02 mol L⁻¹ de ES.

Os resultados mostraram que na presença de EDTA + ES, independente da composição do banho de eletrodeposição, dois pontos de equivalência correspondentes à neutralização dos íons H⁺ provenientes do H₂SO₄ e do H₄Y bem como a precipitação de estanho na forma de Sn(OH)₂, respectivamente, foram vistos. Contudo, na presença de NTA + ES, tanto na proporção 1:1 quanto 1:2, os resultados mostraram, independente da composição do banho de eletrodeposição, três pontos de equivalência correspondentes à neutralização dos íons H⁺ provenientes do H₂SO₄ e do H₃NTA (nesse ponto as soluções apresentaram-se totalmente límpidas), bem como a precipitação de estanho na forma de Sn(OH)₂ (em pH acima de 6,0) [67] e precipitação do zinco e magnésio na forma de Zn(OH)₂ e Mg(OH)₂ (em pH acima de 10,0) [67], respectivamente.

A partir dos estudos potenciométricos realizados na presença de NTA, observou-se que quando a proporção de Cu-Sn-Zn e NTA é de 1:1, os banhos tem uma faixa muito pequena na qual são totalmente solúveis, bastando apenas uma gota de NaOH para que ocorra a precipitação. Mesmo quando o banho é preparado em um pH onde o mesmo encontra-se solúvel, poucos minutos depois (em repouso) o banho passa a apresentar um precipitado. Ao contrário, quando a proporção de Cu-Sn-Zn e NTA é de 1:2, os banhos apresentam uma maior faixa de pH em que os mesmos são solúveis e após sua preparação existe uma maior estabilidade desses banhos, permitindo que os estudos voltamétricos sejam realizados. Logo, as próximas etapas foram realizadas com banhos de Cu-Sn-Zn contendo 0,60 mol L⁻¹ de NTA, visto que a concentração dos metais Cu, Sn e Zn nos banhos de eletrodeposição é sempre de 0,30 mol L⁻¹.

6.1.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ESTABILIDADE E SOLUBILIDADE DOS BANHOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA OU NTA

Os resultados obtidos a partir da titulação potenciométrica dos banhos para eletrodeposição da liga ternária Cu-Sn-Zn com NaOH, na presença de EDTA + ES ou NTA + ES, são mostrados na Tabela 6.1, onde o pH₁ corresponde ao pH onde os banhos inicialmente insolúveis (precipitados) tornaram-se totalmente solúveis (límpidos) e o pH₂ corresponde ao pH onde os banhos anteriormente solúveis voltaram a ficar totalmente insolúveis (precipitados).

TABELA 6.1: Estudo do efeito da acidez (pH) do meio na estabilidade dos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA + MgSO₄ ou NTA + MgSO₄. Concentração total dos íons metálicos nos banhos estudados e os sinais analíticos obtidos, pH₁ e pH₂.

Ensaio	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sn ²⁺	pH ₁	pH ₂	pH ₁	pH ₂
	(mol L ⁻¹)	(mol L ⁻¹)	(mol L ⁻¹)	(EDTA)	(EDTA)	(NTA)	(NTA)
1	0,20	0,050	0,050	2,63	3,77	3,29	6,75
2	0,050	0,20	0,050	2,38	3,51	3,19	7,66
3	0,05	0,05	0,20	2,97	3,98	3,38	6,19
4	0,125	0,125	0,050	2,61	3,49	3,46	7,32
5	0,125	0,050	0,125	2,47	3,98	3,68	6,19
6	0,050	0,125	0,125	2,51	3,67	3,79	7,28
7	0,10	0,10	0,10	2,52	5,22	3,29	6,23
8	0,15	0,075	0,075	2,70	4,21	3,37	7,28
9	0,075	0,15	0,075	2,38	4,60	3,22	6,82
10	0,075	0,075	0,15	2,71	4,23	3,47	6,22

Os modelos estatísticos que representam o efeito da acidez (pH) do meio na estabilidade dos banhos para eletrodeposição da liga ternária Cu-Sn-Zn, na presença de EDTA ou NTA, foram obtidos por mínimos quadrados utilizando o modelo cúbico especial, onde a introdução do termo cúbico faz com que o modelo descreva satisfatoriamente toda a região experimental. Fazendo uso das ferramentas STATISTICA 7 e MATLAB 2011a (Mathworks, Natick, MA, USA), as equações de regressão foram calculadas e os valores dos coeficientes da equação de regressão (y) são representados pelas equações (17)–(20) mostradas abaixo:

$$y_{1(\text{EDTA})} = 2,6625 \cdot \text{Cu} + 2,3453 \cdot \text{Zn} + 2,9848 \cdot \text{Sn} + 0,4154 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn} - 1,2197 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Sn} - 0,7022 \cdot \text{Zn} \cdot \text{Sn} + 1,734 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn} \cdot \text{Sn} \quad (17)$$

$$y_{2(\text{EDTA})} = 3,7406 \cdot \text{Cu} + 3,5278 \cdot \text{Zn} + 3,9219 \cdot \text{Sn} - 0,6245 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn} + 0,2345 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Sn} - 0,3854 \cdot \text{Zn} \cdot \text{Sn} + 36,4436 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn} \cdot \text{Sn} \quad (18)$$

$$y_{1(\text{NTA})} = 3,3029 \cdot \text{Cu} + 3,1619 \cdot \text{Zn} + 3,3825 \cdot \text{Sn} + 0,8477 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn} + 1,4127 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Sn} + 1,9657 \cdot \text{Zn} \cdot \text{Sn} - 13,5889 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn} \cdot \text{Sn} \quad (19)$$

$$y_{2(\text{NTA})} = 6,9434 \cdot \text{Cu} + 7,5561 \cdot \text{Zn} + 6,1532 \cdot \text{Sn} + 0,65 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn} - 0,7878 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Sn} + 1,1216 \cdot \text{Zn} \cdot \text{Sn} - 15,9874 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn} \cdot \text{Sn} \quad (20)$$

onde y_1 representa a equação de regressão para a resposta pH_1 e y_2 a equação de regressão para a resposta pH_2 , na presença de EDTA ou NTA.

Contudo, alguns coeficientes não se mostraram significativos ao nível de 95,0 %, sendo assim, abaixo são representadas as equações de regressão (21)–(24) apenas com os coeficientes significativos.

$$y_{1(\text{EDTA})} = 2,77^* \text{Cu} + 2,33^* \text{Zn} + 2,92^* \text{Sn} - 1,12^* \text{Cu}^* \text{Sn} \quad (21)$$

$\pm 0,09$ $\pm 0,08$ $\pm 0,09$ $\pm 0,46$

$$y_{2(\text{EDTA})} = 3,70^* \text{Cu} + 3,54^* \text{Zn} + 3,90^* \text{Sn} + 37,80^* \text{Cu}^* \text{Sn}^* \text{Zn} \quad (22)$$

$\pm 0,16$ $\pm 0,16$ $\pm 0,16$ $\pm 5,35$

$$y_{1(\text{NTA})} = 3,38^* \text{Cu} + 3,23^* \text{Zn} + 3,38^* \text{Sn} + 1,26^* \text{Cu}^* \text{Sn} + 1,82^* \text{Zn}^* \text{Sn} - 11,33^* \text{Cu}^* \text{Zn}^* \text{Sn} \quad (23)$$

$\pm 0,26$ $\pm 0,26$ $\pm 0,27$ $\pm 1,42$ $\pm 1,42$ $\pm 8,66$

$$y_{2(\text{NTA})} = 6,77^* \text{Cu} + 7,58^* \text{Zn} + 6,03^* \text{Sn} \quad (24)$$

$\pm 0,68$ $\pm 0,68$ $\pm 0,68$

O método numérico mais empregado para se examinar a qualidade de ajuste do modelo é a Análise de Variância (ANOVA). A tabela ANOVA além dos valores das somas quadráticas (SQ), também contém os graus de liberdade (GL), isto é, o número de valores independentes envolvendo as observações y_i para determinar as somas quadráticas, para cada fonte de variação bem como suas médias quadráticas (MQ), obtidas dividindo-se a soma quadrática pelos GL's. Os GL's da regressão são calculados através do número de coeficientes da equação do modelo de regressão menos um (1); dos resíduos, número total de experimentos menos o número de coeficientes da equação do modelo de regressão; e da falta de ajuste, número de níveis menos o número de coeficientes da equação do modelo de regressão. Através dos dados contidos na tabela ANOVA, para cada modelo de regressão, foi calculado o coeficiente de determinação desse modelo (r^2) [52].

Para a resposta $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$ foi obtido um valor de r^2 igual a 0,77, indicando que 77,0 % da variação total da média é explicada pela regressão, como apresentado na Tabela 6.2. A fim de analisar a significância estatística da regressão para $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$ foram utilizadas as MQ's contidas na Tabela 6.2. Para tal análise, o F de regressão (F_{REG}) calculado através da relação MQ_R/MQ_r , foi comparado com o F_{Tabelado} para um nível de 95,0 % de confiança ($F_{3,6;95\%} = 4,76$) [52]. Para que a regressão seja estatisticamente significativa, F_{REG} deve ser consideravelmente maior (em torno de 5 vezes maior) que o valor tabelado. Foi observado que $F_{\text{REG}} 6,69 > F_{\text{TABELADO}} 4,76$, logo, apesar de o modelo proposto apresentar significância estatística, esse modelo não seria útil para realizar previsões precisas, como já confirmado pelo r^2 . Por outro lado, grande parte da variância não explicada foi devido à falta de ajuste do Ensaio 8 que apresentou aproximadamente 43,0 % dos resíduos totais para a resposta $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$.

TABELA 6.2: ANOVA para os modelos ajustados a partir dos resultados na presença de EDTA.

Fonte de Variação	$\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$			$\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$		
	SQ	GL	MQ	SQ	GL	MQ
Regressão	0,22	3	0,07	2,30	3	0,77
Resíduos	0,07	6	0,01	0,27	6	0,04
Falta de Ajuste	0,07	6	0,01	0,27	6	0,04
Total	0,29	9		2,57	9	
r^2	0,77			0,90		
$F_{\text{REG}} = \text{MQ}_R/\text{MQ}_r$	6,69			17,34		

De maneira semelhante àquela descrita para a resposta $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$, o estudo de análise de variância foi feito para a resposta $\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$, sendo os resultados apresentados ainda na Tabela 6.2. O cálculo de r^2 para o modelo levou a

um valor igual 0,90, indicando que 90,0 % da variação total em torno da média é explicada pela regressão. Neste caso, o modelo proposto apresentou maior significância estatística, isto é, as respostas preditas para $\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$ são mais confiáveis que para o $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$ em um nível de confiança de 95,0 %, pois $F_{\text{REG}} 17,34 \gg F_{\text{TABELADO}} 4,76$.

Do mesmo modo, os estudos de análise de variância foram realizados para as respostas $\text{pH}_{1(\text{NTA})}$ e $\text{pH}_{2(\text{NTA})}$. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3. Para a resposta $\text{pH}_{1(\text{NTA})}$ foi obtido um valor de r^2 igual a 0,87, indicando que 87,0 % da variação total da média é explicada pela regressão, como apresentado na Tabela 6.3. A fim de analisar a significância estatística da regressão para $\text{pH}_{1(\text{NTA})}$ foram utilizadas as MQ's contidas na Tabela 6.3. Para tal análise, o F_{REG} calculado através da relação MQ_R/MQ_r , foi comparado com o F_{Tabelado} para um nível de 95,0 % de confiança ($F_{5,4;95\%} = 6,26$) [52]. Foi observado que $F_{\text{REG}} 5,20 < F_{\text{TABELADO}} 6,26$, logo, o modelo proposto não apresenta significância estatística, não sendo útil para realizar predições precisas, como já confirmado pelo r^2 .

De maneira semelhante àquela descrita para a resposta $\text{pH}_{1(\text{NTA})}$, o estudo de análise de variância foi feito para a resposta $\text{pH}_{2(\text{NTA})}$, sendo os resultados apresentados ainda na Tabela 6.3. O cálculo de r^2 para o modelo levou a um valor igual 0,63, indicando que 63,0 % da variação total em torno da média é explicada pela regressão. A fim de analisar a significância estatística da regressão para $\text{pH}_{2(\text{NTA})}$ foram utilizadas as médias quadráticas contidas na Tabela 6.3. Para tal análise, F_{REG} calculado foi comparado com o F_{Tabelado} para um nível de 95,0 % de confiança ($F_{5,4;95\%} = 4,74$). Neste caso, apesar de o modelo proposto apresentar significância estatística, pois $F_{\text{REG}} 6,01 > F_{\text{TABELADO}} 4,74$, ele não será útil para realizar predições precisas, como já confirmado pelo r^2 .

TABELA 6.3: ANOVA para os modelos ajustados a partir dos resultados na presença de NTA.

Fonte de Variação	pH _{1(NTA)}			pH _{2(NTA)}		
	SQ	GL	MQ	SQ	GL	MQ
Regressão	0,29	5	0,06	1,82	2	0,91
Resíduos	0,04	4	0,01	1,06	7	0,15
Falta de Ajuste	0,04	4	0,01	1,06	7	0,15
Total	0,33	9		2,88	9	
r²	0,87			0,63		
F_{REG} = MQ_R/MQ_r	5,20			6,01		

Como o objetivo do planejamento não era criar um modelo de calibração altamente preditivo, mas sim avaliar as melhores condições de pH para trabalhar com a eletrodeposição desta mistura ternária, foram construídas as superfícies para ambas as respostas, pH₁ e pH₂, tanto na presença de EDTA quanto do NTA, para que fosse possível avaliar a interação entre as diferentes concentrações dos metais e a acidez do meio. As áreas de nível (superfícies de resposta) correspondentes a essas expressões $y_{1(EDTA)}$ e $y_{2(EDTA)}$ (equações 21 e 22) e $y_{1(NTA)}$ e $y_{2(NTA)}$ (equações 23 e 24) são mostradas nas Figuras 6.1(a)–(b) e 6.2(a)–(b), respectivamente, junto com os resultados experimentais obtidos por titulação potenciométrica a partir dos banhos propostos no planejamento fatorial de misturas. De acordo com os objetivos desse estudo, isto é, encontrar uma faixa de pH onde os banhos de eletrodeposição propostos apresentassem-se límpidos, ou seja, um pH inicial onde as soluções fossem totalmente límpidas e através da titulação com NaOH, saber até que pH essas soluções ainda se manteriam límpidas, visando as etapas futuras que seriam os estudos voltamétricos.

Para os modelos de regressão representados pelas equações $y_{1(EDTA)}$ e $y_{2(EDTA)}$ foram obtidas as superfícies de resposta mostradas nas Figuras 6.1(a)–(b).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando-se a superfície de resposta representada na Fig. 6.1(a), na presença de EDTA, para o estudo em questão observa-se que o modelo de regressão ($y_{1(EDTA)}$) prevê que aquelas soluções contendo Zn, representadas no diagrama ternário pela coloração mais fria – verde, em maior concentração são mais fáceis de serem solubilizadas (pH 2,38), portanto, tornam-se límpidas em um pH menor que as demais. Seguida pelas soluções que contem maior concentração de Cu (pH 2,63), representadas no diagrama ternário pela coloração amarela, e por último por aquelas contendo maior concentração de Sn (pH 2,97), representadas no diagrama ternário pela coloração mais quente – vermelha.

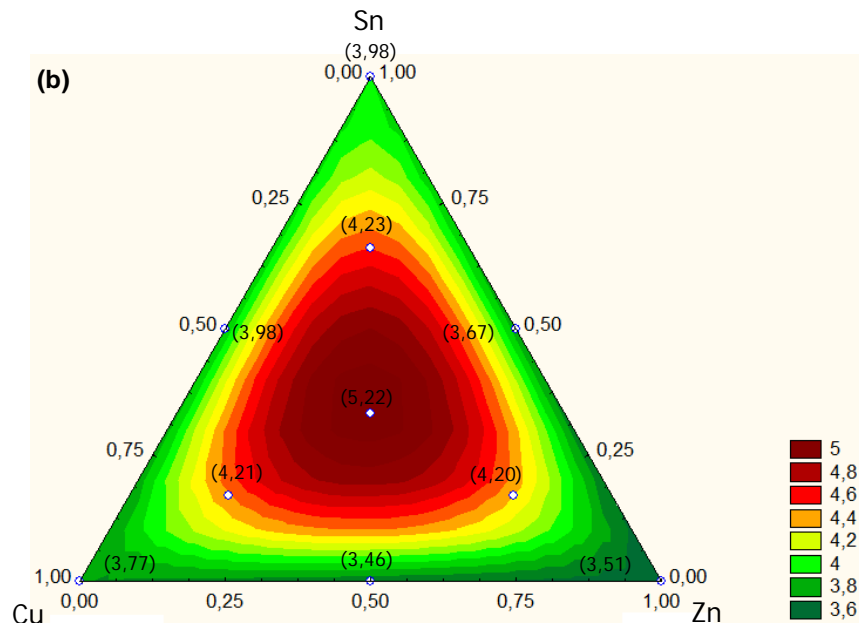
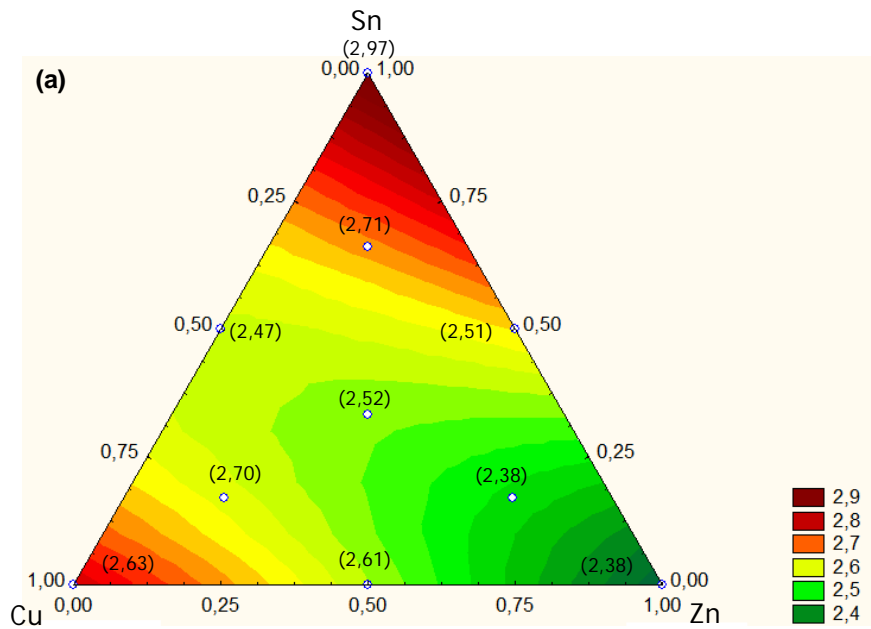


FIGURA 6.1: Superfícies de resposta para as equações de regressão do modelo cúbico especial para as respostas (a) $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$ e (b) $\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$. Onde 1,00 equivale a $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, 0,75 a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 0,50 a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, 0,25 a $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,00 a $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ (concentração de cada metal).

A mesma análise foi realizada para a superfície de resposta representada na Figura 5.2(b), equação de regressão $y_{2(\text{EDTA})}$. Pode-se observar que os vértices desse diagrama são representados pela coloração mais fria, ou seja, verde. Através desta análise, pode-se concluir que a maior concentração dos metais individuais afeta de maneira semelhante a resposta obtida em $\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$ e que à medida que as concentrações dos metais nos banhos de eletrodeposição da liga ternária caminham para o centro do diagrama, onde as concentrações dos mesmos são equivalentes, essa resposta torna-se mais pronunciada ($\text{pH } 5,22$), mostrando então que existe um efeito sinérgico entre as maiores concentrações dos metais Cu, Sn e Zn, uma vez que a resposta obtida com a mistura dos três componentes é sempre maior do que a simples soma de suas respostas “individuais”, isto é, maior concentração de Cu, $\text{pH } 3,77$; maior concentração de Sn, $\text{pH } 3,98$; maior concentração de Zn, $\text{pH } 3,51$ e igual concentração dos metais Cu, Sn e Zn, $\text{pH } 5,22$.

Pode-se então concluir que a concentração Zn é a variável que menos afeta a resposta obtida para o $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$ e que a concentração de Sn é a variável que mais afeta essa resposta, logo os banhos de eletrodeposição contendo essa variável em maior concentração são mais difíceis de serem solubilizados. Já as respostas obtidas para o $\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$ mostram que os banhos contendo as variáveis Cu, Sn e Zn na maior concentração precipitam antes daqueles banhos onde esses metais estão presentes em igual concentração.

De acordo com os resultados obtidos anteriormente e focando nos objetivos propostos, optou-se por escolher como “melhor” resposta para o $\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$, o valor de 2,97 e para $\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$, o valor 3,49, uma vez que estes são os pH's

mínimos para estabilizar todos os banhos (torná-los solúveis) com os três metais nas diversas proporções testadas.

Analisando-se a superfície de resposta representada na Figura 6.2(a), na presença de NTA, para o estudo em questão observa-se que o modelo de regressão ($y_{1(NTA)}$) prevê que, de modo geral, os metais individuais afetam de maneira semelhante a resposta obtida para o $pH_{1(NTA)}$ e a facilidade de solubilização dos banhos segue a seguinte ordem, mais ricos em Zn, depois Cu e por último Sn. À medida que as concentrações dos metais nos banhos de eletrodeposição da liga ternária caminham para o centro do diagrama, onde as concentrações dos mesmos são equivalentes, a resposta obtida torna-se semelhante àquelas dos metais individuais, mostrando então que existe um efeito sinérgico entre as concentrações dos metais Cu, Sn e Zn. Pode-se então concluir que as concentrações de Zn e Cu são as variáveis que menos afetam a resposta obtida para o $pH_{1(NTA)}$ e que a concentração de Sn é a variável que mais afeta essa resposta, dificultando a solubilização dos banhos.

Pode-se concluir que a concentração dos metais individuais, bem como a presença destes em uma mesma concentração, afetam de maneira semelhantes a resposta $pH_{1(NTA)}$, fazendo com o banho seja mais facilmente solubilizado.

Já para a superfície de resposta representada na Figura 6.2(b), na presença de NTA, observa-se que o modelo de regressão ($y_{2(NTA)}$) prevê que aquelas soluções contendo as maiores concentrações de Sn, representadas no diagrama ternário pela coloração mais fria – verde, precipitam mais facilmente (pH 6,19). Seguidas pelas soluções que contem as maiores concentrações de Cu (pH 6,75), representadas no diagrama ternário pela coloração amarela/laranja, e por último por aquelas soluções que contem as maiores concentrações de Zn (pH 7,66), representadas no diagrama ternário pela coloração mais quente – vermelha.

Pode-se então concluir que a concentração de Sn é a variável que mais afeta a resposta obtida para o $pH_{2(NTA)}$ e que a concentração de Zn é a variável que menos afeta essa resposta, logo os banhos contendo essa variável em maior concentração são mais difíceis de precipitar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

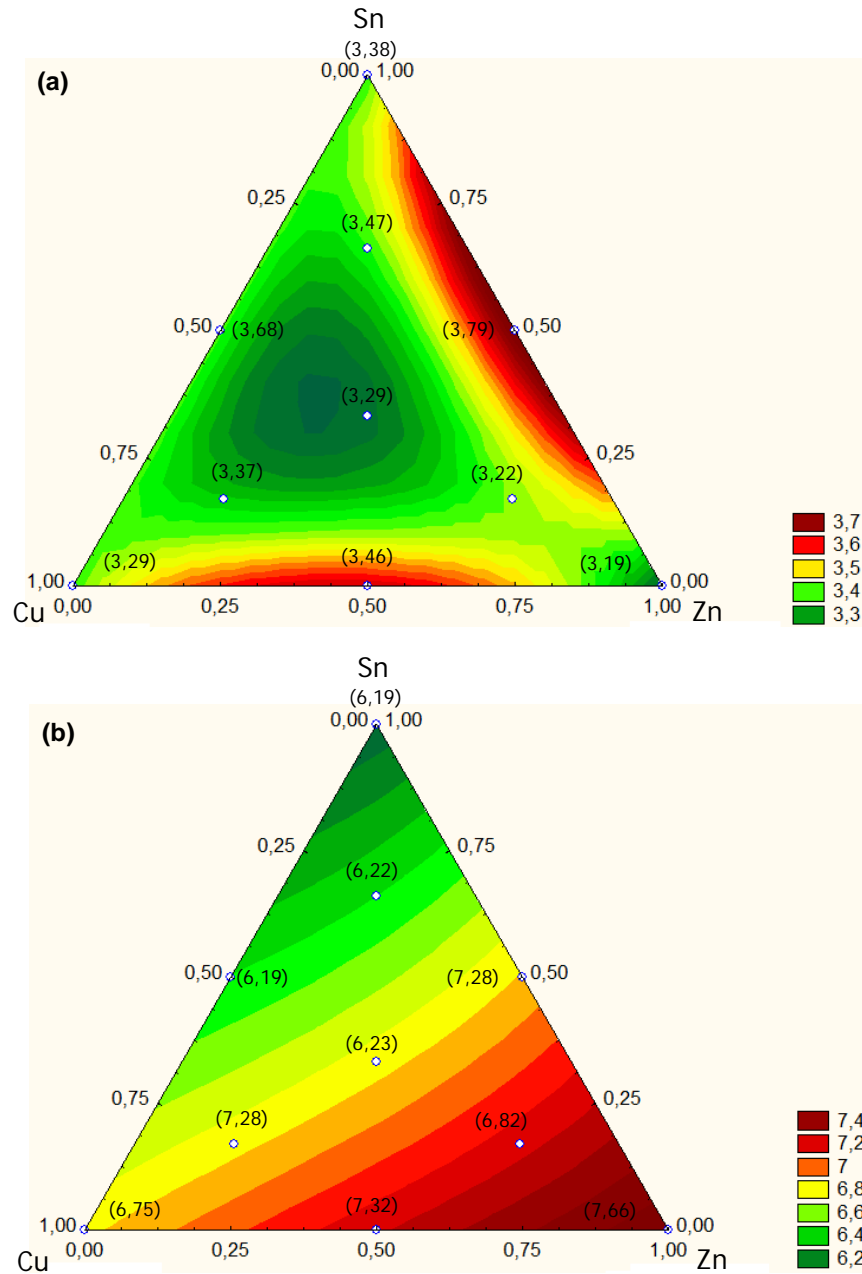


FIGURA 6.2: Superfícies de resposta para as equações de regressão do modelo cúbico especial para as respostas (a) $\text{pH}_{1(\text{NTA})}$ e $\text{pH}_{2(\text{NTA})}$. Onde 1,00 equivale a $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, 0,75 a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 0,50 a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, 0,25 a $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,00 a $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ (concentração de cada metal).

De acordo com os resultados obtidos anteriormente e focando nos objetivos propostos, optou-se por escolher como “melhor” resposta para o $\text{pH}_{1(\text{NTA})}$, o valor de 3,79 e para $\text{pH}_{2(\text{NTA})}$, o valor 6,19, uma vez que estes são os valores de pH mínimos para estabilizar todos os banhos (torná-los solúveis) com os três metais nas diversas proporções testadas.

Pode-se observar que tanto na presença de EDTA ($\text{pH}_{1(\text{EDTA})}$) quanto na presença de NTA ($\text{pH}_{1(\text{NTA})}$), a concentração de Zn é a variável que permite mais facilmente a solubilização dos banhos de eletrodeposição, enquanto que a concentração de Sn é a variável que mais dificulta a solubilização dos mesmos. Entretanto, na presença de EDTA ($\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$) aqueles banhos contendo concentrações iguais dos metais Cu, Sn e Zn fazem com que os banhos demorem mais a precipitar e na presença de NTA ($\text{pH}_{2(\text{NTA})}$), a concentração de Zn é a variável que mais dificulta a precipitação dos mesmos.

De acordo com os resultados obtidos anteriormente os valores máximos em que se pode garantir a estabilidade (solubilidade) dos banhos de eletrodeposição em todas as condições experimentais testadas foi igual a 3,49 para o $\text{pH}_{2(\text{EDTA})}$ e 6,19 para o $\text{pH}_{2(\text{NTA})}$.

Desta maneira foram determinadas as faixas ideais de pH, de 2,97 a 3,49 (na presença de EDTA) e de 3,79 a 6,19 (na presença de NTA), pois os dez banhos representativos de todo domínio experimental, não apresentaram precipitados nessas faixas de variação. Através dos resultados obtidos determinou-se o pH, valor intermediário da faixa solúvel, como mostrado abaixo, seria o ideal para trabalhar com os banhos de Cu-Sn-Zn em qualquer proporção de seus componentes (respeitando o valor mínimo de 1/6 de cada um para que seja caracterizada a mistura ternária).

$$\frac{\text{pH}_{1(\text{EDTA})} + \text{pH}_{2(\text{EDTA})}}{2} = \frac{2,97 + 3,49}{2} = \frac{6,46}{2} \approx 3,23$$

$$\frac{\text{pH}_{1(\text{NTA})} + \text{pH}_{2(\text{NTA})}}{2} = \frac{3,79 + 6,19}{2} = \frac{9,98}{2} \approx 4,99$$

Sendo assim, definiu-se o pH ótimo onde seriam realizados os estudos voltamétricos (potenciodinâmicos) dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, ou seja, para os banhos de eletrodeposição contendo EDTA o pH ótimo seria de $\approx 3,23$ e para os banhos de eletrodeposição contendo NTA o pH ótimo seria de $\approx 4,99$. Os resultados mostraram não ser possível estudar a eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn em meio alcalino, uma vez que em pH acima de 7,0 todos os banhos encontram-se insolúveis, devido a precipitação do estanho como $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Comparando-se os resultados obtidos na presença de EDTA e NTA, pode-se observar que os banhos de eletrodeposição na presença de NTA permanecem solúveis em um intervalo de pH maior que aqueles na presença de EDTA. Contudo, os banhos na presença de EDTA tornam-se solúveis em um pH menor que aqueles na presença de NTA, isto é, eles se solubilizam em torno de 2,59 e 3,41, respectivamente. Porém, os banhos na presença de EDTA precipitam bem antes que aqueles na presença de NTA, isto é, eles precipitam em torno de 4,07 e 6,79, respectivamente. A química de solução depende da composição dos banhos de eletrodeposição e do tipo de complexante utilizado. Os resultados mostraram que se desejarmos trabalhar em um meio menos ácido possível, o complexante escolhido deverá ser o NTA.

6.2. ESTUDO DA QUÍMICA DE SOLUÇÃO

Os íons metálicos Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} podem formar espécies hidroxiladas, solúveis ou insolúveis, dependendo da acidez do meio. Para evitar a precipitação de hidróxidos de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} , foi adicionado ao banho EDTA ou NTA para complexar estes íons. Além disso, EDTA e NTA participam de equilíbrios ácido/base e para estudar a química do Cu, Sn e Zn no banho, esses equilíbrios devem ser considerados, pois a fração de EDTA (α_{EDTA}) ou NTA (α_{NTA}) disponíveis para complexação dos íons Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} depende do pH [68].

Neste estudo, a distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para formação dos complexos de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} com H_2O , OH^- , Y^{4-} e NTA^{3-} e também as espécies para EDTA ou NTA, foram derivadas de dados da literatura [66,68,69].

6.2.1.COMPOSIÇÃO DOS BANHOS DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA EM FUNÇÃO DO pH – DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

O sal dissódico etilenodiaminotetracético, Na_2EDTA , de fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, é comumente utilizado em experimentos químicos pois o ácido etilenodiaminotetracético, EDTA, é pouco solúvel. O EDTA (Y) é um agente complexante que forma complexos estáveis na razão 1:1 com um grande número de íons metálicos [66] e atua como ligante hexadentado, ou seja, complexa o íon metálico através de seis ligações de coordenação, que ocorrem através de quatro ânions carboxilato ($-\text{COO}^-$), após a saída dos íons H^+ dos grupos carboxílicos e também através dos dois N [66,68,70].

As constantes de equilíbrio para o EDTA são mostradas nas equações (25)–(28) e são considerados os quatro primeiros valores de pK, que correspondem aos prótons carboxílicos [66,68,70].



Sendo assim, o EDTA, em meio aquoso, pode ser dissociado em quatro diferentes formas, em função da acidez do meio. A fração α pode ser definida para cada uma das espécies como a fração de EDTA em cada forma do mesmo e ela é dada em função do pH. α_4 é definido como a fração de EDTA na forma desprotonada, Y^{4-} . O estudo da distribuição das espécies ajuda a visualizar como varia a concentração de cada espécie em função da acidez do meio.

O valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ pode ser calculado utilizando-se as equações (29)–(32) mostradas abaixo onde $[Y]_{total}$ é a concentração total de toda espécie de EDTA livre na solução, ou seja, todo EDTA não complexado com os íons metálicos,

$$[Y]_{total} = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (29)$$

logo;

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[Y]_{Total}} \quad (30)$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]} \quad (31)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4} \quad (32)$$

Os valores de α_0 (H_4Y), α_1 (H_3Y^-), α_2 (H_2Y^{2-}) e α_3 (HY^{3-}) são calculados de maneira similar e a soma de todos eles deve ser igual a 1. De acordo com o que foi descrito anteriormente, conclui-se que os valores de α para o EDTA são expressos em termos de $[H_3O]^+$, K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} e K_{a4} , ou seja, são independentes da

[Y]_{Total}. A distribuição das espécies para o EDTA em função do pH é mostrada na Figura 6.3 [66,68,70].

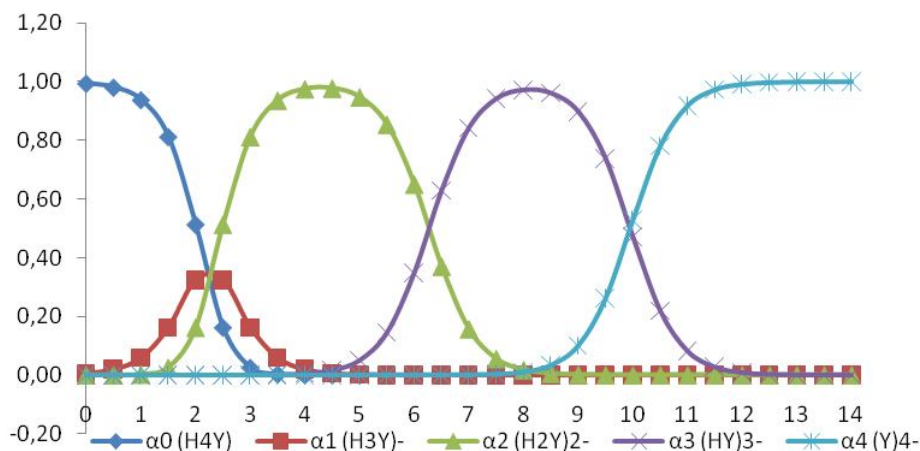


FIGURA 6.3: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH para as espécies de EDTA.

A análise do gráfico de distribuição das espécies mostrado na Figura 6.3 indica as regiões onde existe cada uma das espécies de EDTA, desde sua forma totalmente protonada até aquela totalmente desprotonada. Esse gráfico também mostra que já a partir de pH ligeiramente acima de 0 bem como em toda faixa de pH existe uma das espécies de EDTA desprotonada capaz de complexar com os íons metálicos presentes no banho. Ainda na Figura 6.3 é possível observar que a forma totalmente desprotonada torna-se predominante a partir de pH 8,0.

A constante de formação ou constante de estabilidade, K_f , mostrada na equação (33) descreve a reação entre Y^{4-} e o íon metálico M^{n+} :

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (33)$$

Através da análise das constantes de formação, verifica-se que os íons Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} , bem como vários outros íons metálicos, formam complexos 1:1 com o EDTA, e o grau de complexação é dependente da acidez do meio. Além do

EDTA, os íons hidroxila também podem complexar com íons metálicos supracitados. Com base nessas informações, os estudos potenciométricos são bastante importantes devido à grande quantidade de espécies formadas no meio reacional dependendo da acidez do meio.

Os íons Cu^{2+} , na presença de EDTA e dependendo da alcalinidade do meio, podem formar as seguintes espécies em solução $[\text{CuY}]^{2-}$ ($\beta = 10^{18,2}$), $[\text{CuHY}]^{-}$ ($\beta = 10^{2,87}$), $[\text{CuOHY}]^{3-}$ ($\beta = 10^{21,1}$), $[\text{Cu(OH)}]^{+}$ ($\beta = 10^{5,5}$), $[\text{Cu(OH)}_2]$ ($\beta = 10^{10}$), $[\text{Cu(OH)}_3]^{-}$ ($\beta = 10^{13,6}$), $[\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$ ($\beta = 10^{15,5}$). Entre as inúmeras espécies formadas pelo íon Cu^{2+} e EDTA, apenas aquelas de maior importância são mostradas na Figura 6.4.

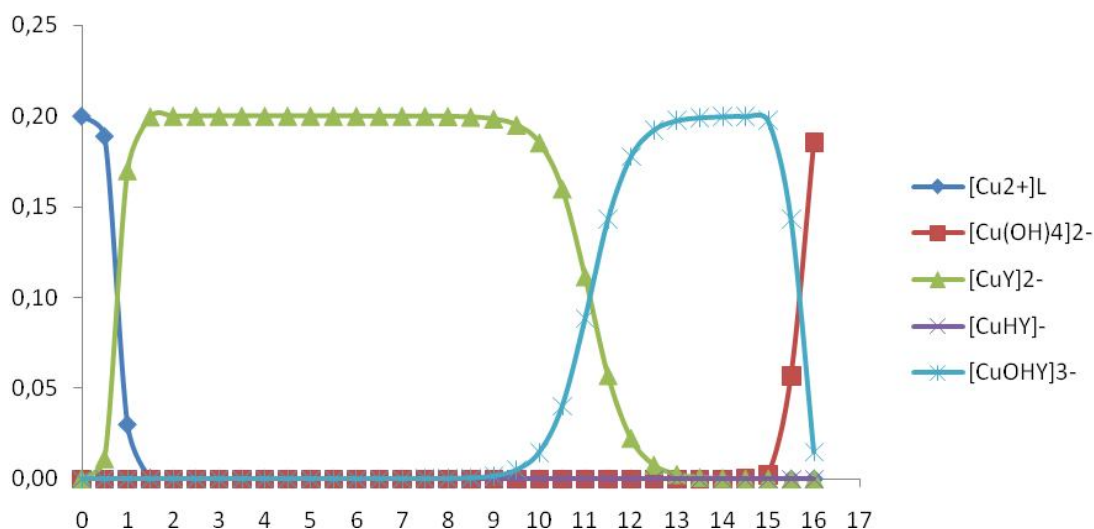


FIGURA 6.4: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constantes de equilíbrio para formação dos complexos de Cu^{2+} com os ânions OH^{-} e Y^{4-} .

A Figura 6.4 mostra que a formação do complexo $[\text{CuY}]^{2-}$ inicia-se a partir de $\text{pH} \approx 0,0$ e é predominante até $\text{pH} \approx 9,5$, a partir do qual sua concentração começa a diminuir devido a existência de uma espécie em equilíbrio, mais estável, o

$[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ que predomina até $\text{pH} \approx 15,0$, a partir do qual sua concentração começa a diminuir dando lugar a uma espécie mais estável, o $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Os íons Zn^{2+} , na presença de EDTA e dependendo da alcalinidade do meio, podem formar as seguintes espécies em solução $[\text{ZnY}]^{2-}$ ($\beta = 10^{16,4}$), $[\text{ZnHY}]^-$ ($\beta = 10^3$), $[\text{ZnOHY}]^{3-}$ ($\beta = 10^{2,1}$), $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$ ($\beta = 10^{4,64}$), $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ ($\beta = 10^{10,4}$), $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ ($\beta = 10^{12,93}$), $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\beta = 10^{14,82}$). Entre as inúmeras espécies formadas pelo íon Zn^{2+} e EDTA, apenas aquelas de maior importância são mostradas na Figura 6.5.

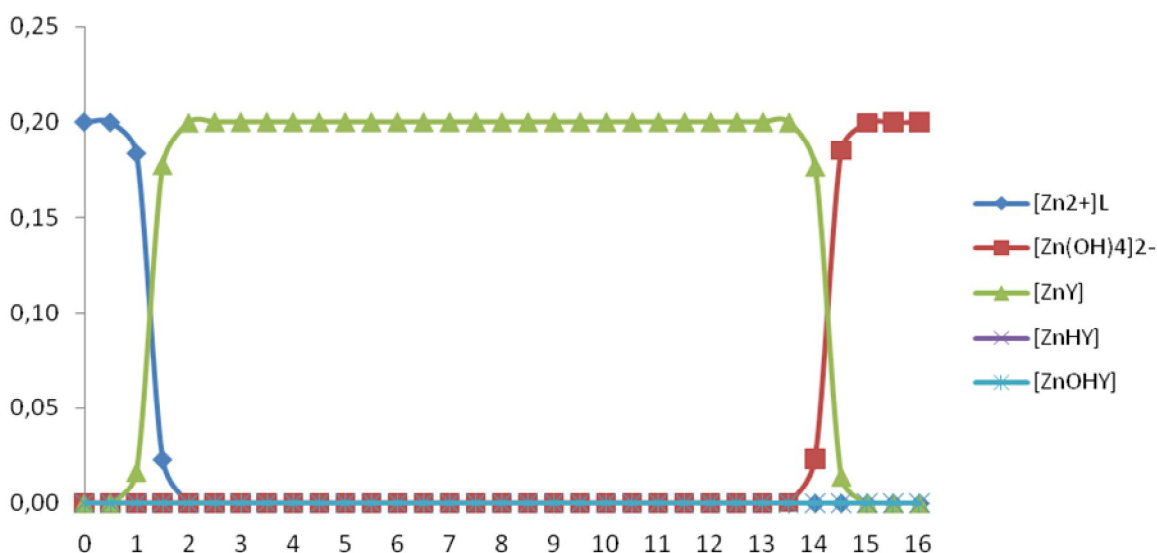


FIGURA 6.5: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constantes de equilíbrio para formação dos complexos de Zn^{2+} com os ânions OH^- e Y^{4-} .

A Figura 6.5 mostra que a formação do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ inicia-se a partir de $\text{pH} \approx 1,0$ e é predominante até $\text{pH} \approx 14,0$, a partir do qual sua concentração começa a diminuir devido a existência de uma espécie em equilíbrio, mais estável, o $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ que passa a ser predominante daí em diante.

Os íons Sn^{2+} , na presença de EDTA e dependendo da alcalinidade do meio, podem formar as seguintes espécies em solução $[\text{SnY}]^{2-}$ ($\beta = 10^{18,3}$), $[\text{SnHY}]^-$

($\beta = 10^{2,5}$), $[\text{SnH}_2\text{Y}]$ ($\beta = 10^{1,5}$), $[\text{Sn}(\text{OH})]^+$ ($\beta = 10^{10,95}$), $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$ ($\beta = 10^{20,03}$), $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ ($\beta = 10^{24,68}$). Neste caso também, apenas aquelas espécies formadas entre Sn e EDTA de maior importância são mostradas na Figura 6.6.

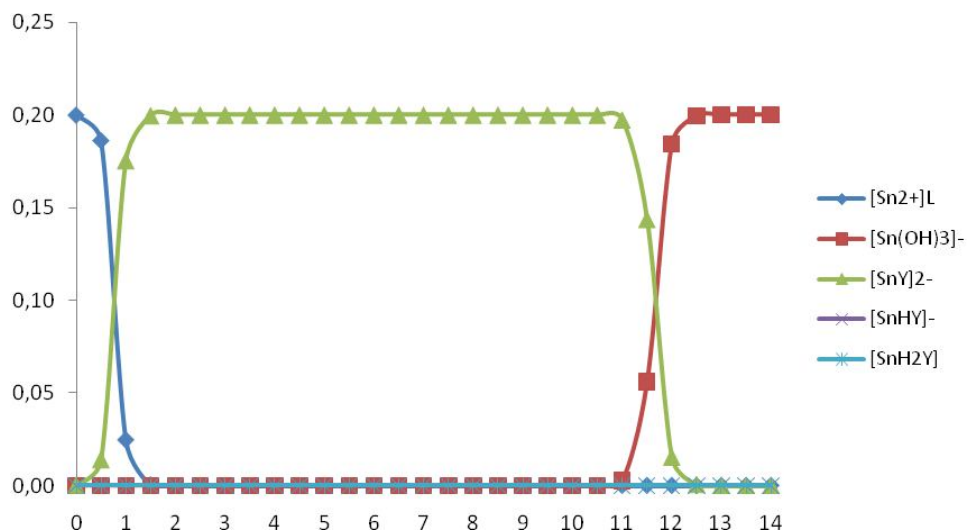


FIGURA 6.6: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constante de equilíbrio para formação dos complexos de Sn^{2+} com os ânions OH^- e Y^{4-} .

A Figura 6.6 mostra que a formação do complexo $[\text{SnY}]^{2-}$ inicia-se a partir de $\text{pH} \approx 0,0$ e é predominante até $\text{pH} \approx 11,0$, a partir do qual sua concentração começa a diminuir devido a existência de uma espécie em equilíbrio, mais estável, o $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ que passa a ser predominante daí em diante.

Os gráficos das Figuras 6.4, 6.5 e 6.6 mostram que existe uma ampla faixa de pH onde as espécies complexas, $[\text{CuY}]^{2-}$, $[\text{ZnY}]^{2-}$ e $[\text{SnY}]^{2-}$ são predominantes. De acordo com os estudos realizados através das titulações potenciométricas e da análise das superfícies de resposta, definiu-se que o pH de trabalho seria $\approx 3,23$, uma vez nesse valor de pH todos os banhos propostos nos ensaios de 1 a 10 (Tabela 5.4) foram solúveis. Analisando-se os gráficos de distribuição das espécies mostrados nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6, observa-se que em

pH ≈3,23 todos os íons metálicos encontram-se complexados com o EDTA e que essas espécies são predominantes no meio. Essas figuras também mostram que em meio bastante alcalino ocorre o enfraquecimento desses complexos e suas concentrações caem praticamente a 0 e a partir de então passam a predominar os complexos mais estáveis formados pelos íons metálicos e os íons hidroxila, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ e $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$.

A concentração dos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi calculada a partir de todos os equilíbrios envolvendo a concentração total de CuSO_4 , SnCl_2 e ZnSO_4 e o equilíbrio com os ânions OH^- e Y^{4-} , de acordo com as equações (34)–(36):

$$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{CuSO}_4] / \{1 + (\beta_1 \cdot \text{OH}^-) + [(\beta_2 \cdot (\text{OH}^-)^2)] + [(\beta_3 \cdot (\text{OH}^-)^3)] + [(\beta_4 \cdot (\text{OH}^-)^4)] + [(\beta_{\text{CuY}^{2-}}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}] + [(\beta_{\text{CuHY}^-}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}] + [(\beta_{\text{CuOHY}_3}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}]\} \quad (34)$$

$$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{SnCl}_2] / \{1 + (\beta_1 \cdot \text{OH}^-) + [(\beta_2 \cdot (\text{OH}^-)^2)] + [(\beta_3 \cdot (\text{OH}^-)^3)] + [(\beta_4 \cdot (\text{OH}^-)^4)] + [(\beta_{\text{SnY}^{2-}}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}] + [(\beta_{\text{SnHY}^-}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}] + [(\beta_{\text{SnH}_2\text{Y}}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}]\} \quad (35)$$

$$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{ZnSO}_4] / \{1 + (\beta_1 \cdot \text{OH}^-) + [(\beta_2 \cdot (\text{OH}^-)^2)] + [(\beta_3 \cdot (\text{OH}^-)^3)] + [(\beta_4 \cdot (\text{OH}^-)^4)] + [(\beta_{\text{ZnY}^{2-}}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}] + [(\beta_{\text{ZnHY}^-}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}] + [(\beta_{\text{ZnOHY}_3}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}]\} \quad (36)$$

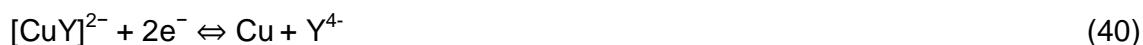
A concentração das espécies $[\text{CuY}^{2-}]$, $[\text{SnY}^{2-}]$ e $[\text{ZnY}^{2-}]$ foi calculada a partir da concentração dos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de acordo com as equações (37)–(39):

$$\beta_{[\text{CuY}]^{2-}} = [\text{CuY}]^{2-} / [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\alpha^*\text{EDTA}] \quad (37)$$

$$\beta_{[\text{SnY}]^{2-}} = [\text{SnY}]^{2-} / [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\alpha^*\text{EDTA}] \quad (38)$$

$$\beta_{[\text{ZnY}]^{2-}} = [\text{ZnY}]^{2-} / [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\alpha^*\text{EDTA}] \quad (39)$$

Para o cálculo do potencial condicional foram usadas as reações (40)–(42), a equação de Nernst para cada sistema, isto é, $[\text{CuY}]^{2-}$, $[\text{SnY}]^{2-}$ and $[\text{ZnY}]^{2-}$, foi descrita (equações (43)–(45)):



$$E_{[\text{CuY}]^{2-}/\text{Cu}} = + 0.34 - 0.059/2 * \log \beta + 0.059/2 * \log [\text{CuY}]^{2-} / [\text{Y}]^{4-} \quad (43)$$

$$E_{[\text{SnY}]^{2-}/\text{Sn}} = - 0.14 - 0.059/2 * \log \beta + 0.059/2 * \log [\text{SnY}]^{2-} / [\text{Y}]^{4-} \quad (44)$$

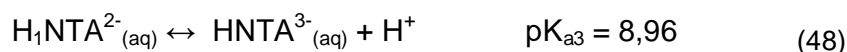
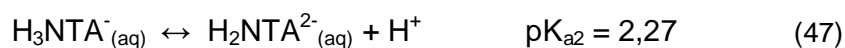
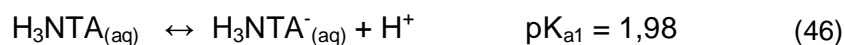
$$E_{[\text{ZnY}]^{2-}/\text{Zn}} = - 0.76 - 0.059/2 * \log \beta + 0.059/2 * \log [\text{ZnY}]^{2-} / [\text{Y}]^{4-} \quad (45)$$

6.2.2.COMPOSIÇÃO DOS BANHOS DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE NTA EM FUNÇÃO DO pH – DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

O NTA, ácido nitrilotriacético, é um composto orgânico com fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$. É um derivado do ácido acético utilizado como agente

sequestrador que forma complexos estáveis nas razões 1:1 e 1:2 com os íons metálicos Cu^{2+} : $[\text{CuNTA}]^-$, $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{CuOHNTA}]^{2-}$ [66]; Zn^{2+} : $[\text{ZnNTA}]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ [66] e Sn^{2+} : $[\text{SnHNTA}]$, $[\text{SnNTA}]^-$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ [44], dependendo da acidez do meio.

As constantes de equilíbrio para o NTA são mostradas nas equações (46)–(48) e são considerados os três primeiros valores de pK , que correspondem aos prótons carboxílicos.



Sendo assim, o NTA, em meio aquoso, pode ser dissociado em três diferentes formas, em função da acidez do meio. A fração α pode ser definida para cada uma das espécies como a fração de NTA em cada forma do mesmo e ela é dada em função do pH. α_3 é definido como a fração de NTA na forma desprotonada, NTA^{3-} . O estudo da distribuição das espécies ajuda a visualizar como varia a concentração de cada espécie em função da acidez do meio.

O valor de $\alpha_{\text{NTA}^{3-}}$ pode ser calculado utilizando-se as equações (49)–(52) mostradas abaixo onde $[\text{NTA}]_{\text{total}}$ é a concentração total de toda espécie de NTA livre na solução, ou seja, todo NTA não complexado com os íons metálicos,

$$[\text{NTA}]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{NTA}] + [\text{H}_2\text{NTA}^-] + [\text{H}_1\text{NTA}^{2-}] + [\text{NTA}^{3-}] \quad (49)$$

logo;

$$\alpha_3 = \frac{[\text{NTA}^{3-}]}{[\text{NTA}]_{\text{Total}}} \quad (50)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{NTA}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{NTA}] + [\text{H}_2\text{NTA}^-] + [\text{HNTA}^{2-}] + [\text{NTA}^{3-}]} \quad (51)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_1 + [\text{H}^+] K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3} \quad (52)$$

Os valores de α_0 (H_3NTA), α_1 (H_2NTA^-) e α_2 (HNTA^{2-}) são calculados de maneira similar e a soma de todos eles deve ser igual a 1. De acordo com o que foi descrito anteriormente, conclui-se que os valores de α para o NTA são expressos em termos de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} , ou seja, são independentes da $[\text{NTA}]_{\text{Total}}$. A distribuição das espécies para o NTA em função do pH é mostrada na Figura 6.7 [66,70].

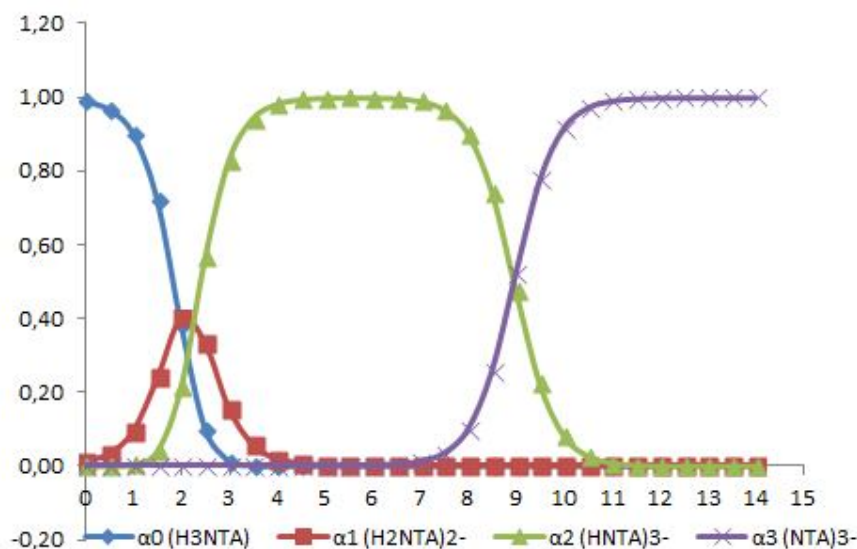


FIGURA 6.7: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH para as espécies de NTA.

A análise do gráfico de distribuição das espécies mostrado na Figura 6.7 indica as regiões onde existe cada uma das espécies de NTA, desde sua forma totalmente protonada até aquela totalmente desprotonada. Esse gráfico também mostra que já a partir de pH ligeiramente acima de 0,0 bem como em toda faixa de pH existe uma das espécies de NTA desprotonada capaz de complexar com os íons metálicos presentes em solução. Ainda na Figura 6.7 é possível observar que a forma totalmente desprotonada torna-se predominante a partir de pH 7,0.

Através da análise das constantes de formação [66], verifica-se que os íons Cu^{2+} , e Zn^{2+} , bem como vários outros íons metálicos, formam complexos 1:1 e 1:2 com o NTA, e o grau de complexação é dependente da acidez do meio. Além do NTA, os íons hidroxila também podem complexar com íons metálicos supracitados e também o Sn^{2+} . Com base nessas informações, os estudos potenciométricos são bastantes importantes devido à grande quantidade de espécies formadas no meio reacional dependendo da acidez do meio.

Os íons Cu^{2+} , na presença de NTA e dependendo da alcalinidade do meio, podem formar as seguintes espécies em solução $[\text{CuNTA}]^{2-}$ ($\beta = 10^{12,94}$), $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ ($\beta = 10^{17,43}$), $[\text{CuOHNTA}]^{2-}$ ($\beta = 10^{16,3}$), $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ ($\beta = 10^{5,5}$), $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ($\beta = 10^{10}$), $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ ($\beta = 10^{13,6}$), $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\beta = 10^{15,5}$). Entre as inúmeras espécies formadas pelo íon Cu^{2+} com NTA^{3-} e OH^- , apenas aquelas de maior importância são mostradas na Figura 6.8.

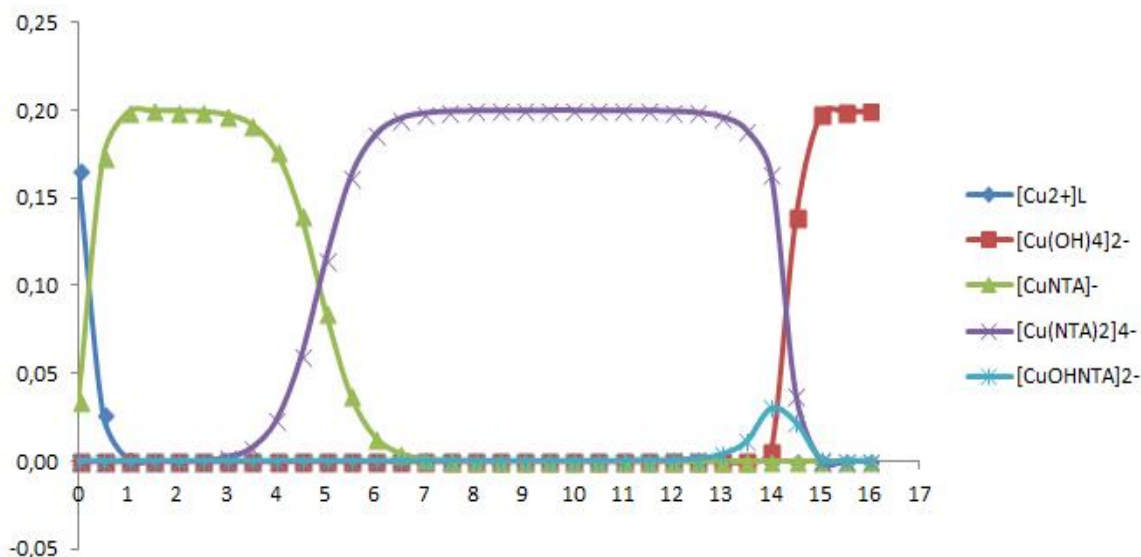


FIGURA 6.8: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constante de equilíbrio para formação dos complexos de Cu^{2+} com os ânions OH^- e NTA^{3-} .

A Figura 6.8 mostra que a formação do complexo $[CuNTA]^{2-}$ inicia-se a partir de $pH \approx 0,0$ e é predominante até $pH \approx 5,0$, a partir do qual sua concentração começa a diminuir devido a existência de uma espécie em equilíbrio, mais estável, o $[Cu(NTA)_2]^{4-}$ que predomina até $pH \approx 14,0$, a partir do qual sua concentração começa a diminuir dando lugar a uma espécie mais estável, o $[Cu(OH)_4]^{2-}$.

Os íons Zn^{2+} , na presença de EDTA e dependendo da alcalinidade do meio, podem formar as seguintes espécies em solução $[ZnNTA]^{2-}$ ($\beta = 10^{10,66}$), $[Zn(NTA)_2]^{4-}$ ($\beta = 10^{14,24}$), $[Zn(OH)]^+$ ($\beta = 10^{4,64}$), $[Zn(OH)_2]$ ($\beta = 10^{10,4}$), $[Zn(OH)_3]^-$ ($\beta = 10^{12,93}$), $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ($\beta = 10^{14,82}$). Entre as espécies formadas pelo íon Zn^{2+} com NTA^{3-} e OH^- , apenas aquelas de maior importância são mostradas na Figura 6.9.

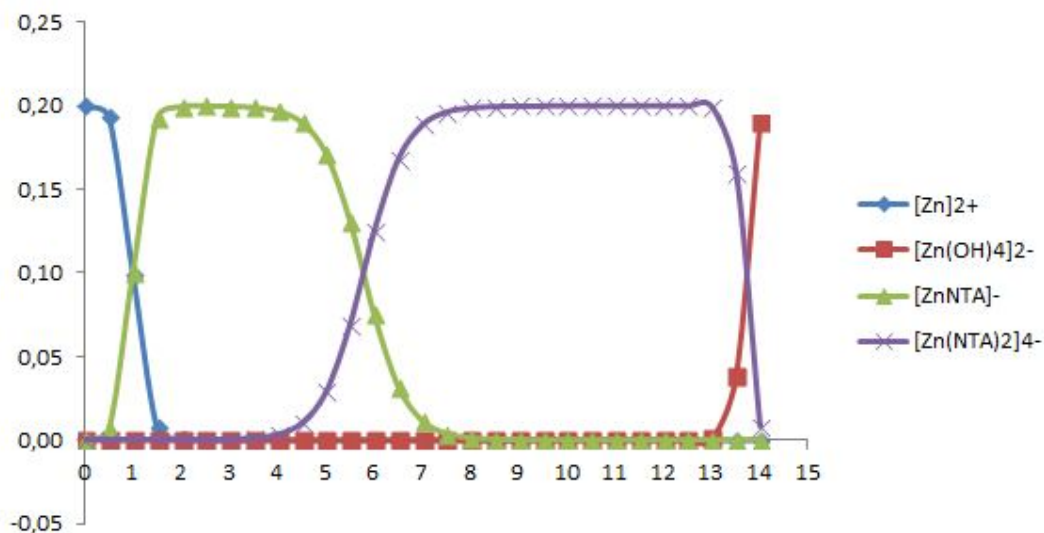


FIGURA 6.9: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH envolvendo as constante de equilíbrio para formação dos complexas de Zn^{2+} com os ânions OH^- e NTA^{3-} .

A Figura 6.9 mostra que a formação do complexo $[ZnY]^{2-}$ inicia-se a partir de $pH \approx 0,5$ e é predominante até $pH \approx 6,0$, a partir do qual sua concentração começa a diminuir devido a existência de uma espécie em equilíbrio, mais estável, o $[Zn(NTA)_2]^{4-}$ que passa a ser predominante até $pH \approx 13,5$ a partir do qual sua concentração começa a diminuir dando lugar a uma espécie mais estável, o $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Os íons Sn^{2+} , na presença de NTA e dependendo da alcalinidade do meio, podem formar as seguintes espécies em solução $[SnHNTA]$, $[SnNTA]^-$ e $[Sn(NTA)_2]^{4-}$ [44], porém como os valores das constantes de formação desses complexos não foram encontradas, não foi possível montar o gráfico de distribuição das espécies complexas de Sn com NTA em função do pH.

De acordo com os estudos realizados através das titulações potenciométricas e da análise das superfícies de resposta do planejamento fatorial de misturas para ambas as respostas, $pH_{1(NTA)}$ e $pH_{2(NTA)}$, definiu-se que o pH de

trabalho seria $\approx 4,99$, uma vez nesse valor de pH todos os banhos propostos nos ensaios de 1 a 10 (Tabela 5.4) eram solúveis. Analisando-se os gráficos de distribuição das espécies mostrados nas Figuras 6.8 e 6.9, observa-se que em pH $\approx 4,99$ todos os íons metálicos encontram-se complexados com o NTA. Essas figuras também mostram que em meio bastante alcalino ocorre o enfraquecimento desses complexos e suas concentrações caem praticamente a 0 e a partir de então passam a predominar os complexos mais estáveis formados pelos íons metálicos e os íons hidroxila, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Embora a distribuição para o Sn não seja mostrada, acredita-se que em meio bastante alcalino, os complexos formados entre Sn e NTA se enfraquecem, passando a ser predominante no meio a espécie $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$.

A concentração dos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi calculada a partir de todos os equilíbrios envolvendo a concentração total de CuSO_4 e ZnSO_4 e o equilíbrio com os ânions OH^- e NTA^{3-} , de acordo com as equações (53) e (54):

$$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{CuSO}_4] / \{1 + (\beta_1 \cdot \text{OH}^-) + [(\beta_2 \cdot (\text{OH}^-)^2)] + [(\beta_3 \cdot (\text{OH}^-)^3)] + [(\beta_4 \cdot (\text{OH}^-)^4)] + [(\beta_{\text{CuNTA}^-}) \cdot \alpha \cdot \text{NTA}] + [(\beta_{[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}}) \cdot \alpha \cdot \text{NTA}] + [(\beta_{\text{CuOHNTA}_2^-}) \cdot \alpha \cdot \text{NTA}]\} \quad (53)$$

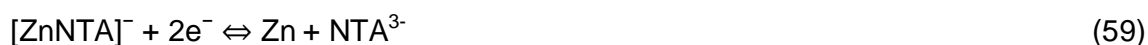
$$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{ZnSO}_4] / \{1 + (\beta_1 \cdot \text{OH}^-) + [(\beta_2 \cdot (\text{OH}^-)^2)] + [(\beta_3 \cdot (\text{OH}^-)^3)] + [(\beta_4 \cdot (\text{OH}^-)^4)] + [(\beta_{\text{ZnNTA}^-}) \cdot \alpha \cdot \text{EDTA}] + [(\beta_{[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}}) \cdot \alpha \cdot \text{NTA}]\} \quad (54)$$

A concentração das espécies $[\text{CuNTA}]^-$ e $[\text{ZnNTA}]^-$ foi calculada a partir da concentração dos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de acordo com as equações (55) e (56):

$$\beta_{[\text{CuNTA}]^-} = [\text{CuNTA}]^{2-} / [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\alpha^*\text{NTA}] \quad (55)$$

$$\beta_{[\text{ZnNTA}]^-} = [\text{ZnNTA}]^{2-} / [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\alpha^*\text{NTA}] \quad (56)$$

Para o cálculo do potencial condicional foram usadas as reações (57)–(60), a equação de Nernst para cada sistema, isto é, $[\text{CuNTA}]^-$ e $[\text{ZnNTA}]^-$, foi descrita (equações (61)–(64)):



$$E_{[\text{CuNTA}]^-/\text{Cu}} = + 0.34 - 0.059/2 * \log \beta + 0.059/2 * \log [\text{CuNTA}]^- / [\text{NTA}]^{3-} \quad (61)$$

$$E_{[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Cu}} = + 0.34 - 0.059/2 * \log \beta + 0.059/2 * \log [\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-} / 2[\text{NTA}]^{3-} \quad (62)$$

$$E_{[\text{ZnNTA}]^-/\text{Zn}} = - 0.76 - 0.059/2 * \log \beta + 0.059/2 * \log [\text{ZnNTA}]^- / [\text{NTA}]^{3-} \quad (63)$$

$$E_{[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Zn}} = - 0.76 - 0.059/2 * \log \beta + 0.059/2 * \log [\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-} / 2[\text{NTA}]^{3-} \quad (64)$$

6.3. ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn PRESENÇA DE EDTA + MgSO₄ E ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn NA PRESENÇA DE EDTA + MgSO₄ OU NTA + MgSO₄: ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

As análises apresentadas a seguir referem-se aos banhos contendo diferentes concentrações dos íons metálicos Cu²⁺, Sn²⁺ e Zn²⁺ (Tabela 5.3), propostos no planejamento fatorial de misturas. Serão apresentados nesta seção estudos feitos com apenas três dos banhos propostos no planejamento fatorial de misturas, sendo eles, 0,20 mol L⁻¹ Cu²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ Sn²⁺; 0,050 mol L⁻¹ Cu²⁺ + 0,20 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ Sn²⁺ e 0,050 mol L⁻¹ Cu²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,20 mol L⁻¹ Sn²⁺, contendo uma concentração fixa de EDTA (0,30 mol L⁻¹ EDTA) e de ES (2,02 mol L⁻¹), o qual foi chamado de eletrólito base. Por conveniência os banhos serão tratados como 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺; 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,050/Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺, sendo omitidas as concentrações de EDTA e ES, uma vez que estas foram fixas em todos os banhos de eletrodeposição.

Serão apresentados também, estudos de banhos ácidos contendo apenas 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + EDTA ou 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + NTA, ambos na proporção 1:1, na ausência e presença de 1,47 mol L⁻¹ MgSO₄ (ES). Através dos resultados obtidos potenciométricamente em conjunto com os estudos estatísticos, seções 6.1 e 6.1.2, o valor de pH determinado para os banhos de eletrodeposição na presença de EDTA foi ≈3,23. Sendo assim, este valor de pH também foi mantido constante em todos os banhos de eletrodeposição independente da presença de EDTA ou NTA, para futuras comparações entre os resultados obtidos.

6.3.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DO ELETRODO DE AÇO 1010 NOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA E MgSO₄

Nesta seção, estudos feitos a partir dos banhos em que cada íon metálico está presente na maior concentração possível (0,20 mol L⁻¹), definida pelo planejamento fatorial de misturas, na presença de um eletrólito base contendo uma concentração fixa de EDTA (0,30 mol L⁻¹ EDTA - Y) e ES (2,02 mol L⁻¹) foram analisados.

TABELA 6.4: Concentração das espécies Cu(II), Sn(II) e Zn(II) presentes nos banhos 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺, 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺, todos contendo 0,30 mol L⁻¹ de EDTA.

Concentração /mol L ⁻¹	Complexos			
	[M(H ₂ O) ₆] ²⁺	[MY] ²⁻	[MOHY] ³⁻	[M(OH) ₄] ²⁻
0,20Cu²⁺	4,10 x 10 ⁻⁹	2,00 x 10 ⁻¹	2,70 x 10 ⁻⁹	1,08 x 10 ⁻³⁶
0,050Sn²⁺	3,26 x 10 ⁻⁹	5,00 x 10 ⁻²	-	-
0,050Zn²⁺	2,59 x 10 ⁻⁷	5,00 x 10 ⁻²	4,26 x 10 ⁻²⁷	1,42 x 10 ⁻³⁵
0,15Cu²⁺	4,10 x 10 ⁻⁹	1,50 x 10 ⁻¹	2,02 x 10 ⁻⁹	1,08 x 10 ⁻³⁶
0,075Sn²⁺	3,26 x 10 ⁻⁹	7,50 x 10 ⁻²	-	-
0,075Zn²⁺	2,59 x 10 ⁻⁷	7,50 x 10 ⁻²	6,38 x 10 ⁻²⁷	1,42 x 10 ⁻³⁵
0,10Cu²⁺	4,10 x 10 ⁻⁹	1,00 x 10 ⁻¹	1,35 x 10 ⁻⁹	1,08 x 10 ⁻³⁶
0,10Sn²⁺	3,26 x 10 ⁻⁹	1,00 x 10 ⁻²	-	-
0,10Zn²⁺	2,59 x 10 ⁻⁷	1,00 x 10 ⁻²	8,51 x 10 ⁻²⁷	1,42 x 10 ⁻³⁵

A Tabela 6.4 mostra a concentração das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II) com H_2O , OH^- e Y^{4-} , nos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, em $\text{pH} \approx 3,23$. Pode ser observado, independente da composição do banho, no pH analisado, que as espécies predominantes em cada banho são os complexos formados entre os íons metálicos e o Y^{4-} .

A concentração dos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Tabela 6.4) foi calculada a partir do equilíbrio envolvendo a concentração total de seus sais e os equilíbrios com os ânions OH^- e Y^{4-} , de acordo com as equações (34)–(36) (seção 6.2.1). Utilizando a concentração dos complexos aquo, a concentração dos complexos $[\text{CuY}]^{2-}$, $[\text{SnY}]^{2-}$ e $[\text{ZnY}]^{2-}$ (Tabela 6.4) foi calculada a partir da equação da constante de formação desses complexos.

Utilizando-se a concentração das espécies complexas mostradas na Tabela 6.4, através da equação de Nernst, foram determinados os potenciais condicionais, para $E_{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Cu}}$, $E_{[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Zn}}$, respectivamente, iguais a $+0.19 \text{ V}$, -0.66 V e -1.22 V , independente da composição do banho. Vale mencionar aqui que, para todos os banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn propostos no planejamento fatorial de misturas, como a razão entre os íons metálicos Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} e o EDTA é de 1:1, a concentração das espécies complexas formadas entre estes íons e a H_2O será sempre a mesma e conseqüentemente, os potenciais condicionais também. Contudo, para $E_{[\text{CuY}]^{2-}/\text{Cu}}$, $E_{[\text{SnY}]^{2-}/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]^{2-}/\text{Zn}}$, foram iguais a -0.46 V , -0.95 V e -1.51 V , independente da composição do banho. Os potenciais condicionais calculados aqui servirão para os três banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA, estudados nesta seção, uma vez que, ao se fazer o cálculo desses potenciais condicionais a razão entre $[\text{MY}]^{2-}/[\text{Y}^{4-}]$ é tão pequena que torna-se desprezível, não influenciando no cálculo do potencial condicional, o qual tem seu valor definido pela constante de formação dos complexos e o potencial padrão de cada íon metálico.

As Figuras 6.10(a)–(d) mostram os perfis voltamétricos do processo de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn sobre substrato de aço 1010, a partir de banhos ácidos, (pH 3,23), contendo diferentes concentrações dos íons metálicos, isto é,

0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺; 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺, todos contendo uma concentração fixa de EDTA igual a 0,30 mol L⁻¹ e de MgSO₄ igual a 2,02 mol L⁻¹. Para uma melhor comparação entre as curvas voltamétricas dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, a Figura 6.10(a) mostra os perfis voltamétricos catódicos dos banhos 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺; 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e as Figuras 6.10(b)–(d) mostram os perfis voltamétricos catódicos individuais desses banhos, com maior concentração de Cu²⁺, Zn²⁺ e Sn²⁺, respectivamente.

A partir das curvas voltamétricas mostradas na Figura 6.10(a), para melhor comparação entre elas, os voltamogramas foram divididos em cinco regiões, nas quais os processos catódicos estão inseridos. Região I entre $\approx -0,48$ V e $\approx -0,68$ V, região II entre $\approx -0,68$ V e $\approx -1,05$ V, região III entre $\approx -1,05$ V e $\approx -1,45$ V, região IV entre $\approx -1,45$ V e $\approx -1,60$ V e região V de $\approx -1,60$ V em diante. A Figura 6.10(b) mostra a curva voltamétrica da eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir do banho 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺. Pode ser observado que este voltamograma é caracterizado pela presença de três processos catódicos, isto é, onda c₁ (região entre $\approx -0,48$ V e $\approx -0,66$ V) e os picos c₂ ($-0,82$ V) e c₃ ($-1,26$ V). Quando a eletrodeposição foi realizada a partir do banho 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ (Fig. 6.10(c)) também foram observados três processos catódicos, onda c₁ (região entre $\approx -0,50$ V e $\approx -0,67$ V) e os picos c₂ ($-0,94$ V) e c₃ ($-1,36$ V). Finalmente, a partir do banho 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺ (Fig. 6.10(d)) foram observados quatro processos catódicos, isto é, onda c₁ (região entre $\approx -0,52$ V e $\approx -0,61$ V), os picos c₂ ($-0,97$ V) e c₃ ($-1,31$ V) e a onda c₄ (região entre $\approx -1,45$ V e $\approx -1,60$ V).

O aumento acentuado da densidade de corrente (j) na região V (de $\approx -1,60$ V em diante, Figs. 6.10(a)–(d)) pode ser relacionado à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição de Cu, Sn e Zn. Também pode ser verificado na Fig. 6.10(a) que o potencial inicial de eletrodeposição (E_{id}) a partir dos banhos 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺; 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺ foram respectivamente, $-0,48$ V, $-0,50$ V e $-0,53$ V. Visto que é comum um sobrepotencial

de nucleação entre 0,10 – 0,16 V, esses resultados corroboram o $E_{[\text{CuY}]^{2-}/\text{Cu}}$, ou seja, -0,46 V.

Ainda na Fig. 6.10(a), pode ser visto que a taxa de eletrodeposição na região I (onda catódica c_1) foi afetada pela concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, uma vez que já na onda c_1 ocorreu a codeposição de Cu e Sn (ver seção EDX), no entanto j nessa região aumentou quando a concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ (Tabela 6.4) no banho de eletrodeposição também aumentou, por exemplo, em -0,60 V, j foi $-2,46 \text{ mA cm}^{-2}$ a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $-0,90 \text{ mA cm}^{-2}$ a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, onde a concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ foi igual. Estes resultados estão de acordo com os potenciais condicionais, ou seja, $E_{[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Sn}} -0,66 \text{ V}$ e $E_{[\text{CuY}]^{2-}/\text{Cu}} -0,46 \text{ V}$, visto que um sobrepotencial de nucleação de 0,10 – 0,16 V pode ser considerado.

Também, na região II, j aumentou, por exemplo, em -0,90 V, j foi $-6,68 \text{ mA cm}^{-2}$ (banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), $-2,29 \text{ mA cm}^{-2}$ (banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e $-1,74 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$). Então, o aumento em j também foi devido à codeposição de Cu e Sn, sendo que a redução de Sn nesse pico ocorreu a partir do complexo $[\text{SnY}]^{2-}$, concordando com potencial condicional, isto é, $E_{[\text{SnY}]^{2-}/\text{Sn}} -0,95 \text{ V}$. Ainda, para os banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, um pico c_3 (região entre $\approx -1,05 \text{ V}$ e $\approx -1,45 \text{ V}$) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado.

De acordo com o potencial condicional, $E_{[\text{ZnY}]^{2-}/\text{Zn}} -1,51 \text{ V}$, a redução dos íons Zn^{2+} inicia-se em uma região de significativa RDH (onda c_4 , região entre $\approx -1,45 \text{ V}$ e $\approx -1,60 \text{ V}$). Devido a isso, pode não ter sido observado nenhum processo catódico relacionado à redução desses íons em alguns casos. Contudo, a análise de EDX mostra que a redução dos íons Zn^{2+} , a partir do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$, ocorreu a partir de $E_d -1,50 \text{ V}$ ou $-1,60 \text{ V}$, dependendo da composição do banho. Também, análise de EDX, mostrou codeposição de Cu, Sn e Zn nesta região.

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição afetou as principais características dos voltamogramas, pois, dependendo da composição do banho, o número de processos catódicos variou. Mesmo sofrendo um deslocamento de potencial e aumento ou diminuição na j (ver análise mais adiante), estes processos estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.

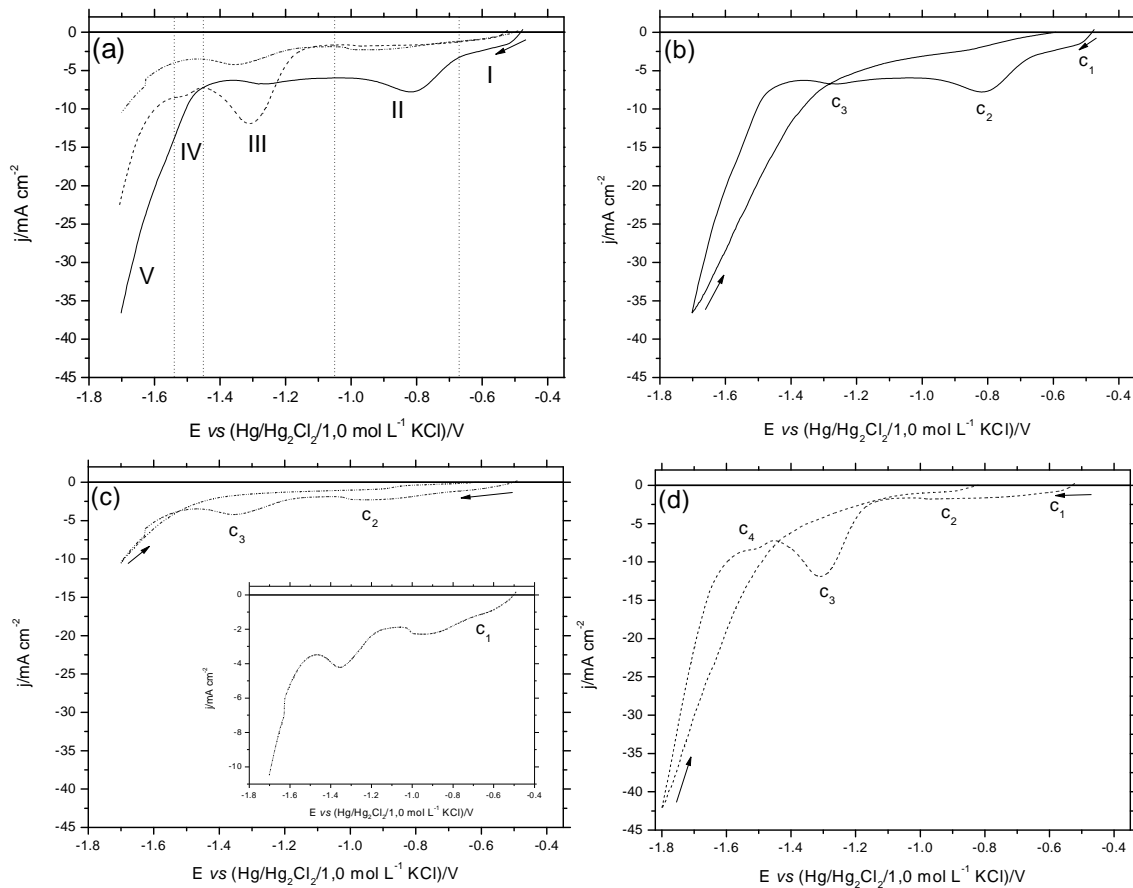


FIGURA 6.10: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 obtidas a partir dos banhos (a) eletrólito base + $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—); eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (-----) e eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....); (b) eletrólito base + $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (c) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$; (d) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Ao se realizar os experimentos voltamétricos, a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, foram identificados, a olho nu, pequenos defeitos (buracos), na superfície dos eletrodepósitos formados voltametricamente, devido provavelmente às bolhas de hidrogênio. Para verificar se o aço 1010 estava sendo oxidado a Fe^{2+} ou Fe^{3+} , após o processo voltamétrico, testes qualitativos com orto-fenantrolina e tiocianato de potássio foram realizados. Após a varredura o eletrodo de trabalho foi retirado do banho, lavado e seco de maneira adequada, e em seguida foi gotejado sobre o mesmo uma pequena quantidade de orto-fenantrolina e observou-se uma coloração vermelho intensa, indicando a presença de íons Fe^{2+} reduzidos na superfície do eletrodepósito, o que comprova a ocorrência do fenômeno de corrosão do substrato de aço 1010.

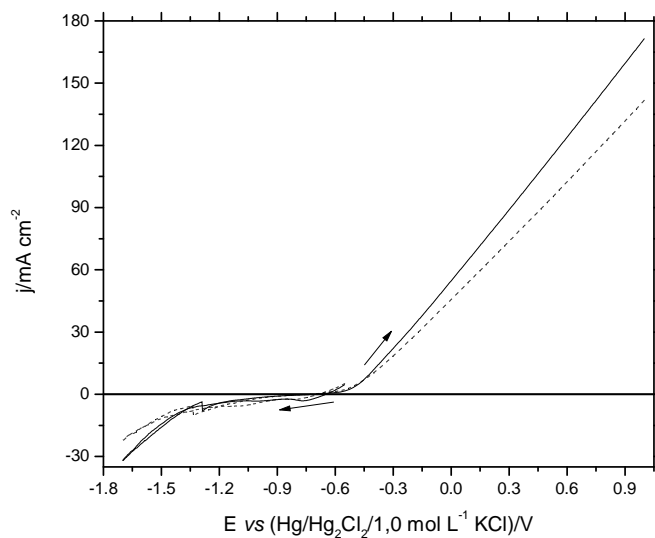
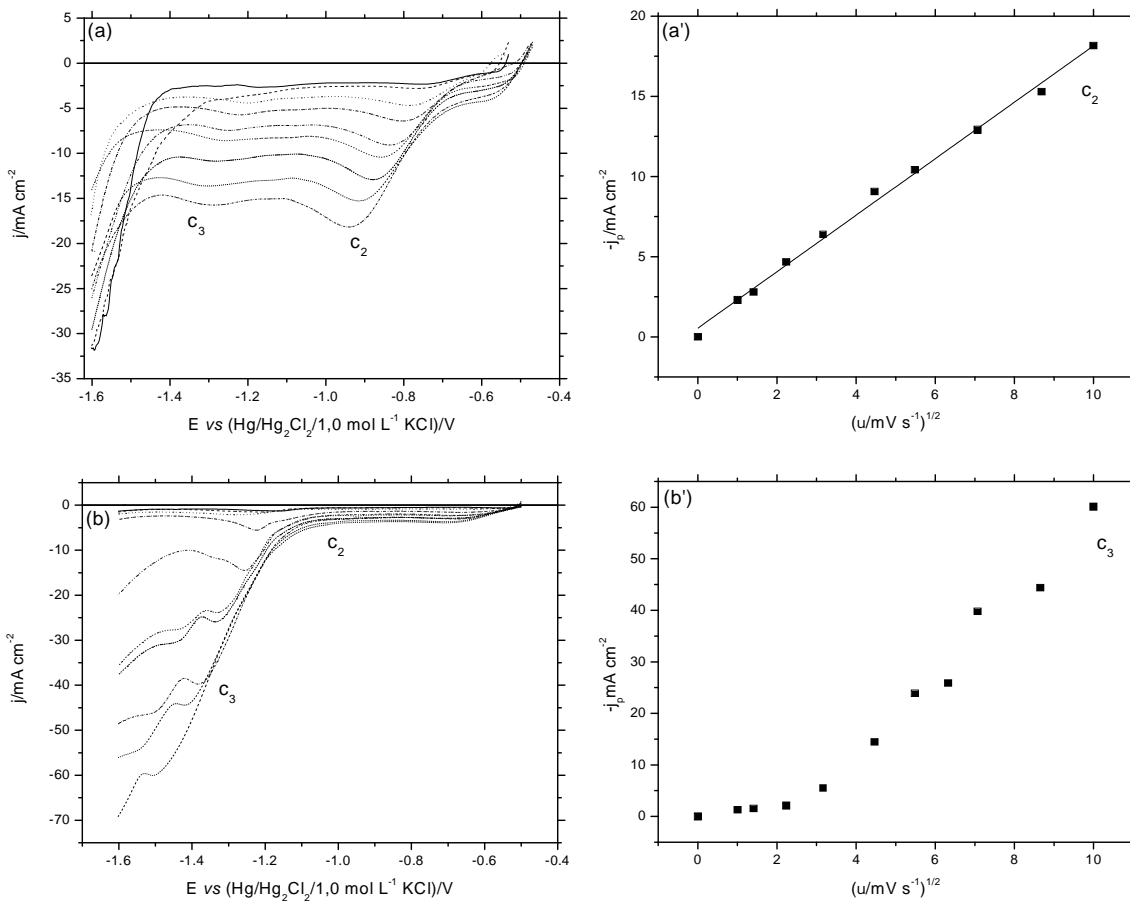


FIGURA 6.11: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 obtidas a partir dos banhos “branco” contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ EDTA na ausência (-----) e presença (—) de $2,02 \text{ mol L}^{-1}$ de ES. Ambas em pH 3,23 e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 6.11 mostra os voltamogramas do banho “branco”, na ausência e presença do eletrólito suporte. Neste caso como não há eletrodepósito recobrendo o substrato de aço 1010, o mesmo dissolve-se ativamente. Além do mais,

o banho “branco” contendo o eletrólito suporte apresenta maior condutividade fazendo com que o aço 1010 se dissolva mais ativamente.

Para melhor caracterizar os processos catódicos e verificar o tipo de controle cinético durante a eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, voltamogramas a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, em diferentes velocidades de varredura (v) (Figs. 6.12(a)–(c)) e diferentes velocidades rotação do eletrodo (ω) de aço 1010 (Figs. 6.13(a)–(c)), utilizando-se um eletrodo disco rotatório (EDR) foram realizados.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

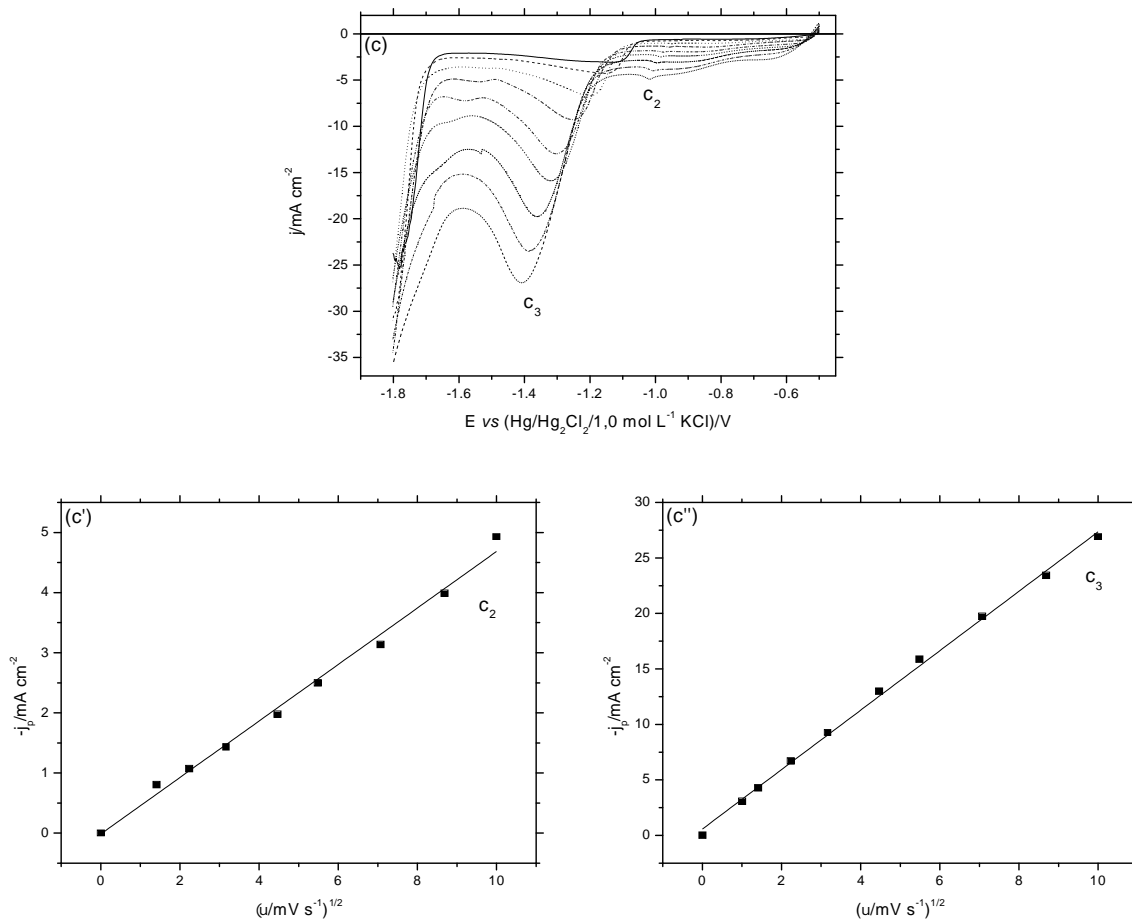


FIGURA 6.12: (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 nos banhos (a) eletrólito base + $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$, (b) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$ e (c) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, em diferentes v : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') pico c_2 ; (b') pico c_2 ; (c') pico c_2 e (c'') pico c_3 .

Pode-se observar que a densidade de corrente de pico (j_p), independente da composição do banho de eletrodeposição, aumentou com v , sugerindo que o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa [71-74].

As Figuras 6.12(a'), (c'), (c''), mostraram que j_p dos picos c_2 e c_3 aumentou linearmente com $v^{1/2}$, exceto para o pico c_2 a partir do banho eletrólito base + 0,050Cu²⁺/0,20Zn²⁺/0,050Sn²⁺ (Fig. 6.12(b')), indicando que nesse caso o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa e transferência de carga (transporte misto).

Para o banho 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺ o coeficiente de correlação (R), para o pico c_2 foi igual a 0,99 e para o banho 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺, R para os picos c_2 e c_3 foram iguais a 0,99 também, confirmando que o processo de redução de Cu-Sn-Zn foi controlado por transporte de massa nessas regiões. Nesses casos, ao se fazer a extrapolação da reta média traçada entre os pontos da curva, nota-se que ela cruza o eixo de j_p em aproximadamente $-0,54 \text{ mA cm}^{-2}$ (0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺) e $0,57 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ (0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺) respectivamente, Figuras 6.12(a') e 6.12(c')-(c''). Esses valores são bem próximos a 0, sugerindo que a área do eletrodepósito não é muito diferente da área do substrato de aço 1010.

A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foram descritas pela equação (65), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [71,72]:

$$j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (65)$$

onde: j_p = densidade de corrente de pico; n = número de elétrons; D_0 = coeficiente de difusão das espécies; C_0 = concentração das espécies e v = velocidade de varredura.

Como poderá ser visto na análise de composição química, na região do pico c_2 (entre $\approx -0,68 \text{ V}$ e $\approx -1,05 \text{ V}$), espécies complexas de Cu²⁺ e Sn²⁺ são reduzidas a Cu e Sn, a partir dos banhos estudados aqui e o D_0 estimado, para

estas espécies, obtido a partir da equação (65) foi igual $2,53 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (para o banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e $1,81 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), os quais foram muito menores, conforme o esperado, que o estanito de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [75]. Então, isto foi devido aos complexos $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{SnY}]^{2-}$ serem maiores em volume que os íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{HSnO}_2]^-$, respectivamente, e, por conseguinte, tem taxas de difusão menores.

O processo de redução de Cu-Sn-Zn também foi estudado utilizando EDR. As Figuras 6.13(a)–(c) mostram os voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn em diferentes ω a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, respectivamente. Pode ser observado que houve um aumento em j à medida que ω aumentou independente de composição do banho de eletrodeposição.

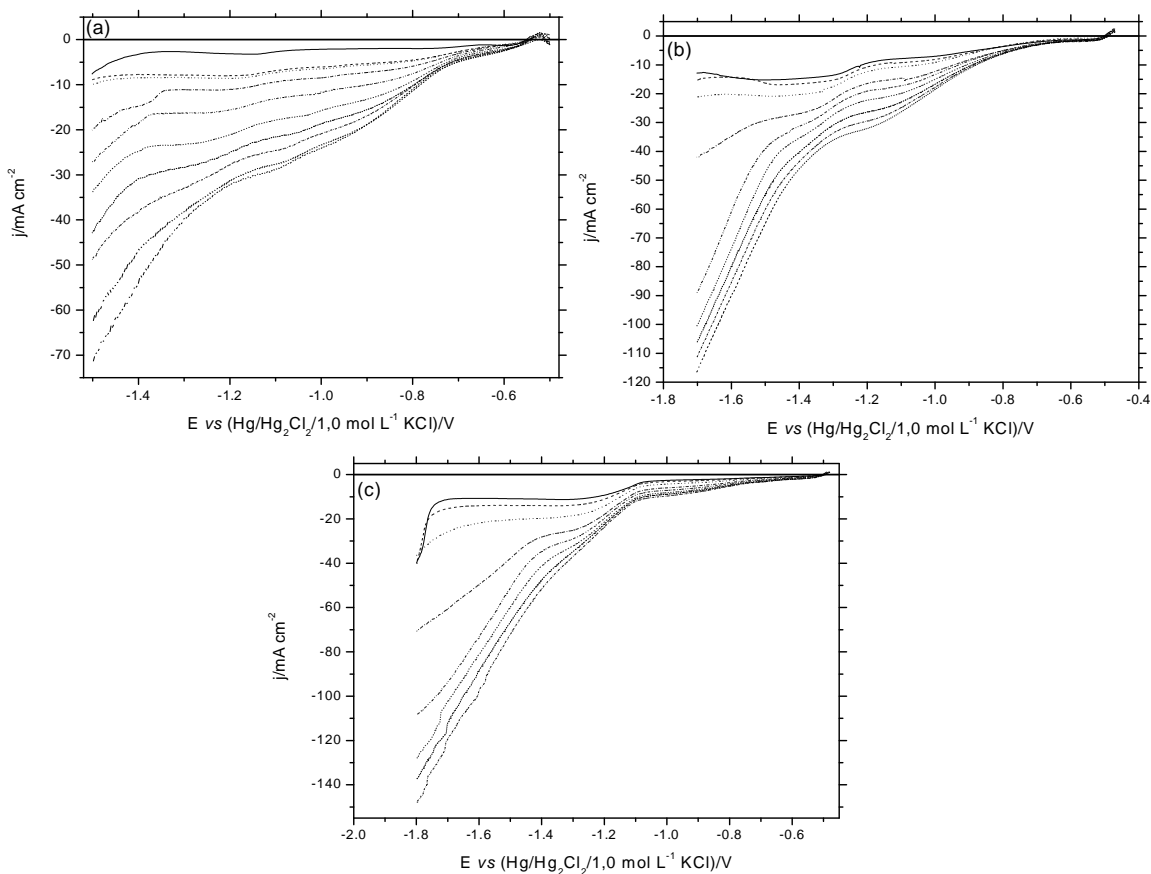


FIGURA 6.13: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) eletrólito base + $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$, (b) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$ e (c) eletrólito base + $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, em diferentes ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (-----), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (-----), 3,33 Hz (-----), 6,67 Hz (-----), 10,0 Hz (-----), 13,33 Hz (-----), 16,67 Hz (-----) e 20,0 Hz (-----). $v = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Esses resultados mostram que o processo de eletrodeposição foi controlado por transporte de massa desde os momentos iniciais do processo de redução, uma vez que j aumentou com o aumento de ω dentro da faixa de potencial escolhida.

6.3.2. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA E MgSO_4

As análises de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) foram realizadas nos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ produzidos a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Tabela 6.5) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Tabela 6.6) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Tabela 6.7) na presença de EDTA + ES em diferentes E_d : $-0,82 \text{ V}$; $-1,26 \text{ V}$; $-1,50 \text{ V}$; $-1,60 \text{ V}$ e $-1,70 \text{ V}$ para determinar a composição química desses eletrodepósitos, estabelecendo uma relação entre a composição do banho de eletrodeposição e E_d na codeposição de Cu, Sn e Zn. Deve ser enfatizado que as análises de EDX foram realizadas na maior área possível do eletrodepósito, aumento de 35x, para que a composição química fosse representativa de todo o eletrodepósito analisado.

As Tabelas 6.5, 6.6 e 6.7, mostram que, independente da composição do banho de eletrodeposição, codeposição de Cu e Sn ocorreu já na região II (pico catódico c_2), isto é, em $E_d -0,82$ V. A codeposição de Cu e Sn também foi observada em $E_d -1,26$ V para todos os banhos de eletrodeposição e em $E_d -1,50$ V apenas para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Tabela 6.6). Além do mais, pode ser verificado que quando E_d foi mudado de $-0,82$ V para $-1,26$ V, o conteúdo de Sn aumentou significativamente, isto é, de 2,18 %m para 11,33 %m ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), de 4,06 %m para 40,34 %m ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e de 3,97 %m para 47,18 %m ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$).

Também pode ser visto nessas Tabelas que a codeposição de Cu, Sn e Zn ocorreu a partir de $E_d -1,50$ V (banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e $E_d -1,60$ V ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$). Estes resultados levam a sugerir que a composição química deste eletrodepósito e/ou a composição do banho de eletrodeposição, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, levam o sobrepotencial de eletrodeposição de Zn para um valor mais negativo, isto é, $-1,60$ V. Além disso, pode ser visto que à medida que o conteúdo de Sn dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn aumentou, o conteúdo de Zn diminuiu, sugerindo que a redução de Zn sobre eletrodepósitos ricos em Sn foi dificultada. Também, a redução de Zn ocorre em uma região onde a RDH (competição dos íons hidrogênio com os íons Zn^{2+} pelos sítios ativos na superfície do eletrodo) é muito significativa, então, competição entre essas duas reações ocorre. Outro fato que também poderia explicar o impedimento da redução de Zn é que o ânion Y^{4-} na interface meta/solução, liberado pela redução dos complexos de $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{SnY}]^{2-}$ dificulta a difusão do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ do bulk até a interface metal solução e consequentemente sua redução.

Pode ser visto que, independente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio, Tabelas 6.5, 6.6 e 6.7, mostra que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumidamente formados durante o processo de codeposição desses elementos e/ou devido a formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque nestes E_d , a RDH, ocorre

em paralelo com a redução das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II). Como consequência, o pH da interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos desses íons podem precipitar [41,76,77]. Também independente da composição do banho de eletrodeposição Mg foi incorporado aos eletrodepósitos. A incorporação do Mg, S e O se deve a alta concentração de ES no meio. Deve ser enfatizado que o alto conteúdo de Fe, observado nos eletrodepósitos, foi devido ao substrato de aço 1010 sobre o qual o filme foi eletrodepositado (eletrodepósitos muito finos).

Outro parâmetro avaliado a partir dos resultados de EDX foi o tipo de codeposição. Apenas para os eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ foi observado que, independente de E_d , a codeposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Zn foi normal, ou seja, o metal mais nobre, Cu, presente em maior concentração no banho, se eletrodepositou em maior quantidade. Para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, em $E_d -0,82$ V, a codeposição de Cu-Sn foi preferencial, pois o metal mais nobre, Cu, presente em menor concentração nesses banhos, se eletrodepositou em maior quantidade. Já para E_d mais negativos que $-1,26$ V, a codeposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Zn foi anômala, pois o conteúdo de Sn (metal menos nobre que o Cu) no eletrodepósito foi maior que os conteúdos de Cu e Zn.

TABELA 6.5: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E_d/V	EDX/%m									
	O	Cl	S	Na	Fe	Si	Mg	Cu	Zn	Sn
-0,82	21,57	0,30	-	-	16,38	-	-	59,32	-	2,18
-1,26	13,70	0,07*	-	-	41,56	-	0,20*	33,14	-	11,33
-1,50	15,59	0,02*	-	-	39,36	0,35	1,86	31,23	0,03*	11,56
-1,60	28,73	0,15*	3,07	5,96	35,63	0,26	5,88	12,22	0,29*	7,79
-1,70	11,80	0,19	0,18*	4,21*	50,02	0,19*	4,85	17,57	0,34*	10,67

* < 2 sigma

TABELA 6.6: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E_d/V	EDX/%m									
	O	Cl	S	Na	Fe	Si	Mg	Cu	Zn	Sn
-0,82	2,55	0,14*	-	-	23,44	0,20*	-	69,61	-	4,06
-1,26	1,64	0,09*	-	-	43,74	0,35	0,35	13,34	-	40,34
-1,50	3,79	0,02*	-	-	63,51	0,20*	1,22	9,84	-	21,42
-1,60	5,12	0,08*	0,17*	3,48*	74,31	0,33	0,37*	6,31	0,24*	9,58
-1,70	8,18	0,15*	-	0,37*	59,13	0,42	4,25	8,75	0,02*	18,72

* < 2 sigma

TABELA 6.7: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E_d/V	EDX/%m									
	O	Cl	S	Na	Fe	Si	Mg	Cu	Zn	Sn
-0,82	20,95	0,05*	-	3,43	9,17	0,12*	0,21*	62,10	-	3,97
-1,26	27,63	0,17*	0,39		18,41	0,29	0,75	5,18	-	47,18
-1,50	23,04	0,09*	0,20	9,95	39,78	0,19	4,41	4,36	0,27*	17,72
-1,60	10,99	0,30	-	3,84*	60,90	0,46	0,56	4,84	0,23*	17,88
-1,70	30,02	0,37	2,19	4,75	19,07	0,16*	3,92	5,32	0,18*	34,03

* < 2 sigma

Então, uma transição de E_d foi notada acima, onde existe a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, dependendo da composição do banho. Além disso, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi normal ou anômala, dependendo da composição do banho de eletrodeposição.

6.3.3. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA E MgSO₄

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para determinar como a composição dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença do EDTA + ES afeta a morfologia dos eletrodepósitos obtidos, bem como os diferentes E_d . Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em diferentes E_d : $-0,82$ V; $-1,26$ V; $-1,50$ V; $-1,60$ V e $-1,70$ V, com q_d $3,0$ C cm^{-2} a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.14(a), (d), (g), (j) e (m)), $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.14(b), (e), (h), (k) e (n)) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.14(c), (f), (i), (l) e (o)).

As micrografias apresentadas nas Figs. 6.14(a)–(o) mostram que, independente da composição do banho de eletrodeposição e de E_d , os eletrodepósitos recobrem totalmente o substrato de aço 1010. Embora sejam observadas trincas, pode ser visto que existe eletrodepósito entre as mesmas, não deixando o substrato totalmente exposto. À medida que o potencial de eletrodeposição torna-se mais negativo, as morfologias não se mantêm. Quanto à coloração desses eletrodepósitos observou-se que para E_d $-0,82$ V, independente da composição do banho de eletrodeposição, foram avermelhados (escuros) e para E_d mais negativos que $-1,26$ V, os eletrodepósitos foram cinza escuros.

Para o banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, observa-se que em E_d $-0,82$ V (Fig. 6.14(a)), o eletrodepósito é liso e com trincas; em E_d $-1,26$ V (Fig. 6.14(d)) é composto por placas perpendiculares à superfície; em E_d $-1,50$ V (Fig. 6.14(g)) é composto de aglomerados de cristalitos irregulares; em E_d $-1,60$ V (Fig. 6.14(j)) o eletrodepósito tem uma parte composta por cristalitos irregulares coalescidos e outra parte lisa trincada e finalmente em E_d $-1,70$ V (Fig. 6.14(m)), é composto por pequenos aglomerados de cristalitos irregulares.

Para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, em $E_d -0,82\text{ V}$ (Fig. 6.14(b)) o eletrodepósito é formado por cristalitos irregulares coalescidos sendo que em uma determinada região sobre esta primeira camada observa-se um crescimento dendrítico desse eletrodepósito; em $E_d -1,26\text{ V}$ (Fig. 6.14(e)) uma primeira camada de cristalitos é observada e sobre esta outra camada de eletrodepósito com crescimento dendrítico; em $E_d -1,50\text{ V}$ (Fig. 6.14(h)) observam-se aglomerados de cristalitos irregulares, de diferentes tamanhos, coalescidos; em $E_d -1,60\text{ V}$ (Fig. 6.14(k)) cristalitos irregulares, de pequeno tamanho, coalescidos e alguns aglomerados dispersos são vistos e em $E_d -1,70\text{ V}$ (Fig. 6.14(n)) são vistos aglomerados de cristalitos irregulares, de diferentes tamanhos, coalescidos apresentando-se totalmente trincado.

Finalmente para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, em $E_d -0,82\text{ V}$ (Fig. 6.14(c)) observa-se um eletrodepósito liso com algumas pequenas trincas dispersas; em $E_d -1,26\text{ V}$ (Fig. 6.14(f)) o eletrodepósito é liso e totalmente trincado. Observando-se as trincas é possível ver eletrodepósito no seu interior. Em $E_d -1,50\text{ V}$ (Fig. 6.14(i)) o eletrodepósito é não homogêneo e composto de pequenos cristalitos de diferentes formas; em $E_d -1,60\text{ V}$ (Fig. 6.14(l)) pequenos cristalitos irregulares coalescidos são observados e sobre esta camada grande aglomerado de cristalitos formado por placas arredondadas coalescidas e em $E_d -1,70\text{ V}$ (Fig. 6.14(o)) o eletrodepósito é trincado e formado por cristalitos irregulares coalescidos, sendo que alguns emergem desta superfície.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

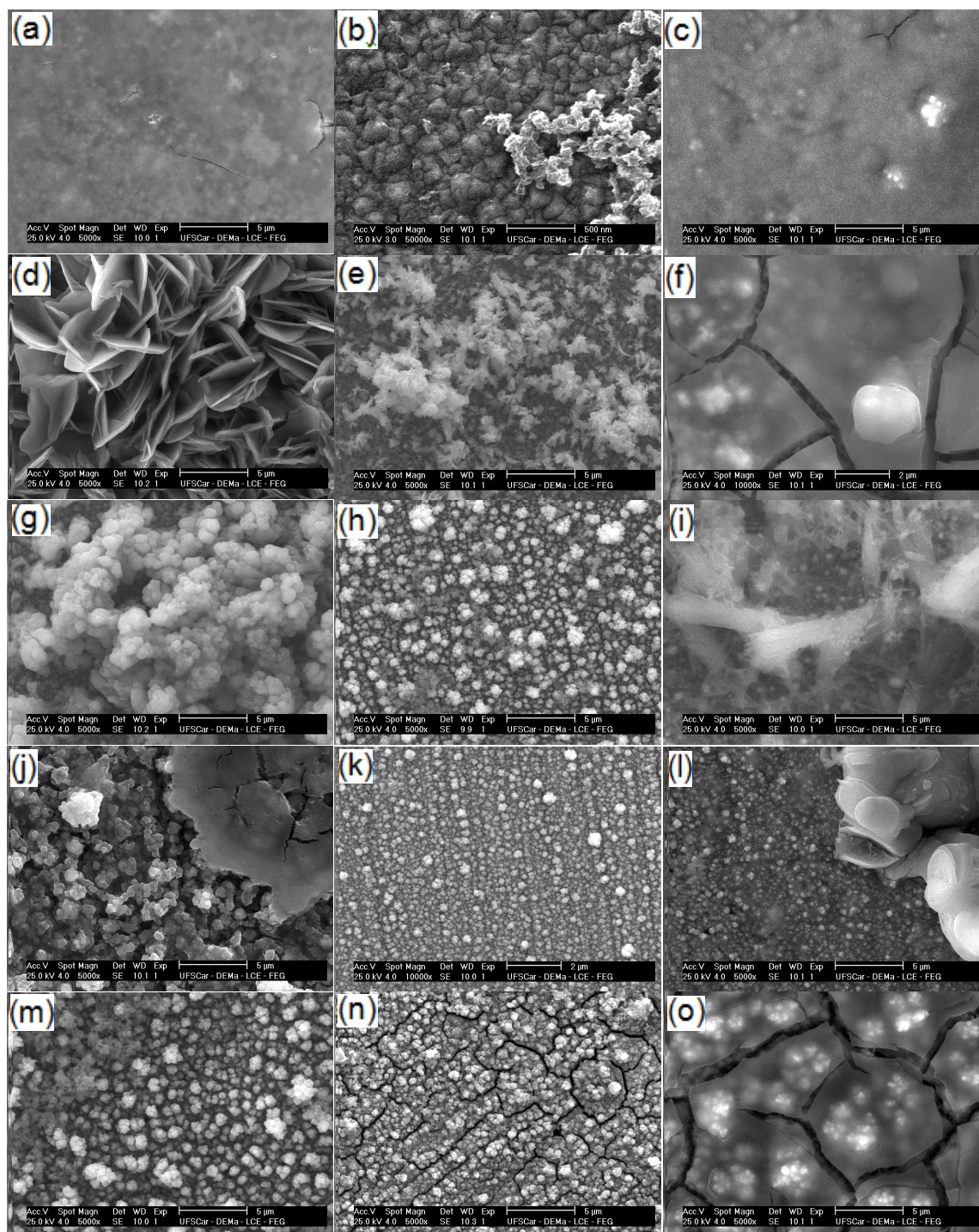


FIGURA 6.14: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,82 \text{ V}$; (d)–(f) $-1,26 \text{ V}$; (g)–(i) $-1,50 \text{ V}$; (j)–(l) $-1,60 \text{ V}$ e (m)–(o) $-1,70 \text{ V}$, a partir dos banhos (a), (d), (g), (j) e (m) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h), (k) e (n) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i), (l) e (o) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$.

A partir dessas micrografias, pode-se inferir que a melhor morfologia dos eletrodepósitos de Cu-Sn foi produzida em $E_d -1,50 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.14(h)), pois os eletrodepósitos apresentaram aglomerados de cristalitos irregulares, de diferentes tamanhos, coalescidos (sem trincas ou dendritos). Já a melhor morfologia dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foi produzida em $E_d -1,60 \text{ V}$ também a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.14(k)), pois apresentaram cristalitos irregulares, de pequeno tamanho, coalescidos. Além do mais, as características desse eletrodepósito, levam a inferir que a taxa de nucleação foi maior que a taxa de crescimento, pois, neste caso, menor tamanho de grão dos eletrodepósitos pode ser observado em relação aos outros eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn.

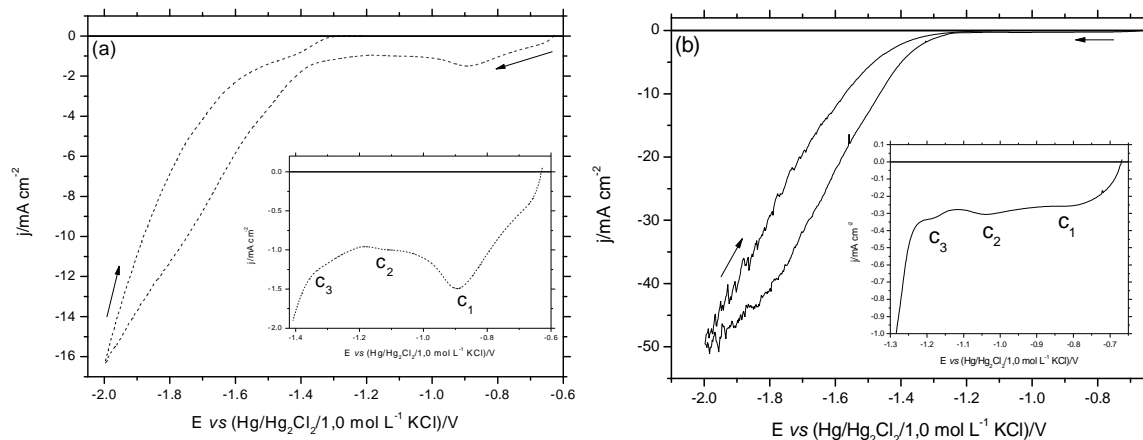
6.3.4. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DO ELETRODO DE AÇO 1010 NOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE EDTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO_4

Estudos voltamétricos do substrato de aço 1010 em banhos ácidos, pH 3,23, contendo $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $1,47 \text{ mol L}^{-1}$ (ES) foram realizados. As Figuras 6.15(a)–(b) mostram os perfis voltamétricos de eletrodeposição de Zn sobre eletrodo estacionário de aço 1010 a partir desses banhos, respectivamente. Para melhor comparação dos perfis voltamétricos na ausência e presença de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a Fig.

6.15(c) mostra a sobreposição desses perfis. Pode ser observado que na ausência e presença de ES o voltamograma é caracterizado pela presença de três e dois processos catódicos, respectivamente. Na ausência de ES, Fig. 6.15(a), o perfil voltamétrico apresentou o pico catódico c_1 ($-0,89$ V) e duas ondas catódicas c_2 (entre $\approx -1,04$ V e $\approx -1,19$ V) e c_3 (entre $\approx -1,19$ V e $\approx -1,32$ V) e na presença de ES, Fig. 6.15(b), o pico catódico c_2 ($-1,04$ V) e a onda catódica c_3 (entre $\approx -1,12$ V e $\approx -1,23$ V). Estes resultados mostram que a ausência ou presença de ES no banho de eletrodeposição afeta as principais características dos voltamogramas. O aumento acentuado em j a partir de $\approx -1,24$ V (ausência de ES) e $\approx -1,41$ V (presença de ES) pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição Zn.

Também pode ser verificado na Fig. 6.15(a) que E_{id} de Zn na ausência e presença de ES foram respectivamente, $-0,63$ V e $-0,67$ V. Ainda na Fig. 6.15(a), pode ser visto que j foi maior na presença de ES apenas quando RDH tornou-se significativa, por exemplo, antes do aumento significativo de RDH em $\approx -1,00$ V, j foi igual a $-1,09$ mA cm⁻² (ausência de ES) e $-0,30$ mA cm⁻² (presença de ES) e após o aumento significativo de RDH em $\approx -1,40$ V, j foi igual a $-1,85$ mA cm⁻² (ausência de ES) e $-5,41$ mA cm⁻² (presença de ES), devido provavelmente ao aumento da condutividade do meio com a significativa RDH, neste caso.

Estes resultados mostraram que a ausência ou presença de ES no banho de eletrodeposição de Zn afetou a termodinâmica e a cinética, desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.



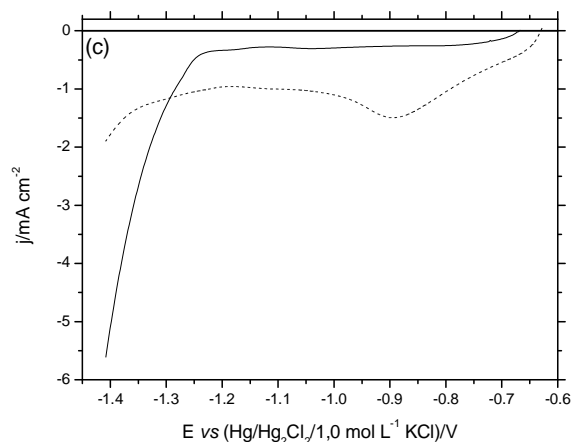


FIGURA 6.15: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$: (a) ausência de ES, (b) presença de ES e (c) ausência (·····) e presença (—) de ES. pH 3,23 e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Quando a varredura catódica, na ausência e presença de ES, foi revertida em $-1,50 \text{ V}$, Figs. 6.16(a)–(b), respectivamente, pode ser verificado que j diminui na varredura reversa. Nesses casos, como j na varredura reversa é menor que na varredura direta, pode-se sugerir que o processo de eletrodeposição está sob controle por transporte de massa por difusão. Na ausência de ES, Fig. 6.16(b), pode-se sugerir que a área dos eletrodepósitos formados sobre o substrato de aço 1010 não aumentou significativamente, pois “loop” de nucleação não foi observado. Ao contrário, na presença de ES, Fig. 6.16(c), ao se reverter a varredura em potenciais mais negativos que $-1,30 \text{ V}$ pode-se verificar um entrecruzamento no ramo catódico, sugerindo que, nesses casos, o processo de eletrodeposição ocorreu por nucleação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

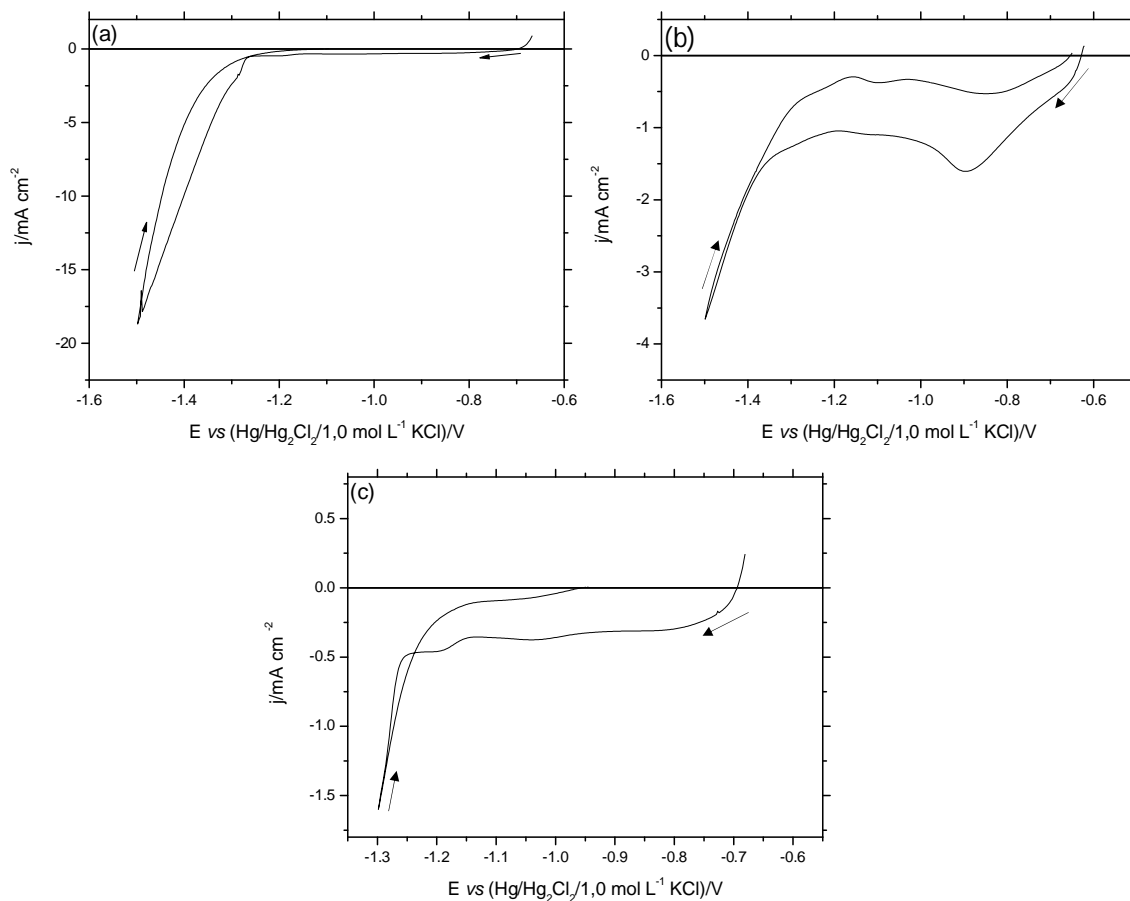


FIGURA 6.16: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 obtidas a partir do banho $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$. (a) $-1,50 \text{ V}$ na presença de ES, (b) $-1,50 \text{ V}$ na ausência de ES, (c) $-1,30 \text{ V}$ na presença de ES. $\text{pH } 3,23$ e $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Para melhor caracterizar os processos catódicos e verificar o tipo de controle cinético durante o processo de eletrodeposição de Zn na ausência e presença de ES, eletrodeposição voltamétrica em diferentes ν foi realizada. As Figuras 6.17(a)–(b) mostram que tanto na ausência quanto presença do MgSO_4 há um aumento em j à medida que ν aumenta. Esse resultado sugere que o processo de eletrodeposição é controlado por transporte de massa [71–74]. Também, nota-se que na ausência de ES o aumento em j ocorre desde os momentos iniciais,

sugerindo transporte de massa desde os momentos iniciais do processo de redução de Zn.

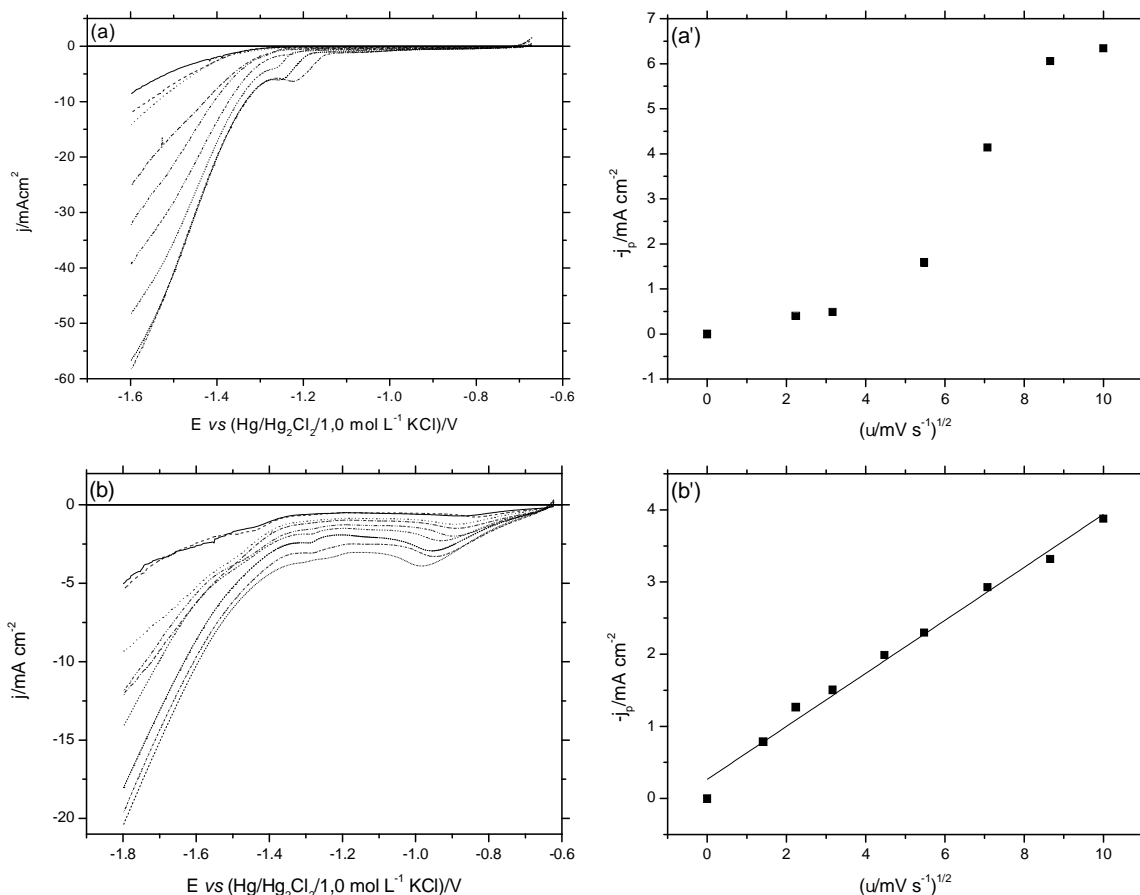


FIGURA 6.17: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ EDTA: (a) presença de ES e (b) ausência de ES, em diferentes ν : 1,0 mV s⁻¹ (—), 2,0 mV s⁻¹ (-----), 5,0 mV s⁻¹ (.....), 10,0 mV s⁻¹ (- - - - -), 20,0 mV s⁻¹ (.....), 30,0 mV s⁻¹ (.....), 50,0 mV s⁻¹ (.....), 75,0 mV s⁻¹ (-----) e 100,0 mV s⁻¹ (.....).

A Fig. 6.17(b') mostra que existe uma linearidade entre j_p e $\nu^{1/2}$, na ausência de ES, indicando que o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa. Ao contrário, na presença de ES, essa linearidade não foi

observada, indicando que nesse caso o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa e transferência de carga (transporte misto).

Para o banho de Zn na ausência de ES, R foi igual a 0,99, confirmando que o processo de redução nesse caso foi controlado por transporte de massa. A j_p de redução da espécie complexa de Zn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$). O valor estimado do D_0 , para esta espécie, foi $2,73 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, o qual foi muito menor, conforme o esperado, que o sulfato de zinco $7,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [75], apresentando assim uma menor taxa de difusão.

A eletrodeposição de Zn na ausência e presença de ES também foi estudada utilizando EDR. As Figuras 6.18(a)–(b) mostram os voltamogramas de eletrodeposição de Zn em diferentes ω . Pode ser observado que tanto na ausência quanto na presença de ES houve um aumento em j à medida que ω aumentou em todo o intervalo de potenciais de eletrodeposição. Esses resultados confirmam que a eletrodeposição foi controlada por transporte de massa desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.

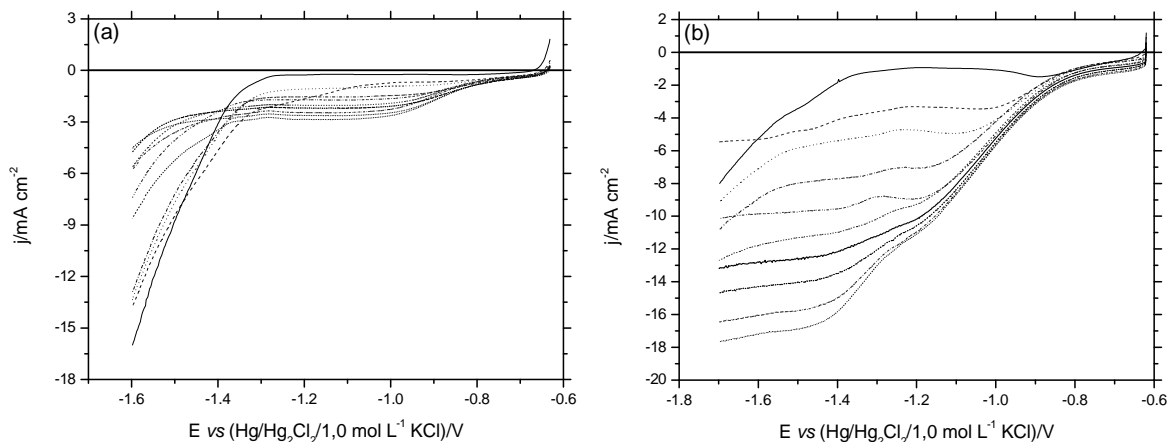


FIGURA 6.18: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$: (a) presença de ES, (b) ausência de ES, em diferentes ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (-----), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (- · - · - · -), 3,33 Hz (-----), 6,67 Hz (·····), 10,0 Hz (·····), 13,33 Hz (- · - · - · -), 16,67 Hz (·····) e 20,0 Hz (-----). $v = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$.

6.3.5. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Zn OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS À BASE DE EDTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE $MgSO_4$

Análise de EDX foi realizada nos eletrodepósitos de Zn com q_d 2,0 C cm^{-2} , 3,0 C cm^{-2} e 10,0 C cm^{-2} produzidos a partir de banhos na ausência e presença de ES (Tabela 5.4) em E_d -1,60 V para determinar a composição química desses eletrodepósitos, estabelecendo uma relação entre a composição do banho de eletrodeposição e q_d na eletrodeposição de Zn. Deve ser enfatizado que as análises de EDX foram realizadas na maior área possível do eletrodepósito, aumento de 35x, para que a composição química fosse representativa de todo o eletrodepósito analisado.

Pode ser visto que, independente da ausência ou presença de ES no banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos de Zn (Tabela 6.8), independente da ausência ou presença de ES, foi bastante elevado, porém sofreu uma diminuição à medida que q_d aumentou. Esse resultado mostra que os eletrodepósitos de Zn contêm óxidos ou hidróxidos de Zn, presumidamente formados durante o processo de eletrodeposição e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque neste E_d , a RDH, ocorre em paralelo com a redução da espécie complexa, $[ZnY]^{2-}$. Como consequência, o pH da interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos desses íons podem precipitar [41,76,77]. Também é possível observar que na presença de $MgSO_4$ o conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos de Zn foi maior que na ausência do mesmo, exceto para q_d 2,0 C cm^{-2} . No primeiro caso, os eletrodepósitos ainda apresentaram incorporação de Mg e S, devido provavelmente a grande concentração desse sal no banho de eletrodeposição. Além do mais, a incorporação de Mg e S aos eletrodepósitos, dificultou a redução de Zn, visto que seu conteúdo foi bem mais baixo que na ausência de ES. Pode ser visto também na Tabela 6.8 que quanto

maior q_d , maior o conteúdo de Zn nos eletrodepósitos na ausência de ES, isto é, para q_d 2,0 C cm⁻² o conteúdo de Zn foi baixo, em torno de 20,82 %m e para q_d 10,0 C cm⁻² foi de 65,05 %m, mostrando que q_d afeta o conteúdo de Zn nos eletrodepósitos.

A partir desses resultados, pode-se concluir que a presença de MgSO₄ (ES) nos banhos de eletrodeposição de Zn não foi satisfatória, pois ele dificultou fortemente a redução da espécie complexa [ZnY]²⁻.

TABELA 6.8: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em E_d -1,60 V, a partir do banho ZnSO₄ 0,050 mol L⁻¹ + EDTA 0,050 mol L⁻¹ na ausência e presença de ES, em diferentes q_d .

q_d /C cm ⁻²	Presença de ES				Ausência de ES	
	O	Mg	S	Zn	O	Zn
2,0	66,12	26,32	-	7,57*	79,18	20,82
3,0	60,16	36,12	0,05*	3,69*	46,18	53,19
10,0	57,92	36,23	1,91	3,94	34,96	65,04

* < 2 sigma

6.3.6. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE EDTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO₄

Análise de MEV foi utilizada para determinar como a ausência e a presença de ES nos banhos de eletrodeposição e as diferentes q_d afetam a morfologia dos eletrodepósitos de Zn. As Figuras 6.19(a)–(c) e (a')–(c') mostram micrografias dos eletrodepósitos de Zn produzidos potenciostaticamente em E_d -

1,60 V, na presença e ausência de ES, respectivamente, em ambos os casos com q_d 2,0 C cm⁻², 3,0 C cm⁻² e 10,0 C cm⁻².

As micrografias apresentadas nas Figs. 6.19(a)–(c) e (a')–(c') mostram que a ausência de ES nos banhos, independente de q_d , produz eletrodepósitos que recobrem totalmente o substrato de aço 1010. Contudo, na presença de ES, apenas para q_d 2,0 C cm⁻² observa-se o recobrimento total do substrato de aço 1010, uma vez que para as q_d 3,0 C cm⁻² e 10,0 cm⁻², os eletrodepósitos de Zn apresentaram trincas, que se tornaram maiores com o aumento de q_d , deixando o substrato de aço 1010 exposto. As trincas observadas foram causadas provavelmente pela incorporação de Mg (Tabela 6.8), aos eletrodepósitos de Zn. Quanto à coloração dos eletrodepósitos de Zn foi observado que, independente da ausência ou presença de ES no banho de eletrodeposição e de q_d , foi cinza claro.

Para os eletrodepósitos de Zn obtidos a partir de banhos na presença de ES, Figs. 6.19(a)–(c), observa-se que estes recobrem o substrato de aço 1010 com uma fina camada sobre a qual podem ser observados aglomerados de cristalitos dispersos. A quantidade desses aglomerados diminui à medida que q_d aumenta, porém esse aumento em q_d provoca trincas, as quais se tornam muito maiores passando de q_d 3,0 C cm⁻² para 10,0 cm⁻². Analisando-se conjuntamente os resultados de MEV e EDX para os eletrodepósitos Zn obtidos, pode-se observar que as micrografias dos eletrodepósitos na ausência de ES, Figs. 6.19(a')–(c'), não apresentaram trincas, sendo assim, esses resultados indicam que as trincas foram realmente causadas devido à incorporação de Mg aos eletrodepósitos de Zn, como pode ser visto na Tabela 6.8, onde a incorporação de Mg varia de 26,32 %m para q_d 2,0 C cm⁻² a 36,23 %m para q_d 10,0 C cm⁻² no banho de eletrodeposição onde ele está presente.

Os eletrodepósitos de Zn produzidos com q_d 2,0 C cm⁻² e 3,0 C cm⁻², Figs. 6.19(a')–(b'), a partir do banho na ausência de ES, recobrem o substrato de aço 1010 com uma fina camada (podem ser observados os riscos provenientes do polimento do substrato). Em q_d 2,0 C cm⁻² também é possível observar que existem alguns cristalitos irregulares dispersos. No entanto, quando q_d foi aumentada para

10,0 C cm⁻², (Fig. 6.19(c')) verifica-se que o substrato é totalmente recoberto por uma camada uniforme de pequenos cristaltos coalescidos.

A partir das micrografias mostradas nas Figs. 6.19, pode-se inferir que a melhor condição para eletrodeposição de Zn foi a partir de banhos na ausência de ES e com q_d 10,0 C cm⁻², pois neste caso, os eletrodépósitos apresentaram-se mais uniformes e homogêneos, não apresentando trincas.

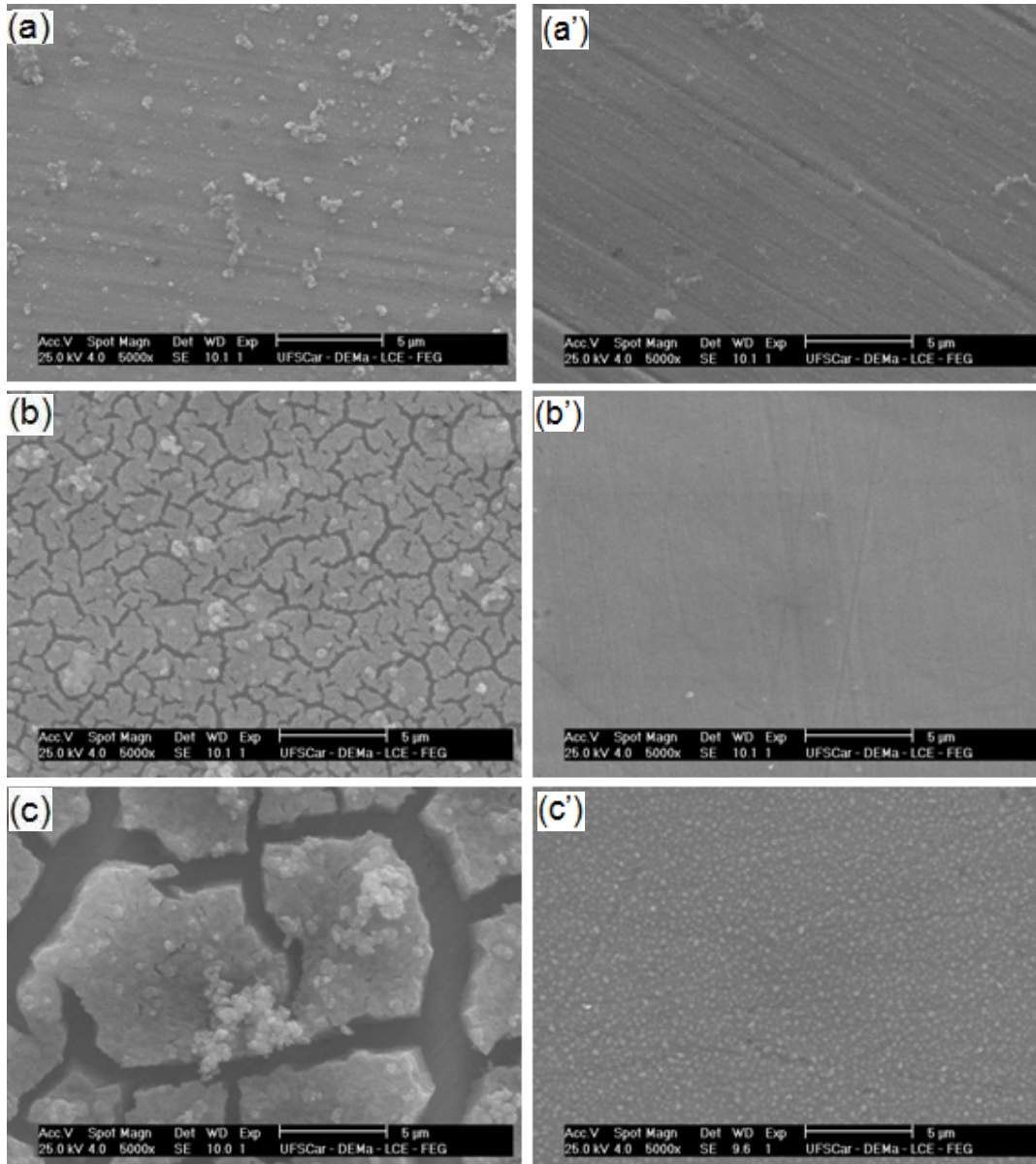


FIGURA 6.19: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos potenciostaticamente em $E_d -1,60$ V com q_d $2,0$ C cm^{-2} (a)–(a'); $3,0$ C cm^{-2} (b)–(b') e $10,0$ C cm^{-2} (c)–(c'); na presença de MgSO_4 (a)–(c) e na ausência de MgSO_4 (a')–(c'), a partir do banho ZnSO_4 $0,050$ mol L^{-1} + EDTA $0,050$ mol L^{-1} .

6.3.7. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DO ELETRODO DE AÇO 1010 NOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE NTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO_4

A seção 6.3.4 mostrou estudos realizados para os banhos de eletrodeposição de Zn na presença de EDTA. Nesta seção, esses banhos de eletrodeposição de Zn, tiveram o complexante EDTA substituído pelo NTA. Os estudos voltamétricos do substrato de aço 1010 em banhos ácidos, pH 3,23, apresentados aqui contém $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,050$ mol L^{-1} e NTA $0,050$ mol L^{-1} , na ausência e presença de $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $1,47$ mol L^{-1} (ES).

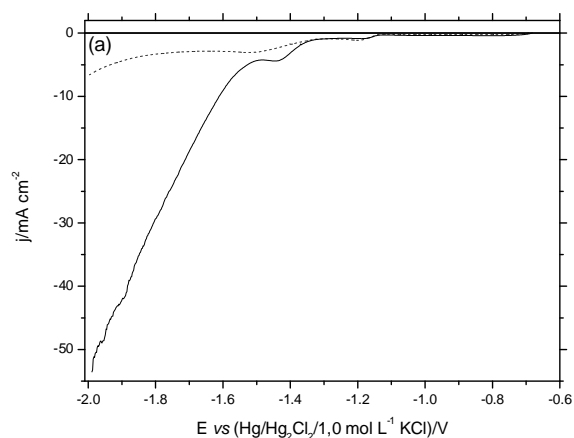
As Figuras 6.20(a)–(c) mostram os perfis voltamétricos de eletrodeposição de Zn sobre eletrodo estacionário de aço 1010 a partir desses banhos. Pode ser observado que, independente da ausência, Fig. 6.20(b), ou presença de ES, Fig. 6.20(c), que o voltamograma é caracterizado pela presença de quatro processos catódicos.

Na ausência de ES, Fig. 6.20(b), o voltamograma é caracterizado pela presença de quatro picos catódicos c_1 ($-0,80$ V), c_2 ($-1,02$ V), c_3 ($-1,20$ V) e c_4 ($-1,52$ V) e na presença de ES, Fig. 6.20(c) o voltamograma é caracterizado pela presença do pico catódico c_1 ($-0,79$ V) e das ondas c_2 (região entre $\approx -0,96$ V e $\approx -1,16$ V), c_3 (entre $\approx -1,16$ V e $\approx -1,24$ V) e c_3' (entre $\approx -1,24$ V e $\approx -1,31$ V). Estes resultados mostram que a ausência ou presença de ES no banho de eletrodeposição afeta as principais características dos voltamogramas. O aumento

acentuado em j a partir de $\approx -1,67$ V (ausência de ES) e $\approx -1,31$ V (presença de ES) pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição Zn.

Também pode ser verificado na Fig. 6.20(a) que E_{id} de Zn na ausência e presença de ES foram respectivamente, $-0,69$ V e $-0,63$ V. Ainda na Fig. 6.20(a), pode ser visto que j foi maior na presença de ES apenas quando RDH tornou-se significativa, por exemplo, em $-1,60$ V, j foi igual a $-3,00$ mA cm⁻² (ausência de ES) e $-9,48$ mA cm⁻² (presença de ES), devido provavelmente ao aumento da condutividade do meio com a significativa RDH, neste caso. Nos momentos iniciais do processo de eletrodeposição, observa-se que j na ausência e presença de ES são muito próximas. Comportamento esse que não foi observado na presença de EDTA, onde desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição de Zn, j na ausência de ES foi bem maior que na sua presença. Mostrando que o tipo de complexante utilizado nos banhos de Zn afeta significativamente a termodinâmica e a cinética do processo de eletrodeposição.

Os resultados obtidos anteriormente mostraram que a ausência ou presença de ES no banho de eletrodeposição de Zn à base de NTA afetou a termodinâmica e a cinética do processo de eletrodeposição.



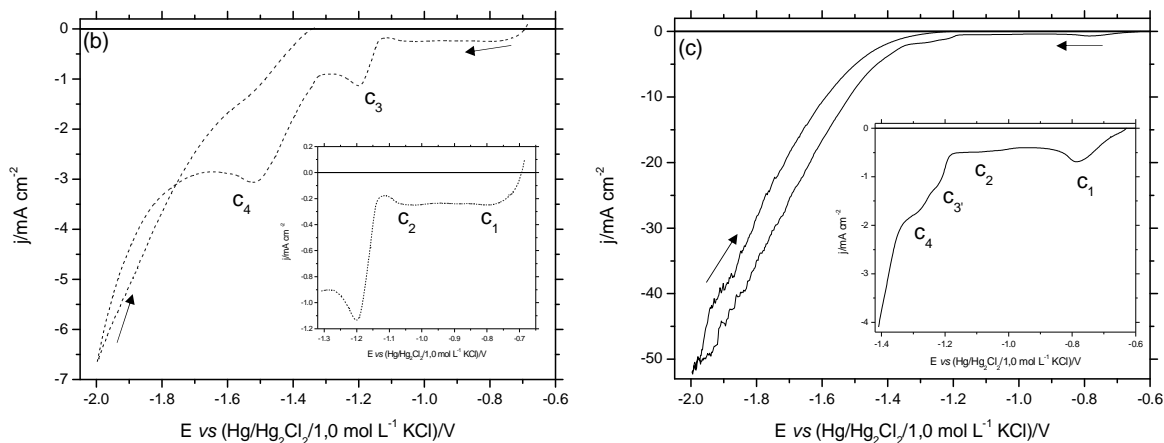


FIGURA 6.20: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ NTA}$: (a) na ausência (-----) e presença (—) de ES, (b) na ausência de ES e (c) na presença de ES. $\text{pH} \approx 3,23$ e $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Para melhor caracterizar os processos catódicos e verificar o tipo de controle cinético durante o processo de eletrodeposição de Zn na ausência e presença de ES, eletrodeposição voltamétrica em diferentes ν foi realizada. As Figuras 6.21(a)–(b) mostram que tanto na ausência quanto presença de ES houve um aumento em j à medida que ν aumentou. Esse resultado sugere que o processo de eletrodeposição é controlado por transporte de massa [71-74]. As Figuras 6.21(a')–(b') mostram que j_p varia linearmente com $\nu^{1/2}$, $R = 0,99$ e $0,98$, na presença e ausência de ES, respectivamente, confirmando que o processo de eletrodeposição de Zn é controlado por transporte de massa nessa região. Ao se fazer a extrapolação das retas médias traçadas entre os pontos das curvas, nota-se que elas cruzaram o eixo de j_p em aproximadamente $-0,13 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,29 \text{ mA cm}^{-2}$, na presença e ausência de ES, respectivamente. Esses valores são bem próximos a 0, sugerindo que a área do eletrodepósito não é muito diferente da área do substrato de aço 1010.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

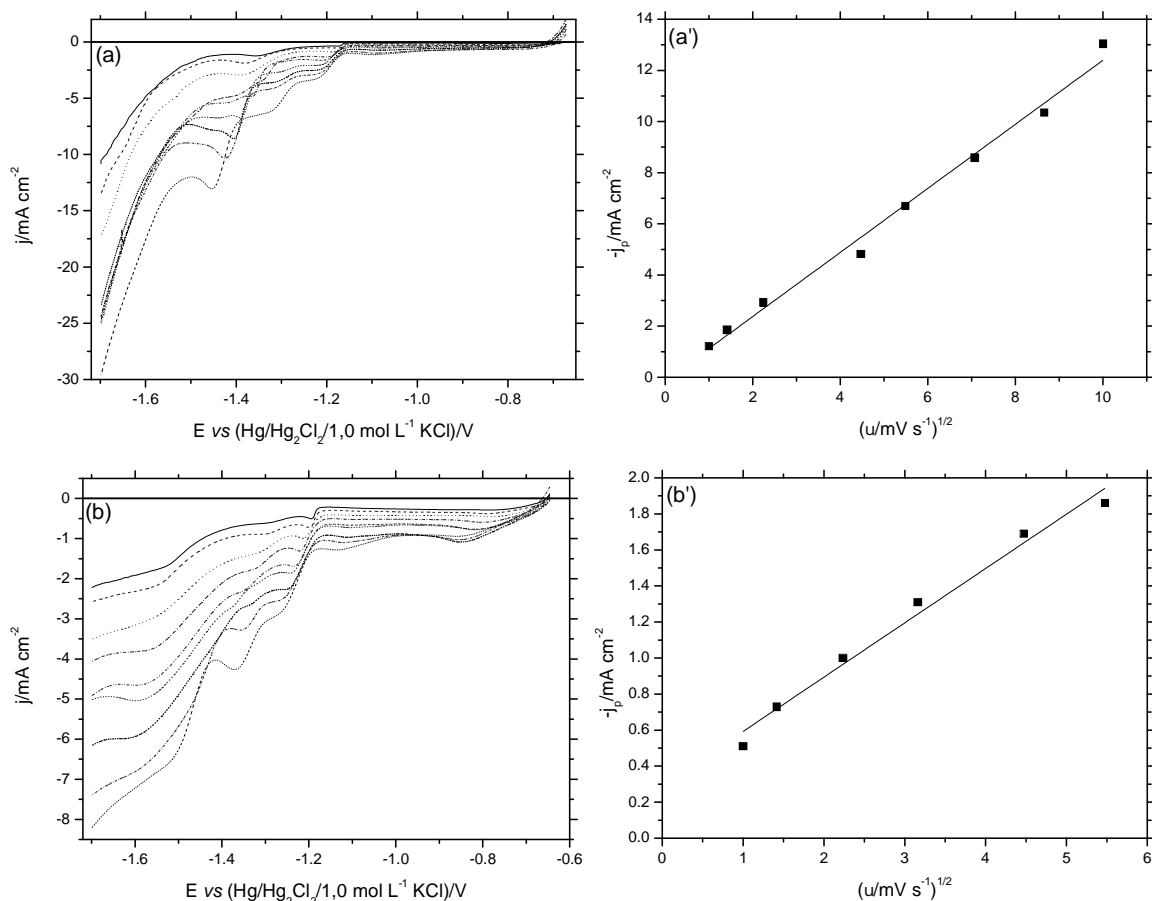


FIGURA 6.21: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho 0,050 mol L⁻¹ Zn²⁺ + 0,050 mol L⁻¹ NTA: (a) presença de ES e (b) ausência de ES, em diferentes ν : 1,0 mV s⁻¹ (—), 2,0 mV s⁻¹ (-----), 5,0 mV s⁻¹ (.....), 10,0 mV s⁻¹ (-----), 20,0 mV s⁻¹ (-----), 30,0 mV s⁻¹ (-----), 50,0 mV s⁻¹ (-----), 75,0 mV s⁻¹ (-----) e 100,0 mV s⁻¹ (-----). Variação de j_p vs $\nu^{1/2}$: (a') presença de ES e (b') ausência de ES.

A j_p de redução da espécie complexa de Zn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 \nu^{1/2}$). O valor estimado de D_0 , para esta espécie, foi $1,92 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (ausência de ES) e $3,22 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (presença de ES). Os valores de D_0 , conforme o esperado, foram muito menores que o sulfato de zinco $7,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [75], apresentando assim uma menor taxa de difusão. Pode-se

observar aqui que a presença do ES no banho de eletrodeposição aumentou a taxa de difusão das espécies de Zn(II), como pode ser observado pelo valor de D_0 .

A eletrodeposição de Zn na ausência e presença de ES também foi estudada utilizando EDR. As Figuras 6.22(a)–(b) mostram os voltamogramas de eletrodeposição do metal em diferentes ω . Pode ser observado que tanto na ausência quanto na presença de ES houve um aumento em j à medida que ω aumentou em todo intervalo de potencial de eletrodeposição. Esses resultados confirmam que a eletrodeposição é controlada por transporte de massa desde os momentos iniciais do processo de redução de Zn.

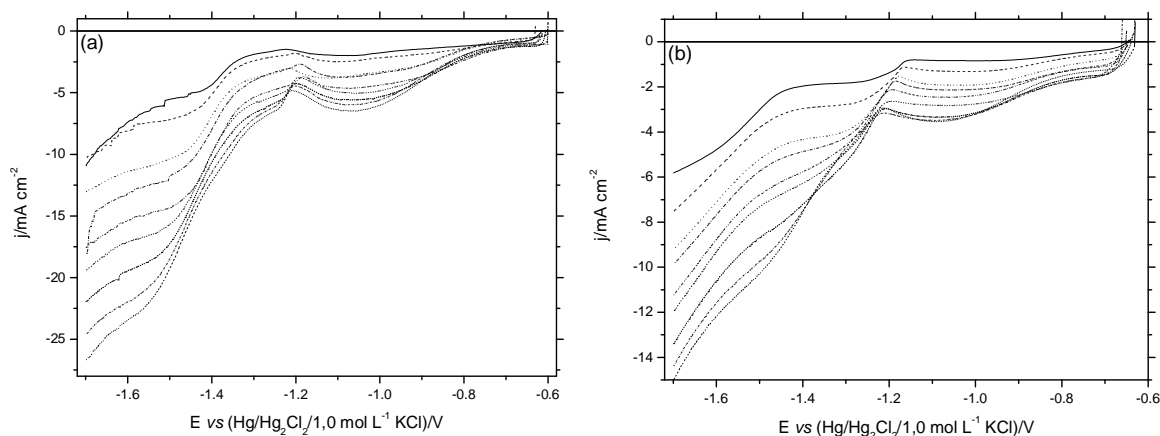


FIGURA 6.22: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir do banho $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ NTA}$: (a) presença de ES, (b) ausência de ES, em diferentes ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (- - - - -), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (-----), 3,33 Hz (-----), 6,67 Hz (-----), 10,0 Hz (-----), 13,33 Hz (-----), 16,67 Hz (-----) e 20,0 Hz (-----). $v = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$.

6.3.8. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE NTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE MgSO₄

Análise de EDX dos eletrodepósitos de Zn obtidos em $E_d -1,60$ V com q_d 2,0 C cm⁻², 3,0 C cm⁻² e 10,0 C cm⁻² a partir dos banhos de Zn na ausência e presença de ES (Tabela 5.4) foram realizados, para se determinar a composição química desses eletrodepósitos, estabelecendo uma relação entre a composição do banho de eletrodeposição e q_d na eletrodeposição de Zn. Deve ser enfatizado que as análises de EDX foram realizadas na maior área possível do eletrodepósito, aumento de 35x, para que a composição química fosse representativa de todo o eletrodepósito analisado.

Pode ser visto que, independente da ausência ou presença de ES no banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos de Zn (Tabela 6.9), independente da ausência ou presença de ES, aumentou à medida que q_d aumentou. Situação oposta àquela observada para os banhos de eletrodeposição Zn à base de EDTA. Esse resultado mostra que os eletrodepósitos de Zn contêm óxidos ou hidróxidos de Zn, presumidamente formados durante o processo de eletrodeposição e/ou devido à formação de óxido ao ar e a incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer pelos motivos anteriormente citados na seção 6.3.5. [41,76,77].

Também foi possível observar que na presença de ES o conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos de Zn foi muito maior que na ausência do mesmo, independente de q_d . No primeiro caso, os eletrodepósitos ainda apresentaram incorporação de Mg e S, devido provavelmente a grande concentração desse sal no banho de eletrodeposição. Além do mais, a incorporação de Mg e S aos eletrodepósitos, dificultou a redução de Zn, visto que seu conteúdo foi bem mais baixo que na ausência de ES, isto é, entre 24,03 %m e 50,62 %m (presença de ES) e entre 95,68 %m e 98,88 %m (ausência de ES). Pode ser visto também na Tabela

6.9 que quanto maior q_d , menor o conteúdo de Zn nos eletrodepósitos na ausência de ES, isto é, para q_d 2,0 C cm⁻² o conteúdo de Zn foi em torno de 98,88 %m e para q_d 10,0 C cm⁻² foi de 95,68 %m, mostrando que q_d afeta o conteúdo de Zn nos eletrodepósitos.

A partir desses resultados, pode-se concluir que a presença de ES nos banhos de eletrodeposição de Zn não foi satisfatória, pois ele dificultou a redução da espécie complexa $[ZnY]^{2-}$.

TABELA 6.9: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente E_d -1,60 V, a partir do banho $ZnSO_4$ 0,050 mol L⁻¹ + NTA 0,050 mol L⁻¹ na ausência e presença de ES, em diferentes q_d .

$q_d/C\text{ cm}^{-2}$	Presença de ES				Ausência de ES	
	O	Mg	S	Zn	O	Zn
2,0	29,50	19,88	-	50,62	1,12*	98,88
3,0	45,62	25,70	4,65	24,03	1,34	98,66
10,0	36,76	20,80	6,50	35,95	4,32	95,68

* < 2 sigma

6.3.9. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE NTA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE $MgSO_4$

Análise de MEV foi utilizada para determinar como a ausência e a presença de ES nos banhos de eletrodeposição e as diferentes q_d afetam a morfologia dos eletrodepósitos de Zn. As Figuras 6.23(a)–(c) e (a')–(c') mostram

micrografias dos eletrodepósitos de Zn produzidos potenciostaticamente em $E_d = 1,60$ V, na presença e ausência de ES, respectivamente, em ambos os casos q_d 2,0 C cm⁻² (Figs. 6.23(a)–(a')), 3,0 C cm⁻² (Figs. 6.23(b)–(b')) e 10,0 C cm⁻² (Figs. 6.23(c)–(c')).

As micrografias apresentadas nas Figs. 6.23(a)–(c) e (a')–(c') mostram os eletrodepósitos produzidos na presença de ES, independente de q_d , recobrem o substrato de aço 1010 com uma camada a qual é trincada e sobre esta é possível se observar aglomerados de cristalitos dispersos. Também se pode verificar que com o aumento de q_d , o tamanho desses aglomerados aumenta significativamente. A formação de trincas ocorre devido à incorporação de grande quantidade Mg (seu conteúdo varia de 19,88 %m para q_d 2,0 C cm⁻² a 25,70 %m para q_d 10,0 C cm⁻²), proveniente do MgSO₄, como já mencionado nos banhos de eletrodeposição de Zn à base de EDTA.

Na ausência de ES, Figs. 6.23(a')–(c'), independente de q_d verifica-se que o substrato de aço 1010 é totalmente recoberto por uma camada de cristalitos irregulares coalescidos, os quais aumentam de tamanho com o aumento de q_d .

A partir das micrografias mostradas nas Figs. 6.34, pode-se inferir que a melhor condição para eletrodeposição de Zn foi a partir de banhos na ausência de ES com q_d 2,0 C cm⁻², pois neste caso, os eletrodepósitos apresentaram-se mais uniformes, homogêneos e com menor tamanho de grão, não apresentando trincas.

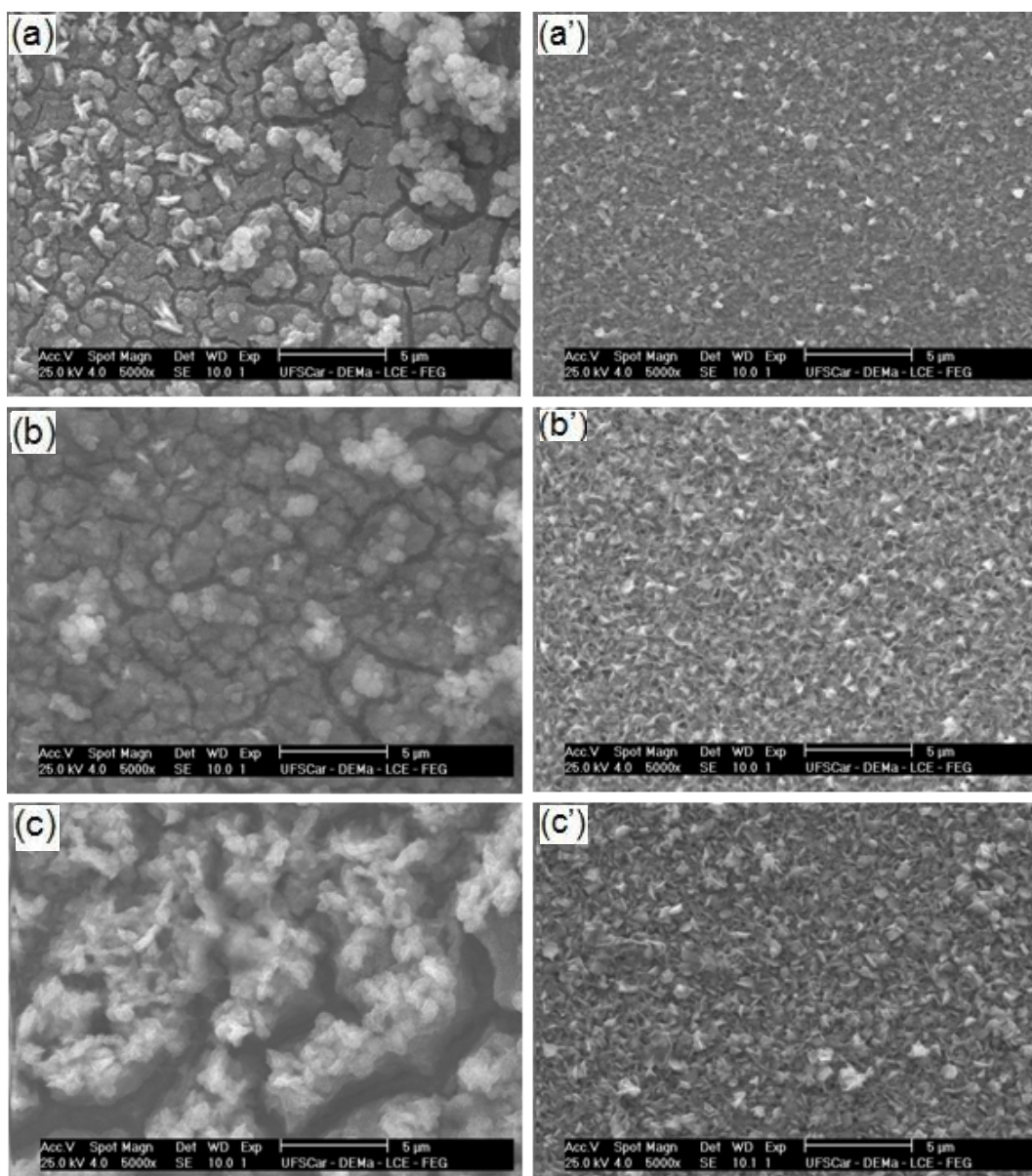


FIGURA 6.23: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos potenciostaticamente em $E_d -1,60$ V com $q_d 2,0$ C cm⁻² (a)–(a’); $3,0$ C cm⁻² (b)–(b’) e $10,0$ C cm⁻² (c)–(c’); na presença de ES (a)–(c) e na ausência de ES (a’)–(c’), a partir do banho ZnSO₄ 0,050 mol L⁻¹ + NTA 0,050 mol L⁻¹.

Comparando-se os resultados obtidos para eletrodeposição de Zn sobre aço 1010 na presença dos diferentes complexantes EDTA e NTA na ausência e presença de ES pode-se observar que o ES é o responsável pelas trincas existentes nos eletrodepósitos de Zn tanto na presença de EDTA quanto de NTA. Também pode ser visto que a eletrodeposição de Zn é muito mais fortemente inibida na presença de EDTA, Tabela 6.8, do que de NTA, Tabela 6.9, devido provavelmente à presença de EDTA, uma molécula maior que o NTA, na interface metal/solução no momento da descarga dos íons Zn^{2+} . Por fim, na presença de EDTA, quanto maior q_d maior a porcentagem de Zn no eletrodepósito, resultado inverso pode ser observado na presença de NTA, onde quanto menor q_d maior a porcentagem de Zn no eletrodepósito.

Em virtude dos resultados obtidos a partir da caracterização dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA + $MgSO_4$ (ES) e dos eletrodepósitos de Zn na presença de EDTA + $MgSO_4$ ou NTA + $MgSO_4$ por MEV (morfologia) e EDX (composição química) não terem sido satisfatórios, pois os eletrodepósitos apresentaram trincas (provavelmente devido à incorporação do Mg) e o conteúdo de Zn nos mesmos foi muito baixo, optou-se pela retirada do $MgSO_4$ dos banhos de eletrodeposição. Além do mais, a incorporação de Mg aos eletrodepósitos pode afetar as características dos mesmos. Sendo assim, os estudos voltamétricos e a caracterização dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos propostos no planejamento fatorial de misturas, na presença de EDTA ou NTA, foram realizados na ausência de eletrólito suporte – $MgSO_4$.

6.4. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu, Sn e Zn À BASE DE EDTA OU NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Nesta seção serão apresentados os resultados dos estudos voltamétricos e de caracterização dos eletrodepósitos obtidos a partir de banhos

contendo apenas os sais dos metais Cu ou Sn ou Zn, Tabela 5.4, na presença dos complexantes EDTA ou NTA, nas proporções 1:1 e 1:2 respectivamente. Estes estudos foram realizados nas mesmas condições de pH, temperatura e concentração em que esses metais aparecem nos banhos de eletrodeposição da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Tais estudos servirão para entender como cada metal influencia o processo de redução da liga ternária (por meio da comparação dos voltamogramas) e na caracterização dos eletrodépósitos produzidos. Sendo assim, nesta seção, os resultados obtidos a partir dos metais individuais não serão aprofundados.

Para facilitar a denominação e a identificação dos banhos, a seguinte nomenclatura foi adotada, para os banhos contendo EDTA (Y): $0,050M^{2+}/0,050Y^{4-}$; $0,075M^{2+}/0,075Y^{4-}$; $0,10M^{2+}/0,10Y^{4-}$; $0,125M^{2+}/0,125Y^{4-}$; $0,15M^{2+}/0,15Y^{4-}$ e $0,20M^{2+}/0,20Y^{4-}$ e para os banhos contendo NTA: $0,050M^{2+}/0,10NTA^{3-}$; $0,075M^{2+}/0,15NTA^{3-}$; $0,10M^{2+}/0,20NTA^{3-}$; $0,125M^{2+}/0,25NTA^{3-}$; $0,15M^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e $0,20M^{2+}/0,40NTA^{3-}$, onde M corresponde aos metais Cu, Sn e Zn.

6.4.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu, Sn e Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

6.4.1.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Estudos voltamétricos a partir de banhos contendo diferentes concentrações de $CuSO_4$ e EDTA (Tabela 5.4), foram realizados, para analisar a

influência da composição dos banhos de eletrodeposição sobre os processos catódicos.

De acordo com as constantes de formação, Cu^{2+} pode formar os seguintes complexos com H_2O , H^+ , OH^- e Y^{4-} : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{CuHY}]^-$, $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{CuOHY}]^{3-}$ [66]. O diagrama de distribuição das espécies, no pH 3,23, mostra que as espécies complexas predominantes são $[\text{CuY}]^{2-}$ (99,99%) $\gg \gg \gg$ $[\text{CuOHY}]^{3-} > [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > [\text{CuHY}]^- > [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, e suas concentrações variam de acordo com a composição do banho de eletrodeposição. Como o complexo $[\text{CuY}]^{2-}$ corresponde a quase 100,0%, nas discussões abaixo ele será o único complexo mencionado.

As Figs. 6.24(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos (pH \approx 3,23) contendo apenas o sal de Cu e EDTA em várias concentrações, isto é, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$, sempre na razão 1:1.

Os processos catódicos podem ser vistos mais claramente na Fig. 6.24(b) que mostra os voltamogramas apenas na direção de potenciais negativos. Em geral, observa-se que, independente da composição dos banhos de eletrodeposição de Cu, o perfil voltamétrico apresenta quatro processos catódicos, exceto para o banho contendo a menor concentração do complexo $[\text{CuY}]^{2-}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$) que apresenta apenas três processos catódicos.

Para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$ foram observados os seguintes processos catódicos, o pico c_1 ($-0,73$ V) e as ondas c_2 (entre $\approx -0,93$ V e $\approx -1,08$ V) e c_3 (entre $\approx -1,24$ V e $\approx -1,36$ V). Para os outros banhos foram observados quatro processos catódicos: o pico c_1 ($-0,71$ V), as ondas c_2 (entre $\approx -0,86$ V e $\approx -0,99$ V), c_3 (entre $\approx -1,10$ V e $\approx -1,24$ V) e c_4 (entre $\approx -1,27$ V e $\approx -1,37$ V) para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; o pico c_1 ($-0,72$ V), as ondas c_2 (entre $\approx -0,88$ V e $\approx -1,00$ V) e c_3 (entre $\approx -1,10$ V e $\approx -1,23$ V) e o pico c_4 ($-1,34$ V) para o banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; o pico c_1 ($-0,73$ V), as ondas c_2 (entre $\approx -0,86$ V e $\approx -1,02$ V) e c_3 (entre $\approx -1,11$ V e $\approx -1,25$ V) e o pico c_4 ($-1,33$ V) para o banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; o pico c_1 ($-0,67$ V),

as ondas c_2 (entre $\approx -0,80$ V e $\approx -0,96$ V) e c_3 (entre $\approx -1,13$ V e $\approx -1,27$ V) e o pico c_4 ($-1,36$ V) para o banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e finalmente o pico c_1 ($-0,65$ V), as ondas c_2 (entre $\approx -0,81$ V e $\approx -0,96$ V) e c_3 (entre $\approx -1,13$ V e $\approx -1,27$ V) e o pico c_4 ($-1,36$ V) para o banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$. Pode se observar que os picos e ondas mencionados acima, sofrem um deslocamento de potencial, porém, os processos c_1 , c_2 , c_3 e c_4 estão em uma mesma região do voltamograma, entre si, sendo assim, podem ser relacionados ao mesmo processo de redução.

Independente da composição do banho, o aumento acentuado em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,45$ V pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo a eletrodeposição de Cu. Pode ser verificado nas Figs. 6.24(a)–(b) que o E_{id} tornou-se menos negativo à medida que a concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ nos banhos aumentou, isto é, para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$, foram respectivamente, $-0,59$ V, $-0,58$ V, $-0,57$ V, $-0,56$ V, $-0,48$ V e $-0,42$ V, os quais estão de acordo com suas concentrações nos banhos.

As Figs. 6.24(a)–(b) mostram que a taxa de eletrodeposição foi afetada, apresentando um aumento em j à medida que o banho tornou-se mais concentrado, por exemplo, em $-1,15$ V j foi igual a $-3,47$ mA cm⁻² ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$), $-5,39$ mA cm⁻² ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$), $-6,54$ mA cm⁻² ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$), $-7,43$ mA cm⁻² ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$), $-9,61$ mA cm⁻² ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$) e $-15,36$ mA cm⁻² ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$).

A partir dos resultados obtidos acima, pode-se inferir que o aumento da concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ nos banhos de eletrodeposição afetou a cinética e a termodinâmica do processo de redução de Cu(II).

Ainda pode-se observar que apenas para o banho com maior concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$), j na varredura reversa foi maior que na varredura direta, indicando um aumento na área de eletrodepósito. Também, neste caso, um entrecruzamento no ramo catódico pode ser visto seguido pela diminuição de j . Para os demais banhos, independente da sua composição, j na varredura reversa foi menor que na varredura direta.

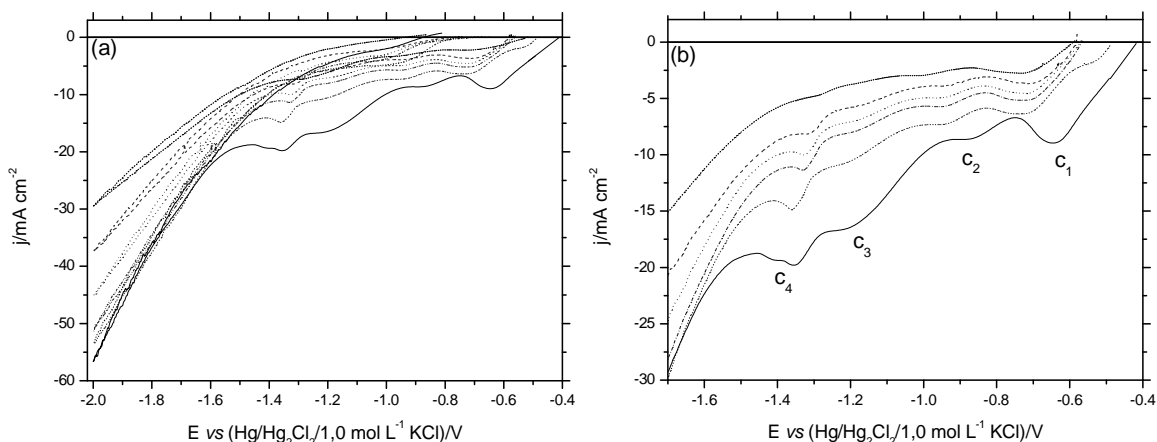


FIGURA 6.24: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos de CuSO_4 e EDTA (1:1) em diferentes concentrações: (.....) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$, (-----) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$, (.....) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$, (-----) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$, (.....) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e (—) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Estudos de MEV, EDX e DRX foram realizados para caracterizar os eletrodepósitos Cu, quanto a sua morfologia, composição química e estrutura, verificando como as diferentes composições dos banhos afetam essas características. Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em $E_d -1,60 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$.

As Figs. 6.25(a)–(f) mostram as micrografias dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos mencionados acima. Nota-se que, independente da composição do banho, os eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010.

Os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos com concentração menor ou igual a $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$, foram formados por uma camada de pequenos cristalitos irregulares coalescidos. No entanto, os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos com concentração maior ou igual a $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$ foram formados por

cristalitos irregulares e aglomerados de cristalitos de diferentes tamanhos, os quais se tornaram mais coalescidos à medida que a concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ nos banhos aumentou.

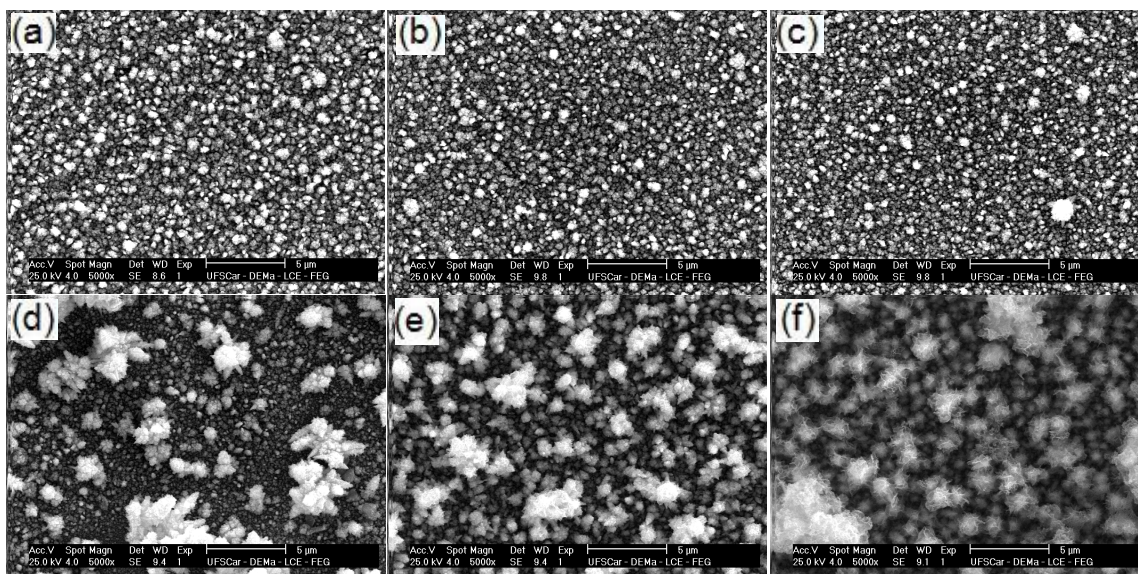


FIGURA 6.25: Micrografias dos eletrodepósitos de Cu sobre substrato de aço 1010, produzidos em E_d $-1,60$ V, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; (c) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; (d) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; (e) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e (f) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$.

Análise de EDX (Tabela 6.10) dos eletrodepósitos de Cu obtidos em E_d $-1,60$ V com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ mostra que, o conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos depende da composição do banho. Sendo este conteúdo maior nos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos com menor concentração, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$, e conseqüentemente o conteúdo de Cu nesses eletrodepósitos foi menor. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.10 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu, presumivelmente formados durante a eletrodeposição de Cu e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque neste E_d , RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Cu(II). Como conseqüência, o pH na

interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos deste íon pode precipitar [41,76,77].

Entretanto, para os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ não se observou a presença de oxigênio. A partir desses resultados pode-se concluir que a composição do banho de eletrodeposição afeta a composição química dos eletrodepósitos de Cu.

TABELA 6.10: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Cu obtidos a partir de banhos à base de EDTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60\text{ V}$ com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$.

Banhos	EDX/%m	
	O	Cu
$0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$	10,63	89,37
$0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$	18,90	81,10
$0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$	22,51	77,49
$0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$	-	100,00
$0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$	-	100,00
$0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$	3,45	96,55

A análise DRX foi realizada para entender como as diferentes composições dos banhos de Cu afetam a estrutura dos eletrodepósitos obtidos. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

A Fig. 6.26 mostra um difratograma típico dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$ $0,15\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$, produzido em $E_d -1,60\text{ V}$ com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$. O resultado mostrou que apenas fase de Cu puro com as seguintes reflexões: (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) (3 1 1) e (2 2 2) e fases devidas ao substrato de aço 1010, foram vistas. Vale ressaltar que independente da

composição do banho, o resultado obtido por DRX foi o mesmo. Logo, a estrutura não foi afetada pela composição dos banhos de eletrodeposição de Cu na presença de EDTA.

Análise de EDX dos eletrodepósitos mostrou, em alguns casos, a presença de oxigênio (Tabela 6.10). No entanto, DRX não mostrou nenhum composto contendo oxigênio, portanto, estes compostos foram, provavelmente de baixa cristalinidade, tais como hidróxidos precipitados.

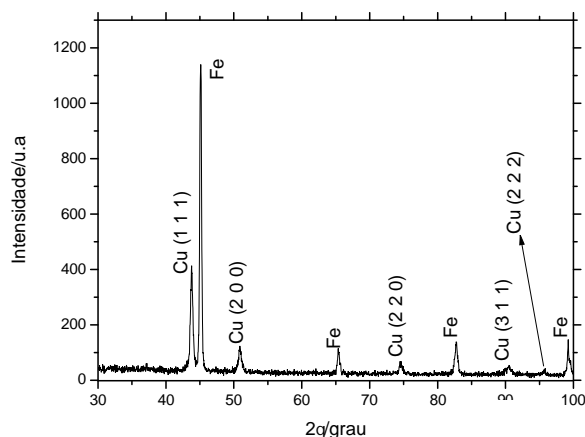


FIGURA 6.26: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Cu, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , obtido para os banhos: $0,050Cu^{2+}/0,050Y^{4-}$; $0,075Cu^{2+}/0,075Y^{4-}$; $0,10Cu^{2+}/0,10Y^{4-}$; $0,125Cu^{2+}/0,125Y^{4-}$; $0,15Cu^{2+}/0,15Y^{4-}$ e $0,20Cu^{2+}/0,20Y^{4-}$.

6.4.1.2. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Sn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Estudos voltamétricos a partir de banhos contendo diferentes concentrações de $SnCl_2$ e EDTA (Tabela 5.4), foram realizados, para analisar a influência da composição dos banhos de eletrodeposição sobre os processos catódicos.

De acordo com as constantes de formação, Sn^{2+} pode formar os seguintes complexos com H_2O , H^+ , OH^- e Y^{4-} : $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{SnHY}]^-$, $[\text{SnY}]^{2-}$ e $[\text{SnH}_2\text{Y}]$ [66]. O diagrama de distribuição das espécies, no pH 3,23, mostra que as espécies complexas predominantes são $[\text{SnY}]^{2-}$ (99,99%) \gggg $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $>$ $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ $>$ $[\text{SnHY}]^-$ $>$ $[\text{SnH}_2\text{Y}]$ e suas concentrações variam de acordo com a composição do banho de eletrodeposição. Como o complexo $[\text{SnY}]^{2-}$ corresponde a quase 100,0%, nas discussões abaixo ele será o único complexo mencionado.

As Figs. 6.27(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos (pH \approx 3,23) contendo apenas o sal de Sn e EDTA em várias concentrações, isto é, $0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$, sempre na razão 1:1.

Os processos catódicos podem ser vistos mais claramente na Fig. 6.27(b) que mostra os voltamogramas apenas na direção de potenciais negativos. Observou-se que os voltamogramas apresentam dois processos catódicos a partir dos banhos menos concentrados, isto é, $0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$ e $0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$ e três processos catódicos a partir dos banhos mais concentrados, isto é, $0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$.

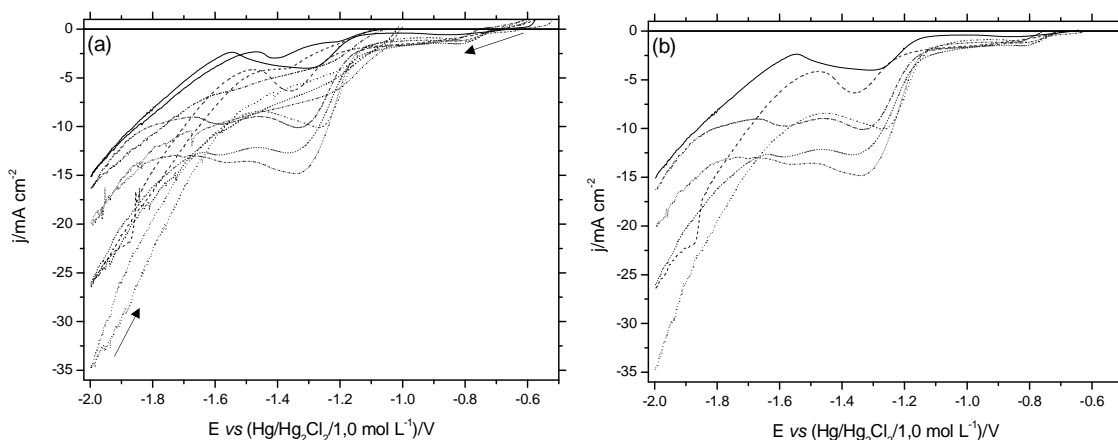


FIGURA 6.27: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos de SnCl₂ e EDTA (1:1) em diferentes concentrações: (—) 0,050Sn²⁺/0,050Y⁴⁻, (- - - - -) 0,075Sn²⁺/0,075Y⁴⁻, (· · · · ·) 0,10Sn²⁺/0,10Y⁴⁻, (- - - - -) 0,125Sn²⁺/0,125Y⁴⁻, (· · · · ·) 0,15Sn²⁺/0,15Y⁴⁻ e (· · · · ·) 0,20Sn²⁺/0,20Y⁴⁻. pH ≈ 3,23 e v = 10,0 mV s⁻¹.

Para os banhos menos concentrados foram observados os picos catódicos c₁ (-0,85 V) e c₂ (-1,30 V), para o banho 0,050Sn²⁺/0,050Y⁴⁻; c₁ (-0,80 V) e c₂ (-1,36 V), para o banho 0,075Sn²⁺/0,075Y⁴⁻ e c₁ (-0,79 V) e c₂ (-1,27 V), para o banho 0,10Sn²⁺/0,10Y⁴⁻. Para os banhos mais concentrados foram observados o onda catódica c₁ (entre ≈ -0,76 V e ≈ -1,09 V) e os picos c₂ (-1,33 V) e c₃ (-1,58 V), para o banho 0,125Sn²⁺/0,125Y⁴⁻; c₁ (-0,83 V), c₂ (-1,37 V) e c₃ (-1,58 V), para o banho 0,15Sn²⁺/0,15Y⁴⁻ e c₁ (-0,84 V), c₂ (-1,34 V) e c₃ (-1,56 V), para o banho 0,20Sn²⁺/0,20Y⁴⁻. Pode se observar que os picos e ondas mencionados acima, sofrem um deslocamento de potencial, porém, os processos c₁, c₂, e c₃ estão em uma mesma região do voltamograma, entre si, sendo assim, podem ser relacionados ao mesmo processo de redução.

Independente da composição do banho, o aumento acentuado na j para potenciais mais negativos que ≈ -1,70 V pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo a eletrodeposição de Sn. Pode ser verificado nas Figs. 6.27(a)–(b) que E_{id} tornou-se mais negativo, em geral, à medida que a concentração de [SnY]²⁻ nos banhos aumentou, isto é, para os banhos 0,050Sn²⁺/0,050Y⁴⁻; 0,075Sn²⁺/0,075Y⁴⁻; 0,10Sn²⁺/0,10Y⁴⁻; 0,125Sn²⁺/0,125Y⁴⁻ e 0,15Sn²⁺/0,15Y⁴⁻ foram respectivamente, -0,66 V, -0,69 V, -0,70 V, -0,71 V e -0,75 V, exceto para o banho 0,20Sn²⁺/0,20Y⁴⁻, onde E_{id} foi menos negativo e igual a -0,62 V.

As Figs. 6.27(a)–(b) mostram que a taxa de eletrodeposição foi afetada, apresentando um aumento em j à medida que o banho tornou-se mais concentrado, por exemplo, em -1,40 V j foi igual a -3,67 mA cm⁻² (0,050Sn²⁺/0,050Y⁴⁻), -5,73 mA cm⁻² (0,075Sn²⁺/0,075Y⁴⁻), -8,66 mA cm⁻²

(0,10Sn²⁺/0,10Y⁴⁻), -9,35 mA cm⁻² (0,125Sn²⁺/0,125Y⁴⁻), -12,62 mA cm⁻² (0,15Sn²⁺/0,15Y⁴⁻) e -14,51 mA cm⁻² (0,20Sn²⁺/0,20Y⁴⁻).

A partir dos resultados obtidos acima, pode-se inferir que o aumento da concentração de [SnY]²⁻ nos banhos de eletrodeposição afetou a cinética e a termodinâmica do processo de redução de Sn(II).

Estudos de MEV, EDX e DRX foram realizados para caracterizar os eletrodepósitos de Sn, quanto a sua morfologia, composição química e estrutura, verificando como as diferentes composições dos banhos afetam essas características. Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em E_d -1,60 V com q_d 3,0 C cm⁻², a partir dos banhos 0,050Sn²⁺/0,050Y⁴⁻; 0,075Sn²⁺/0,075Y⁴⁻; 0,10Sn²⁺/0,10Y⁴⁻; 0,125Sn²⁺/0,125Y⁴⁻; 0,15Sn²⁺/0,15Y⁴⁻ e 0,20Sn²⁺/0,20Y⁴⁻.

As Figs. 6.58(a)–(f) mostram as micrografias dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos mencionados acima. Nota-se que em todos os casos os eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010. Os eletrodepósitos, independente da composição do banho, foram formados por uma camada de cristalitos irregulares muito coalescidos. No entanto, o eletrodepósito obtido a partir do banho com concentração igual a 0,10Sn²⁺/0,10Y⁴⁻ apresentou uma película recobrindo a primeira camada.

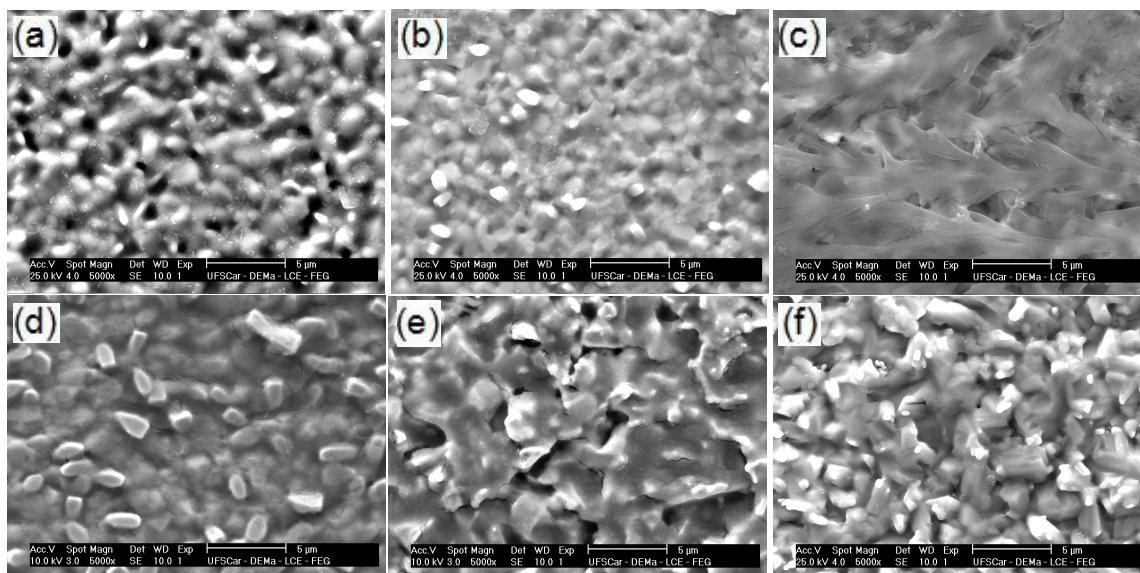


FIGURA 6.28: Micrografias dos eletrodepósitos de Cu sobre substrato de aço 1010, produzidos em E_d $-1,60$ V, com q_d $3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos (a) $0,050Sn^{2+}/0,050Y^{4-}$; (b) $0,075Sn^{2+}/0,075Y^{4-}$; (c) $0,10Sn^{2+}/0,10Y^{4-}$; (d) $0,125Sn^{2+}/0,125Y^{4-}$; (e) $0,15Sn^{2+}/0,15Y^{4-}$ e (f) $0,20Sn^{2+}/0,20Y^{4-}$.

Análise de EDX (Tabela 6.11) dos eletrodepósitos de Sn obtidos em E_d $-1,60$ V com q_d $3,0$ C cm^{-2} mostra que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos e que estes contêm óxidos ou hidróxidos de Sn presumivelmente formados durante a eletrodeposição de Sn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque neste E_d , RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Sn(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos deste íon podem precipitar [41,76,77].

TABELA 6.11: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Sn obtidos a partir de banhos à base de EDTA, com diferentes composições, em E_d $-1,60$ V com q_d $3,0$ C cm^{-2} .

Banhos	EDX/%m	
	O	Sn
$0,050Sn^{2+}/0,050Y^{4-}$	28,23	71,77
$0,075Sn^{2+}/0,075Y^{4-}$	47,75	52,25
$0,10Sn^{2+}/0,10Y^{4-}$	47,49	52,21
$0,125Sn^{2+}/0,125Y^{4-}$	66,78	33,22
$0,15Sn^{2+}/0,15Y^{4-}$	34,40	65,60
$0,20Sn^{2+}/0,20Y^{4-}$	21,81	78,19

A análise DRX foi realizada para entender como as diferentes composições dos banhos de Sn afetam a estrutura dos eletrodepósitos obtidos. As

distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

A Fig. 6.29 mostra um difratograma típico dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$, produzidos em $E_d -1,60\text{ V}$ com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$. O resultado mostrou que apenas fase de Sn puro com as seguintes reflexões: (2 0 1) (1 0 1) (2 2 0) (2 2 1) (4 0 0) (3 2 1) (4 2 0) (4 1 1) (4 3 1) (4 4 0) e (5 2 1) e fases devidas ao substrato de aço 1010, foram vistas. Vale ressaltar que independente da composição do banho, o resultado obtido por DRX foi o mesmo. Logo, a estrutura não foi afetada pela composição dos banhos de eletrodeposição de Sn na presença de EDTA.

Análise de EDX dos eletrodepósitos mostrou a presença de oxigênio (Tabela 6.11). No entanto, DRX não mostrou nenhum composto contendo oxigênio, portanto, estes compostos foram, provavelmente de baixa cristalinidade, tais como hidróxidos precipitados.

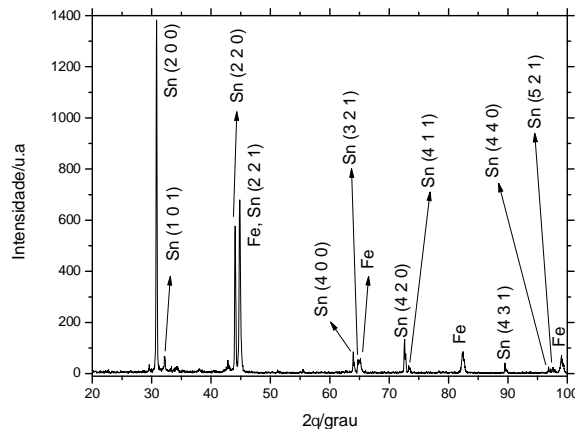


FIGURA 6.29: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Sn, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60\text{ V}$ com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, obtido para os banhos: $0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$.

6.4.1.3. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Estudos voltamétricos a partir de banhos contendo diferentes concentrações de ZnSO_4 e EDTA (Tabela 5.4), foram realizados, para analisar a influência da composição dos banhos de eletrodeposição sobre os processos catódicos.

De acordo com as constantes de formação, Zn^{2+} pode formar os seguintes complexos com H_2O , H^+ , OH^- e Y^{4-} : $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{ZnHY}]^-$, $[\text{ZnY}]^{2-}$ e $[\text{ZnOHY}]^{3-}$ [66]. O diagrama de distribuição das espécies, no pH 3,23, mostra que as espécies complexas predominantes são $[\text{ZnY}]^{2-}$ (99,99%) \gggg $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > [\text{ZnHY}]^- > [\text{ZnOHY}]^{3-} > [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, e suas concentrações variaram de acordo com a composição do banho de eletrodeposição. Como o complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ corresponde a quase 100,0%, nas discussões abaixo ele será o único complexo mencionado.

As Figs. 6.30(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos (pH \approx 3,23) contendo apenas o sal de Zn e EDTA em várias concentrações, isto é, $0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$, sempre na razão 1:1.

Os processos catódicos podem ser vistos mais claramente na Fig. 6.30(b) que mostra os voltamogramas apenas na direção de potenciais negativos. Observou-se que o perfil voltamétrico apresentou um processo catódico a partir dos banhos menos concentrados, isto é, $0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$ e $0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$ e dois processos catódicos a partir dos banhos mais concentrados, isto é, $0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$.

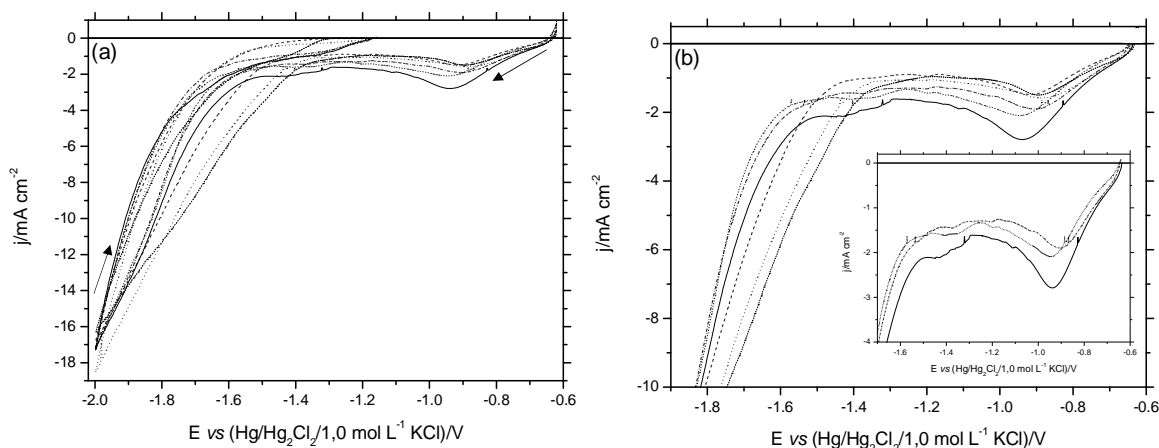


FIGURA 6.30: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos de ZnSO_4 e EDTA (1:1) em diferentes concentrações: (.....) $0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; (---) $0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; (.....) $0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; (---) $0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; (.....) $0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e (—) $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$. $\text{pH} \approx 3,23$ e $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Para os banhos $0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$ e $0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$ foi observado apenas o pico c_1 em $-0,89 \text{ V}$, $-0,92 \text{ V}$ e $-0,88 \text{ V}$, respectivamente. Para os demais banhos foram observados dois processos catódicos: os picos c_1 ($-0,90 \text{ V}$) e c_2 ($-1,37 \text{ V}$) para o banho $0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; c_1 ($-0,95 \text{ V}$) e c_2 ($-1,37 \text{ V}$) para o banho $0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e finalmente c_1 ($-0,94 \text{ V}$) e c_2 ($-1,42 \text{ V}$) para o banho $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$. Pode se observar que os picos mencionados acima, sofrem um deslocamento de potencial, porém, os processos c_1 e c_2 estão em uma mesma região do voltamograma, entre si, sendo assim, podem ser relacionados ao mesmo processo de redução.

As Figs. 6.30(a)–(b) mostram que a taxa de eletrodeposição foi afetada, apresentando um aumento, em geral, em j à medida que o banho tornou-se mais concentrado, por exemplo, em $-1,00 \text{ V}$ j foi igual a $-1,10 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$), $-1,19 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$), $-1,30 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$), $-1,55 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$), $-1,89 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$) e $-2,40 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$).

Independente da composição do banho, o aumento acentuado em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,50$ V, pode ser relacionado à RDH ocorrendo em paralelo ao processo de redução dos complexos de Zn(II). Ainda pode-se observar que independente da composição do banho, j na varredura reversa foi menor que na varredura direta. Pode ser verificado nas Figs. 6.30(a)–(b) que E_{id} foi constante para os banhos $0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$, isto é, $-0,64$ V e tornou-se menos negativo à medida que a concentração de $[\text{ZnY}]^{2-}$ nos banhos aumentou, isto é, para os banhos $0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$, foi constante e igual a $-0,63$ V.

Através dos resultados obtidos anteriormente, pode-se observar que o aumento da concentração de $[\text{ZnY}]^{2-}$ nos banhos de eletrodeposição afetou a cinética e a termodinâmica do processo de redução de Zn(II).

Estudos de MEV, EDX e DRX foram realizados para caracterizar os eletrodepósitos de Zn quanto a sua morfologia, composição química e estrutura, verificando como as diferentes composições dos banhos afetam essas características. Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos $0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$; $0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$; $0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$.

As Figs. 6.31(a)–(f) mostram as micrografias dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos mencionados acima. Nota-se que, independente da composição do banho, os eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010. Pode-se verificar que os eletrodepósitos obtidos a partir do banho $0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$ (Figs. 6.31(a)) foi formado por uma camada lisa com pequenos cristaltos irregulares bastante dispersos. Os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$ e $0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$ (Figs. 6.31(b)–(c)) foram formados por uma cama lisa e bem fina (os riscos causados pelo polimento do substrato são visíveis) recoberta por filamentos irregulares. No entanto, os eletrodepósitos obtidos a partir dos outros banhos $0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$, Figs. 6.31(d)–(f) foram mais espessos e formados de cristaltos irregulares coalescidos.

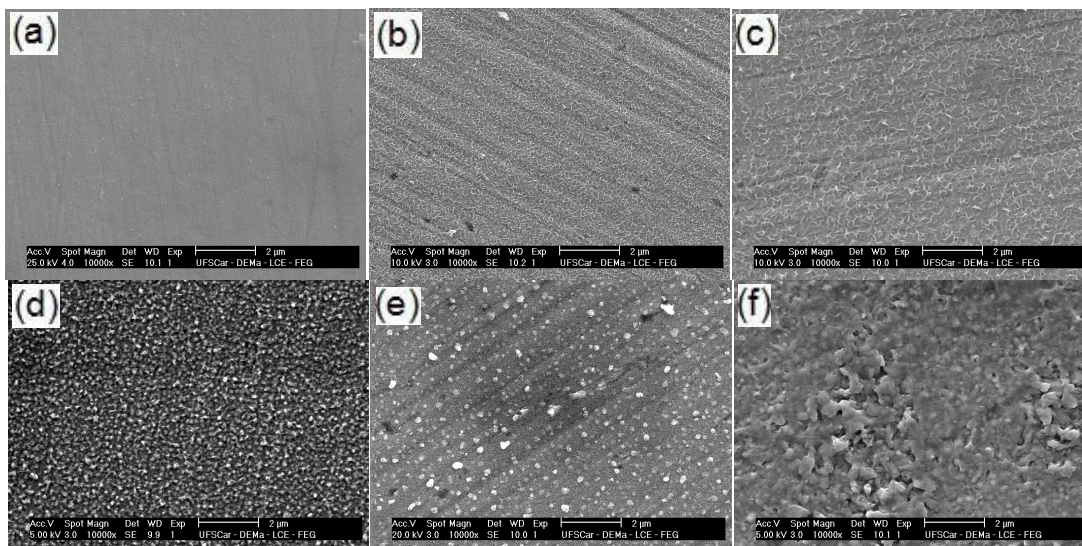


FIGURA 6.31: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn, sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60$ V, com $q_d 3,0$ C cm⁻², a partir dos banhos (a) 0,050Zn²⁺/0,050Y⁴⁻; (b) 0,075Zn²⁺/0,075Y⁴⁻; (c) 0,10Zn²⁺/0,10Y⁴⁻; (d) 0,125Zn²⁺/0,125Y⁴⁻; (e) 0,15Zn²⁺/0,15Y⁴⁻ e (f) 0,20Zn²⁺/0,20Y⁴⁻.

A análise de EDX (Tabela 6.12) dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻², mostra que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. Esse conteúdo de oxigênio mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Zn, presumivelmente formados durante eletrodeposição e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque neste E_d , RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Zn(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos deste íon podem precipitar [41,76,77].

Para os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos 0,050Zn²⁺/0,050Y⁴⁻; 0,075Zn²⁺/0,075Y⁴⁻ e 0,10Zn²⁺/0,10Y⁴⁻, observa-se que a redução de Zn foi dificultada, pois sua quantificação foi bem baixa, menor que 1,0 %. A partir desses resultados pode-se inferir que a composição do banho afetou o conteúdo de Zn. No entanto, para os banhos 0,125Zn²⁺/0,125Y⁴⁻, 0,15Zn²⁺/0,15Y⁴⁻ e 0,20Zn²⁺/0,20Y⁴⁻ o

conteúdo de Zn ficou entre $\approx 86,0\%$ e $\approx 90,0\%$. Ainda, pelo conteúdo de Fe (devido ao substrato de aço 1010), nota-se que os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos menos concentrados ($0,050\text{Zn}^{2+}/0,050\text{Y}^{4-}$; $0,075\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Y}^{4-}$ e $0,10\text{Zn}^{2+}/0,10\text{Y}^{4-}$) são muito mais finos que aqueles produzidos a partir dos banhos mais concentrados ($0,125\text{Zn}^{2+}/0,125\text{Y}^{4-}$; $0,15\text{Zn}^{2+}/0,15\text{Y}^{4-}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$).

TABELA 6.12: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Zn obtidos a partir de banhos à base de EDTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60\text{ V}$ com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$.

Banhos	EDX/%m		
	O	Zn	Fe
0,050Zn²⁺/0,050Y⁴⁻	2,71	0,88	96,41
0,075Zn²⁺/0,075Y⁴⁻	1,73	0,97	97,30
0,10Zn²⁺/0,10Y⁴⁻	2,59	0,24	97,17
0,125Zn²⁺/0,125Y⁴⁻	2,84	86,46	10,69
0,15Zn²⁺/0,15Y⁴⁻	3,13	86,15	10,71
0,20Zn²⁺/0,20Y⁴⁻	1,43	89,57	9,00

Frente às dificuldades em quantificar o Zn em alguns eletrodepósitos produzidos a partir de banhos à base de EDTA, análise de DRX foi realizada primeiramente para o eletrodepósito obtido a partir do banho mais concentrado $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

A Fig. 6.32(a) mostra o difratograma do eletrodepósito obtido a partir do banho mencionado acima, produzido em $E_d -1,60\text{ V}$ com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$. O resultado mostra que apenas fase devido ao substrato de aço 1010, foi vista, indicando que o eletrodepósito de Zn produzido nessas condições pode ser de baixa cristalinidade ou amorfo. Sendo assim, aumentou-se q_d para $10,0\text{ C cm}^{-2}$ e o difratograma correspondente a esta análise é mostrado na Fig. 6.32(b). Pode-se observar que,

neste caso, além da fase relacionada ao substrato de aço 1010, foi também observada fase de Zn puro com as seguintes reflexões: (0 0 2) (1 1 0) (1 0 1) (1 0 2) (1 0 3) (1 1 0) e (1 1 2).

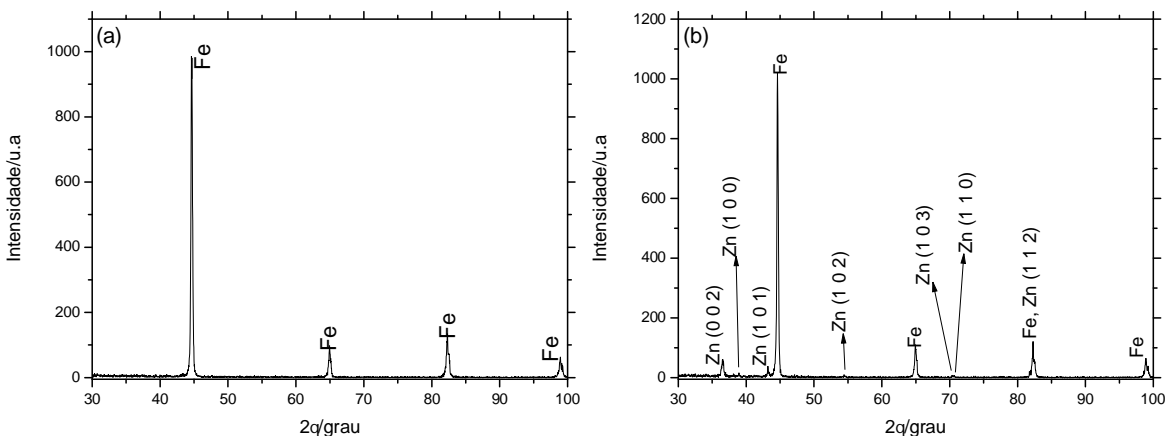


FIGURA 6.32: Padrão de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Zn, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60$ V com (a) $q_d 3,0$ C cm^{-2} e (b) $q_d 10,0$ C cm^{-2} , obtidos a partir do banho $0,20\text{Zn}^{2+}/0,20\text{Y}^{4-}$.

6.5. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu, Sn E Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

6.5.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Estudos voltamétricos a partir de banhos contendo diferentes concentrações de CuSO_4 e NTA (Tabela 5.4), foram realizados, para analisar a

influência da composição dos banhos de eletrodeposição sobre os processos catódicos.

De acordo com as constantes de formação, Cu^{2+} pode formar os seguintes complexos com H_2O , OH^- e NTA^{3-} : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{CuNTA}]^-$, $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{CuOHNTA}]^{2-}$ [66]. O diagrama de distribuição das espécies, no pH 4,99, mostra que as espécies complexas predominantes são $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ (56,92 %) > $[\text{CuNTA}]^-$ (43,07 %) \gg $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ > $[\text{CuOHNTA}]^{2-}$ > $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, e suas concentrações variam de acordo com a composição do banho de eletrodeposição. Como os complexos $[\text{CuNTA}]^-$ e $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ correspondem a 99,99%, nas discussões abaixo eles serão os únicos complexos mencionados.

As Figs. 6.33(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos (pH \approx 4,99) contendo apenas o sal de Cu e NTA em várias concentrações, isto é, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$, sempre na razão 1:2.

Os processos catódicos podem ser vistos mais claramente na Fig. 6.33(b) que mostra os voltamogramas apenas na direção de potenciais negativos. Em geral, observa-se que, independente da composição dos banhos de eletrodeposição de Cu, o perfil voltamétrico apresenta quatro processos catódicos, exceto para os banhos contendo as menores concentrações dos complexos $[\text{CuNTA}]^-$ e $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$) que apresentam apenas três processos catódicos.

Pode ser observado que para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$ são vistos três processos catódicos, respectivamente, os picos c_1 ($-0,71$ V) e c_2 ($-1,17$ V) e a onda c_3 (entre $\approx -1,27$ V e $\approx -1,34$ V); o pico c_1 ($-0,60$ V) e as ondas c_2 (entre $\approx -1,16$ V e $\approx -1,24$ V) e c_3 (entre $\approx -1,29$ V e $\approx -1,39$ V) e o pico c_1 ($-0,63$ V), a onda c_2 (entre $\approx -1,15$ V e $\approx -1,25$ V) e o pico c_3 ($-1,33$ V). Para os outros banhos foram observados, o pico c_1 ($-0,60$ V), a onda c_2 (entre $\approx -1,18$ V e $\approx -1,25$ V) e os picos c_3 ($-1,32$ V) e c_4 ($-1,43$ V) para o banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; o pico c_1 ($-0,65$ V), as ondas c_2 (entre $\approx -1,12$ V e \approx

1,17 V) e c_3 (entre $\approx -1,18$ V e $\approx -1,25$ V) e o pico c_4 ($-1,34$ V) para o banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e finalmente o pico c_1 ($-0,67$ V), a onda c_2 (entre $\approx -1,11$ V e $\approx -1,21$ V) e os picos c_3 ($-1,36$ V) e c_4 ($-1,43$ V) para o banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$.

Independente da composição do banho, o aumento acentuado em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,47$ V, pode ser relacionado à RDH ocorrendo em paralelo ao processo de redução das espécies complexas de Cu(II).

As Figs. 6.33(a)–(b) mostram que a taxa de eletrodeposição foi afetada, apresentando um aumento em j à medida que o banho tornou-se mais concentrado, por exemplo, em $-1,10$ V j foi igual a $-3,83$ mA cm⁻² ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$), $-4,41$ mA cm⁻² ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$), $-4,75$ mA cm⁻² ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$), $-5,00$ mA cm⁻² ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$), $-5,59$ mA cm⁻² ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$) e $-7,19$ mA cm⁻² ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$).

Pode ser verificado nas Figs. 6.33(a)–(b) que E_{id} tornou-se menos negativo à medida que a concentração de Cu^{2+} nos banhos aumentou, isto é, para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$, foram respectivamente, $-0,60$ V, $-0,55$ V, $-0,53$ V, $-0,52$ V, $-0,51$ V e $-0,48$ V, os quais estão de acordo com suas concentrações nos banhos.

A partir dos resultados obtidos acima, pode-se inferir que o aumento da concentração de $[\text{CuNTA}]^-$ e $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ nos banhos de eletrodeposição afetou a cinética e a termodinâmica do processo de redução de Cu(II).

Ainda pode-se observar que somente para os banhos $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$, j na varredura reversa foi maior que na varredura direta, indicando um aumento na área do eletrodepósito. Também, somente nestes casos, um entrecruzamento no ramo catódico pode ser visto seguido pela diminuição de j . Para os demais banhos, independente da sua composição, j na varredura reversa foi menor que na varredura direta.

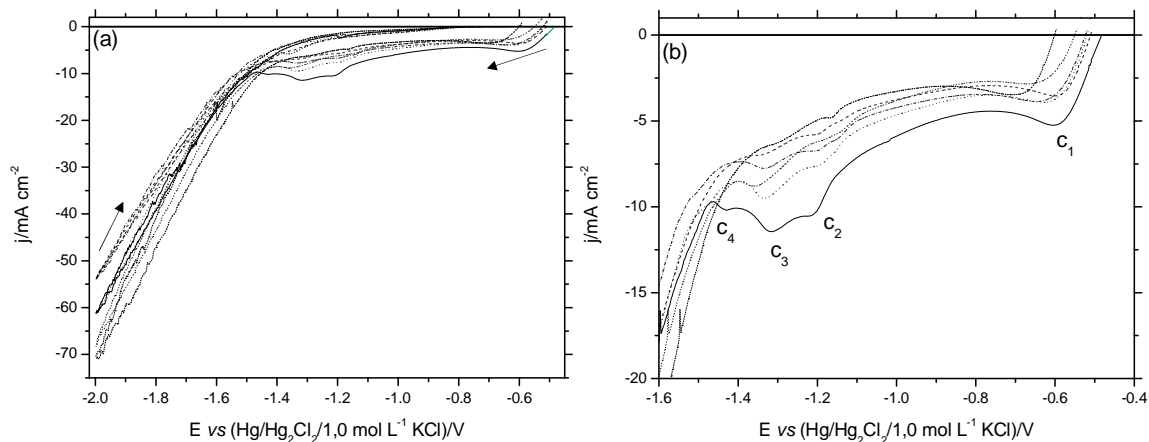


FIGURA 6.33: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir de banhos de CuSO_4 e NTA (1:2) em diferentes concentrações: (.....) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; (-.....) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; (.....) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; (-.....) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$, (.....) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e (—) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$. $\text{pH} \approx 4,99$ e $\nu = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Estudos de MEV, EDX e DRX foram realizados para caracterizar os eletrodepósitos de Cu quanto a sua morfologia, composição química e estrutura, verificando como as diferentes composições dos banhos afetam essas características.

Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em $E_d -1,60 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,10\text{Cu}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$.

As Figs. 6.34(a)–(f) mostram as micrografias dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos mencionados acima. Nota-se que, independente da composição do banho, os eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010. Os eletrodepósitos, independente da composição do banho, foram formados por uma camada de pequenos cristalitos irregulares coalescidos e aglomerados de cristalitos dendríticos de diferentes tamanhos.

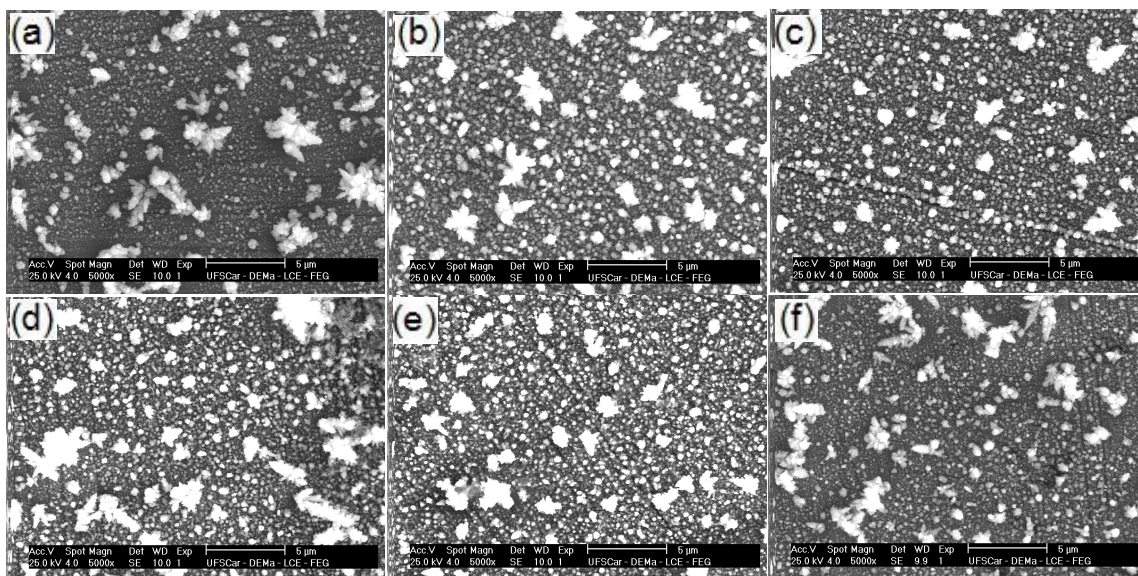


FIGURA 6.34: Micrografias dos eletrodepósitos de Cu sobre substrato de aço 1010, produzidos em E_d $-1,60$ V, com q_d $3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos (a) $0,050Cu^{2+}/0,10NTA^{3-}$; (b) $0,075Cu^{2+}/0,15NTA^{3-}$; (c) $0,10Cu^{2+}/0,20NTA^{3-}$; (d) $0,125Cu^{2+}/0,25NTA^{3-}$; (e) $0,15Cu^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e (f) $0,20Cu^{2+}/0,40NTA^{3-}$.

Análise de EDX (Tabela 6.13) dos eletrodepósitos de Cu obtidos em E_d $-1,60$ V com q_d $3,0$ C cm^{-2} mostra que o conteúdo de oxigênio nos eletrodepósitos depende da composição do banho, isto é, os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,050Cu^{2+}/0,10NTA^{3-}$; $0,075Cu^{2+}/0,15NTA^{3-}$; $0,15Cu^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e $0,20Cu^{2+}/0,40NTA^{3-}$ apresentaram oxigênio e os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,10Cu^{2+}/0,20NTA^{3-}$ e $0,125Cu^{2+}/0,25NTA^{3-}$ não apresentaram. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.13 mostra que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu, presumivelmente formados durante a eletrodeposição de Cu e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque neste E_d , RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Cu(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos deste íon podem precipitar [41,76,77].

A partir desses resultados pode-se inferir que a composição do banho de eletrodeposição afeta a composição química dos eletrodepósitos de Cu na presença de NTA.

TABELA 6.13: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Cu obtidos a partir de banhos à base de NTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} .

Banhos	EDX/%m	
	O	Sn
0,050Cu²⁺/0,10NTA³⁻	15,43	84,57
0,075Cu²⁺/0,150NTA³⁻	2,36	97,64
0,10Cu²⁺/0,20NTA³⁻	-	100,00
0,125Cu²⁺/0,250NTA³⁻	-	100,00
0,15Cu²⁺/0,30NTA³⁻	18,42	81,58
0,20Cu²⁺/0,40NTA³⁻	27,06	72,94

A análise DRX foi realizada para entender como as diferentes composições dos banhos de eletrodeposição de Cu afetam a estrutura dos eletrodepósitos obtidos. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

A Fig. 6.35 mostra um difratograma típico dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos 0,050Cu²⁺/0,10NTA³⁻; 0,075Cu²⁺/0,15NTA³⁻; 0,10Cu²⁺/0,20NTA³⁻; 0,125Cu²⁺/0,25NTA³⁻; 0,15Cu²⁺/0,30NTA³⁻ e 0,20Cu²⁺/0,40NTA³⁻, produzidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} . O resultado mostrou que independente da composição do banho, apenas fase de Cu puro com as seguintes reflexões: (1 1 0) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) e fase devido ao substrato de aço 1010, foram vistas. Vale ressaltar que independente da composição do banho, o resultado obtido por DRX foi o mesmo. Logo, a estrutura não foi afetada pela composição dos banhos de eletrodeposição de Cu na presença de NTA.

Análise de EDX dos eletrodepósitos mostrou, em alguns casos, a presença de oxigênio (Tabela 6.13). No entanto, DRX não mostrou nenhum composto contendo oxigênio, portanto, estes compostos foram, provavelmente de baixa cristalinidade, tais como hidróxidos precipitados.

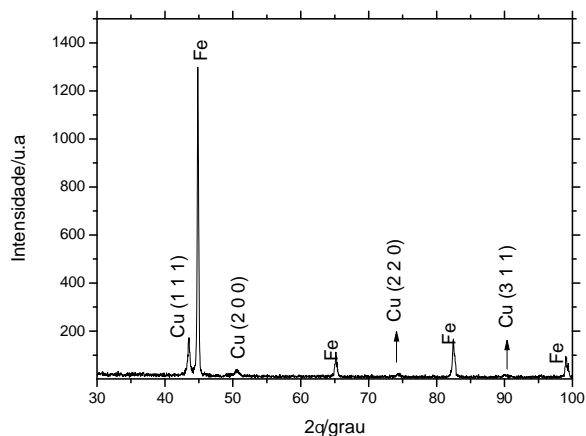


FIGURA 6.35: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Cu, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , obtido para os banhos: $0,050Cu^{2+}/0,10NTA^{3-}$; $0,075Cu^{2+}/0,15NTA^{3-}$; $0,10Cu^{2+}/0,20NTA^{3-}$; $0,125Cu^{2+}/0,25NTA^{3-}$; $0,15Cu^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e $0,20Cu^{2+}/0,40NTA^{3-}$.

6.5.2. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Sn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Estudos voltamétricos a partir de banhos contendo diferentes concentrações de $SnCl_2$ e NTA (Tabela 5.4), foram realizados, para analisar a influência da composição dos banhos de eletrodeposição sobre os processos catódicos.

De acordo com a literatura [44], os íons Sn^{2+} podem formar os seguintes complexos com o ânion NTA^{3-} : $[\text{SnHNTA}]$, $[\text{SnNTA}]^-$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$. Como as constantes de formação não estão disponíveis na literatura, o diagrama de distribuição das espécies não foi montado. Porém, de maneira similar ao Cu e ao Zn, supõe-se que os complexos $[\text{SnNTA}]^-$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ sejam majoritários nesses banhos, em $\text{pH} \approx 4,99$.

As Figs. 6.36(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos ($\text{pH} \approx 4,99$) contendo apenas o sal de Sn e NTA em várias concentrações, isto é, $0,050\text{Sn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,10\text{Sn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Sn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; $0,15\text{Sn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e $0,20\text{Sn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$.

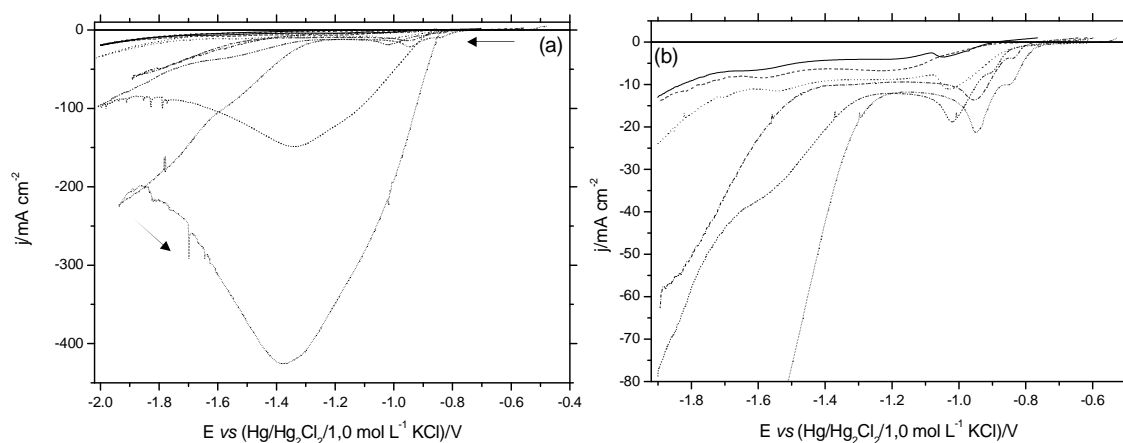


FIGURA 6.36: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos de SnCl_2 e NTA (1:2) em diferentes concentrações: (—) $0,050\text{Sn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; (-----) $0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; (· · · · ·) $0,10\text{Sn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; (- · · · · ·) $0,125\text{Sn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; (- · · · · ·) $0,15\text{Sn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e (· · · · ·) $0,20\text{Sn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Os processos catódicos podem ser vistos mais claramente na Fig. 6.36(b) que mostra os voltamogramas apenas na direção de potenciais negativos. Observou-se que o número de processos catódicos varia à medida que a

concentração do banho muda, sendo observados seis processos catódicos diferentes.

Para o banho $0,050\text{Sn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$ foram observados os seguintes processos catódicos, o pico c_3 ($-1,05$ V), a onda c_4 (entre $\approx -1,08$ V e $\approx -1,34$ V) e o pico c_6 ($-1,66$ V); para o banho $0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$, os picos c_4 ($-1,23$ V), c_5 ($-1,59$ V) e c_6 ($-1,67$ V); para o banho $0,10\text{Sn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$, o pico c_3 ($-1,23$ V), a onda c_4 (entre $\approx -0,76$ V e $\approx -1,09$ V) e o pico c_5 ($-1,23$ V); para o banho $0,125\text{Sn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$, os picos c_1 ($-0,84$ V) e c_2 ($-0,95$ V); para o banho $0,15\text{Sn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$, os picos c_1 ($-0,84$ V), c_2 ($-0,92$ V) e c_3 ($-1,02$ V) e a onda c_5 (entre $\approx -1,49$ V e $\approx -1,64$ V), finalmente para o banho $0,20\text{Sn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$, os picos c_1 ($-0,86$ V) e c_2 ($-0,95$ V) e a onda c_5 (entre $\approx -1,50$ V e $\approx -1,61$ V).

Independente da composição do banho, o aumento acentuado na j para potenciais mais negativos que $\approx -1,70$ V pode ser relacionado à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição de Sn.

Pode ser verificado nas Figs. 6.36(a)–(b) que E_{id} variou de forma totalmente aleatória, isto é, para os banhos $0,050\text{Sn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,10\text{Sn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Sn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; $0,15\text{Sn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e $0,20\text{Sn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$ foram respectivamente, $-0,90$ V, $-0,79$ V, $-0,62$ V, $-0,78$ V, $-0,72$ V e $-0,74$ V.

Ao contrário, as Figs. 6.36(a)–(b) mostram que a taxa de eletrodeposição foi afetada, apresentando um aumento em j à medida que o banho tornou-se mais concentrado, por exemplo, em $-1,30$ V j foi igual a $-4,14$ mA cm⁻² ($0,050\text{Sn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$), $-6,42$ mA cm⁻² ($0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$), $-8,70$ mA cm⁻² ($0,10\text{Sn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$), $-10,00$ mA cm⁻² ($0,125\text{Sn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$), $-13,57$ mA cm⁻² ($0,15\text{Sn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$) e $-19,10$ mA cm⁻² ($0,20\text{Sn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$).

A partir dos resultados obtidos acima, pode-se inferir que o aumento da concentração de $[\text{SnNTA}]^-$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ nos banhos de eletrodeposição afetou a cinética e a termodinâmica do processo de redução de Sn(II).

Estudos de MEV, EDX e DRX foram realizados para caracterizar os eletrodepósitos de Sn quanto a sua morfologia, composição química e estrutura, verificando como as diferentes composições dos banhos afetam essas características.

Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos $0,050Sn^{2+}/0,10NTA^{3-}$; $0,075Sn^{2+}/0,15NTA^{3-}$; $0,10Sn^{2+}/0,20NTA^{3-}$; $0,125Sn^{2+}/0,25NTA^{3-}$; $0,15Sn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e $0,20Sn^{2+}/0,40NTA^{3-}$.

As Figs. 6.37(a)–(f) mostram as micrografias dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos mencionados acima. Nota-se que, independente da composição do banho, os eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010. Os eletrodepósitos foram formados por uma camada de cristalitos irregulares coalescidos e fina (os riscos provocados pelo polimento do substrato são visíveis) e sobre esta camada são observados filamentos de cristalitos dendríticos, independente da composição do banho.

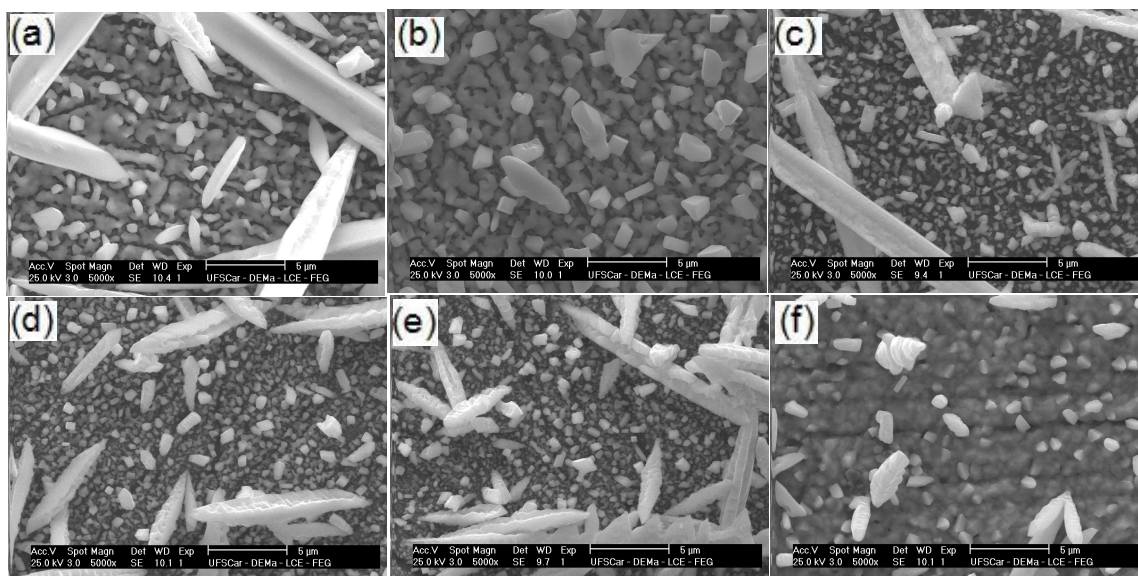


FIGURA 6.37: Micrografias dos eletrodepósitos de Sn sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60$ V, com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos (a) $0,050Sn^{2+}/0,10NTA^{3-}$; (b) $0,075Sn^{2+}/0,15NTA^{3-}$; (c) $0,10Sn^{2+}/0,20NTA^{3-}$; (d) $0,125Sn^{2+}/0,25NTA^{3-}$; (e) $0,15Sn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e (f) $0,20Sn^{2+}/0,40NTA^{3-}$.

Análise de EDX dos eletrodepósitos de Sn obtidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} mostrou que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, a composição química dos eletrodepósitos foi composta apenas por Sn.

A análise DRX foi realizada para entender como as diferentes composições dos banhos de eletrodeposição de Sn afetam a estrutura dos eletrodepósitos obtidos. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

A Fig. 6.37 mostra um difratograma típico dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,050Sn^{2+}/0,10NTA^{3-}$; $0,075Sn^{2+}/0,15NTA^{3-}$; $0,10Sn^{2+}/0,20NTA^{3-}$; $0,125Sn^{2+}/0,25NTA^{3-}$; $0,15Sn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e $0,20Sn^{2+}/0,40NTA^{3-}$, produzido em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} . O resultado mostrou que independente da composição do banho, apenas fase de Sn puro com as seguintes reflexões: (2 0 0) (1 0 1) (2 2 0) (2 2 1) (3 0 1) (4 0 0) (3 2 1) (4 2 0) (4 1 1) (3 1 2) (4 3 1) (4 4 0) e (5 2 1) e fase devida ao substrato de aço 1010, foram vistas. Vale ressaltar que independente da composição do banho, o resultado obtido por DRX foi o mesmo. Logo, a estrutura dos eletrodepósitos não foi afetada pela composição dos banhos de eletrodeposição de Sn na presença de NTA.

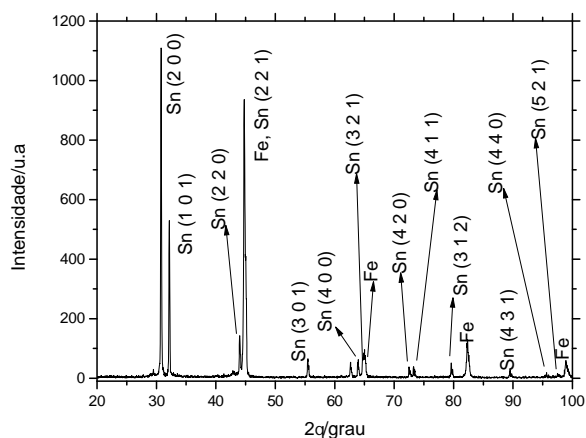


FIGURA 6.38: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodepósitos de Sn, sobre o substrato de aço 1010, em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻², obtidos para os banhos: 0,050Sn²⁺/0,10NTA³⁻; 0,075Sn²⁺/0,15NTA³⁻; 0,10Sn²⁺/0,20NTA³⁻; 0,125Sn²⁺/0,25NTA³⁻; 0,15Sn²⁺/0,30NTA³⁻ e 0,20Sn²⁺/0,40NTA³⁻.

6.5.3. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Estudos voltamétricos a partir de banhos contendo diferentes concentrações de ZnSO₄ e NTA (Tabela 5.4), foram realizados, para analisar a influência da composição dos banhos de eletrodeposição sobre os processos catódicos.

As Figs. 6.39(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos (pH ≈ 4,99) contendo apenas o sal de Zn e NTA em várias concentrações, isto é, 0,050Zn²⁺/0,10NTA³⁻; 0,075Zn²⁺/0,15NTA³⁻; 0,10Zn²⁺/0,20NTA³⁻; 0,125Zn²⁺/0,25NTA³⁻; 0,15Zn²⁺/0,30NTA³⁻ e 0,20Zn²⁺/0,40 NTA³⁻.

De acordo com as constantes de formação, Zn^{2+} pode formar os seguintes complexos com H_2O , OH^- e NTA^{3-} : $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[ZnNTA]^-$ e $[Zn(NTA)_2]^{4-}$ [66]. O diagrama de distribuição das espécies, no pH 4,99, mostra que as espécies complexas predominantes são $[ZnNTA]^-$ (92,47 %) \gg $[Zn(NTA)_2]^{4-}$ (7,51 %) $>$ $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ $>$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$, e suas concentrações variam de acordo com a composição do banho de eletrodeposição. Como o complexo $[ZnNTA]^-$ corresponde a grande maioria, 92,47 %, nas discussões abaixo ele será o único complexo mencionado.

Os processos catódicos podem ser vistos mais claramente na Fig. 6.39(b) que mostra o voltamograma na direção de potenciais negativos. Pode ser observado que independente da composição do banho de eletrodeposição, os voltamogramas apresentam perfis bastante semelhantes, mostrando dois processos catódicos, independente da composição do banho.

No caso do banho com menor concentração do complexo $[ZnNTA]^-$, $0,050Zn^{2+}/0,10NTA^{3-}$, foram vistos dois processos catódicos, a onda c_1 (entre $\approx -1,17$ V e $\approx -1,27$ V) e o pico c_2 ($-1,57$ V). Para os demais banhos são observados os seguintes picos catódicos: os picos c_1 ($-1,21$ V) c_2 ($-1,54$ V) para o banho $0,075Zn^{2+}/0,15NTA^{3-}$; os picos c_1 ($-1,21$ V) e c_2 ($-1,53$ V), para o banho $0,10Zn^{2+}/0,20NTA^{3-}$; os picos c_1 ($-1,20$ V) e c_2 ($-1,43$ V) para o banho $0,125Zn^{2+}/0,25NTA^{3-}$; os picos c_1 ($-1,19$ V) e c_2 ($-1,52$ V) para o banho $0,15Zn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e finalmente os picos c_1 ($-1,19$ V) e c_2 ($-1,52$ V) para o banho $0,20Zn^{2+}/0,40NTA^{3-}$.

As Figs. 6.39(a)–(b) mostram que a taxa de eletrodeposição foi afetada, apresentando um aumento em j à medida que o banho tornou-se mais concentrado, por exemplo, em $-1,45$ V j foi igual a $-2,71$ mA cm^{-2} ($0,050Zn^{2+}/0,10NTA^{3-}$), $-3,63$ mA cm^{-2} ($0,075Zn^{2+}/0,15NTA^{3-}$), $-4,98$ mA cm^{-2} ($0,10Zn^{2+}/0,20NTA^{3-}$), $-5,40$ mA cm^{-2} ($0,125Zn^{2+}/0,25NTA^{3-}$), $-6,32$ mA cm^{-2} ($0,15Zn^{2+}/0,30NTA^{3-}$) e $-8,25$ mA cm^{-2} ($0,20Zn^{2+}/0,40NTA^{3-}$).

Independente da composição do banho, após o último pico catódico $\approx -1,66$ V, observa-se um aumento em j devido à RDH ocorrendo em paralelo ao

processo de redução das espécies complexas de Zn(II). Ainda pode-se observar que para estes banhos, j na varredura reversa foi maior que na varredura direta, indicando um aumento na área de eletrodepósito, exceto para o banho com maior concentração do complexo $[\text{ZnNTA}]^-$, $0,20\text{Zn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$, onde se observa que j na varredura reversa foi menor que na varredura direta. Também, um entrecruzamento no ramo catódico pode ser visto seguido pela diminuição de j .

Pode ser verificado nas Figs. 6.39(a)–(b) que E_{id} foi aleatório, isto é, para os banhos $0,050\text{Zn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$; $0,075\text{Zn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$; $0,10\text{Zn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$; $0,125\text{Zn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$; $0,15\text{Zn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$, foi respectivamente igual a $-0,77\text{ V}$, $-0,72\text{ V}$, $-0,79\text{ V}$, $-0,77\text{ V}$, $-0,85\text{ V}$ e $-0,67\text{ V}$.

Através dos resultados obtidos anteriormente, pode-se observar que o aumento da concentração de $[\text{ZnNTA}]^-$ nos banhos de eletrodeposição afetou a cinética e a termodinâmica do processo de redução de Zn(II).

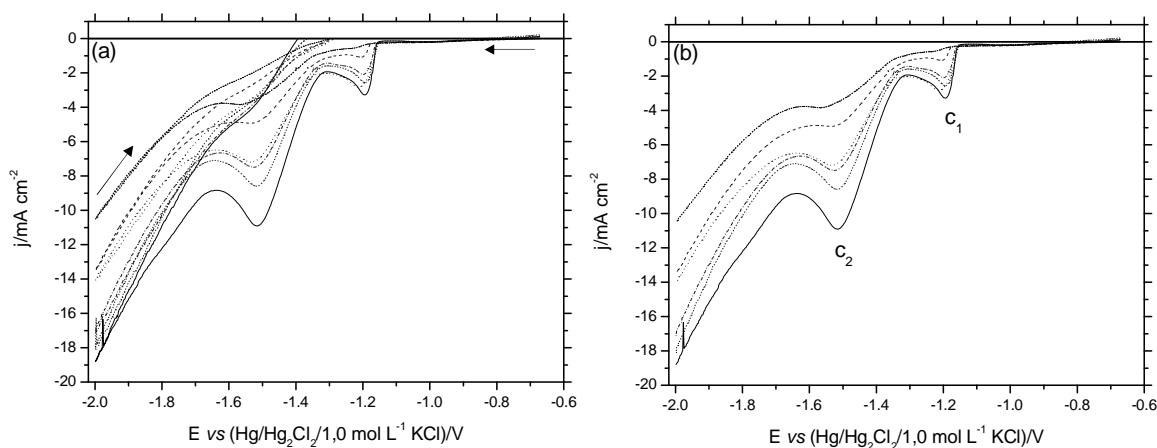


FIGURA 6.39: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir de banhos de ZnSO_4 e NTA (1:2) em diferentes concentrações: (.....) $0,050\text{Zn}^{2+}/0,10\text{NTA}^{3-}$, (-.....) $0,075\text{Zn}^{2+}/0,15\text{NTA}^{3-}$, (.) $0,10\text{Zn}^{2+}/0,20\text{NTA}^{3-}$, (- - - - -) $0,125\text{Zn}^{2+}/0,25\text{NTA}^{3-}$, (.....) $0,15\text{Zn}^{2+}/0,30\text{NTA}^{3-}$ e (—) $0,20\text{Zn}^{2+}/0,40\text{NTA}^{3-}$. $\text{pH} \approx 4,99$ e $\nu = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Estudos de MEV, EDX e DRX foram realizados para caracterizar os eletrodepósitos de Zn quanto a sua morfologia, composição química e estrutura, verificando como as diferentes composições dos banhos afetam essas características.

Os eletrodepósitos foram obtidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos $0,050Zn^{2+}/0,10NTA^{3-}$; $0,075Zn^{2+}/0,15NTA^{3-}$; $0,10Zn^{2+}/0,20NTA^{3-}$; $0,125Zn^{2+}/0,25NTA^{3-}$; $0,15Zn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e $0,20Zn^{2+}/0,40NTA^{3-}$.

As Figs. 6.40(a)–(f) mostram as micrografias dos eletrodepósitos obtidos a partir de banhos mencionados acima. Nota-se que, independente da composição do banho, os eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010. Pode-se verificar que os eletrodepósitos foram formados por cristaliticos irregulares coalescidos sendo que o menos rugoso foi obtido a partir do banho $0,20Zn^{2+}/0,40NTA^{3-}$ (Fig. 6.40(f)). Comparando esses eletrodepósitos com aqueles obtidos a partir dos banhos contendo EDTA, pode-se dizer que os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos contendo NTA são mais espessos e rugosos.

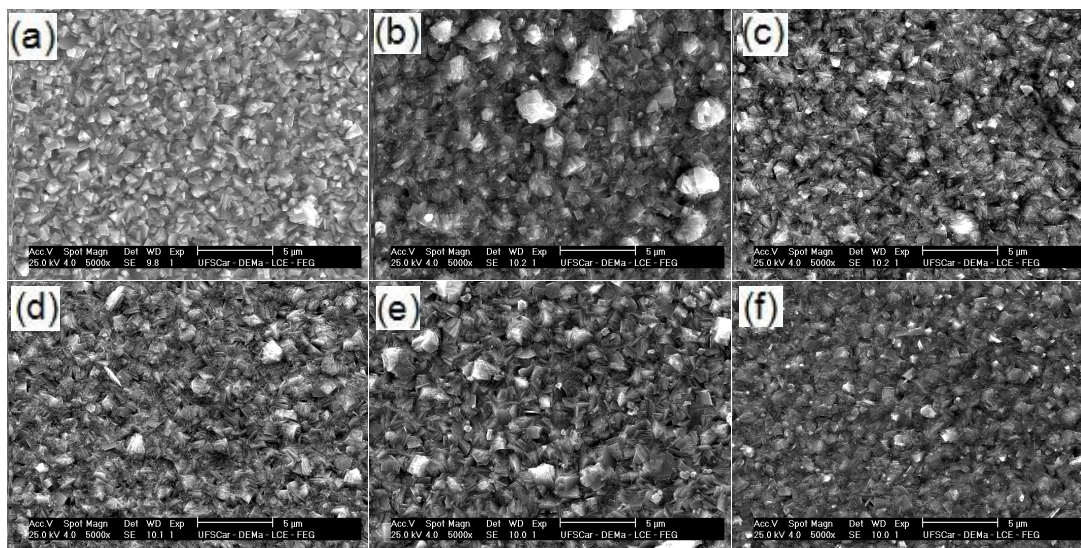


FIGURA 6.40: Micrografias dos eletrodepósitos de Zn, sobre substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60$ V, com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos (a) $0,050Zn^{2+}/0,10NTA^{3-}$; (b) $0,075Zn^{2+}/0,15NTA^{3-}$; (c) $0,10Zn^{2+}/0,20NTA^{3-}$; (d) $0,125Zn^{2+}/0,25NTA^{3-}$; (e) $0,15Zn^{2+}/0,30NTA^{3-}$ e (f) $0,20Zn^{2+}/0,40NTA^{3-}$.

A análise de EDX (Tabela 6.14) dos eletrodepósitos de Zn obtidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , mostra que oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. Esse conteúdo de oxigênio mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Zn, presumivelmente formados durante eletrodeposição e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque neste E_d , RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Zn(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos deste íon podem precipitar [41,76,77].

Para todos os eletrodepósitos o conteúdo de Zn foi bastante elevado (entre 97,0 %m e 99,0 %m), independente da composição do banho. No caso dos banhos, $0,050Zn^{2+}/0,10NTA^{3-}$, $0,10Zn^{2+}/0,20NTA^{3-}$ e $0,125Zn^{2+}/0,25NTA^{3-}$, pode ser vista uma situação contrária àquela observada para os mesmos banhos, $0,050Zn^{2+}/0,050Y^{4-}$, $0,10Zn^{2+}/0,10Y^{4-}$ e $0,125Zn^{2+}/0,125Y^{4-}$, na presença de EDTA, onde a redução de Zn foi dificultada. Nesses casos, pode ser observado que a redução dos complexos $[ZnNTA]^-$ e $[Zn(NTA)_2]^{4-}$ é mais facilitada que a redução do complexo $[ZnY]^{2-}$, uma vez que os eletrodepósitos formados a partir dos banhos contendo NTA, apresentem um conteúdo de Zn muito maior. A partir desses resultados pode-se concluir que a composição do banho de eletrodeposição afeta a composição química dos eletrodepósitos de Zn.

TABELA 6.14: Composição química (%m) dos eletrodepósitos de Zn obtidos a partir de banhos à base de NTA, com diferentes composições, em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} .

Banhos	EDX/%m	
	O	Zn
0,050Zn ²⁺ /0,10NTA ³⁻	1,82	98,18
0,075Zn ²⁺ /0,15NTA ³⁻	2,35	97,65
0,10Zn ²⁺ /0,20NTA ³⁻	1,85	98,15
0,125Zn ²⁺ /0,25NTA ³⁻	1,78	98,22
0,15Zn ²⁺ /0,30NTA ³⁻	2,52	97,48
0,20Zn ²⁺ /0,40NTA ³⁻	2,36	97,64

Análise DRX foi realizada para entender como as diferentes composições dos banhos de eletrodeposição de Zn afetam a estrutura dos eletrodepósitos. A Fig. 6.41 mostra um difratograma típico do eletrodepósito de Zn obtido a partir dos banhos 0,050Zn²⁺/0,10NTA³⁻; 0,0750Zn²⁺/0,150NTA³⁻; 0,10Zn²⁺/0,20NTA³⁻; 0,1250Zn²⁺/0,250NTA³⁻; 0,150Zn²⁺/0,30NTA³⁻ e 0,20Zn²⁺/0,40 NTA³⁻, produzido em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} . Independente da composição do banho foi observado apenas fase de Zn puro com as seguintes reflexões: (0 0 2) (1 0 0) (1 0 1) (1 0 2) (1 0 3) (1 1 0) (0 0 4) (1 1 2) (2 0 0) (2 0 1) (1 0 4) e (2 0 2) e fase de Fe, devido ao substrato de aço 1010. Logo, a estrutura dos eletrodepósitos não foi afetada pela composição dos banhos de eletrodeposição de Zn na presença de NTA.

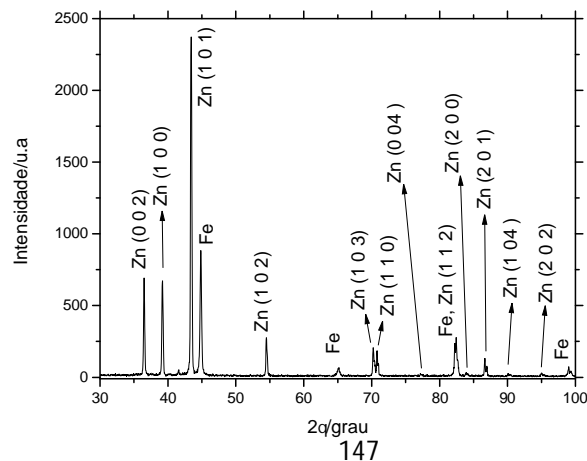


FIGURA 6.41: Padrão de difração de raios-X típico dos eletrodeósitos de Zn, sobre substrato de aço 1010, produzido em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻², para os banhos: 0,050Zn²⁺/0,10NTA³⁻; 0,075Zn²⁺/0,15NTA³⁻; 0,10Zn²⁺/0,20NTA³⁻; 0,125Zn²⁺/0,25NTA³⁻; 0,15Zn²⁺/0,30NTA³⁻ e 0,20Zn²⁺/0,40NTA³⁻.

6.6. ESTUDOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn PROPOSTOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL DE MISTURAS, EM MEIO ÁCIDO, NA PRESENÇA DE EDTA

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos a partir dos estudos realizados para os banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn propostos no planejamento fatorial de misturas apenas na presença de EDTA.

A Figura 6.42 mostra as curvas voltamétricas catódicas do eletrodo de aço 1010 nos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn (Tabela 5.3), na presença de 0,30 mol L⁻¹ de EDTA, como já mencionado anteriormente.

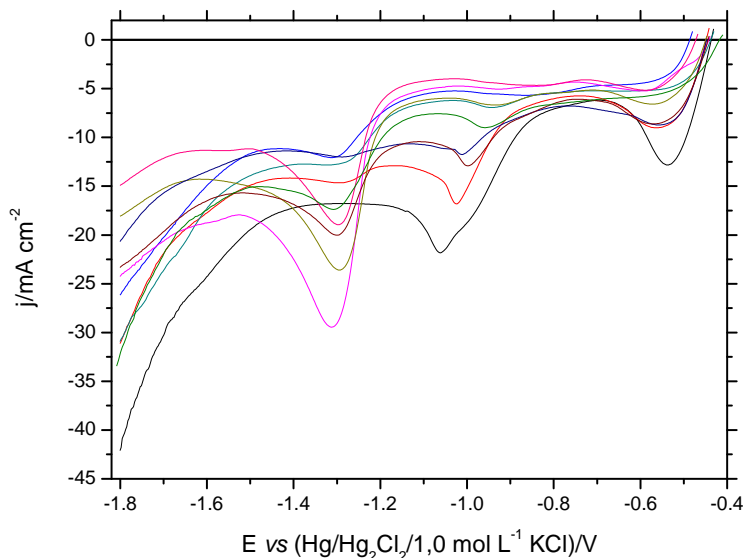


FIGURA 6.42: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições (—) $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ e (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$, $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Devido ao grande número de curvas voltamétricas apresentadas em um mesmo gráfico, torna-se difícil a visualização dos processos catódicos, a comparação e a descrição dessas curvas. Logo, para facilitar a análise e interpretação dos resultados obtidos, a partir dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA, estes foram agrupados de acordo com sua composição e divididos em quatro grupos diferentes.

O primeiro grupo contempla os banhos ricos em íons Cu^{2+} , ou seja, o banho 1: $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e o banho 8: $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e o banho onde cada íon metálico está presente exatamente na mesma concentração, ou seja, o banho 7: $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$). O segundo grupo contempla os banhos ricos em íons Zn^{2+} , ou seja, o banho 2: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e o banho 9: $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$). O terceiro grupo contempla os banhos ricos em íons Sn^{2+} , ou seja, o banho 3: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$) e o banho 10: $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}$). O

quarto grupo contempla os banhos ricos em dois desses íons metálicos, ou seja, o banho 4: $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$), rico em íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , o banho 5: $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), rico em íons Cu^{2+} e Sn^{2+} , e o banho 6: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$), rico em íons Zn^{2+} e Sn^{2+} .

6.6.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO PRIMEIRO GRUPO: $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ E $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$

Como mencionado anteriormente (seção 6.2) os íons metálicos Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} podem formar espécies hidroxiladas, solúveis ou insolúveis, dependendo da acidez do meio, sendo assim, para evitar a precipitação de seus hidróxidos, foi adicionado EDTA ao banho para complexar estes íons. Ainda, como estes íons metálicos formam espécies hidroxiladas insolúveis, a partir de pH 5,0; 1,5 e 5,5, respectivamente, para minimizar a acidez do banho, principalmente com respeito aos íons Sn^{2+} , o EDTA foi adicionado ao banho. O EDTA também participa de equilíbrios ácido/base, logo, esses equilíbrios devem ser considerados, pois a fração α_{EDTA} disponível para complexação dos íons metálicos depende do pH [68].

A concentração dos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Tabela 6.15) foi calculada a partir do equilíbrio envolvendo a concentração total de seus sais e os equilíbrios com os ânions OH^- e Y^{4-} , de acordo com as equações (34)–(36) (seção 6.2.1). Utilizando a concentração dos complexos

aquo, a concentração dos complexos $[CuY]^{2-}$, $[SnY]^{2-}$ e $[ZnY]^{2-}$ (Tabela 6.15) foi calculada a partir da equação da constante de formação desses complexos.

TABELA 6.15: Concentrações das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn (II) presentes nos banhos 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺; 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ e 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺, todos contendo 0,30 mol L⁻¹ de EDTA. pH 3,23.

Concentração /mol L ⁻¹	Complexos			
	$[M(H_2O)_6]^{2+}$	$[MY]^{2-}$	$[MOHY]^{3-}$	$[M(OH)_4]^{2-}$
0,20Cu²⁺	4,10 x 10 ⁻⁹	2,00 x 10 ⁻¹	2,70 x 10 ⁻⁹	1,08 x 10 ⁻³⁶
0,050Sn²⁺	3,26 x 10 ⁻⁹	5,00 x 10 ⁻²	-	-
0,050Zn²⁺	2,59 x 10 ⁻⁷	5,00 x 10 ⁻²	4,26 x 10 ⁻²⁷	1,42 x 10 ⁻³⁵
0,15Cu²⁺	4,10 x 10 ⁻⁹	1,50 x 10 ⁻¹	2,02 x 10 ⁻⁹	1,08 x 10 ⁻³⁶
0,075Sn²⁺	3,26 x 10 ⁻⁹	7,50 x 10 ⁻²	-	-
0,075Zn²⁺	2,59 x 10 ⁻⁷	7,50 x 10 ⁻²	6,38 x 10 ⁻²⁷	1,42 x 10 ⁻³⁵
0,10Cu²⁺	4,10 x 10 ⁻⁹	1,00 x 10 ⁻¹	1,35 x 10 ⁻⁹	1,08 x 10 ⁻³⁶
0,10Sn²⁺	3,26 x 10 ⁻⁹	1,00 x 10 ⁻²	-	-
0,10Zn²⁺	2,59 x 10 ⁻⁷	1,00 x 10 ⁻²	8,51 x 10 ⁻²⁷	1,42 x 10 ⁻³⁵

De acordo com os dados das Figuras 6.43(a)–(c), diagrama de distribuição das espécies, e da Tabela 6.15, as espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II) predominantes nos banhos foram, respectivamente, $[CuY]^{2-}$ (66,66 %) e $[SnY]^{2-} = [ZnY]^{2-}$ (16,67 %), no banho 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺; $[CuY]^{2-}$ (50,00 %) e $[SnY]^{2-} = [ZnY]^{2-}$ (25,00 %), no banho 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ e $[CuY]^{2-} = [SnY]^{2-} = [ZnY]^{2-}$ (33,33 %), no banho 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

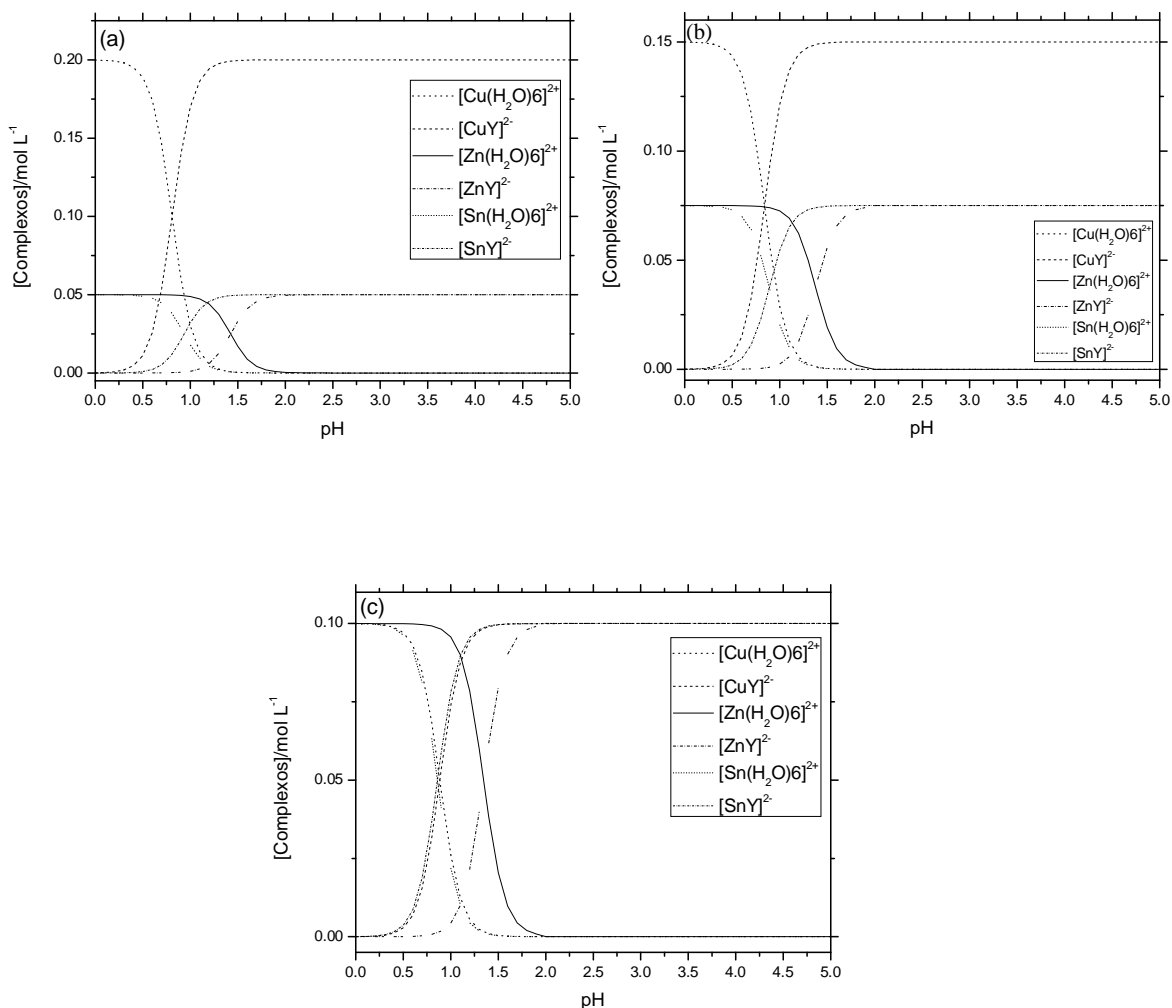


FIGURA 6.43: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos de Cu²⁺, Sn²⁺ e Zn²⁺ com H₂O e Y⁴⁻, (.....) [Cu(H₂O)₆]²⁺, (.....) [CuY]²⁻, (.....) [Sn(H₂O)₆]²⁺, (.....) [SnY]²⁻, (——) [Zn(H₂O)₆]²⁺ e (.....) [ZnY]²⁻, a partir dos banhos (a) 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺, (b) 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ (c) 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺, todos contendo 0,30 mol L⁻¹ de EDTA.

Utilizando-se a concentração das espécies complexas mostradas na Tabela 6.15, através da equação de Nernst, foram determinados os potenciais condicionais, para $E_{[Cu(H_2O)_6]^{2+}/Cu}$, $E_{[Sn(H_2O)_6]^{2+}/Sn}$ e $E_{[Zn(H_2O)_6]^{2+}/Zn}$, respectivamente,

iguais a +0,19 V, -0,66 V e -1,22 V, independente da composição do banho. Vale mencionar aqui que, para todos os banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn propostos no planejamento fatorial de misturas, como a razão entre os íons metálicos Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} e o EDTA foi sempre 1:1, a concentração das espécies complexas formadas entre estes íons e a H_2O será sempre a mesma e conseqüentemente, os potenciais condicionais também. Contudo, para $E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}}$, $E_{[\text{SnY}]_2^-/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]_2^-/\text{Zn}}$, foram iguais a -0,46 V, -0,95 V e -1,51 V, independente da composição do banho. Os potenciais condicionais calculados aqui servirão para todos os banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA, uma vez que, ao se fazer o cálculo desses potenciais condicionais a razão entre $[\text{MY}]^{2-}/[\text{Y}]^{4-}$ é tão pequena, que torna-se desprezível, não influenciando no cálculo do potencial condicional, o qual tem seu valor definido pela constante de formação dos complexos e o potencial padrão de cada íon metálico.

As Figs. 6.44(a)–(c) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos (pH \approx 3,23) contendo os sais de Cu, Sn e Zn em várias concentrações, isto é, $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, respectivamente, e todos eles com uma concentração fixa de EDTA igual a $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Também, para melhor comparação, Fig. 6.44(d) mostra as curvas voltamétricas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos reportados acima. Os perfis voltamétricos apresentaram, dependendo da composição do banho, três, quatro ou cinco processos catódicos, como mostrado na Tabela 6.16.

A Tabela 6.16 mostra os potenciais (E) e a densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.16: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

	Banho (1)	Banho (2)	Banho (3)
$E_{c1}/V;$ $-j_{c1}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,61; 6,05	-0,56; 9,11	-0,54; 12,95
$E_{c1'}/V;$ $-j_{c1'}/\text{mA cm}^{-2}$	onda (entre $\approx -0,73$ e $\approx -0,86$); (entre $\approx 6,05 \text{ V}$ e $\approx 6,65$)	-	-
$E_{c2}/V;$ $-j_{c2}/\text{mA cm}^{-2}$	-1,01; 10,52	-1,02; 16,84	-1,06; 22,10
$E_{c3}/V;$ $-j_{c3}/\text{mA cm}^{-2}$	-1,34; 19,67	-1,29; 14,65	-
$E_{c4}/V;$ $-j_{c4}/\text{mA cm}^{-2}$	onda (entre $\approx -1,44$ e $\approx -1,61$); (entre $\approx 17,00 \text{ V}$ e $\approx 25,54$)	onda (entre $\approx -1,50$ e $\approx -1,67$); (entre $\approx 14,86 \text{ V}$ e $\approx 19,98$)	onda (entre $\approx -1,48$ e $\approx -1,66$); (entre $\approx 19,03 \text{ V}$ e $\approx 27,37$)

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição afetou as principais características dos voltamogramas, pois, dependendo da composição do banho, o número de processos catódicos variou. Mesmo sofrendo um deslocamento de E e aumento ou diminuição na j (ver análise mais adiante), estes processos estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.

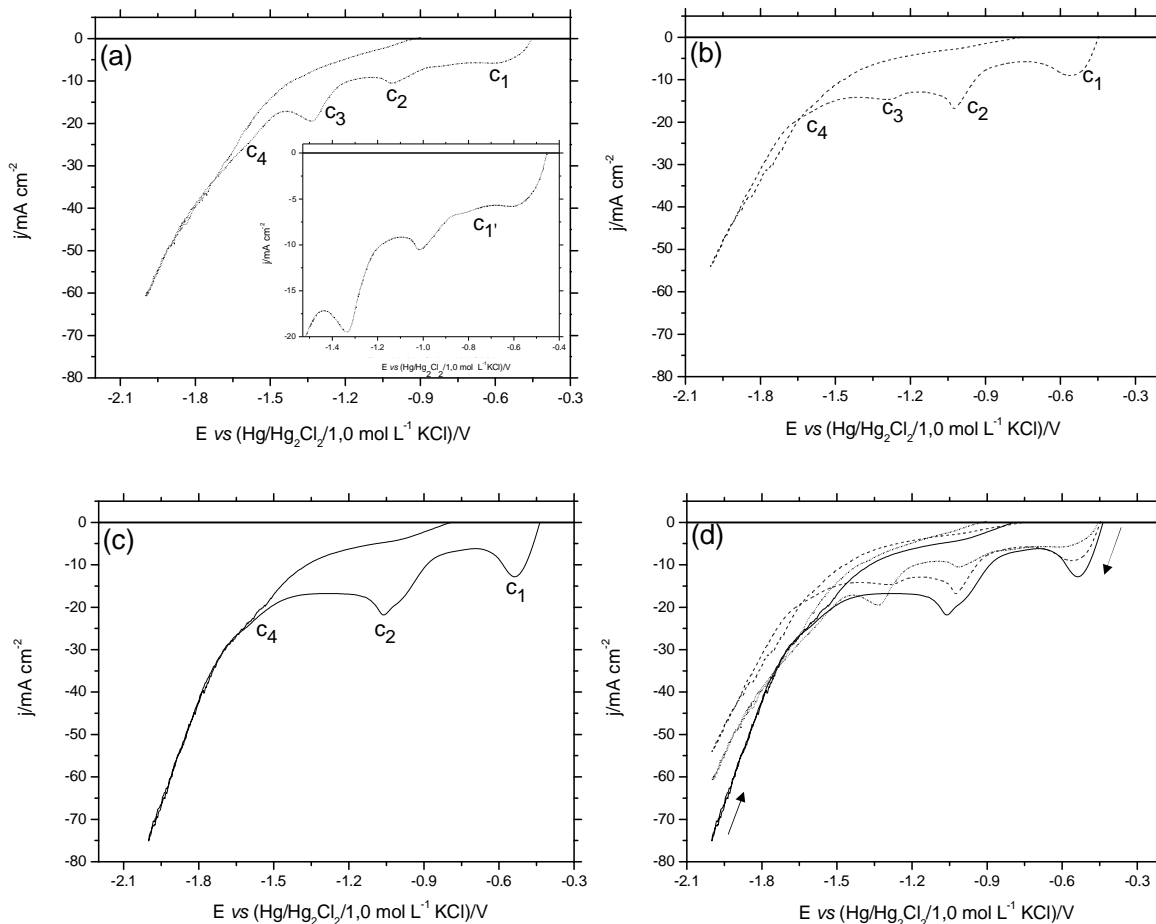


FIGURA 6.44: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (d) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

O aumento na j para potenciais mais negativos que $\approx -1,70\text{ V}$ (Figs. 6.44(a)–(d)) pode ser relacionado à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), a qual ocorre em paralelo ao processo de eletrodeposição de Cu, Sn e Zn. Pode ser verificado na Fig. 6.44(d) que o potencial inicial de eletrodeposição (E_{id}) a partir dos

banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, foram respectivamente, $-0,44$ V, $-0,45$ V e $-0,46$ V, os quais estão de acordo com suas concentrações no banho. Segundo a literatura [79], é comum um sobrepotencial de nucleação entre $0,10 - 0,16$ V. Logo, esses resultados corroboram o $E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}}$, ou seja, $-0,46$ V.

Pode ser notado na Fig. 6.44(d) que a taxa de eletrodeposição, na região do pico c_1 , foi afetada pela concentração de $[\text{CuY}]_2^-$, pois j nesta região aumentou quando a concentração desse complexo (Tabela 6.15) no banho aumentou, por exemplo, em $-0,50$ V, j foi $-3,55$ mA cm^{-2} ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$), $-6,95$ mA cm^{-2} ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $-10,65$ mA cm^{-2} ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$). Deve-se ressaltar que, apenas Cu eletrodepositou na região do pico c_1 (ver seção 6.6.2. EDX). Foi visto que na região do pico c_2 , j também aumentou, por exemplo, em $-1,06$ V, j foi $-9,28$ mA cm^{-2} ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$), $-14,31$ mA cm^{-2} ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $-21,85$ mA cm^{-2} ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$). Neste caso, como poderá ser visto mais tarde na seção de EDX, codeposição de Cu e Sn ocorreu na região do pico c_2 . Então, o aumento em j foi devido à codeposição de Cu e Sn.

Analisando o perfil voltamétrico e os valores dos potenciais condicionais ($E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}}$, $E_{[\text{SnY}]_2^-/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]_2^-/\text{Zn}}$, respectivamente, $-0,46$ V, $-0,95$ V e $-1,51$ V), pode-se inferir que, no intervalo de potencial entre $\approx -0,44$ V e $\approx -0,73$ V (região do pico c_1), redução de Cu^{2+} ocorreu a partir do complexo $[\text{CuY}]_2^-$ e, no intervalo de potencial entre $\approx -0,86$ V e $\approx -1,21$ V (região do pico c_2), redução de Sn^{2+} ocorreu a partir do complexo $[\text{SnY}]_2^-$.

Como reportado acima, apenas para o banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, uma onda c_1' (entre $\approx -0,73$ V e $\approx -0,86$ V) foi observada. Além disso, levando em conta que o potencial condicional para $E_{[\text{SnY}]_2^-/\text{Sn}}$ foi $-0,66$ V, eletrodeposição de Sn sobre cobre a partir do íon complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, já ocorreu na região da onda c_1' , e, como reportado na literatura, é usual um sobrepotencial de nucleação de cerca de $0,10 - 0,16$ V [79], então, pode ser concluído que o processo de redução de Sn na região da onda c_1' ocorreu a partir do íon complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Também, pode ser verificado que, para os outros banhos (mais ricos em $[\text{CuY}]^{2-}$) nenhuma onda foi vista na região entre os picos c_1 e c_2 , isto é, entre $\approx -0,73$ V e $\approx -0,86$ V. Isto foi possivelmente, devido a adsorção do ânion Y^{4-} , o qual foi liberado a partir da redução do complexo $[\text{CuY}]^{2-}$ (região da onda c_1), sobre o substrato, dificultando a redução do íon complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Deve ser enfatizado que análises de EDX e MEV foram realizadas nos eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,82$ V (região da onda c_1) e estes resultados mostraram que eletrodeposição de Cu e Sn ocorreu (ver Tabela 6.18), independente da composição do banho.

Ainda, para os banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, um pico c_3 (região entre $\approx -1,21$ V e $\approx -1,44$ V) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} -1,12$ V).

Finalmente, a redução dos íons Zn^{2+} a partir do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ ocorreu, apenas, na região da onda c_4 (entre $\approx -1,44$ V e $\approx -1,70$ V), independente da composição do banho. Contudo, a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, redução de Zn^{2+} ocorreu em $-1,50$ V (início da onda c_4) e a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, a redução de Zn^{2+} ocorreu em $-1,70$ V (final da onda c_4). Também, análise de EDX, mostrou codeposição de Cu, Sn e Zn nesta região.

Estes resultados mostraram que a composição do banho afetou a termodinâmica (mudou o potencial de eletrodeposição) e a cinética (modificou j), desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.

BARBANO et al. [76] mostraram que codeposição de Cu e Sn a partir de um banho ácido (pH 3,40), à base de EDTA, ocorreu a partir de potenciais mais negativos que $-0,90$ V pela redução dos complexos $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ e $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. e a redução de Sn a partir do complexo $[\text{SnEDTA}]^{2-}$ ocorreu para potenciais mais negativos que $-1,20$ V.

LI et al. [8] estudaram a eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, sobre substrato de Mo, a partir de soluções contendo trissódio citrato. Os autores encontraram que os íons Cu^{2+} e Sn^{2+} reduziram, respectivamente, em $-0,50\text{ V}$ e $-0,80\text{ V}$ mas, apenas em $-1,20\text{ V}$, os íons Zn^{2+} foram reduzidos. O potencial ótimo foi definido como $-1,19\text{ V}$ e $-1,20\text{ V}$ (vs ECS $1,0\text{ mol L}^{-1}$ KCl) onde foi obtida a liga ternária com a proporção Cu:Zn:Sn = 42:24:34.

HE et al. [18] otimizaram parâmetros para eletrodeposição de Cu-Sn-Zn sobre substrato de Mo a partir de uma solução contendo trissódio citrato e ácido tartárico. Foi verificado que os íons Cu^{2+} e Sn^{2+} reduziram em $-0,052\text{ V}$ e $-0,752\text{ V}$, respectivamente. Contudo, apenas em $-1,202\text{ V}$, Zn eletrodepositou sobre o substrato. Ficou provado neste trabalho que o componente Zn no precursor coeletrodepositado aumentou rapidamente quando o potencial foi abaixo de $-1,302\text{ V}$. O eletrólito otimizado para coeletrodeposição da liga foi composto por: $0,16\text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 , $0,33\text{ mol L}^{-1}$ de ZnSO_4 e $0,08\text{ mol L}^{-1}$ de SnCl_2 . Uma relação atômica ótima entre os componentes eletrodepositados, Cu:Zn:Sn = 2:1,05:1 foi finalmente alcançada no potencial de $-1,602\text{ V}$ (vs ECS $1,0\text{ mol L}^{-1}$ KCl).

Os resultados obtidos aqui estão de acordo com aqueles reportados acima [8,18,76], isto é, ligas binárias de Cu-Sn foram eletrodepositadas em um potencial de eletrodeposição menos negativo que aqueles quando as ligas ternárias Cu-Sn-Zn foram produzidas.

As Figs. 6.45(a)–(c) mostram voltamogramas realizados a partir do substrato de aço 1010, usando apenas o sal de Cu, sal de Sn, sal de Zn ou os sais de Cu, Sn e Zn, respectivamente, nos banhos de eletrodeposição.

Comparando as curvas voltamétricas de eletrodeposição dos metais puros Sn e Zn, respectivamente, a partir dos banhos $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.45(a)) com a curva de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.45(a)), pode ser visto que o E_{id} do Sn puro e do Zn puro foi mudado $\approx 25,0\text{ mV}$ na direção de potenciais negativos em relação ao E_{id} de Cu puro. Comportamento similar foi observado para eletrodeposição de Sn e Zn puros, respectivamente, a

partir dos banhos $0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.45(b)) e eletrodeposição de Cu a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.45(b)).

Também, pode ser verificado nas curvas voltamétricas de Cu, Sn e Zn, respectivamente a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}$, $0,10\text{Sn}^{2+}$ e $0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.45(c)) que, E_{id} para a eletrodeposição do Zn puro foi mudado $\approx 10,0$ mV na direção de potenciais negativos em relação ao E_{id} do Cu e Sn puros. Além do mais, j_{Cu} de eletrodeposição, independente da composição do banho, foi maior que j_{Sn} e j_{Zn} .

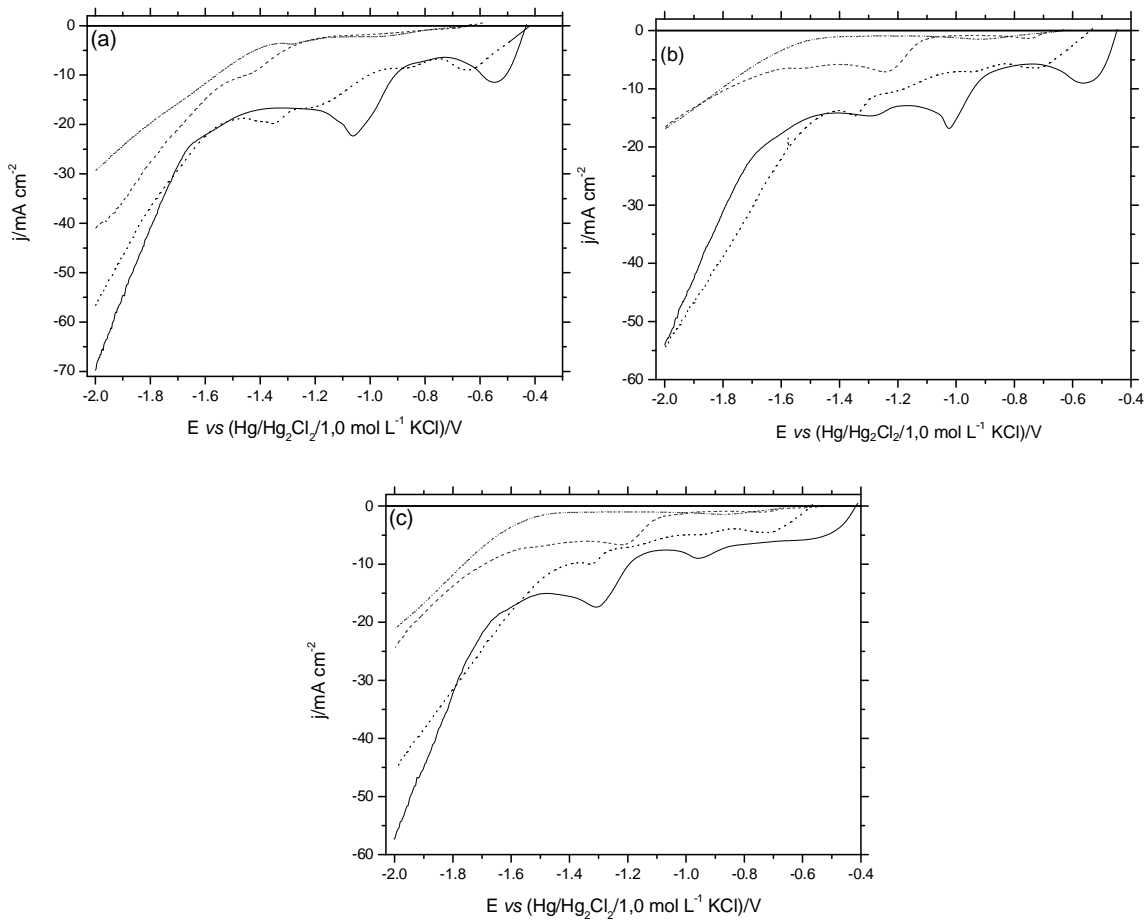


FIGURA 6.45: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,20\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—); (b) $0,15\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,075\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,075\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (—) e (c) $0,10\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,10\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,10\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Pode se observar, nas Figs. 6.45(a)–(c) e na Tabela 6.17, que as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ estavam mais próximos da eletrodeposição de Cu (Figs. 6.45(a)–(b)) do que a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.45(c)). No entanto, a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, foi verificado que j_{Cu} foi menor que $j_{\text{Cu-Sn-Zn}}$ e mais próximo de j_{Sn} , Tabela 6.17.

TABELA 6.17: Densidades de corrente (j) obtidas em $-1,26\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,20\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,15\text{Cu}^{2+}$, $0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,10\text{Cu}^{2+}$, $0,10\text{Sn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:1 com EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Banhos	$-j_{\text{Cu}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{Sn}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{CuSnZn}}/\text{mA cm}^{-2}$
(1) – Fig. 6.45(a)	16,78	3,63	16,78
(2) – Fig. 6.45(b)	10,89	7,09	14,24
(3) – Fig. 6.45(c)	7,62	6,39	15,31

Estes resultados corroboram as concentrações dos íons metálicos nos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, ou seja, a concentração de Cu^{2+} nesses banhos foi maior que as concentrações de Sn^{2+} e Zn^{2+} e, foi igual as concentrações de Sn^{2+} e Zn^{2+} no banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$.

Pode-se inferir que as taxas de eletrodeposição foram determinadas pelas concentrações dos complexos de cobre nesta região, a partir dos banhos mencionados acima.

Então, pode ser inferido que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ em diferentes regiões das curvas voltamétricas, foram mais ricos em Cu. No entanto, aqueles produzidos a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ podem ser ricos em Cu ou Sn, dependendo do potencial de eletrodeposição (ver secção 6.6.2. EDX). Além disso, tem sido relatado na literatura [80] que mesmo quando as concentrações de Cu e Sn no banho de eletrodeposição são basicamente as mesmas, ligas com elevado teor de metal menos nobre pode ser produzida, dependendo do potencial de eletrodeposição. Os resultados obtidos aqui (a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$) corroboraram com a literatura.

Para melhor caracterizar os processos catódicos, voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, Figs. 6.46(a)–(c), respectivamente, em diferentes velocidades de varredura (v) foram realizados. Pode-se observar que a densidade de corrente de pico (j_p), independentemente do banho de eletrodeposição, aumentou com v . Estes resultados sugerem que os processos de redução, podem ser controlados pelo transporte de massa [71-74].

As Figs. 6.46(a''), 6.46(b') e 6.46(c') mostram que j_p dos picos c_2 e c_3 aumentaram linearmente com $v^{1/2}$, com exceção do pico c_2 para o banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.46(a')), onde j do pico c_2 não aumentou linear com $v^{1/2}$. Assim, no último caso, os resultados sugerem que o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa e transferência de carga. Deve-se ressaltar que para o pico c_1 , independente do banho de eletrodeposição, (Figs. não mostradas), j_p também aumentou linearmente com $v^{1/2}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

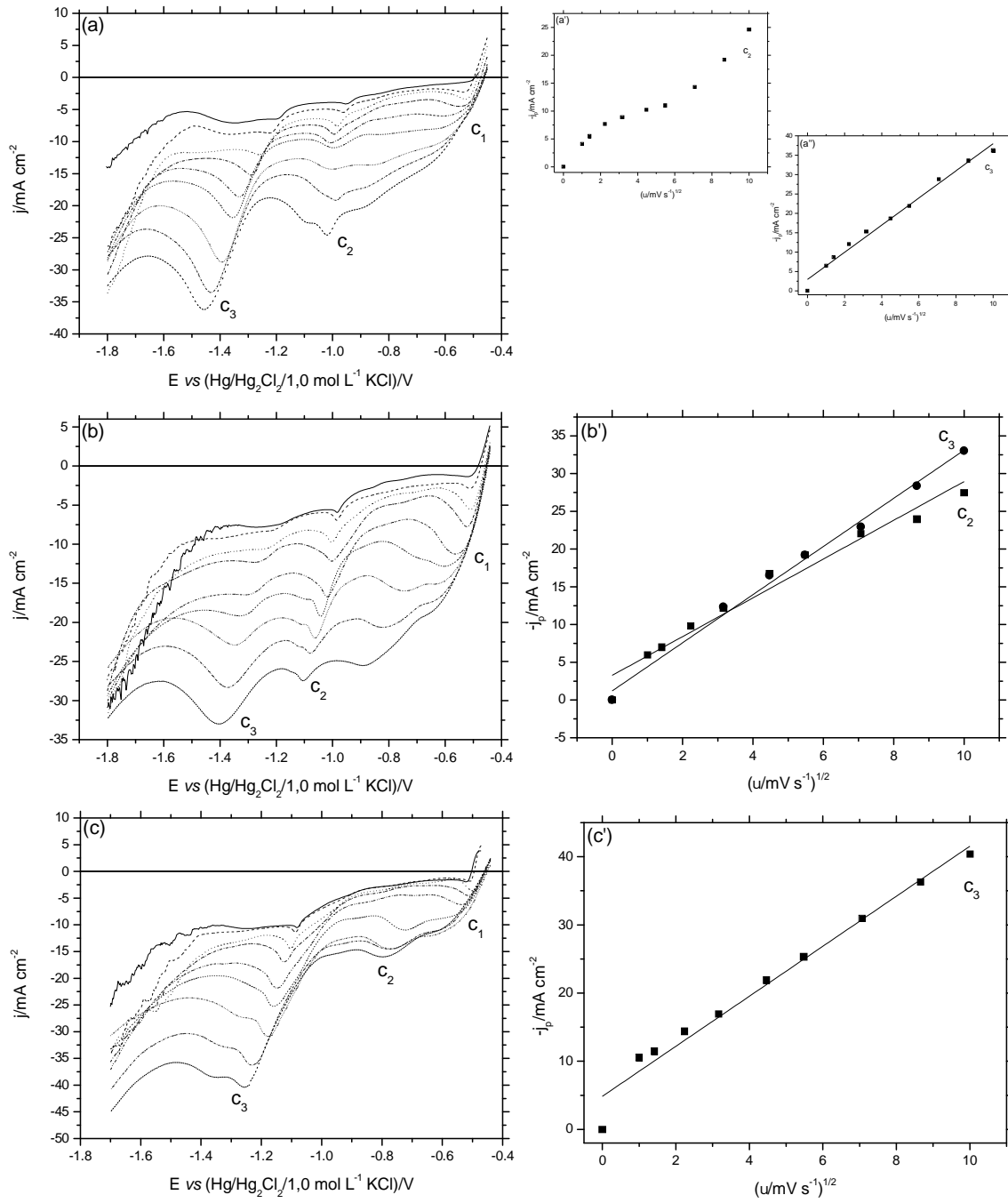


FIGURA 6.46: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺; (b) 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ e (c) 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺, todos contendo 0,30 mol L⁻¹ de EDTA em diferentes v : 1,0 mV s⁻¹ (—), 2,0 mV s⁻¹ (-----), 5,0 mV s⁻¹ (.....), 10,0 mV s⁻¹ (-----), 20,0 mV s⁻¹ (.....), 30,0 mV s⁻¹ (.....), 50,0 mV s⁻¹ (.....), 75,0 mV s⁻¹ (.....) e 100,0 mV s⁻¹ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') pico c₂ e (a'') pico c₃; (b') pico c₂ e (b'') pico c₃ e (c') pico c₂, respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a), (b) e (c).

A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [71,72]:

Como poderá ser visto na seção de EDX, na região de pico c₁ (entre $\approx -0,44$ V e $\approx -0,73$ V) somente a espécie complexa de Cu(II) foi reduzida. Assim, o coeficiente de difusão (D_0) estimado para a espécie foi calculada a partir desta equação na região de pico c₁ (Fig. não mostrada) dando $5,23 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹ (0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺), $6,54 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹ (0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺) e $1,33 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹ (0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺). Estes valores, como esperado, foram muito menores que D_0 para o íon de cobre hidratado, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ [75]. Isto porque o complexo [CuY]²⁻ ocupa mais espaço que o íon complexo [Cu(H₂O)₆]²⁺ e, conseqüentemente, tem menor taxa de difusão, isto é, D_0 .

Na região de pico c₂, os complexos de [CuY]²⁻ e [SnY]²⁻ foram reduzidos a partir dos banhos aqui estudados e o D_0 estimado, para estas espécies, obtido a partir da equação (65) foi igual $0,46 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹ (para o banho 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺) e $0,76 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹ (para o banho 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺), os quais foram menores, conforme o esperado, que o estanho de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ [75]. Então, isto foi devido aos complexos [CuY]²⁻ e [SnY]²⁻ serem maiores em volume que os íons complexos [Cu(H₂O)₆]²⁺ e [HSnO₂], respectivamente, e, por conseguinte, tem taxas de difusão menores.

A eletrodeposição de Cu-Sn-Zn também foi estudada utilizando eletrodo de disco rotatório (EDR). As Figs. 6.47(a)–(c) mostram os voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (ω) de aço 1010. Pode ser observado que ocorreu um aumento em j à medida que ω aumentou em todo o intervalo de potencial. Através desses resultados pode-se confirmar que o processo de eletrodeposição foi controlado por transporte de massa desde os momentos iniciais do processo de redução.

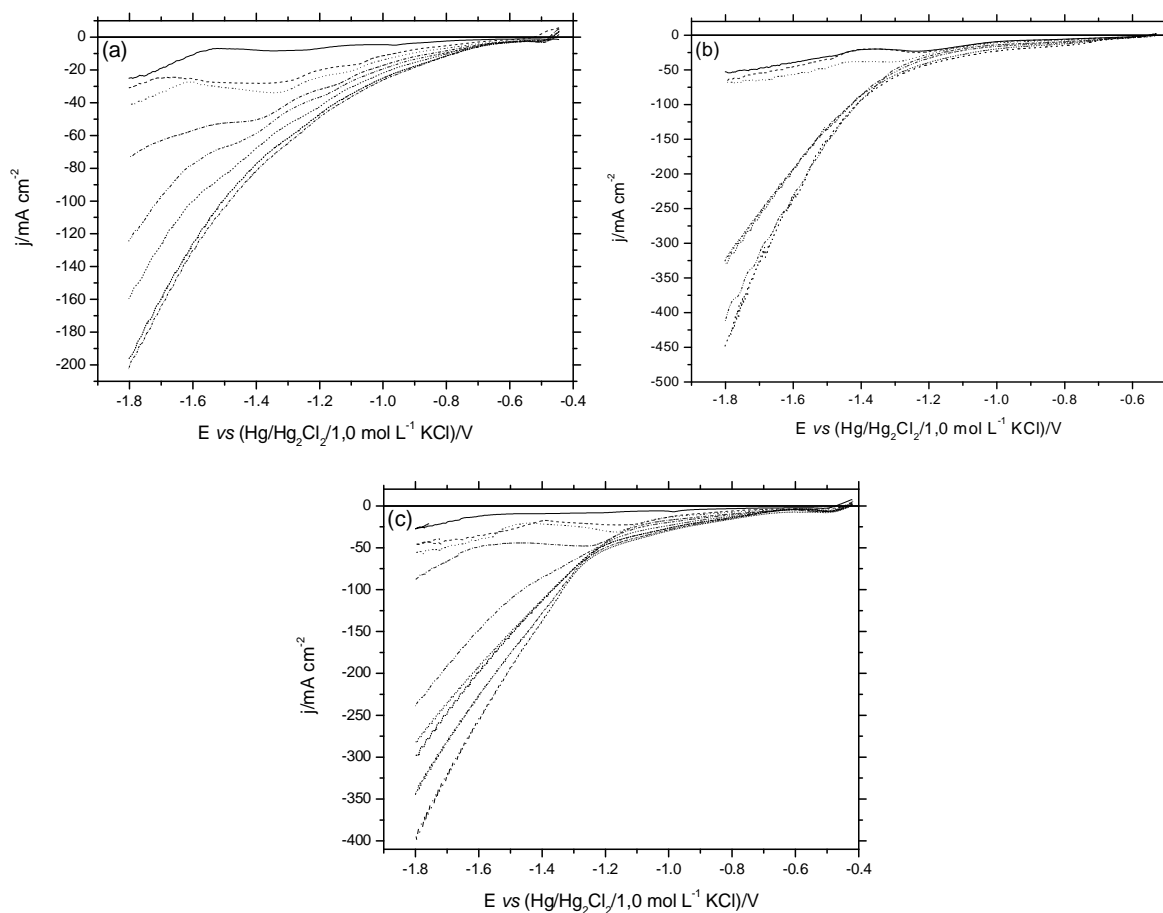


FIGURA 6.47: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes ω : ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (-----), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (-----), 3,33 Hz (.....), 6,67 Hz (.....), 10,0 Hz (.....), 13,33 Hz (-----), 16,67 Hz (.....) e 20,0 Hz (-----). $v = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados obtidos em diferentes v e ω mostraram que independente da composição do banho de eletrodeposição, em geral, o tipo de controle cinético do processo não foi afetado, sendo controlado por transporte de massa, com exceção do pico c_2 para o banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.46(a')), onde j do pico c_2 não aumentou linear com $v^{1/2}$, sendo então controlado por transporte de massa e transferência de carga.

6.6.2. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ E $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$

Análise de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepósitos, com densidade de carga de eletrodeposição (q_d) $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ com potencial de eletrodeposição (E_d) $-0,60 \text{ V}$; $-0,82 \text{ V}$; $-1,26 \text{ V}$; $-1,50 \text{ V}$; $-1,60 \text{ V}$ e $-1,70 \text{ V}$, para estabelecer a relação entre a composição do banho e E_d na codeposição de Cu, Sn e Zn (Tabela 6.18). Deve-se enfatizar que a análise EDX foi realizada na maior área possível do eletrodepósito (35x).

A Tabela 6.18 mostra que em $E_d -0,60 \text{ V}$, independente da composição do banho, apenas eletrodeposição de Cu ocorreu. Além disso, esta Tabela mostra que codeposição de Cu e Sn ocorreu quando os eletrodepósitos foram produzidos em $E_d -0,82 \text{ V}$ e $-1,26 \text{ V}$ a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, neste último caso, também, em $E_d -1,50 \text{ V}$ e $-1,60 \text{ V}$. Também, pode ser verificado que quando E_d foi

mudado de $-0,82$ V para $-1,26$ V, o teor de Sn nos eletrodepósitos de Cu-Sn aumentou significativamente, isto é, de $0,22$ %m para $20,34$ %m ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), de $0,66$ %m para $22,71$ %m ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e de $2,72$ %m para $46,94$ %m ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$).

Além disso, pode ser visto na Tabela 6.18 que a codeposição de Cu, Sn e Zn ocorreu em $E_d -1,50$ V a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, corroborando o potencial condicional destes metais, ou seja, para $E_{[\text{CuY}]^{2-}/\text{Cu}}$, $E_{[\text{SnY}]^{2-}/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]^{2-}/\text{Zn}}$, foram $-0,46$ V, $-0,95$ V e $-1,51$ V. Ao contrário, para o banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, a codeposição simultânea de Cu, Sn e Zn ocorreu em $E_d -1,70$ V. Assim, este resultado levou a sugerir que a composição química destes eletrodepósitos e/ou composição do banho ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$), levou o sobrepotencial de eletrodeposição de Zn a um valor mais negativo, isto é, $-1,70$ V. Além disso, pode ser visto que, à medida que a concentração de Sn^{2+} no banho de eletrodeposição aumentou, o conteúdo de Zn nos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn diminuiu, sugerindo que a redução de Zn sobre eletrodepósitos ricos em Sn (Tabela 6.18) foi impedido. Também, a redução de Zn ocorreu na região onde RDH foi significativa, de modo que, a competição entre estas duas reações ocorreu. Ainda, outro fato que poderia explicar o impedimento na redução Zn foi que o ânion Y^{4-} na interface metal/solução, liberado pela redução dos complexos $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{SnY}]^{2-}$, limitou o transporte do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ através da interface metal/solução e conseqüentemente, sua redução.

Pode ser visto que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.18 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque neste E_d , RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos destes íons podem precipitar [41,76,77].

TABELA 6.18: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺, 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ e 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺, todos contendo 0,30 mol L⁻¹ de EDTA, com q_d 3,0 C cm⁻² em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E _d /V	0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺				0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺			
	O	Cu	Zn	Sn	O	Cu	Zn	Sn
-0,60	5,60	94,40	-	-	2,74	97,26	-	-
-0,82	2,10	97,68	-	0,22*	0,98	98,36	-	0,66
-1,26	2,62	77,04	-	20,34	1,42	75,87	-	22,71
-1,50	6,74	73,33	0,91	19,01	25,87	41,71	-	32,42
-1,60	1,72	76,97	1,97	19,33	21,67	46,07	-	32,26
-1,70	5,81	69,90	4,00	20,28	24,89	43,28	1,64	30,19

* < 2 sigma

E _d /V	0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺			
	O	Cu	Zn	Sn
-0,60	2,56	97,44	-	-
-0,82	2,63	94,64	-	2,73
-1,26	8,31	44,75	-	46,94
-1,50	12,78	36,95	0,28*	49,98
-1,60	3,34	40,96	0,55*	55,14
-1,70	10,52	37,69	0,62*	51,17

* < 2 sigma

Também, pode ser inferido a partir dos resultados da Tabela 6.18 que, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d -0,82 V a partir do banho 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺, a codeposição de Cu-Sn foi normal. Além disso, para eletrodepósitos obtidos a partir deste banho, para E_d mais negativo que -0,82 V, a codeposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Zn foi anômala, uma vez que o conteúdo de Sn (metal menos nobre que o Cu) no eletrodepósito foi maior que o conteúdo de Cu e Zn. Para os banhos 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ e 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺

observou-se que, independentemente de E_d , a codeposição de Cu-Sn ou de Cu-Sn-Zn foi normal, uma vez que o conteúdo de Cu nos eletrodepósitos foi, respectivamente, maior que o conteúdo de Sn ou de Zn e Sn.

Então, estes resultados mostraram que a codeposição de Cu-Sn-Zn ocorreu em E_d mais negativo que $-1,26$ V (a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e em $-1,70$ V (a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$). Assim, uma transição de E_d foi notada acima, onde ocorre a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, dependendo da composição do banho. Além disso, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi normal ou anômala, dependendo da composição do banho.

Frente aos resultados obtidos por meio das análises de EDX a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, utilizando-se o aumento de 35x, observou-se que a quantificação do elemento Zn nos eletrodepósitos, para os potenciais estudados, foi menor que 2 sigma (erro da medida). Esse baixo conteúdo de Zn, levantou uma dúvida sobre sua presença nos eletrodepósitos.

Inicialmente a análise de composição química foi realizada na região central do eletrodepósito, sendo possível assim, comparar os resultados para os aumentos de 35x e 300x. Observou-se que no aumento maior foi possível detectar a presença Zn não mais abaixo do erro da medida (2 sigma), como pode ser visto na Tabela 6.19.

TABELA 6.19: Composição química (%m) do eletrodepósito produzido a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, com $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em $E_d -1,70 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, em dois aumentos diferentes, 35x e 300x.

	$0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$	
	35x	300x
Cu	38,88	37,24
Zn	1,75*	2,30
Sn	59,37	50,45

* < 2 sigma

Sendo assim, a análise de EDX foi realizada pontualmente, de acordo com a Figura 6.48, sobre o eletrodepósito produzido em $E_d -1,70 \text{ V}$ a partir do banho mencionado acima, utilizando-se um aumento maior que 35x, ou seja, 300x. Foram tomados nove pontos sobre a superfície do eletrodepósito.

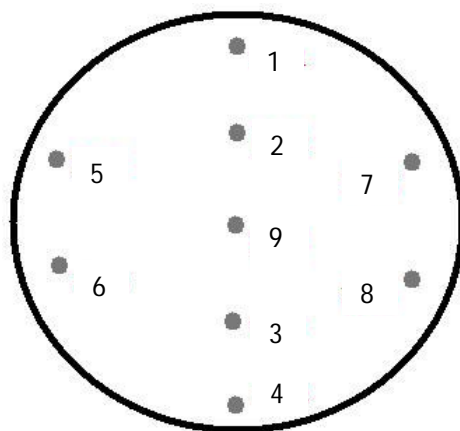


FIGURA 6.48: Esquemática da análise pontual da composição química dos eletrodépósitos de Cu-Sn-Zn obtidos, em $-1,70 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, na presença de $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

A Tabela 6.20 mostra a composição química do eletrodepósito em cada um dos pontos mencionados na Fig. 6.48. Pode-se observar que nessas novas

análises foi possível detectar Zn. Também a quantificação do conteúdo de Zn variou de 1,60 a 5,18 %m, sendo que a quantidade desse elemento é menor nos pontos mais centrais (2, 3 e 9). Então, concluiu-se que o baixo conteúdo de Zn foi devido ao uso do maior aumento possível, 35x, o qual engloba quase toda área do eletrodepósito.

TABELA 6.20: Composição química (%m) do eletrodepósito produzido a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, com $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, em $E_d -1,70 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$. Aumento de 300x, em diferentes regiões do eletrodepósito.

	$0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O	32,75	29,11	32,38	31,90	36,94	39,56	35,42	39,31
Cu	23,68	28,46	24,85	25,74	22,63	23,46	24,14	21,51
Zn	5,18	1,89	1,60	2,44	4,67	3,52	4,07	4,92
Sn	39,39	40,55	41,17	39,93	35,76	33,45	36,36	34,26

6.6.3. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ E $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$

Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para os eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em diferentes E_d : $-0,60 \text{ V}$; $-0,82 \text{ V}$; $-1,26 \text{ V}$; $-1,50 \text{ V}$, $-1,60 \text{ V}$ e $-1,70 \text{ V}$, com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.49(a), (d), (g), (j), (m), (p));

$0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.49(b), (e), (h), (k), (n), (q)) e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.49(c), (f), (i), (l), (o), (r)) .

As micrografias dos eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,60$ V, Figs. 6.49(a)–(c), independentemente da composição do banho, mostraram que estes recobriram totalmente o substrato de aço 1010 e foram formados por uma camada de cristalitos irregulares coalescidos. Notou-se que a coloração desses eletrodepósitos foi avermelhada ($\approx 95,0$ %m Cu). As principais características destes eletrodepósitos de Cu levaram a inferir que para o eletrodepósito produzido a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.49(c)) a velocidade de nucleação foi maior que a taxa de crescimento, pois neste caso, o tamanho médio dos grãos do eletrodepósito ($0,171$ μm) foi menor que nos outros casos [81].

Comparando as micrografias de Cu-Sn (Figs. 6.49(d)–(i), (k) e (n)) e Cu-Sn-Zn (Figs. 6.49(j), (l), (m) e (o)–(r)), pode-se observar que os eletrodepósitos foram formados, em geral, por uma camada de cristalitos globulares, que em qualquer um dos casos, foram mais coalescidos, e, em geral, agregados de cristalitos de diferentes tamanhos dispersos sobre esta camada. Além disso, pode ser visto que estes eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010, com exceção daqueles produzidos em $E_d -1,26$ V e $-1,50$ V, a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, os quais mostraram, respectivamente, trincas (Fig. 6.49(h)) ou buracos devido às bolhas de H_2 (Fig. 6.49(k)).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

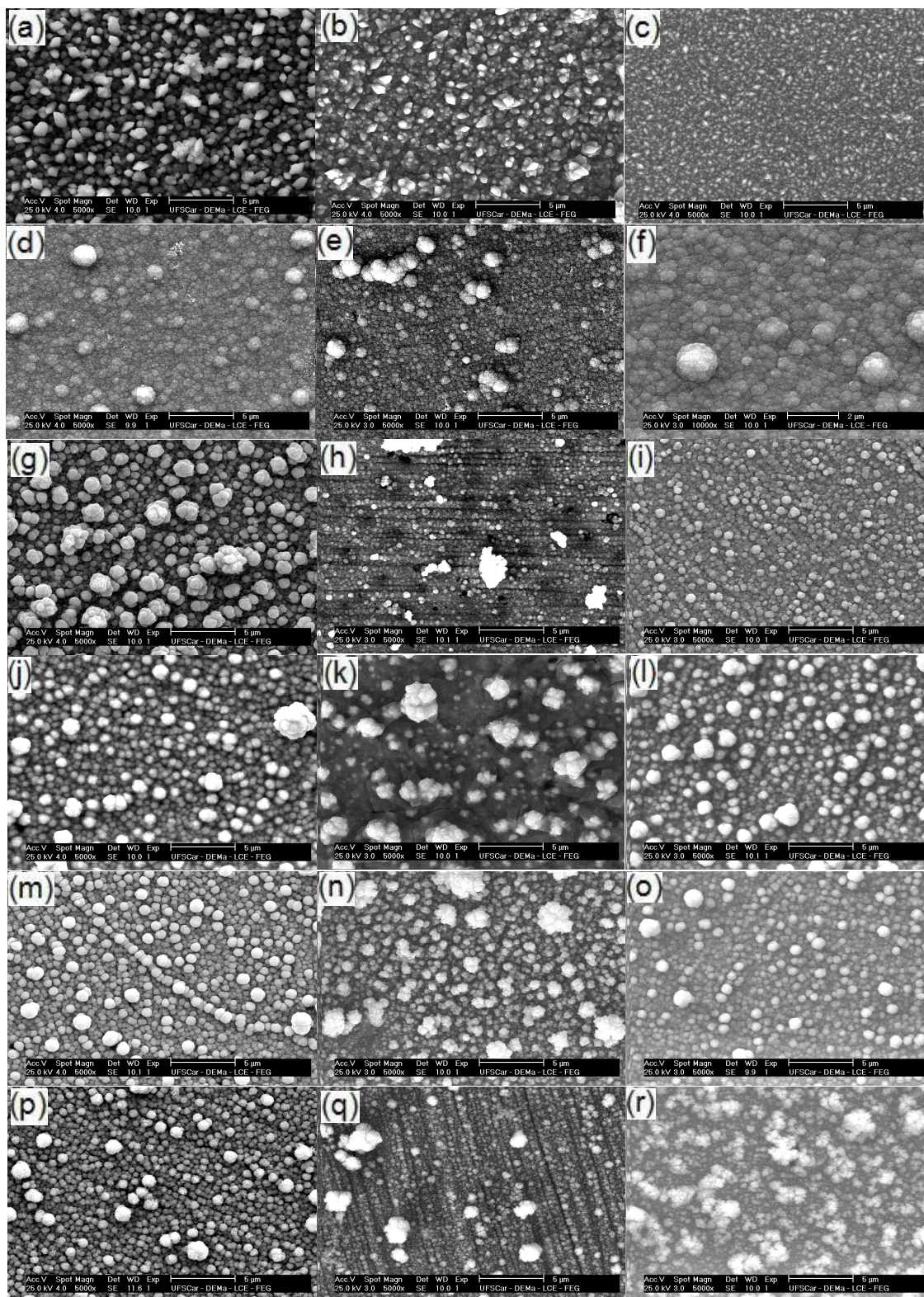


FIGURA 6.49: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,60 \text{ V}$; (d)–(f) $-0,82 \text{ V}$; (g)–(i) $-1,26 \text{ V}$; (j)–(l) $-1,50 \text{ V}$; (m)–(o) $-1,60 \text{ V}$ e (p)–(r) $-1,70 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (d), (g), (j), (m) e (p) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h), (k), (n) e (q) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i), (l), (o) e (r) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

A partir dessas micrografias, pode-se inferir que a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu-Sn foi produzido em $E_d -1,26 \text{ V}$ a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.49(i)), pois o eletrodepósito foi formado por pequenos cristaltos globulares coalescidos e alguns aglomerados de cristaltos (muito pequenos), levando a um maior alisamento do eletrodepósito que aqueles produzidos a partir dos outros banhos e E_d . Assim, no primeiro caso, em $E_d -1,26 \text{ V}$ a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.49(i)), a velocidade de nucleação de Cu-Sn foi maior que a sua taxa de crescimento. Ao contrário, para os eletrodepósitos produzidos nas condições das Figs. 6.49(d)–(h), (k) e (n), a taxa de crescimento foi maior do que a taxa de nucleação de Cu-Sn [81].

Comparando-se a morfologia dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn (Figs. 6.49(j), (l), (m) e (o)–(r)), pode ser visto que suas morfologias foram semelhantes, apresentando uma camada de cristaltos globulares coalescidos e, sobre essa camada, aglomerados de cristaltos (muito pequenos) estavam dispersos. Ao contrário, eletrodepósito produzido em $E_d -1,70 \text{ V}$ a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.49(q)), embora também, seja formado de pequenos cristaltos globulares coalescidos e aglomerados de cristaltos de diferentes tamanhos, foi muito fino (nota-se que as linhas nesta micrografia foram devidas ao polimento do substrato de aço 1010) e a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.49(r)), pode-se notar que o eletrodepósito foi formado por uma camada de cristaltos irregulares coalescidos e aglomerados dendríticos de diferentes tamanhos dispersos sobre esta camada.

PAUNOVIC et al. [81] reportaram que o curso das reações de crescimento de cristal pode ser marcadamente influenciado, por exemplo, pelo banho químico, pelo potencial aplicado, etc. Os resultados de MEV, no presente trabalho, corroboraram esta literatura.

Além disso, verificou-se que a coloração dos eletrodepósitos produzidos em E_d mais negativo que $-1,26$ V foram acinzentados escuros, a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $\approx 20,0$ %m de Sn; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $\approx 30,0$ %m de Sn e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, $\approx 50,0$ %m de Sn, independente da composição do banho. No entanto, os eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,82$ V foram avermelhados escuros, já que codeposição de Cu-Sn ocorreu (banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $\approx 98,0$ %m de Cu e $\approx 0,20$ %m de Sn; banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $\approx 98,0$ %m de Cu e $\approx 0,70$ %m de Sn e banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, $\approx 95,0$ %m de Cu e $\approx 3,0$ %m de Sn), independente da composição do banho.

O tamanho médio dos grãos dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, em diferentes E_d com $q_d 3,0$ C cm^{-2} foi determinado a partir das imagens obtidas por MEV, utilizando o software Image J (Figura 6.50).

Eletrodepósito de Cu produzido em $E_d -0,60$ V a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ apresentou o maior tamanho de médio de grão, $0,696$ μm , sendo que aqueles produzidos a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ mostraram, respectivamente, $0,171$ μm e $0,223$ μm . Como pode ser visto nas fotomicrografias destes eletrodepósitos, a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu foi produzida a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, pois o tamanho médio dos grãos foi homogêneo.

A Figura 6.50 mostra que, embora, eletrodepósito de Cu-Sn produzido em $E_d -1,26$ V a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ apresentou o menor tamanho médio de grão, $0,110$ μm , sua morfologia não foi satisfatória, pois mostrou buracos. Ao contrário, eletrodepósito de Cu-Sn obtido em $E_d -1,26$ V a partir do

banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ apresentou tamanho médio de grão, maior que $0,110\ \mu\text{m}$, ou seja, $0,169\ \mu\text{m}$. Contudo, esta morfologia foi a melhor (pequenos cristallitos globulares coalescidos) comparando-se aos outros eletrodepósitos de Cu-Sn.

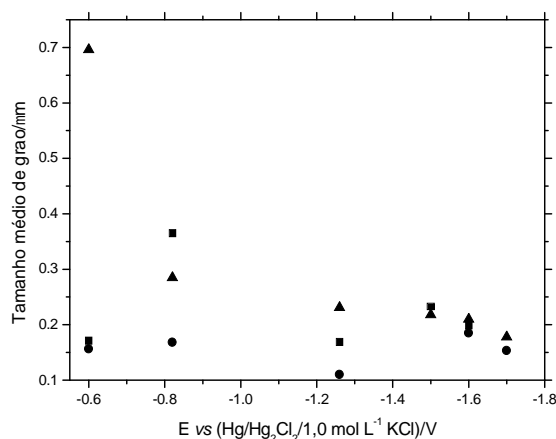


FIGURA 6.50: Tamanho médio de grão dos eletrodepósitos, com q_d $3,0\ \text{C cm}^{-2}$, obtidos em vários E_d a partir dos banhos (\blacktriangle) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (\bullet) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (\blacksquare) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\ \text{mol L}^{-1}$ de EDTA.

Além disso, pode ser visto na Fig. 6.50 que o eletrodepósito de Cu-Sn-Zn produzido em E_d $-1,70\ \text{V}$ a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ apresentou menor tamanho médio de grão, $0,178\ \mu\text{m}$, que os outros eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn e também, este eletrodepósito apresentou morfologia densa e uniforme.

Para avaliar a qualidade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos em E_d $-1,70\ \text{V}$ com q_d $3,0\ \text{C cm}^{-2}$, a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, testes de adesão foram realizados. Em um trabalho anterior do nosso laboratório [77], foi utilizado um teste de aderência existente e padronizado, ou seja, padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63]. Então, neste

presente trabalho este teste de adesão, também foi utilizado, pois até onde se sabe, não existe teste de adesão padronizado para filmes eletrodepositados.

Então, primeiramente o método de corte em grade [63] foi aplicado sobre as superfícies dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn. O exame da área testada dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, quanto à adesão, após a remoção da fita levaram a inferir que todos os eletrodepósitos mostraram, em geral, uma boa aderência ao substrato de aço 1010. Deve-se enfatizar que, após a remoção da fita, ainda resta sobre o substrato de aço 1010 uma grande quantidade de eletrodepósito, assim, o desprendimento observado foi superficial, não deixando o substrato de aço 1010 completamente exposto, exceto para o eletrodepósito produzido a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, onde a superfície central do substrato de aço 1010 ficou completamente exposta. Assim, os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, foram classificados como Gr₂ (boa aderência), ou seja, uma área de cerca de 15,0 % dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foi deslocada. O eletrodepósito produzido a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ foi classificado como Gr₄ (péssima aderência), ou seja, uma área de mais de 65,0 % do eletrodepósito de Cu-Sn-Zn foi deslocada.

6.6.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ E $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$

As Figs. 6.51(a)–(c) mostram os padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,70$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻² a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, respectivamente.

As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78]. Muitos dos picos observados foram devidos ao substrato de aço 1010 onde o filme foi eletrodepositado. Os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.51(a)) e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.51(b)) indicaram a presença das fases binárias Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, mostrando a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn, como reportado na literatura. Além disso, na Fig. 6.51(a), pode ser observada a fase SnO. A análise de EDX mostrou que este eletrodepósito foi rico em Sn (Tabela 6.18). No entanto, o difratograma do eletrodepósito produzido a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.51(c)) mostrou um pico alargado, que pode ser visto melhor na inserção da Fig. Assim, esse resultado levou a inferir que eletrodepósito de Cu-Sn-Zn produzido a partir deste banho (mais rico em Cu, ver seção EDX) foi de baixa cristalinidade [82]. Deve ser mencionado que este pico pode ser atribuído a várias fases: Cu, Zn, CuZn, Cu_5Zn_8 , CuSn, Cu_3Sn , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, todas com intensidade de 100,0 % [78].

Vários autores [8,9,11,12,15,18,32,33] investigaram a codeposição de cobre, estanho e zinco e relataram que as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas por uma mistura de metais puros e ligas binárias ou, somente, ligas binárias destes metais. Assim, os padrões de raios-X mostraram que ligas ternárias de Cu-Sn-Zn, cristalinas ou de baixa cristalinidade, podem ser obtidas, dependendo da composição do banho. Além disso, a morfologia e a composição química dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foram afetadas pela composição do banho.

Análise de EDX dos eletrodepósitos mostrou a presença de oxigênio (Tabela 6.18). No entanto, DRX, em geral, não mostrou nenhum composto contendo oxigênio, portanto, estes compostos foram, provavelmente de baixa cristalinidade, tais como hidróxidos precipitados.

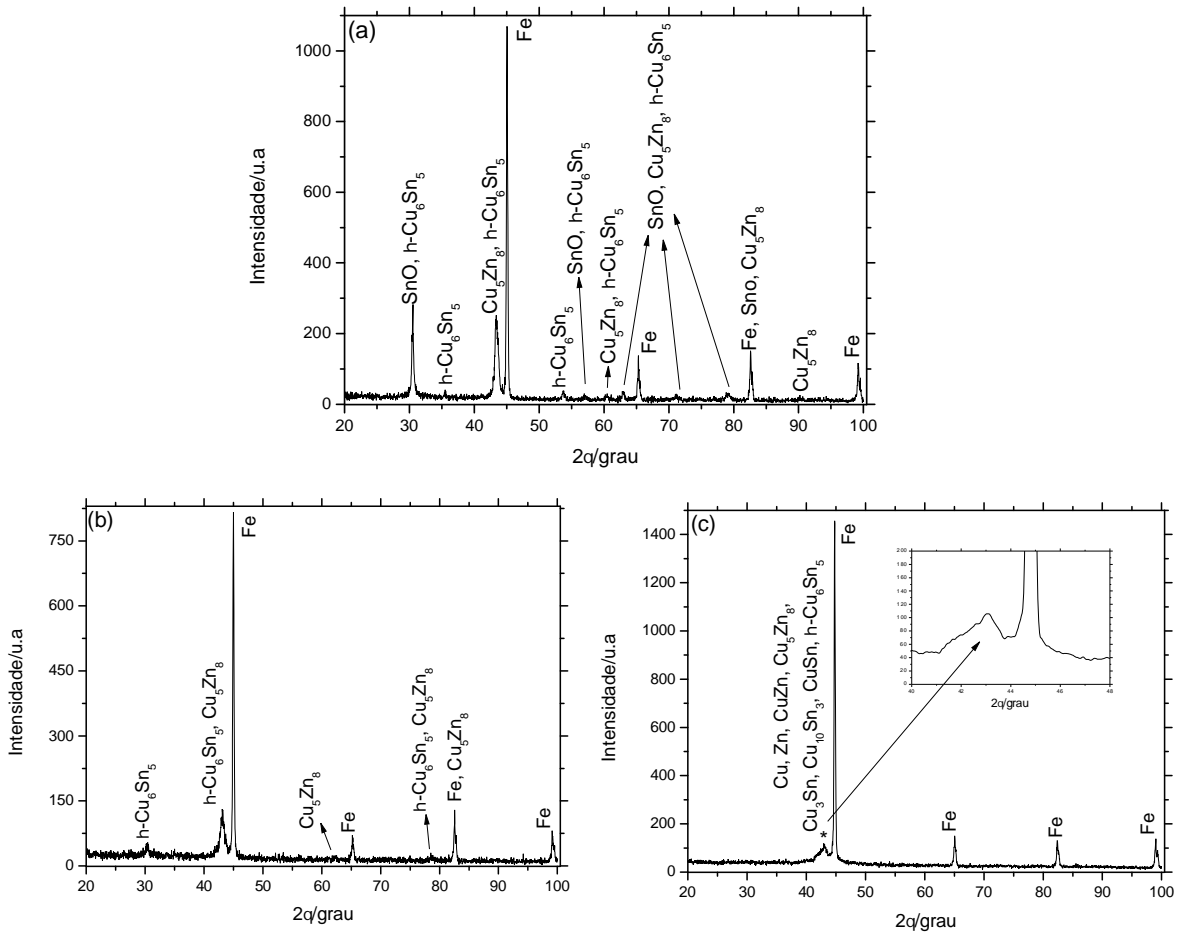


FIGURA 6.51: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Também, foram realizados cálculos envolvendo a composição química obtida por EDX e a composição daquelas fases observadas por DRX, considerando-se a relação de cobre e estanho na liga $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$; cobre e zinco na liga de Cu_5Zn_8 e estanho e oxigênio em SnO . Tais cálculos mostraram que há uma concordância entre os resultados obtidos por meio das duas técnicas de caracterização, pois o

conteúdo de cada elemento (EDX %m) no eletrodepósito permite a formação das fases SnO, Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ observadas através do DRX.

Além do mais, em $E_d -1,70\text{V}$, as fases responsáveis pela formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn, ou seja, Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ são ricas em Zn e Sn, respectivamente (em geral, o conteúdo desses elementos é o dobro do conteúdo de Cu). Sendo assim, as fases anteriormente mencionadas foram formadas e todo o conteúdo de Zn e Sn foi consumido, exceto para o banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ onde o conteúdo de Sn foi dividido entre a formação das fases SnO e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$.

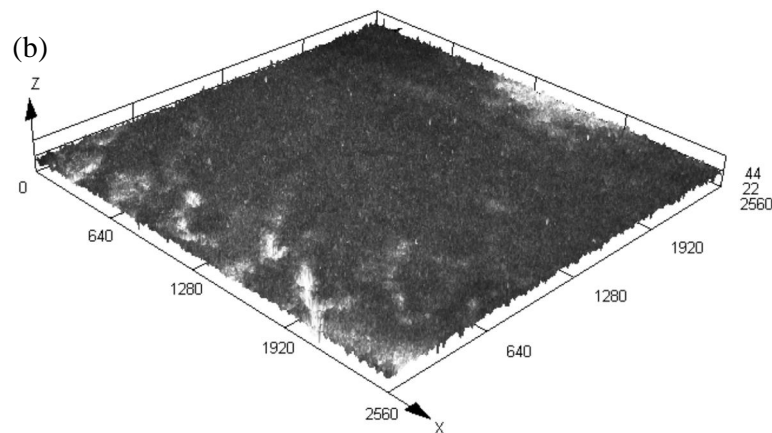
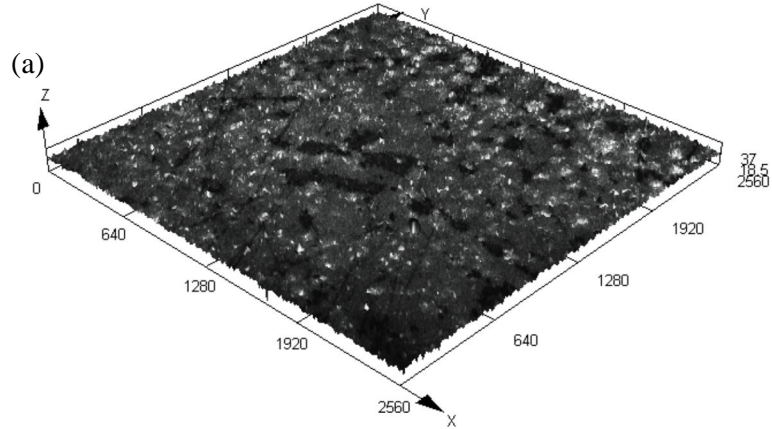
Logo, independente da composição do banho de eletrodeposição, observa-se que em todos os eletrodepósitos sobra uma quantidade significativa de Cu o qual poderia formar outras fases, como por exemplo, Cu puro ou óxidos e hidróxidos de Cu, no entanto, com reportado anteriormente, estes compostos são provavelmente de baixa cristalinidade.

6.6.5. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ E $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$

Análise de microscopia óptica confocal (MOC) foi usada para revelar a topografia da superfície e a rugosidade média (R_a) dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn sobre o substrato de aço 1010. Deve-se ressaltar que esta análise foi realizada na maior área possível dos eletrodepósitos (aumento de 5x). Os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foram produzidos potentiostaticamente em $E_d -1,70\text{ V}$ com $q_d 3,0\text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, Figs. 6.52(a)–(c). Antes de utilizar o eletrodo de aço

1010 para análise de MOC, sua superfície foi polida mecanicamente com lixa 1200 e alumina 0,30 μm , como descrito na seção Experimental.

Analisando as Figs. 6.52(a)–(c) pode-se verificar que a topografia da superfície dos eletrodepósitos apareceu rugosa nessa resolução. O perfil de altura, obtido por meio do laser, é interpretado como topografia. Uma vez que estão na mesma escala, é claro que o perfil da superfície rugosa aumentou, quando a concentração de Cu^{2+} no banho aumentou. Os valores de R_a medidos foram de 1,48 μm (para o banho 0,10 Cu^{2+} /0,10 Sn^{2+} /0,10 Zn^{2+}); 1,99 μm (para o banho 0,15 Cu^{2+} /0,075 Sn^{2+} /0,075 Zn^{2+}) e 3,02 μm (para o banho 0,20 Cu^{2+} /0,050 Sn^{2+} /0,050 Zn^{2+}). Estes resultados corroboram aqueles da topografia.



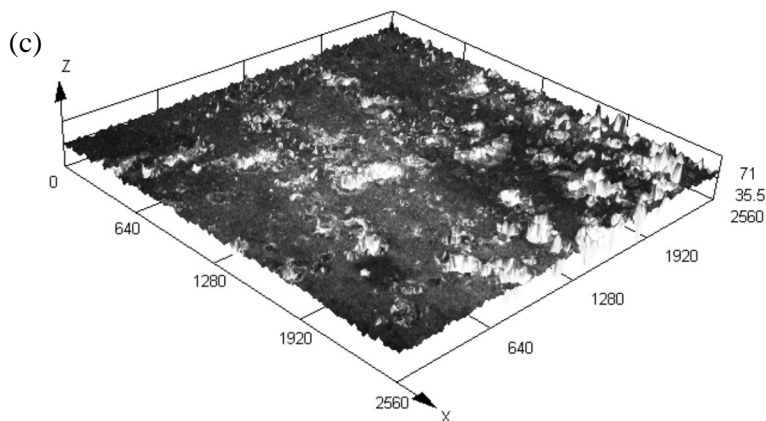


FIGURA 6.52: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Em muitos casos, a rugosidade da superfície aumenta à medida que o tamanho médio dos grãos aumenta, porém este trabalho indica que isto nem sempre é assim, por exemplo, o tamanho médio dos grãos dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ ($0,178 \mu\text{m}$) foram maiores que aqueles produzidos a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ ($0,153 \mu\text{m}$) e os primeiros foram mais rugosos. Aqui, observa-se que a diminuição do tamanho dos grãos levou a um aumento da rugosidade dos eletrodepósitos. Comportamento semelhante foi observado por outros autores [83-85,77].

6.6.6. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO SEGUNDO GRUPO: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$

De acordo com os dados da Figura 6.53 (diagrama de distribuição das espécies), as espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II) predominantes nos banhos foram, respectivamente, $[\text{ZnY}]^{2-}$ (66,66 %) e $[\text{SnY}]^{2-} = [\text{CuY}]^{2-}$ (16,67 %), no banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $[\text{ZnY}]^{2-}$ (50,00 %) e $[\text{SnY}]^{2-} = [\text{CuY}]^{2-}$ (25,00 %) no banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$.

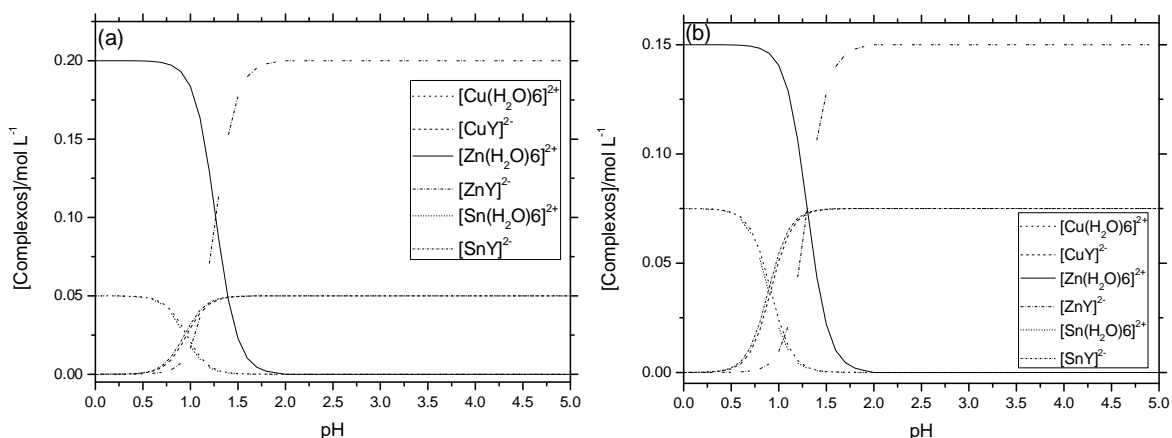


FIGURA 6.53: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} com H_2O e Y^{4-} , (.....) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (---) $[\text{CuY}]^{2-}$, (-----) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (-----) $[\text{SnY}]^{2-}$, (—) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e (-----) $[\text{ZnY}]^{2-}$, a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Como já mencionado, os potenciais condicionais para $E_{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Cu}}$, $E_{[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Zn}}$, respectivamente, foram iguais a +0,19 V, -0,66 V e -1,22 V, enquanto para $E_{[\text{CuY}]^{2-}/\text{Cu}}$, $E_{[\text{SnY}]^{2-}/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]^{2-}/\text{Zn}}$, foram iguais a -0,46 V, -0,95 V e -1,51 V, independente da composição do banho.

As Figs. 6.54(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos (pH \approx 3,23) contendo os sais de Cu, Sn e Zn em diferentes concentrações, isto é, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, respectivamente, ambos com uma concentração fixa de EDTA igual a $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Também, para melhor comparação, Fig. 6.54(c) mostra as curvas voltamétricas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos reportados acima. Os perfis voltamétricos apresentaram, independente da composição do banho, três processos catódicos. A Tabela 6.21 mostra os E e a j_p dos picos catódicos, observados a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.21: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (2) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. pH \approx 3,23 e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

	Banho (1)	Banho (2)
$E_{c1}/\text{V};$ $-j_{c1}/\text{mA cm}^{-2}$	onda (entre \approx -0,49 e -0,69); (entre \approx 0,0 e -4,63)	onda (entre \approx -0,44 e -0,80); (entre \approx 0,0 e -5,50)
$E_{c2}/\text{V};$ $-j_{c2}/ \text{mA cm}^{-2}$	-0,87; 5,73	-0,94; 6,99
$E_{c3}/\text{V};$ $-j_{c3}/ \text{mA cm}^{-2}$	-1,31; 12,11	-1,32; 12,83

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição não afetou as principais características dos voltamogramas, pois todos apresentaram o mesmo número de processos catódicos, os quais mesmo sofrendo um deslocamento de E e aumento ou diminuição na j (ver análise mais adiante), estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.

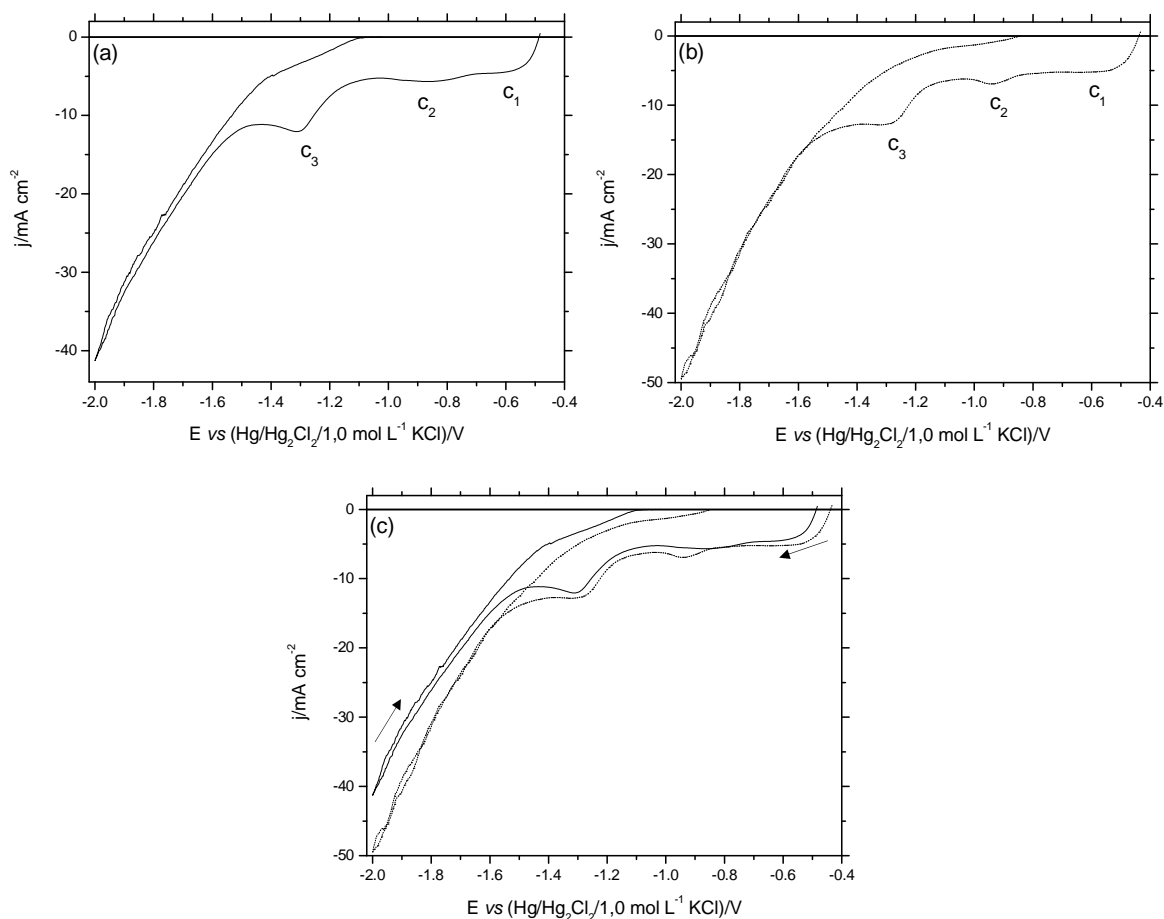


FIGURA 6.54: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

O aumento em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,48$ V (Figs. 6.54(a)–(c)) pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição de Cu, Sn e Zn.

Pode ser verificado na Fig. 6.54(c) que E_{id} a partir dos banhos $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, foram respectivamente, $-0,44$ V e $-0,49$ V. Estes resultados levam a inferir que o processo de eletrodeposição se inicia com a redução de Cu(II), pois o valor do $E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}}$ foi de $-0,46$ V. Segundo a literatura [79], um sobrepotencial de nucleação de $0,10 - 0,16$ V pode ser considerado.

Pode ser notado na Fig. 6.54(c) que a taxa de eletrodeposição, em toda varredura catódica foi bastante próxima para ambos os banhos, sendo um pouco maior para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$. Contudo, desde o início do processo de redução (região da onda c_1 entre $\approx -0,44$ V e $\approx -0,80$ V), j foi afetada pela redução dos complexos $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, no entanto, j aumentou quando a concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ no banho aumentou (a concentração de $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi constante), por exemplo, em $-0,70$ V, j foi $-4,75$ mA cm^{-2} ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e $-5,22$ mA cm^{-2} ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$). Estes resultados estão de acordo com os potenciais condicionais, ou seja, $E_{[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Sn}} -0,66$ V e $E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}} -0,46$ V. Segundo a literatura [79], um sobrepotencial de nucleação de $0,10 - 0,16$ V pode ser considerado.

Deve-se ressaltar que, a codeposição de Cu e Sn já ocorreu na região da onda c_1 (ver seção 6.6.7, EDX). Foi visto que na região do pico c_2 , j também aumentou, por exemplo, em $-0,95$ V, j foi $-5,48$ mA cm^{-2} ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e $-6,95$ mA cm^{-2} ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$). Então, o aumento em j também foi devido à codeposição de Cu e Sn, sendo que a redução de Sn nesse pico ocorreu a partir do complexo $[\text{SnY}]^{2-}$, concordando com potencial condicional, isto é, $E_{[\text{SnY}]_2^-/\text{Sn}} -0,95$ V.

Deve ser enfatizado que análises de EDX e MEV foram realizadas nos eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,60$ V (região da onda c_1) e estes resultados mostraram que eletrodeposição de Cu e Sn ocorreu (ver Tabela 6.23).

Ainda, para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, um pico c_3 (região entre $\approx -1,05$ V e $\approx -1,48$ V) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} -1,12$ V).

De acordo com o potencial condicional, $E_{[\text{ZnY}]_2^-/\text{Zn}} -1,51$ V, a redução dos íons Zn^{2+} a partir do complexo $[\text{ZnY}]_2^-$ inicia-se em uma região de significativa RDH (após o pico c_3 , região além de $\approx -1,48$ V). Devido a isso, pode não ter sido observado nenhum processo catódico relacionado à redução desses íons. Contudo, análise de EDX mostrou que codeposição de Cu, Sn e Zn ocorreu nesta região.

Estes resultados mostraram que a composição do banho afetou a termodinâmica e a cinética, desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.

As Figs. 6.55(a)–(b) mostram voltamogramas realizados a partir do substrato de aço 1010, usando apenas o sal de Cu, sal de Sn, sal de Zn ou os sais de Cu, Sn e Zn, respectivamente, nos banhos de eletrodeposição.

Comparando as curvas voltamétricas de eletrodeposição dos metais puros Sn e Zn, respectivamente, a partir dos banhos $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.55(a)) e $0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,15\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.55(b)) com as curvas de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.55(a)) e $0,075\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.55(b)), pode ser visto que o E_{id} do Sn puro e do Zn puro foi mudado $\approx 70,0$ mV na direção de potenciais negativos em relação ao E_{id} de Cu puro. Além do mais, em geral, j_{Cu} de eletrodeposição, independente da composição do banho, foi maior que j_{Sn} e j_{Zn} .

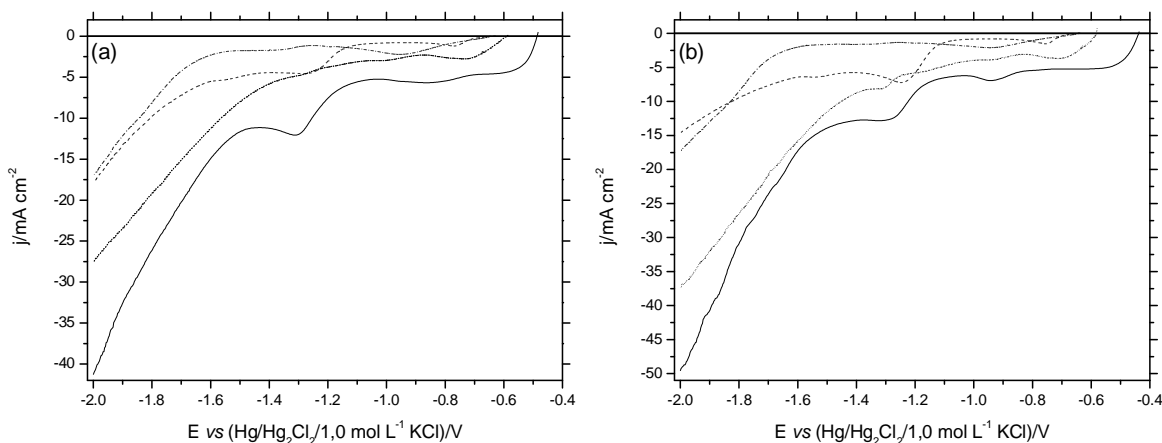


FIGURA 6.55: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,20\text{Zn}^{2+}$ (-.....-) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (—) e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,075\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,20\text{Zn}^{2+}$ (-.....-) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Pode observar-se, nas Figs. 6.55(a)–(b) e Tabela 6.22, que as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ estavam mais próximas da eletrodeposição de Cu. Por sua vez, as taxas de eletrodeposição de Cu foram intermediárias a Cu-Sn-Zn e Sn, como pode ser visto nas Figs. 6.55(a)–(b) e na Tabela 6.22, estando mais próximas da eletrodeposição de Sn.

TABELA 6.22: Densidades de corrente (j) obtidas em -1,35 V a partir dos banhos (1) 0,050Cu²⁺, 0,050Sn²⁺, 0,20Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺; (2) 0,075Cu²⁺, 0,075Sn²⁺, 0,15Zn²⁺, e 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, todos na razão 1:1 com EDTA. pH ≈3,23 e υ = 10,0 mV s⁻¹.

Banhos	-j _{Cu} /mA cm ⁻²	-j _{Sn} / mA cm ⁻²	-j _{Zn} / mA cm ⁻²	-j _{CuSnZn} / mA cm ⁻²
(1) – Fig. 6.55(a)	5,20	4,41	1,65	11,71
(2) – Fig. 6.55(b)	8,23	5,98	1,62	12,97

Então, pode ser inferido que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir dos banhos 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺ em diferentes regiões das curvas voltamétricas, podem ser ricos em Cu ou Sn, dependendo do potencial de eletrodeposição (ver seção EDX), como relatado na literatura [80] quando as concentrações de Cu e Sn no banho de eletrodeposição são basicamente as mesmas, ligas com elevado teor de metal menos nobre podem ser produzidas, dependendo do potencial de eletrodeposição. Os resultados obtidos aqui corroboraram com a literatura.

Para caracterizar os processos catódicos melhor, voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, Figs. 6.56(a)–(b), respectivamente, em diferentes υ foram realizados. Pode-se observar que j_p, independentemente do banho de eletrodeposição, aumentou com υ. Estes resultados sugerem que os processos de redução, podem ser controlados pelo transporte de massa [71-74].

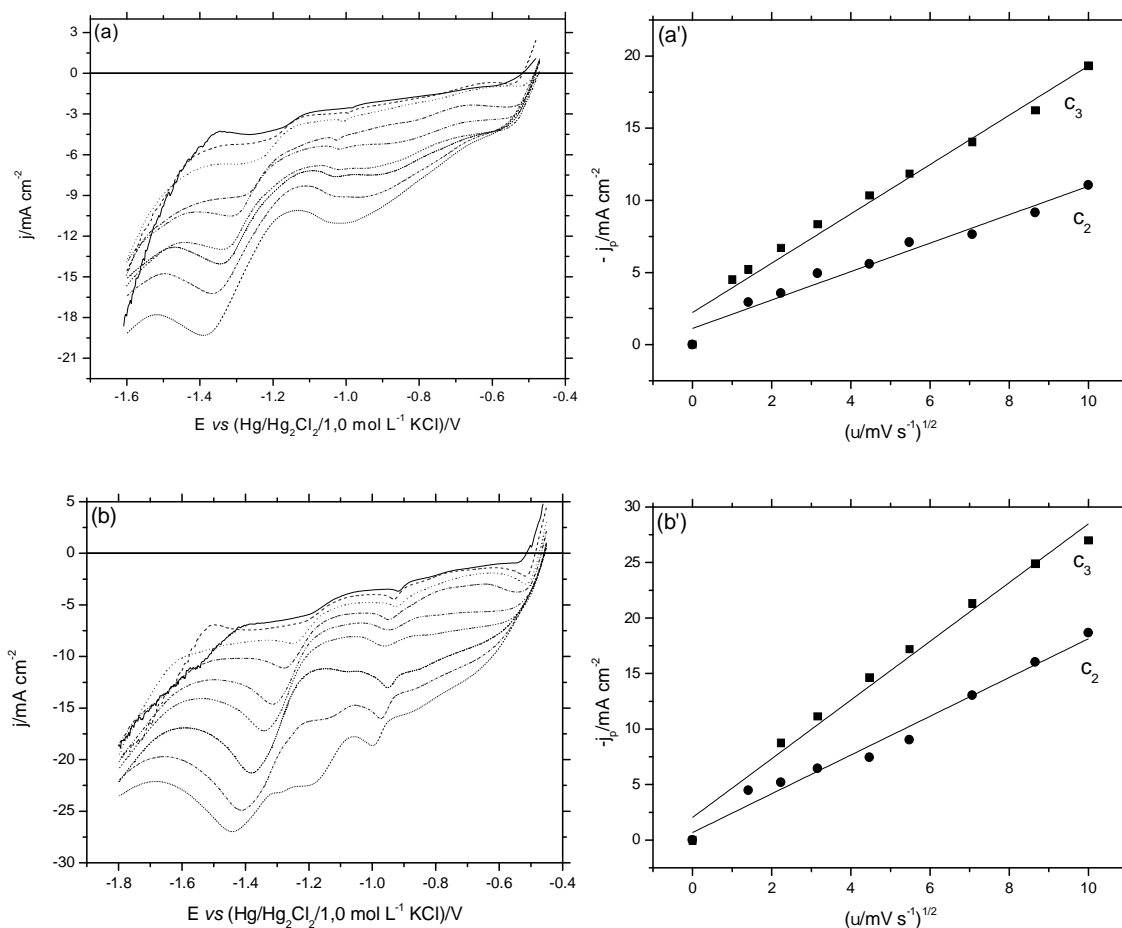


FIGURA 6.56: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes ν : $1,0\text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0\text{ mV s}^{-1}$ (- - - - -), $5,0\text{ mV s}^{-1}$ (.), $10,0\text{ mV s}^{-1}$ (- - - - -), $20,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....) e $100,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $\nu^{1/2}$: (a') picos c_2 e c_3 e (b') picos c_2 e c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a) e (b).

As Figs. 6.56(a')–(b') mostram que j_p dos picos c_2 e c_3 aumentaram linearmente com $\nu^{1/2}$. A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foi

descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [71,72].

Na região dos picos c_1 e c_2 , os complexos de $[CuY]^{2-}$ e $[Sn(H_2O)_6]^{2+}$ e $[SnY]^{2-}$, respectivamente, foram reduzidos a partir dos banhos aqui estudados. O D_0 estimado, para estas espécies, foi obtido a partir da equação (65): para o pico c_1 (Fig. não mostrada), banho $0,050Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,20Zn^{2+}$, D_0 foi igual a $4,36 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e para o pico c_2 D_0 foi igual a $4,13 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $1,52 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a partir dos banhos $0,050Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,20Zn^{2+}$ e $0,075Cu^{2+}/0,075Sn^{2+}/0,15Zn^{2+}$, os quais foram menores, conforme o esperado, que o estanho de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [75], pois os complexos $[CuY]^{2-}$, $[Sn(H_2O)_6]^{2+}$ e $[SnY]^{2-}$ são maiores em volume que os íons complexos $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ e $[HSnO_2]^-$, respectivamente, e, por conseguinte, tem taxas de difusão menores. Para o pico c_3 , D_0 não foi calculado, pois esta região está relacionada à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado.

As Figs. 6.57(a)–(b), banhos $0,050Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,20Zn^{2+}$ e $0,075Cu^{2+}/0,075Sn^{2+}/0,15Zn^{2+}$, respectivamente, mostram os voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn em diferentes ω . O aumento em j à medida que ω aumentou confirmou que o processo de eletrodeposição foi controlado por transporte de massa.

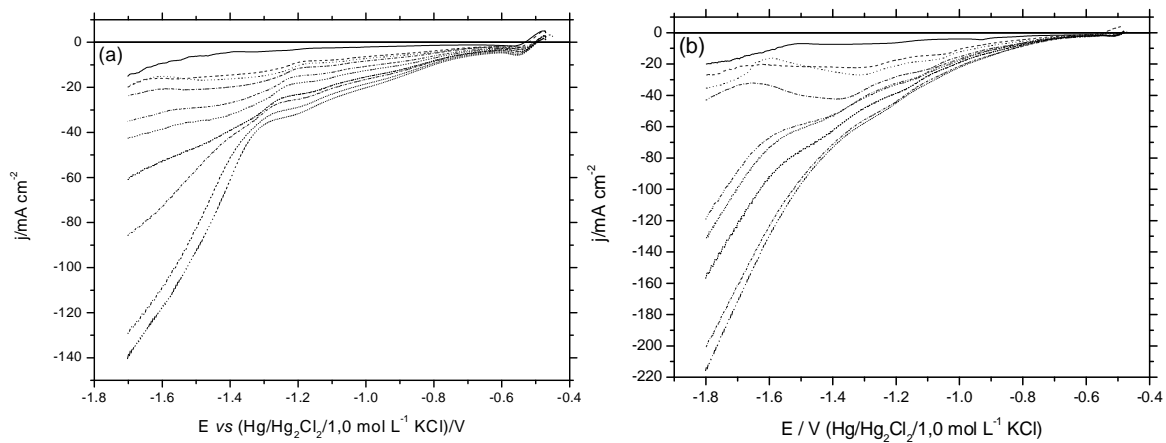


FIGURA 6.57: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes ν : ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (-----), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (-----), 3,33 Hz (.....), 6,67 Hz (.....), 10,0 Hz (.....), 13,33 Hz (-----), 16,67 Hz (.....) e 20,0 Hz (-----). $\nu = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se observar aqui que a mudança na composição dos banhos de eletrodeposição não afetou o tipo de controle cinético do processo de redução a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, sendo controlados por transporte de massa.

6.6.7. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE EDTA:

	$0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$	E
	$0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$	

Análise de EDX foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ com diferentes E_d : $-0,60 \text{ V}$; $-0,82 \text{ V}$; $-1,26 \text{ V}$; $-1,50 \text{ V}$; $-1,60 \text{ V}$ e $-1,70 \text{ V}$, para estabelecer a relação entre a composição do banho e E_d na codeposição de Cu, Sn e Zn (Tabela 6.23). Deve-se enfatizar que a análise de EDX foi realizada na maior área possível do eletrodepósito (35x).

A Tabela 6.23 mostra que já em E_d $-0,60 \text{ V}$, independente da composição do banho, codeposição de Cu e Sn ocorreu. Além disso, esta Tabela mostra que a codeposição de Cu e Sn ocorreu também quando os eletrodepósitos

foram produzidos em E_d $-0,82$ V e $-1,26$ V, independente da composição do banho. Também, pode ser verificado que quando E_d foi mudado de $-0,60$ V para $-1,26$ V, o teor de Sn nos eletrodepósitos de Cu-Sn aumentou significativamente, isto é, de 1,07 %m para 49,78 %m ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e de 1,17 %m para 38,34 %m ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$).

TABELA 6.23: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, contendo $0,30$ mol L^{-1} de EDTA, com q_d $3,0$ C cm^{-2} em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E_d/V	$0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$				$0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$			
	O	Cu	Zn	Sn	O	Cu	Zn	Sn
$-0,60$	5,38	93,55	-	1,07	12,41	86,42	-	1,17
$-0,82$	4,11	93,12	-	2,77	16,03	81,67	-	2,29
$-1,26$	4,05	46,17	-	49,78	30,16	31,50	-	38,34
$-1,50$	8,79	43,38	0,23*	47,60	6,23	40,18	0,15*	53,44
$-1,60$	7,56	51,31	5,23	35,91	14,94	36,12	1,53	47,41
$-1,70$	8,73	45,43	3,68	42,25	7,65	38,25	2,70	51,40

Além disso, pode ser visto na Tabela 6.23 que codeposição de Cu, Sn e Zn ocorreu em E_d $-1,50$ V, independente da composição do banho, corroborando o potencial condicional destes metais, ou seja, para $E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}}$, $E_{[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Sn}}$, $E_{[\text{SnY}]_2^-/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]_2^-/\text{Zn}}$, foram $-0,46$ V, $-0,66$ V, $-0,95$ V e $-1,51$ V.

O baixo conteúdo de Zn nos eletrodepósitos, mesmo a partir dos banhos mais ricos em íons Zn^{2+} , pode ser explicada pelos fatos já mencionados anteriormente, ou seja, a redução de Zn ocorreu na região onde RDH foi significativa, de modo que, a competição entre estas duas reações ocorreu, também o impedimento na redução Zn ocorreu devido ao ânion Y^{4-} na interface metal/solução, liberado pela redução dos complexos $[\text{CuY}]_2^-$ e $[\text{SnY}]_2^-$, que limitou o

transporte do complexo $[ZnY]^{2-}$ através da interface metal/solução e consequentemente, sua redução.

Pode ser visto que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio na Tabela 2 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer pelos motivos já mencionados [41,76,77].

Também, pode ser inferido a partir dos resultados da Tabela 6.23 que, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-0,60$ V e $-0,82$ V, independente da composição do banho, e em E_d $-1,60$ V e $-1,70$ V a partir do banho $0,050Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,20Zn^{2+}$, a codeposição de Cu-Sn ou de Cu-Sn-Zn foi preferencial, uma vez que o conteúdo de Cu nos eletrodepósitos foi maior que o conteúdo de Sn ou de Sn e Zn, respectivamente, mesmo ambos estando presentes nos banhos de eletrodeposição na mesma concentração. Além disso, para eletrodepósitos obtidos a partir do banho $0,075Cu^{2+}/0,075Sn^{2+}/0,15Zn^{2+}$, para E_d mais negativo que $-1,26$ V e a partir do banho $0,050Cu^{2+}/0,050Sn^{2+}/0,20Zn^{2+}$ para E_d $-1,26$ V e $-1,50$ V, a codeposição de Cu-Sn e de Cu-Sn-Zn foi anômala, pois o conteúdo de Sn (metal menos nobre que o Cu) no eletrodepósito foi maior que o conteúdo de Cu ou Cu e Zn, respectivamente.

Então, estes resultados mostraram que a codeposição de Cu-Sn-Zn ocorreu em E_d mais negativo que $-1,26$ V, independente da composição do banho. Assim, uma transição de E_d , de $-1,26$ V para $-1,50$ V, foi notada acima, onde ocorre a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, independente da composição do banho. Além disso, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi preferencial ou anômala, dependendo da composição do banho.

6.6.8. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$

Análise de MEV foi realizada para os eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em diferentes E_d : $-0,60\text{ V}$; $-0,82\text{ V}$; $-1,26\text{ V}$; $-1,50\text{ V}$, $-1,60\text{ V}$ e $-1,70\text{ V}$, com q_d $3,0\text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.58(a), (c), (e), (g), (i), (k)) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.58(b), (d), (f), (h), (j), (l)).

Comparando as micrografias de Cu-Sn (Figs. 6.58(a)–(f)), independentemente da composição do banho, pode-se observar que os eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010.

Para E_d $-0,60\text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.58(a)) o eletrodepósito foi formado por uma camada de cristalitos globulares coalescidos e aquele obtido a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.58(b)) apresentou uma camada de cristalitos irregulares coalescidos com poucos aglomerados dispersos e sobre estes uma fina película que recobre todo o eletrodepósito. Notou-se que a coloração desses eletrodepósitos foi avermelhado escuro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

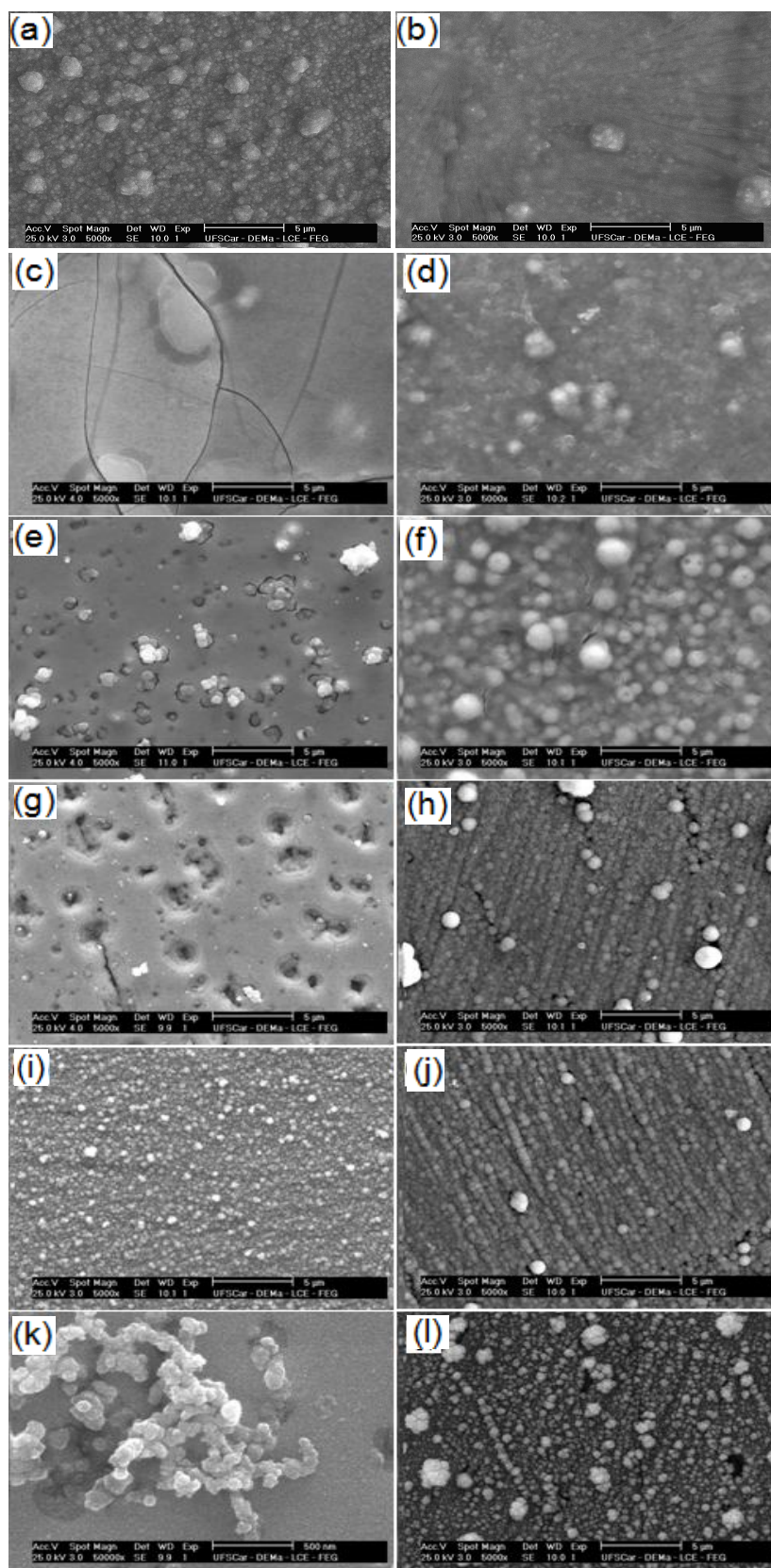


FIGURA 6.58: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(b) $-0,60 \text{ V}$; (c)–(d) $-0,82 \text{ V}$; (e)–(f) $-1,26 \text{ V}$; (g)–(h) $-1,50 \text{ V}$; (i)–(j) $-1,60 \text{ V}$ e (k)–(l) $-1,70 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (c), (e), (g), (i) e (k) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b), (d), (f), (h), (j) e (l) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Para $E_d -0,82 \text{ V}$ os eletrodepósitos apresentaram uma camada lisa e trincada (Fig. 6.58(c), banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e uma camada de cristalitos irregulares com alguns aglomerados de cristalitos dispersos (Fig. 6.58(d), banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$). Finalmente, para $E_d -1,26 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.58(e)) o eletrodepósito apresentou uma camada lisa com alguns buracos através dos quais podem ser observados cristalitos irregulares, e a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.58(f)), os eletrodepósitos foram formados por uma camada de cristalitos recobertos por uma fina película com pequenas trincas.

Comparando as micrografias de Cu-Sn-Zn (Figs. 6.58(g)-(l)), pode-se observar que os eletrodepósitos foram formados, em geral, por uma camada de cristalitos globulares coalescidos com agregados de cristalitos de diferentes tamanhos dispersos sobre esta camada (Figs. 6.58(h), (i), (j) e (l)), com exceção daqueles produzidos em $E_d -1,60 \text{ V}$ e $-1,70 \text{ V}$, a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, os quais mostraram, respectivamente, uma camada lisa com defeitos sobre a qual se observam pequenos cristalitos (Fig. 6.58(g)) ou uma primeira camada de cristalitos sobre a qual podem ser vistos alguns buracos e um grande aglomerado de cristalitos irregulares (Fig. 6.58(k)).

O tamanho médio dos grãos dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, em diferentes E_d com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ foi determinado a partir das imagens obtidas por MEV, utilizando o software Image J.

O eletrodepósito de Cu-Sn produzido em $E_d -0,60 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.58(a)) foi o único onde foi possível medir o

tamanho médio de grão e o valor foi igual 0,681 μm . Como pode ser visto a partir das micrografias destes eletrodepósitos, a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu-Sn foi produzida a partir das condições mencionadas acima, pois o eletrodepósito não apresentou defeitos (buracos ou trincas) e foi mais denso, uniforme e homogêneo, que aqueles eletrodepósitos produzidos a partir dos outros banhos e E_d .

Também, pode ser visto que embora o eletrodepósito de Cu-Sn-Zn produzido em $E_d -1,70 \text{ V}$ a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ apresentou o menor tamanho médio de grão, 0,352 μm , que os outros eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn sua morfologia não foi satisfatória, pois foi bastante irregular, apresentando grandes aglomerados de cristalitos dispersos e também alguns buracos. Ao contrário, o eletrodepósito de Cu-Sn-Zn obtido em $E_d -1,60 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ apresentou também pequeno tamanho médio de grão, ou seja, 0,357 μm e sua morfologia foi a melhor (pequenos cristalitos globulares coalescidos) comparando aos outros eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn.

Para avaliar a qualidade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,70 \text{ V}$ com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, testes de aderência foram realizados. Como mencionado anteriormente foi utilizando o padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63]. O exame da área testada dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, quanto à adesão, após a remoção da fita levaram a inferir que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn mostraram boa aderência ao substrato de aço 1010. É importante lembrar que mesmo após a remoção da fita, ainda resta sobre todo o substrato de aço 1010 uma grande quantidade de eletrodepósito, sendo assim, o desprendimento observado foi superficial, não deixando o substrato de aço 1010 completamente exposto. Assim, embora os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos mencionados acima tenham sofrido deslocamento quase total da camada superficial, foram classificados como Gr_2 (boa aderência), pois a primeira camada formada durante o processo de eletrodeposição é extramente aderente, protegendo assim o substrato de aço 1010.

6.6.9. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$

As Figs. 6.59(a)–(c) mostram os padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,70$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, respectivamente. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

A Fig. 6.59(a) foi obtida utilizando-se ângulo rasante, com o objetivo de minimizar a influência do substrato no resultado da análise, para o eletrodepósito produzido a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, em $E_d -1,70$ V e $q_d 3,0$ C cm^{-2} . Foi observado que as fases referentes ao substrato não apareceram, sendo observada apenas a fase de Sn puro. Neste caso, não foi possível identificar a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn, pois fases referentes aos metais Cu e Zn não foram identificadas. Sendo assim, as Figs. 6.59(b)–(c) foram produzidas utilizando-se incidência normal e nestes casos, semelhante aos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos do primeiro grupo, diversos picos observados foram devido ao substrato de aço 1010 onde o filme foi eletrodepositado. Os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos indicaram a presença das fases binárias Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, mostrando a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn, e também pode ser observada a fase SnO, independente da composição do banho. Vale lembrar que diversos autores [8,9,11,12,15,32,33] investigaram a codeposição de cobre, estanho e zinco e relataram que as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas por uma mistura de metais puros e ligas binárias ou, somente, ligas binárias destes metais.

Estes resultados mostraram que nestes casos, a composição dos banhos, ou seja, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, não afetou a estrutura dos eletrodepósitos produzidos, embora tenham afetado significativamente suas morfologias e composição química.

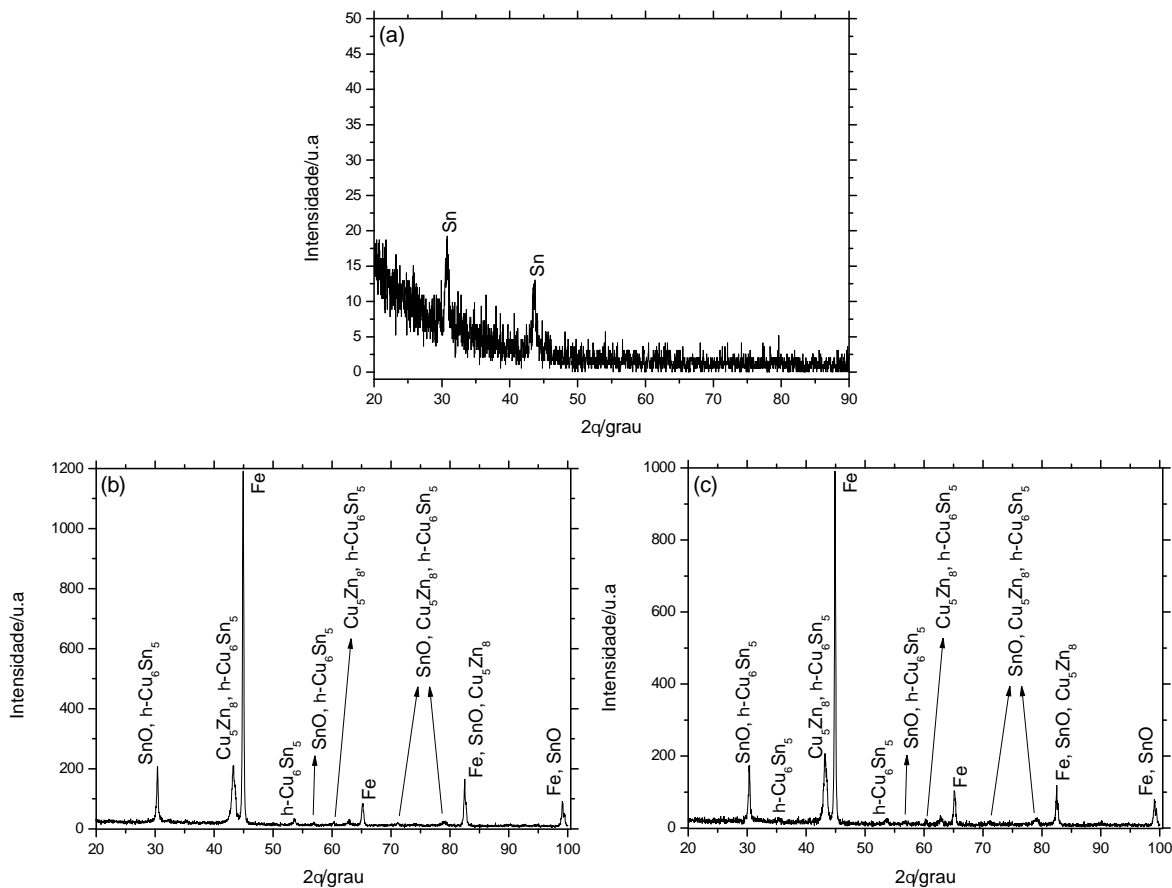


FIGURA 6.59: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, com ângulo rasante; (b) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, com incidência normal, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Também, foram realizados cálculos envolvendo a composição química obtida por EDX e a composição daquelas fases observadas por DRX, considerando-

se a relação de cobre e estanho na liga η -Cu₆Sn₅; cobre e zinco na liga de Cu₅Zn₈ e estanho e oxigênio em SnO. Tais cálculos mostraram que há uma concordância entre os resultados obtidos por meio das duas técnicas de caracterização, pois o conteúdo de cada elemento (EDX %m) no eletrodepósito permite a formação das fases SnO, Cu₅Zn₈ e η -Cu₆Sn₅ observadas através do DRX.

6.6.10. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE EDTA: 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ E 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺

Análise de MOC foi usada para revelar a topografia da superfície e a R_a dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn sobre o substrato de aço 1010. Deve-se ressaltar que esta análise foi realizada na maior área possível dos eletrodepósitos (aumento de 5x). Os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foram produzidos potentiostaticamente em $E_d -1,70$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻², a partir dos banhos 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, Figs. 6.60(a)–(b).

Analisando as Figs. 6.60(a)–(c) pode-se verificar que a topografia da superfície dos eletrodepósitos apareceu rugosa nessa resolução. Uma vez que estão na mesma escala, pode-se observar que o perfil da superfície rugosa não foi muito afetado. Os valores de R_a medidos foram de 1,77 μ m (para o banho 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺) e 1,75 μ m (para o banho 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺), corroborando os resultados de topografia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

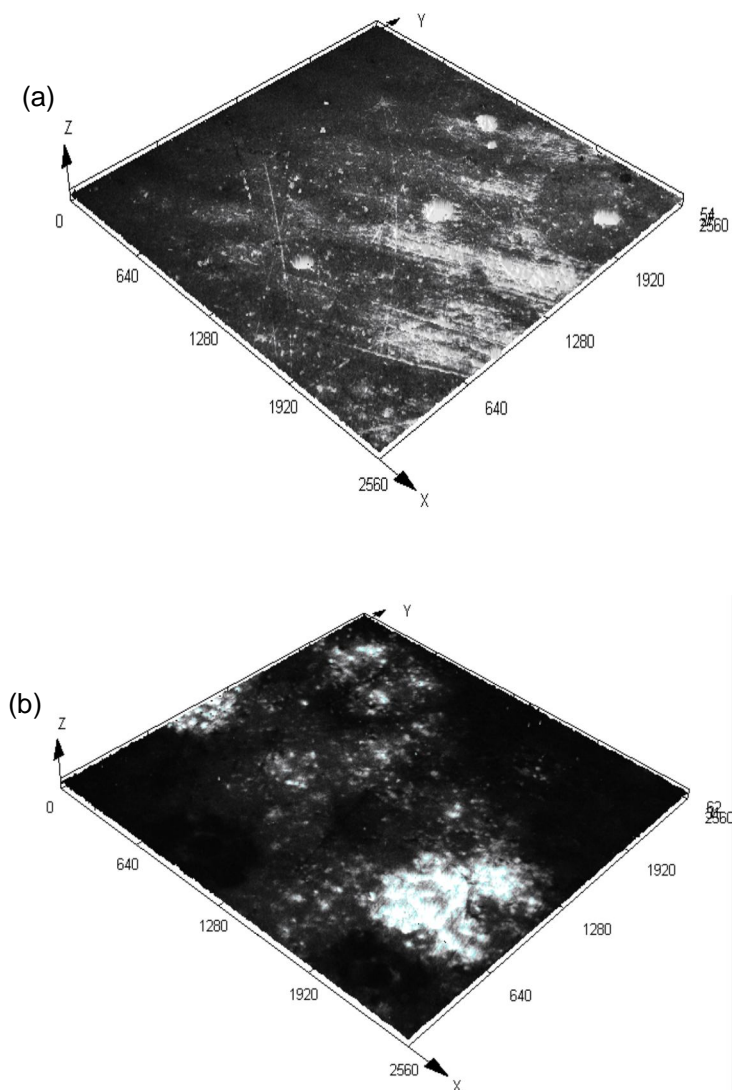


FIGURA 6.60: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodépósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Aqui, observa-se que a rugosidade da superfície, praticamente, não foi afetada pela composição do banho de eletrodeposição.

6.6.11. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS A PARTIR DO TERCEIRO GRUPO: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$

De acordo com os dados das Figuras 6.61(a)–(b), diagrama de distribuição das espécies, as espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II) predominantes nos banhos foram, respectivamente, $[\text{SnY}]^{2-}$ (66,66 %) e $[\text{ZnY}]^{2-} = [\text{CuY}]^{2-}$ (16,67 %), no banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $[\text{SnY}]^{2-}$ (50,00 %) e $[\text{ZnY}]^{2-} = [\text{CuY}]^{2-}$ (25,00 %) no banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$.

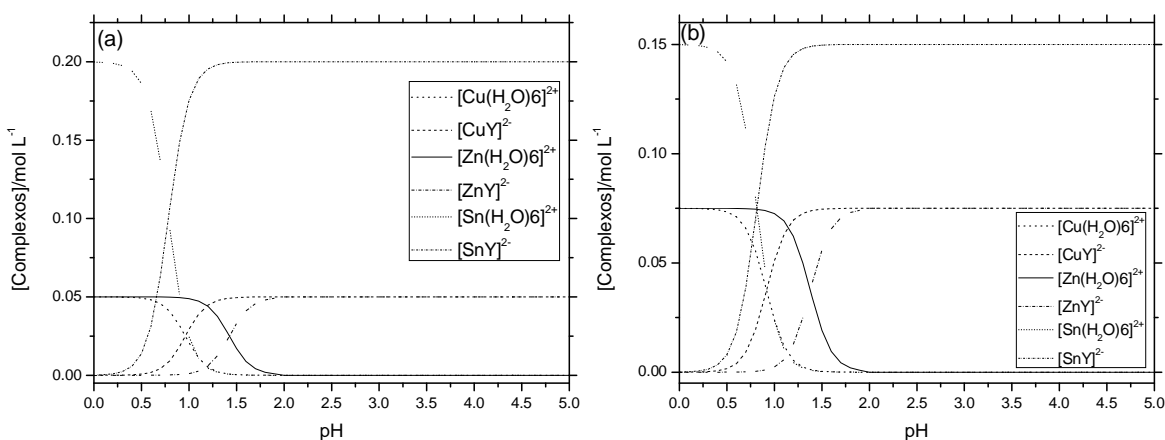


FIGURA 6.61: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} com H_2O e Y^{4-} , (.....) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (-----) $[\text{CuY}]^{2-}$, (.....) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (.....) $[\text{SnY}]^{2-}$, (—) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e (-----) $[\text{ZnY}]^{2-}$, a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

As Figs. 6.62(a)–(b) e a Tabela 6.24 mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos ($\text{pH} \approx 3,23$) contendo

os sais de Cu, Sn e Zn em diferentes concentrações, isto é, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, respectivamente, ambos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Também, para melhor comparação, Fig. 6.62(c) mostra as curvas voltamétricas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos reportados acima. Os perfis voltamétricos apresentaram cinco processos catódicos a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.62(a)) e quatro processos catódicos a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.62(b)). A Tabela 6.24 mostra os E e a j_p dos picos catódicos, observados a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.24: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (2) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

	Banho (1)	Banho (2)
$E_{c1}/V;$ $-j_{c1}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,59; 5,17	-0,57; 6,67
$E_{c1'}/V;$ $-j_{c1'}/\text{mA cm}^{-2}$	onda (entre $\approx -0,73 \text{ V}$ e $\approx -0,85 \text{ V}$); (entre $\approx 4,36 \text{ V}$ e $\approx 4,77 \text{ V}$)	onda (entre $\approx -0,71 \text{ V}$ e $\approx -0,83 \text{ V}$); (entre $\approx 5,30 \text{ V}$ e $\approx 5,52 \text{ V}$)
$E_{c2}/V;$ $-j_{c2}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,93; 5,46	-0,94; 6,67
$E_{c3}/V;$ $-j_{c3}/\text{mA cm}^{-2}$	-1,31; 30,46	-1,29; 23,50
$E_{c4}/V;$ $-j_{c4}/\text{mA cm}^{-2}$	onda (entre $\approx -1,53 \text{ V}$ e $\approx -1,61 \text{ V}$); (entre $\approx 18,41 \text{ V}$ e $\approx 21,52 \text{ V}$)	-

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição afetou as principais características dos voltamogramas, pois o processo catódico c_4 não foi observado a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Mesmo sofrendo um deslocamento de E e aumento ou diminuição na j (ver análise mais adiante), os processos catódicos observados a partir de ambos os banhos estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.

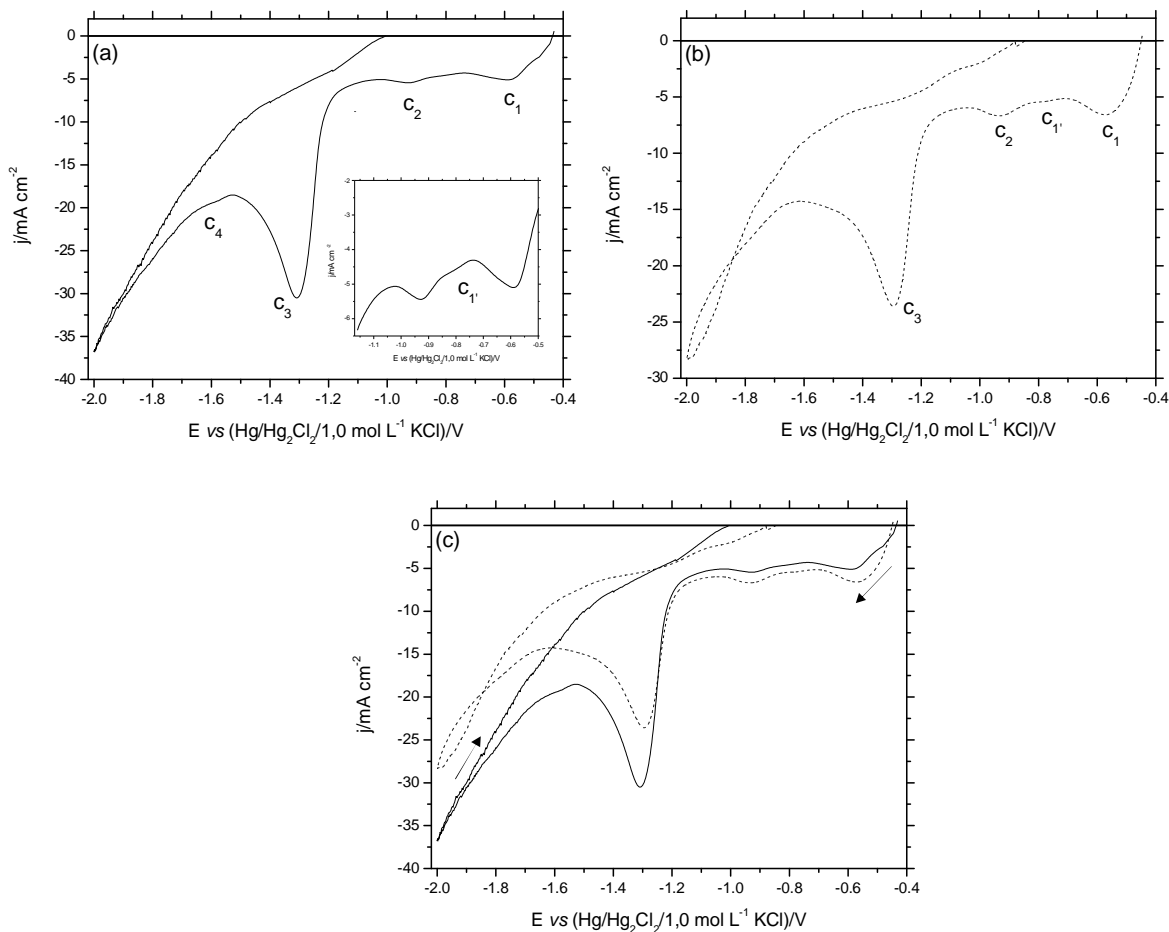


FIGURA 6.62: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

O aumento em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,61$ V (Fig. 6.62(a)–(c)) pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição de Cu, Sn e Zn.

Pode ser verificado na Fig. 6.62(c) que E_{id} a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, foram respectivamente, $-0,44$ V e $-0,45$ V. Estes resultados levam a inferir que o processo de eletrodeposição se inicia com a redução de Cu(II), pois o valor do $E_{[\text{CuY}]^{2-}/\text{Cu}}$ foi de $-0,46$ V. Segundo a literatura [79], um sobrepotencial de nucleação de $0,10 - 0,16$ V pode ser considerado.

Pode ser notado na Fig. 6.62(c) que a taxa de eletrodeposição é maior para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ até $-1,25$ V e depois inverte, passando a ser maior para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Contudo, desde o início do processo de redução (região do pico c_1 entre $\approx -0,44$ V e $\approx -0,71$ V), j foi afetado pela redução dos complexos $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, contudo, como a concentração do íon complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é constante para ambos os banhos, pode-se inferir que j nesta região aumentou quando a concentração do complexo $[\text{CuY}]^{2-}$ nos banhos tornou-se maior, por exemplo, em $-0,57$ V, j foi $-6,60$ mA cm⁻² ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $-5,00$ mA cm⁻² ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$).

Deve ser enfatizado que análises de EDX e MEV foram realizadas nos eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,60$ V (região do pico c_1) e estes resultados mostraram que codeposição de Cu e Sn ocorreu (ver Tabela 6.26). Além disso, levando em conta que o potencial condicional para $E_{[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Sn}}$ foi $-0,66$ V, eletrodeposição de Sn sobre cobre a partir do íon complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, já ocorreu na região do pico c_1 , e, como reportado na literatura, é usual um sobrepotencial de nucleação de cerca de $0,10 - 0,16$ V [79]. Então, pode ser concluído que o processo de redução de Sn na região do pico c_1 ocorreu a partir dos íons complexos $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

As Figs. 6.62(a)–(c) mostram que no pico c_2 , j também aumentou, por exemplo, em $-0,93$ V, j foi $-5,44$ mA cm⁻² ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e $-6,70$

mA cm^{-2} ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$). Então, o aumento em j foi devido à codeposição de Cu e Sn, sendo que a redução de Sn nessa região ocorreu a partir do complexo $[\text{SnY}]^{2-}$, concordando com o $E_{[\text{SnY}]^{2-}/\text{Sn}} -0,95 \text{ V}$.

Ainda, para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, um pico c_3 (região entre $\approx -1,05 \text{ V}$ e $\approx -1,52 \text{ V}$) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} -1,12 \text{ V}$).

Finalmente, a redução dos íons Zn^{2+} a partir do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ ocorreu, apenas, na região da onda c_4 (entre $\approx -1,53 \text{ V}$ e $\approx -1,61 \text{ V}$) observada apenas para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Também, análise de EDX, mostrou codeposição de Cu, Sn e Zn nesta região.

Estes resultados mostraram que a composição do banho afetou a termodinâmica e a cinética, desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.

As Figs. 6.63(a)–(b) mostram voltamogramas realizados a partir do substrato de aço 1010, usando apenas o sal de Cu, sal de Sn, sal de Zn ou os sais de Cu, Sn e Zn, respectivamente, nos banhos de eletrodeposição.

Comparando as curvas voltamétricas de eletrodeposição dos metais puros Sn e Zn, respectivamente, a partir dos banhos $0,20\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.63(a)) com a curva de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.63(a)) e a partir dos banhos $0,15\text{Sn}^{2+}$ e $0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.63(b)) com a curva de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.63(b)), pode ser visto que o E_{id} do Sn puro e do Zn puro foi mudado $\approx 40,0 \text{ mV}$ na direção de potenciais negativos em relação ao E_{id} de Cu puro independente da composição do banho.

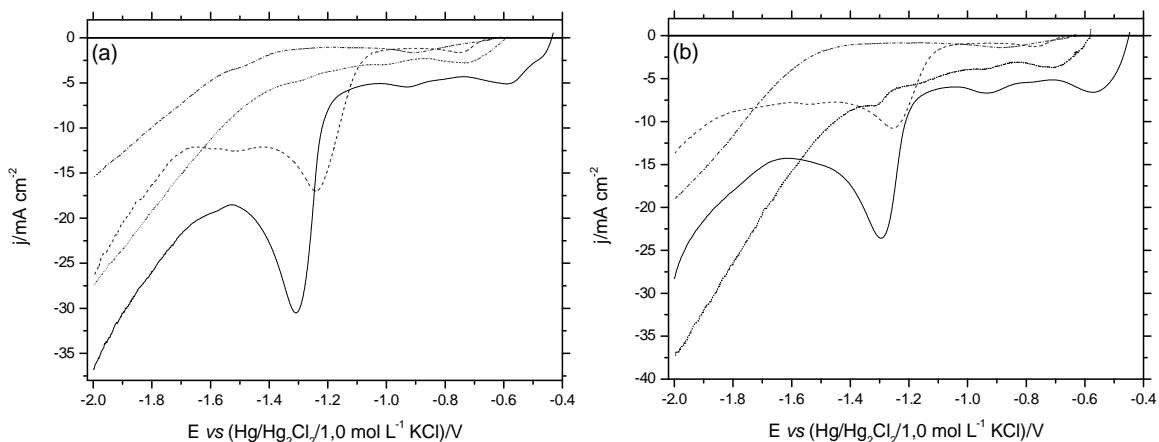


FIGURA 6.63: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,20\text{Sn}^{2+}$ (-.-.-.-), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—) e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,15\text{Sn}^{2+}$ (-.-.-.-), $0,075\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $\nu = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Pode se observar, nas Figs. 6.63(a)–(b) e Tabela 6.25, que as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, em geral, estavam mais próximas da eletrodeposição de Cu (Figs. 6.63(a)–(b)), com exceção da região do pico c_3 (entre $\approx -1,05\text{ V}$ e $\approx -1,52\text{ V}$), onde as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn estavam mais próximas da eletrodeposição de Sn.

TABELA 6.25: Densidades de corrente (j) obtidas em $-1,31V$ a partir dos banhos (1) $0,050Cu^{2+}$, $0,20Sn^{2+}$ e $0,050Cu^{2+}/0,20Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$; (2) $0,075Cu^{2+}$, $0,15Sn^{2+}$ e $0,075Cu^{2+}/0,15Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$, todos na razão 1:1 com EDTA. pH $\approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Banhos	$-j_{Cu}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{Sn}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{CuSnZn}/\text{mA cm}^{-2}$
(1) – Fig. 6.63(a)	4,93	14,02	30,64
(2) – Fig. 6.63(b)	8,08	9,47	23,23

Então, pode ser inferido que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir dos banhos $0,050Cu^{2+}/0,20Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$ e $0,075Cu^{2+}/0,15Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$, em diferentes regiões das curvas voltamétricas, podem ser ricos em Cu ou Sn, dependendo do potencial de eletrodeposição (ver secção 6.6.12, EDX).

Para caracterizar os processos catódicos melhor, voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,050Cu^{2+}/0,20Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$ e $0,075Cu^{2+}/0,15Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$, (Figs. 6.64(a)–(b)), respectivamente, em diferentes v foram realizados. Pode-se observar que j_p , independentemente do banho de eletrodeposição, aumentou com v . Estes resultados sugerem que os processos de redução podem ser controlados pelo transporte de massa [71-74].

As Figs. 6.64(a')–(b') mostram que j_p dos picos c_2 e c_3 aumentaram linearmente com $v^{1/2}$. Deve-se ressaltar que para o pico c_1 , banho $0,075Cu^{2+}/0,15Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$, (Fig. não mostrada), j_p , também aumentou linearmente com $v^{1/2}$.

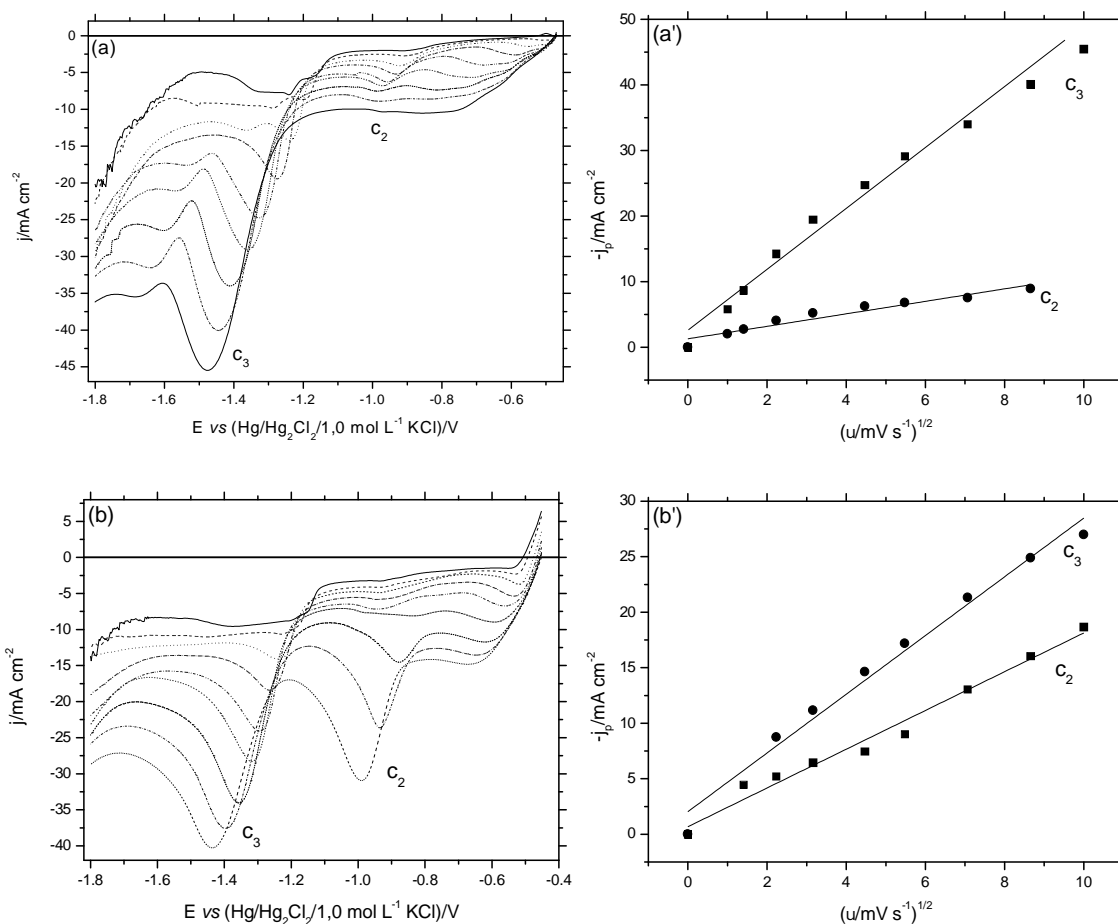


FIGURA 6.64: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes v : $1,0\text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0\text{ mV s}^{-1}$ (- - - - -), $5,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·), $10,0\text{ mV s}^{-1}$ (- · - · -), $20,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·), $30,0\text{ mV s}^{-1}$ (- · - · -), $50,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·), $75,0\text{ mV s}^{-1}$ (- · - · -) e $100,0\text{ mV s}^{-1}$ (· · · · ·). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') picos c_2 e c_3 e (b') picos c_2 e c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a) e (b).

A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [71,72].

Como poderá ser visto na seção de EDX, na região dos picos c_1 (entre $\approx -0,44$ V e $\approx -0,71$ V) e c_2 (entre $\approx -0,85$ V e $\approx -1,05$ V) as espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foram reduzidas a Cu e Sn, a partir dos banhos aqui estudados. O D_0 estimado, para estas espécies, obtido a partir da equação (65), foi igual a $3,02 \times 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ na região do pico c_1 a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e igual a $7,19 \times 10^{-10}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e $3,07 \times 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ na região do pico c_2 a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, respectivamente. Como esperado, os valores de D_0 calculados aqui foram menores que para o estanita de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [53], pelos motivos mencionados anteriormente. Indicando que nestes casos as taxas de difusão foram menores.

A eletrodeposição de Cu-Zn-Sn também foi estudada utilizando EDR. As Figuras 6.65(a)–(b) mostram os voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a diferentes ω . Pode ser observado que houve um aumento em j à medida que ω aumentou em todo o intervalo de potências. Com esses resultados pode-se afirmar que o processo de eletrodeposição foi controlado por transporte de massa desde os momentos iniciais do processo de redução. Pode-se observar aqui que a mudança na composição dos banhos, isto é, banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, não afetou o tipo de controle cinético do processo de redução, ou seja, transporte de massa.

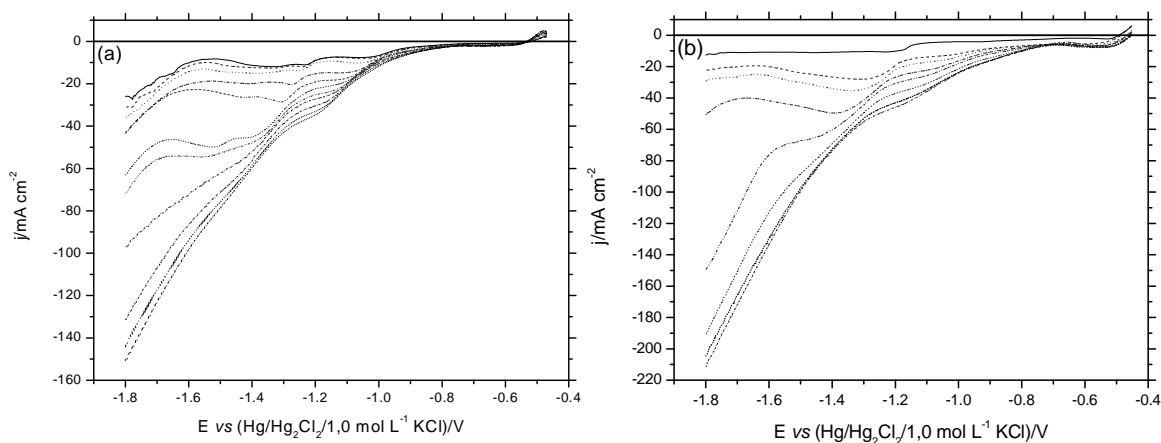


FIGURA 6.65: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes ν : ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (-----), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (-----), 3,33 Hz (.....), 6,67 Hz (.....), 10,0 Hz (.....), 13,33 Hz (-----), 16,67 Hz (.....) e 20,0 Hz (-----). $\nu = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$.

6.6.12. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE EDTA:

	$0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$	E
	$0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$	

Análise de EDX foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ com diferentes E_d : $-0,60 \text{ V}$; $-0,82 \text{ V}$; $-1,26 \text{ V}$; $-1,50 \text{ V}$; $-1,60 \text{ V}$ e $-1,70 \text{ V}$, para estabelecer a relação entre a composição do banho e E_d na codeposição de Cu, Sn e Zn (Tabela 6.26). Deve-se enfatizar que a análise de EDX foi realizada na maior área possível do eletrodepósito (35x).

A Tabela 6.26 mostra que já em E_d $-0,60 \text{ V}$, independente da composição do banho, codeposição de Cu e Sn ocorreu. Além disso, esta Tabela mostra que a codeposição de Cu e Sn ocorreu também quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-0,82 \text{ V}$ e $-1,26 \text{ V}$, independente da composição do banho, e em E_d $-1,50 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Também, pode ser verificado que quando E_d foi mudado de $-0,60 \text{ V}$ para $-1,26 \text{ V}$, o teor de Sn nos eletrodepósitos de Cu-Sn aumentou significativamente, isto é, de $1,82 \text{ \%m}$ para $69,84 \text{ \%m}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e de $1,03 \text{ \%m}$ para $53,29 \text{ \%m}$ ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$).

Além disso, pode ser visto na Tabela 6.26 que codeposição de Cu, Sn e Zn ocorreu em E_d $-1,50$ V, a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ corroborando o potencial condicional destes metais, ou seja, para $E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}}$, $E_{[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Sn}}$, $E_{[\text{SnY}]_2^-/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]_2^-/\text{Zn}}$, foram $-0,46$ V, $-0,66$ V, $-0,95$ V e $-1,51$ V. Ao contrário, para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, a codeposição simultânea de Cu, Sn e Zn ocorreu em E_d $-1,60$ V. Assim, este resultado levou a sugerir que a composição química destes eletrodepósitos e/ou composição do banho ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$), levou o sobrepotencial de eletrodeposição de Zn a um valor mais negativo, isto é, $-1,60$ V. Também, a redução de Zn ocorreu na região onde RDH foi significativa, de modo que, a competição entre estas duas reações ocorreu. Ainda, outro fator que poderia explicar o impedimento na redução Zn foi que o ânion Y^{4-} na interface metal/solução, liberado pela redução dos complexos $[\text{CuY}]_2^-$ e $[\text{SnY}]_2^-$, limitou o transporte do complexo $[\text{ZnY}]_2^-$ através da interface metal/solução e conseqüentemente, sua redução.

TABELA 6.26: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E_d/V	$0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$				$0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$			
	O	Cu	Zn	Sn	O	Cu	Zn	Sn
-0,60	5,91	92,26	-	1,82	-	98,97	-	1,03
-0,82	8,88	87,58	-	3,53	5,01	92,47	-	2,52
-1,26	15,28	14,88	-	69,84	28,66	17,73	-	53,29
-1,50	10,29	13,60	-	76,11	20,15	22,94	0,32*	56,59
-1,60	4,61	15,27	0,24*	79,88	16,34	28,03	0,42*	55,21
-1,70	6,41	14,25	0,36*	78,98	17,83	27,47	0,07*	54,63

Pode ser visto que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos, exceto para aqueles

produzidos em E_d $-0,60$ V a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.26 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer pelos motivos já mencionados.

Também, pode ser inferido a partir dos resultados da Tabela 6.26 que, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-0,60$ V e $-0,82$ V, independente da composição do banho, a codeposição de Cu-Sn foi preferencial, uma vez que o conteúdo de Cu nos eletrodepósitos foi maior que o conteúdo de Sn, mesmo estando em menor concentração nos banhos. Entretanto, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-1,26$ V (banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e E_d $-1,50$ V (banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) a codeposição de Cu-Sn foi anômala, pois o conteúdo de Sn (metal menos nobre que o Cu) no eletrodepósito foi maior que o conteúdo de Cu e Zn. Também pode ser observado que, independente da composição do banho e de E_d , a codeposição de Cu-Sn-Zn foi anômala.

Então, estes resultados mostraram que a codeposição de Cu-Sn-Zn ocorreu em E_d mais negativo que $-1,50$ V para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e E_d mais negativo que $-1,26$ V para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$. Assim, uma transição de E_d notada acima, onde ocorre a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, dependendo da composição do banho. Além disso, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi anômala, independente da composição do banho.

6.6.13. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$

Análise de MEV foi realizada para os eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em diferentes E_d : $-0,60\text{ V}$; $-0,82\text{ V}$; $-1,26\text{ V}$; $-1,50\text{ V}$, $-1,60\text{ V}$ e $-1,70\text{ V}$, com q_d $3,0\text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.66(a), (c), (e), (g), (i), (k)) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.66(b), (d), (f), (h), (j), (l)) e independentemente da composição do banho, pode-se observar que os eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010.

Observa-se que para E_d $-0,60\text{ V}$ os eletrodepósitos foram formados por uma camada de cristalitos globulares coalescidos e sobre esta camada alguns aglomerados de cristalitos (Fig. 6.66(a), banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e uma mistura de estruturas dendríticas e aglomerados triangulares (Fig. 6.66(b), banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$). Notou-se que a coloração desses eletrodepósitos foi avermelhado brilhante. Os demais eletrodepósitos de Cu-Sn, Figs. 6.66(c)–(g), foram formados por uma camada de cristalitos globulares coalescidos com alguns aglomerados de cristalitos dispersos, com exceção de E_d $-1,26\text{ V}$, independente da composição do banho, onde foram observados aglomerados de cristalitos irregulares coalescidos (que quase recobriram totalmente a primeira camada), a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.66(e)), e uma fina película totalmente trincada (recobrando toda a primeira camada), a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.66(f)).

A partir dessas micrografias, pode-se inferir que a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu-Sn foi produzido em E_d $-0,60\text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.66(a)), pois o eletrodepósito foi formado por

pequenos cristalitos globulares coalescidos ($0,150 \mu\text{m}$) e alguns aglomerados de cristalitos (muito pequenos), levando a um maior alisamento do eletrodepósito que aqueles produzidos a partir dos outros banhos e E_d . Assim, no primeiro caso, em $E_d -0,60 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.66(a)), a velocidade de nucleação de Cu-Sn foi maior que a sua taxa de crescimento. Ao contrário, para os eletrodepósitos de Cu-Sn produzidos em outras condições, a taxa de crescimento foi maior do que a taxa de nucleação de Cu-Sn [81].

Comparando-se a morfologia dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn (Figs. 6.66(h)–(l)), pode ser visto que suas morfologias foram semelhantes, apresentando uma camada de cristalitos globulares coalescidos e, sobre essa camada, alguns aglomerados de cristalitos estavam dispersos. Exceto para o eletrodepósito produzido em $E_d -1,50 \text{ V}$ a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.66(h)), onde a primeira camada de cristalitos globulares coalescidos foi recoberta por uma fina película totalmente trincada.

Além disso, verificou-se que a coloração dos eletrodepósitos produzidos em E_d mais negativo que $-1,26 \text{ V}$ foi acinzentado escuro, a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $\approx 76,0 \text{ \%m}$ de Sn; e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $\approx 55,0 \text{ \%m}$ de Sn, independente da composição do banho. No entanto, os eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,82 \text{ V}$ foram avermelhados escuros, já que codeposição de Cu-Sn ocorreu (banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $\approx 87,0 \text{ \%m}$ de Cu e $\approx 3,50 \text{ \%m}$ de Sn e banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $\approx 92,0 \text{ \%m}$ de Cu e $\approx 2,50 \text{ \%m}$ de Sn), independente da composição do banho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

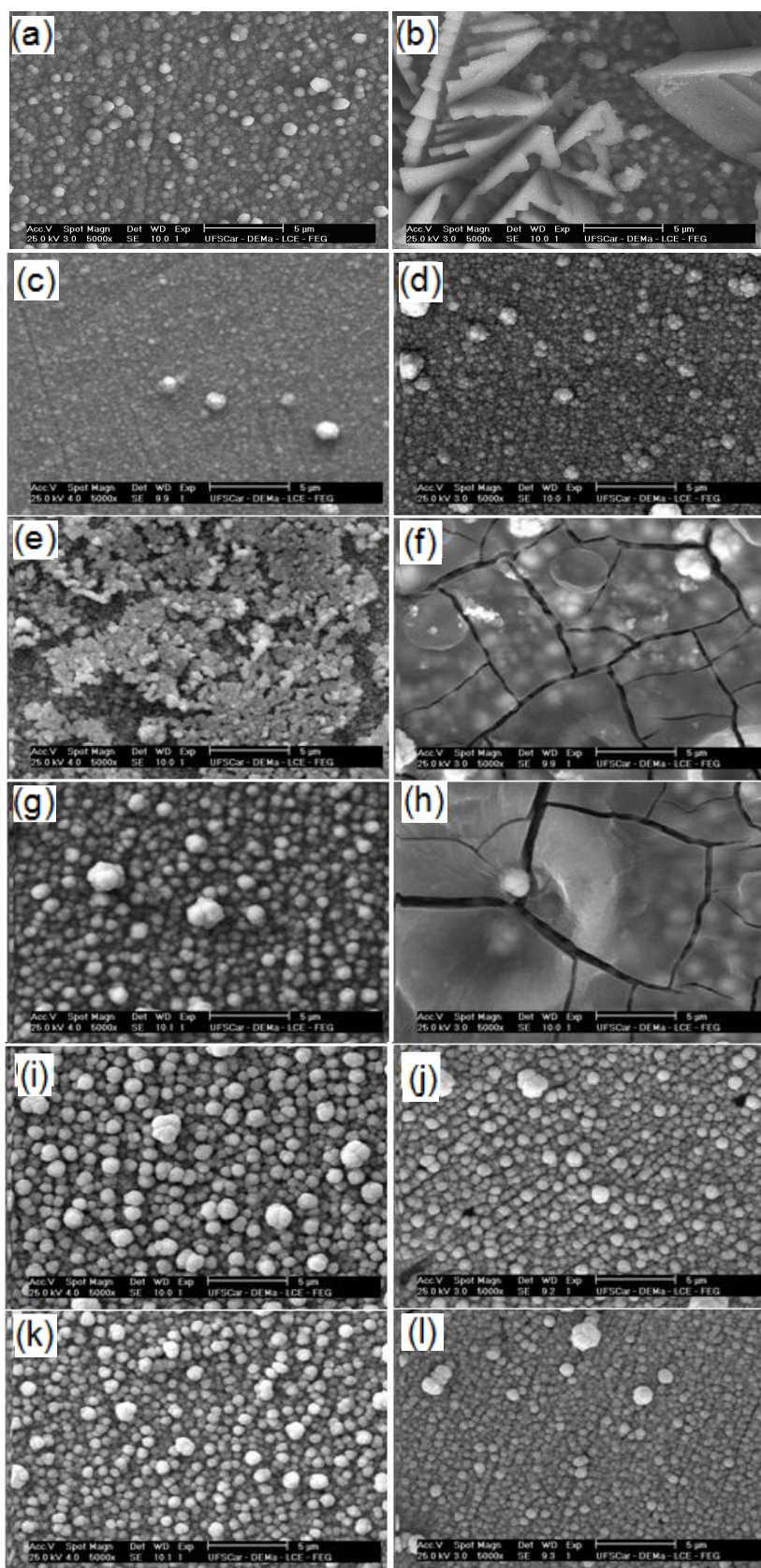


FIGURA 6.66: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(b) $-0,60 \text{ V}$; (c)–(d) $-0,82 \text{ V}$; (e)–(f) $-1,26 \text{ V}$; (g)–(h) $-1,50 \text{ V}$; (i)–(j) $-1,60 \text{ V}$ e (k)–(l) $-1,70 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (c), (e), (g), (i) e (k) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b), (d), (f), (h), (j) e (l) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

O tamanho médio dos grãos dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, em diferentes E_d com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ foi determinado a partir das imagens obtidas por MEV, utilizando o software Image J.

Eletrodepósitos de Cu-Sn produzidos em E_d $-0,60 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ apresentou o menor tamanho médio de grão, $0,150 \mu\text{m}$, do que aqueles produzidos a partir do mesmo banho em E_d $-1,50 \text{ V}$, $0,660 \mu\text{m}$, e a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ em E_d $-0,60 \text{ V}$, $0,390 \mu\text{m}$. Como pode ser visto nas fotomicrografias destes eletrodepósitos, a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu-Sn foi produzida a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ em E_d $-0,60 \text{ V}$, pois o tamanho médio dos grãos foi menor e mais homogêneo e estes não apresentaram trincas como em alguns dos outros casos.

Contudo, a melhor morfologia dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foi aquela produzida em E_d $-1,70 \text{ V}$ a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, pois apresentou menor tamanho médio de grão, $0,397 \mu\text{m}$, que os outros eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn e também, este eletrodepósito apresentou uma morfologia densa e uniforme. Neste caso, observou-se que a taxa de crescimento foi menor que a taxa de nucleação.

Para avaliar a qualidade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos em E_d $-1,70 \text{ V}$ com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, testes de adesão foram realizados, utilizando-se o padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63]. O exame da área testada dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, quanto à adesão, após a

remoção da fita levaram a inferir que todos os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn mostraram, em geral, uma boa aderência ao substrato de aço 1010. Deve-se enfatizar que, após a remoção da fita, ainda resta sobre o substrato de aço 1010 uma grande quantidade de eletrodepósito, assim, o desprendimento observado foi superficial, não deixando completamente exposto o substrato de aço 1010. Assim, os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, foram classificados, respectivamente, como Gr₁ (ótima aderência), ou seja, uma área de cerca de 5,0 % dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foi deslocada (superficialmente), e como Gr₂ (boa aderência), ou seja, uma área de cerca de 15,0 % dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foi deslocada (superficialmente).

6.6.14. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE EDTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$

As Figs. 6.67(a)–(b) mostram os padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,70$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻² a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, respectivamente. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

As Figs. 6.67(a)–(b) mostram diversos picos relacionados ao substrato de aço 1010 sobre o qual o filme foi eletrodepositado. Os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos indicaram a presença de Sn, Cu₅Zn₈ e η-Cu₆Sn₅, mostrando a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn, independente da composição do banho. Vale lembrar que diversos autores [8,9,11,12,15,18,32,33] investigaram a codeposição de cobre, estanho e zinco e relataram que as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas por uma mistura de metais puros e ligas binárias ou, somente, ligas binárias destes metal

Analisando as Figs. 6.68(a)–(b) pode-se verificar que a topografia da superfície dos eletrodepósitos apareceu rugosa nessa resolução. Uma vez que estão na mesma escala, pode-se observar que o perfil da superfície rugosa não foi muito afetado. Os valores de R_a medidos foram de $1,42 \mu\text{m}$ (para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e $1,26 \mu\text{m}$ (para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,150\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$), corroborando os resultados de topografia.

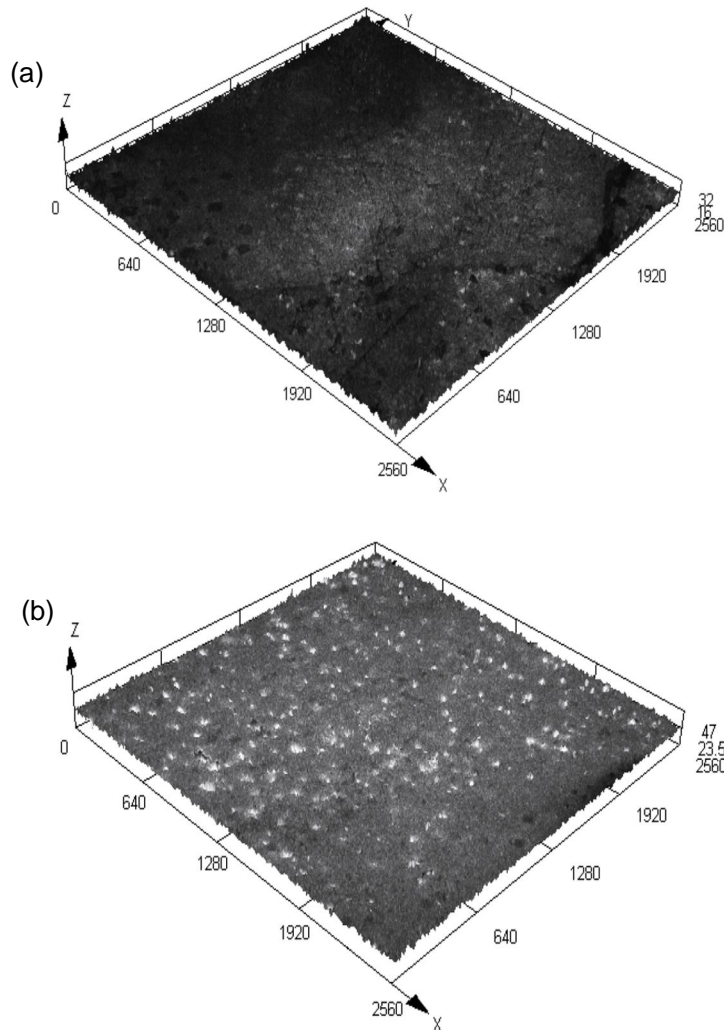
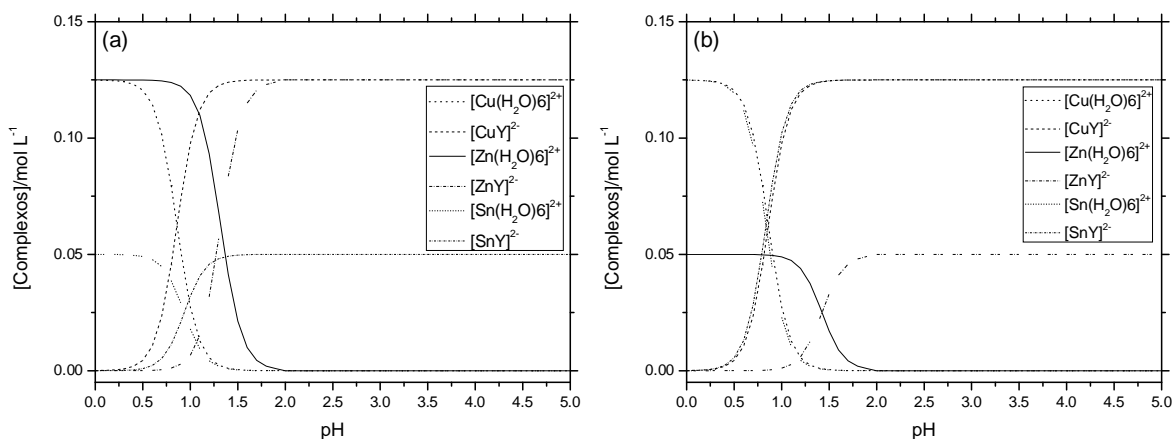


FIGURA 6.68: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

6.6.16. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE EDTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO QUARTO GRUPO: 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺, 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ E 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺

De acordo com os dados das Figuras 6.69(a)–(c), diagrama de distribuição das espécies, as espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II) predominantes nos banhos foram, respectivamente, [CuY]²⁻ = [ZnY]²⁻ (41,67 %) e [SnY]²⁻ (16,66 %), no banho 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺, [CuY]²⁻ = [SnY]²⁻ (41,67 %) e [ZnY]²⁻ (16,6 %) no banho 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e [SnY]²⁻ = [ZnY]²⁻ (41,67 %) e [CuY]²⁻ (16,66 %) no banho 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺.

Como já mencionado, os potenciais condicionais para E_{[Cu(H₂O)₆]²⁺/Cu}, E_{[Sn(H₂O)₆]²⁺/Sn} e E_{[Zn(H₂O)₆]²⁺/Zn}, respectivamente, foram iguais a +0,19 V, -0,66 V e -1,22 V, enquanto para E_{[CuY]²⁻/Cu}, E_{[SnY]²⁻/Sn} e E_{[ZnY]²⁻/Zn}, foram iguais a -0,46 V, -0,95 V e -1,51 V, independente da composição do banho.



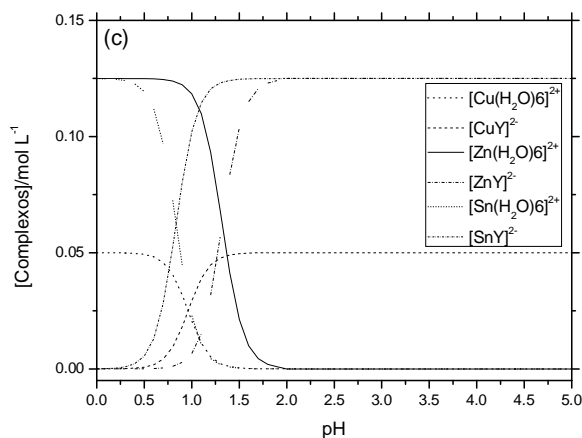


FIGURA 6.69: Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, envolvendo as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos de Cu²⁺, Sn²⁺ e Zn²⁺ com H₂O e Y⁴⁻, (.....) [Cu(H₂O)₆]²⁺, (-.-.-.-) [CuY]²⁻, (.....) [Sn(H₂O)₆]²⁺, (-.-.-.-) [SnY]²⁻, (—) [Zn(H₂O)₆]²⁺ e (-.-.-.-) [ZnY]²⁻, a partir dos banhos (a) 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺, (b) 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e (c) 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺, todos contendo 0,30 mol L⁻¹ de EDTA.

As Figs. 6.70(a)–(c) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos (pH ≈ 3,23) contendo os sais de Cu, Sn e Zn em diferentes concentrações, isto é, 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺, 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺, respectivamente, todos com uma concentração fixa de EDTA igual a 0,30 mol L⁻¹. Também, para melhor comparação, Fig. 6.70(d) mostra as curvas voltamétricas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos reportados acima.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

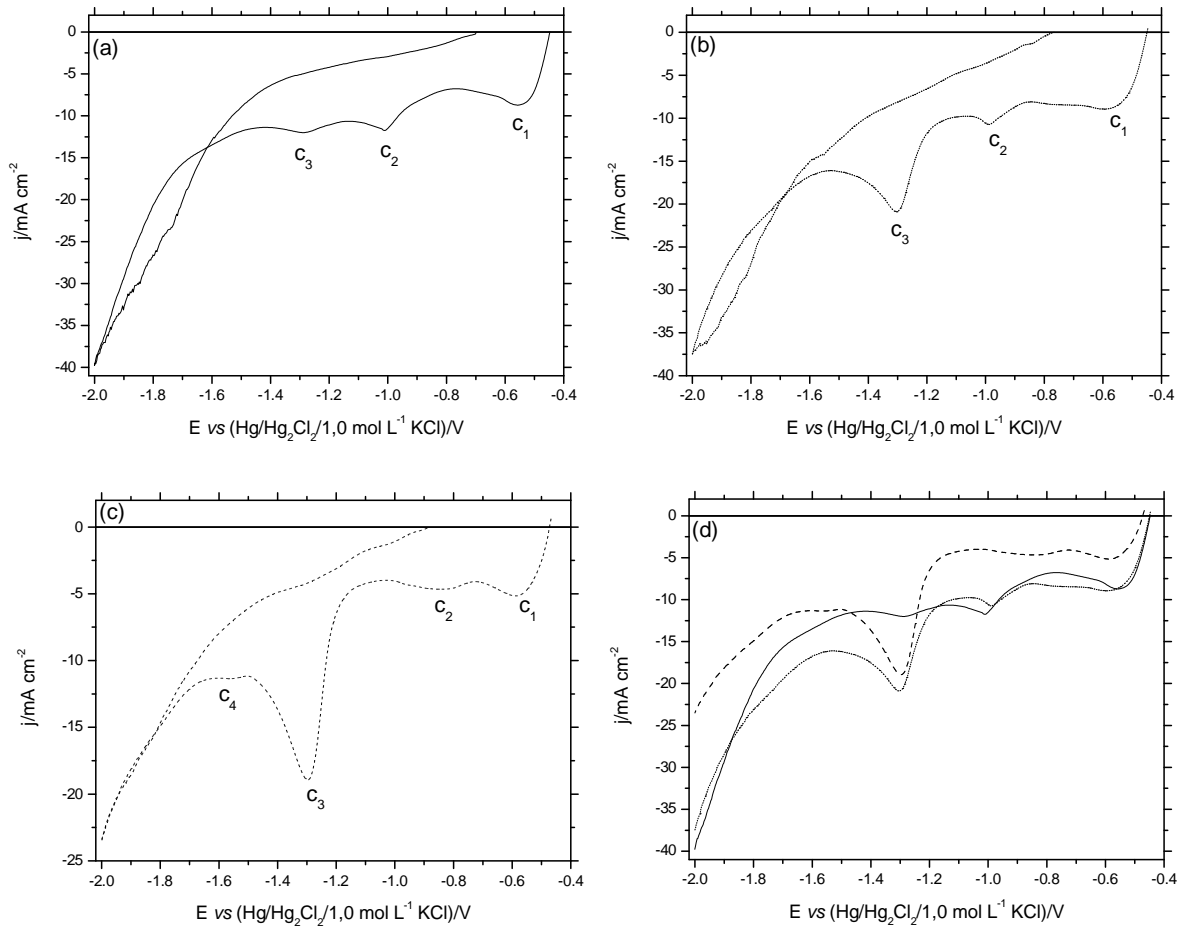


FIGURA 6.70: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e (d) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30\text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Os perfis voltamétricos apresentaram, dependendo da composição do banho, três ou quatro processos catódicos.

A Tabela 6.27 mostra os potenciais e a j_p dos picos catódicos, observados a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.27: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Banhos	Banho (1)	Banho (2)	Banho (3)
$E_{c1}/\text{V};$ $-j_{c1}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,56; 8,93	-0,59; 8,97	-0,59; 5,19
$E_{c2}/\text{V};$ $-j_{c2}/\text{mA cm}^{-2}$	-1,01; 11,81	-0,99; 10,88	-0,84; 4,67
$E_{c3}/\text{V};$ $-j_{c3}/\text{mA cm}^{-2}$	-1,29; 12,01	-1,30; 21,12	-1,30; 18,93
$E_{c4}/\text{V};$ $-j_{c4}/\text{mA cm}^{-2}$	-	-	-1,56; 11,38

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição afetou as principais características dos voltamogramas. Mesmo sofrendo um deslocamento de E e aumento ou diminuição na j (ver análise adiante), os processos catódicos estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.

O aumento em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,64 \text{ V}$ (Fig. 6.70(a)–(d)) pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição de Cu, Sn e Zn.

Pode ser verificado na Fig. 6.70(d) que E_{id} a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ foi $-0,45$ V e para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ foi $-0,47$ V. Estes resultados levam a inferir que o processo de eletrodeposição se inicia com a redução de Cu(II), pois o valor do $E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}}$ foi de $-0,46$ V. Segundo a literatura [79], um sobrepotencial de nucleação de $0,10 - 0,16$ V pode ser considerado.

Pode ser notado na Fig. 6.70(d) que a taxa de eletrodeposição, na região do pico c_1 , foi igual a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, isto é, em $-0,56$ V, j foi igual a $-8,72$ mA cm⁻² (mesma concentração de $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). Contudo, a taxa de eletrodeposição, na região do pico c_1 , a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, em $-0,56$ V, j foi igual $-4,92$ mA cm⁻². Estes resultados mostram que a aumento em j para os banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ foi devido a maior concentração do complexo $[\text{CuY}]^{2-}$.

Deve-se ressaltar que, apenas Cu eletrodepositou na região do pico c_1 (ver seção 6.6.17, EDX) a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Entretanto, a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, desde a região do pico c_1 , codeposição de Cu e Sn ocorreu (Tabela 6.29).

Analisando o perfil voltamétrico e os valores dos potenciais condicionais ($E_{[\text{CuY}]_2^-/\text{Cu}}$, $E_{[\text{SnY}]_2^-/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]_2^-/\text{Zn}}$, respectivamente, $-0,46$ V, $-0,95$ V e $-1,51$ V), pode-se inferir que, no intervalo de potencial entre $\approx -0,45$ V e $\approx -0,74$ V (região do pico c_1), redução de Cu^{2+} ocorreu a partir do complexo $[\text{CuY}]^{2-}$ e, no intervalo de potencial entre $\approx -0,74$ V e $\approx -1,11$ V (região do pico c_2), redução de Sn^{2+} ocorreu a partir do complexo $[\text{SnY}]^{2-}$, independente da composição do banho. Deve ser enfatizado que análises de EDX e MEV foram realizadas nos eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,82$ V (região da onda c_2) e estes resultados mostraram que eletrodeposição de Cu e Sn ocorreu (ver Tabela 6.29).

Deve-se ressaltar aqui que para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, já na região do pico c_1 (entre $\approx -0,45$ V e $\approx -0,74$ V) ocorreu codeposição de Cu e Sn, como será mostrado nas análises de EDX realizadas nos eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,60$ V (região da onda c_1). Neste caso, levando-se em conta que o potencial condicional para $E_{[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Sn}}$ foi $-0,66$ V, eletrodeposição de Sn sobre cobre a partir do íon complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, já ocorreu na região da onda c_1 , e, como reportado na literatura, é usual um sobrepotencial de nucleação de cerca de $0,10 - 0,16$ V [79]. Sendo assim, pode ser concluído que o processo de redução de Sn na região da onda c_1 ocorreu a partir dos íons complexos $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Ainda, independente da composição do banho, um pico c_3 (região entre $\approx -1,11$ V e $\approx -1,49$ V) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} -1,12$ V).

Finalmente, a redução dos íons Zn^{2+} a partir do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ ocorreu, apenas, na região da onda c_4 (entre $\approx -1,49$ V e $\approx -1,64$ V), independente da composição do banho (ver seção EDX). Contudo, somente para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ essa região catódica foi observada. Também, análise de EDX, mostrou codeposição de Cu, Sn e Zn nesta região.

Aqui, como em todos os outros casos já estudados, os resultados mostraram que a composição do banho afetou a termodinâmica e a cinética, desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição. Os resultados obtidos aqui estão de acordo com aqueles reportados da literatura [8,18,76], isto é, ligas binárias de Cu-Sn foram eletrodepositadas em um potencial de eletrodeposição menos negativo que aqueles quando as ligas ternárias Cu-Sn-Zn foram produzidas.

As Figs. 6.71(a)–(c) mostram voltamogramas realizados a partir do substrato de aço 1010, usando apenas o sal de Cu, sal de Sn, sal de Zn ou os sais de Cu, Sn e Zn, respectivamente, nos banhos de eletrodeposição.

Comparando as curvas voltamétricas de eletrodeposição dos metais puros Sn e Zn, respectivamente, a partir dos banhos $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.71(a)) com a curva de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.71(a)), pode ser visto que o E_{id} do Sn puro e do Zn puro foi mudado $\approx 80,0$ mV na direção de potenciais negativos em relação ao E_{id} de Cu puro. Comportamento similar foi observado para eletrodeposição de Sn e Zn puros, respectivamente, a partir dos banhos $0,125\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.71(b)) e eletrodeposição de Cu a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.71(b)) e para eletrodeposição de Sn e Zn puros, respectivamente, a partir dos banhos $0,125\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.71(c)) e eletrodeposição de Cu a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.71(c)).

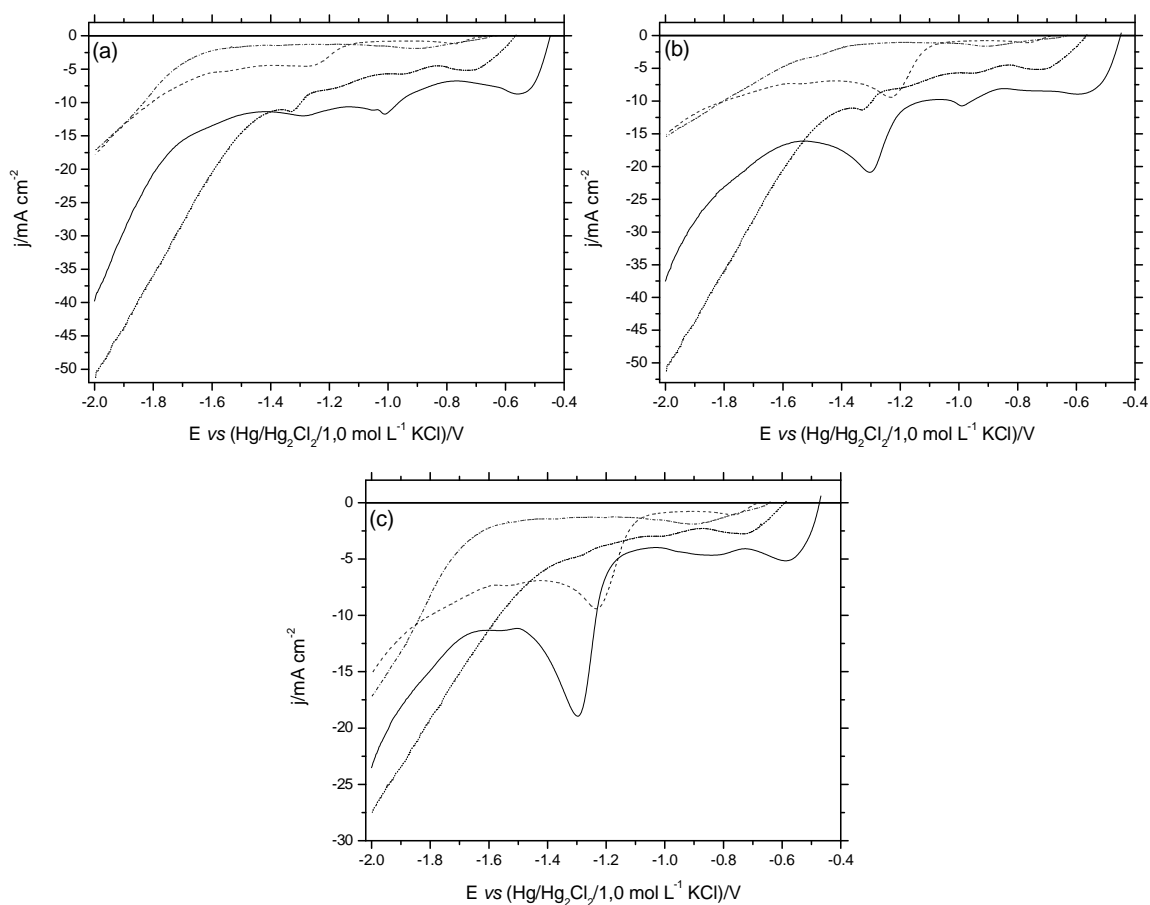


FIGURA 6.71: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,125\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (—); (b) $0,125\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,125\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—) e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,125\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,125\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode observar-se, nas Figs. 6.71(a)–(c) e Tabela 6.28, que as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ estavam mais próximas da eletrodeposição de Cu (Figs. 6.71(a)–(b)) do que a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.71(c)). Contudo, nota-se que para o banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, as taxas de eletrodeposição de Cu e Sn estavam mais próxima entre si, quando comparadas com a curva de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, Tabela 6.28, e a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, foi verificado que na região do pico c_3 (entre $\approx -1,11 \text{ V}$ e $\approx -1,49 \text{ V}$), a taxa de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn estava mais próxima da eletrodeposição de Sn.

TABELA 6.28: Densidades de corrente (j) obtidas em $-1,33\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,125\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,125\text{Cu}^{2+}$, $0,125\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,125\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:1 com EDTA. $\text{pH} \approx 3,23$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Banhos	$-j_{\text{Cu}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{Sn}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{CuSnZn}}/\text{mA cm}^{-2}$
(1) – Fig. 6.71(a)	11,16	4,47	11,59
(2) – Fig. 6.71(b)	11,24	7,46	20,35
(3) – Fig. 6.71(c)	4,26	9,94	17,58

Então, pode ser inferido que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ em diferentes regiões das curvas voltamétricas, foram mais ricos em Cu. No entanto, aqueles produzidos a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ podem ser ricos em Cu ou Sn, dependendo do potencial de eletrodeposição (ver secção EDX). Além disso, tem sido relatado na literatura [80] que mesmo quando as concentrações de Cu e Sn no banho de eletrodeposição são basicamente as mesmas, ligas com elevado teor de metal menos nobre pode ser produzida, dependendo do potencial de eletrodeposição. Os resultados obtidos aqui, a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, corroboraram com a literatura.

Para caracterizar os processos catódicos melhor, voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, Figs. 6.72(a)–(c), respectivamente, em diferentes v foram realizados. Pode-se observar que a j_p , independentemente do banho de eletrodeposição, aumentou com v . Estes resultados sugerem que os processos de redução, podem ser controlados pelo transporte de massa [71-74].

As Figs. 6.72(a'), 6.72(b') e 6.72(c') mostram que j_p dos picos c_1 , c_2 e c_3 aumentaram linearmente com $v^{1/2}$, com exceção do pico c_2 para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.72(c')), onde j_p do pico c_2 não aumentou linearmente com $v^{1/2}$. Assim, no último caso, os resultados sugerem que o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa e transferência de carga.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

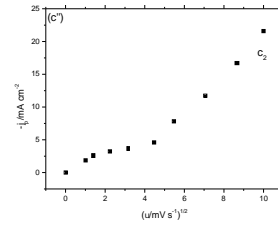
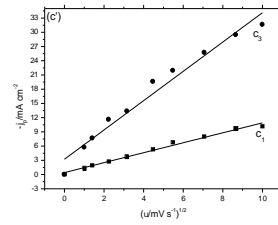
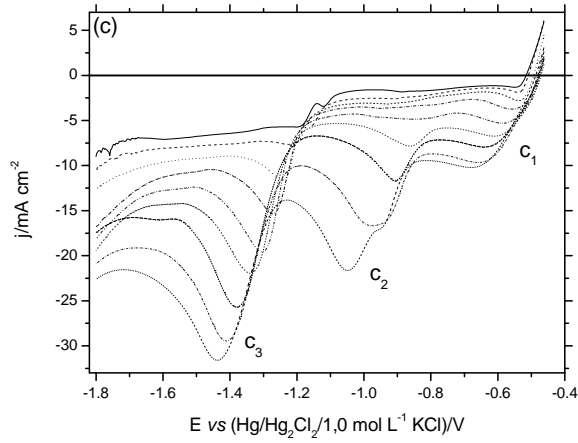
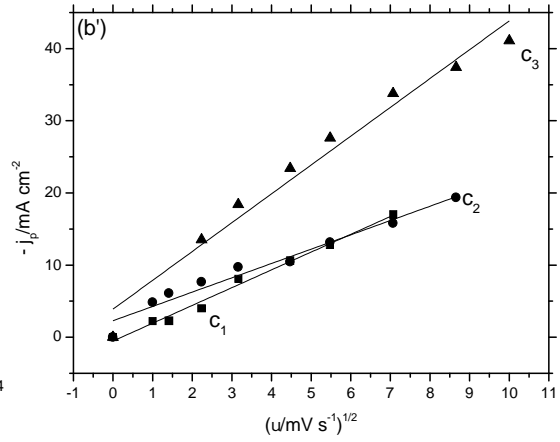
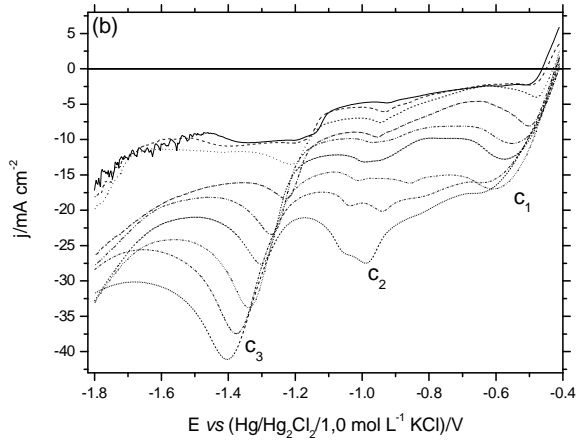
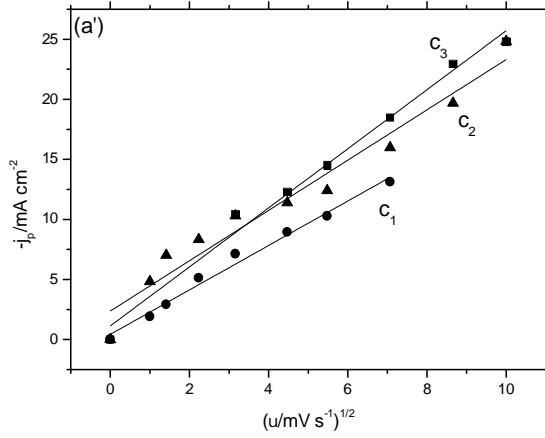
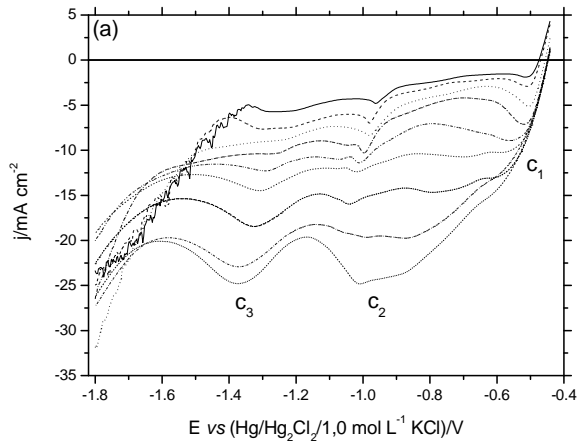


FIGURA 6.72: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺; (b) 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e (c) 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺, todos contendo 0,30 mol L⁻¹ de EDTA em diferentes v : 1,0 mV s⁻¹ (—), 2,0 mV s⁻¹ (-----), 5,0 mV s⁻¹ (.....), 10,0 mV s⁻¹ (-----), 20,0 mV s⁻¹ (.....), 30,0 mV s⁻¹ (.....), 50,0 mV s⁻¹ (.....), 75,0 mV s⁻¹ (-----) e 100,0 mV s⁻¹ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') picos c_1 , c_2 e c_3 ; (b') picos c_1 , c_2 e c_3 ; (c') picos c_1 e c_3 (c'') pico c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a), (b) e (c).

A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$) [71,72].

Como poderá ser visto na secção de EDX, na região de pico c_1 (entre $\approx -0,45$ V e $\approx -0,74$ V) somente a espécie complexa de Cu(II) foi reduzida a partir do banho 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺. Assim, o coeficiente de difusão (D_0) estimado para a espécie foi calculada a partir da equação citada acima na região de pico c_1 dando $2,22 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹ e este valor, como esperado, foi muito menor que D_0 para o íon de cobre hidratado, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ [75]. Isto porque o complexo [CuY]²⁻ ocupa mais espaço que [Cu(H₂O)₆]²⁺ e, conseqüentemente, tem menor taxa de difusão. Entretanto, a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺ e 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺, na região do pico c_1 , codeposição de Cu e Sn ocorreu (ver secção EDX). Assim, D_0 estimado, para estas espécies, obtido a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺ e 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ foi igual a $5,59 \times 10^{-9}$ cm² s⁻¹ e $5,00 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹, respectivamente, os quais foram menores, conforme o esperado, que o estanho de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹.

Na região de pico c_2 , os complexos de [CuY]²⁻ e [SnY]²⁻ foram reduzidos a partir dos banhos aqui estudados e o D_0 estimado, para estas espécies, obtido a partir da equação (65) foi igual a $7,09 \times 10^{-9}$ cm² s⁻¹ (para o banho 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺) e $3,07 \times 10^{-9}$ cm² s⁻¹ (para o banho 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺), os quais foram menores, conforme o esperado,

que o estanho de sódio ou sulfato de cobre [75]. Então, isto foi devido aos complexos $[\text{CuY}]^{2-}$ e $[\text{SnY}]^{2-}$ serem maiores em volume que os íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{HSnO}_2]$, respectivamente, e, por conseguinte, tem taxas de difusão menores.

A eletrodeposição de Cu-Sn-Zn também foi estudada utilizando EDR. As Figuras 6.73(a)–(c) mostram os voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a diferentes ω . Pode ser observado que houve um aumento em j à medida que ω aumentu em todo intervalo de potencial, confirmando que o processo de eletrodeposição foi controlado por transporte de massa. Pode-se observar aqui que a mudança na composição dos banhos afetou o tipo de controle cinético do processo de redução, sendo controlado apenas por transporte de massa ou transporte de massa e transferência de carga.

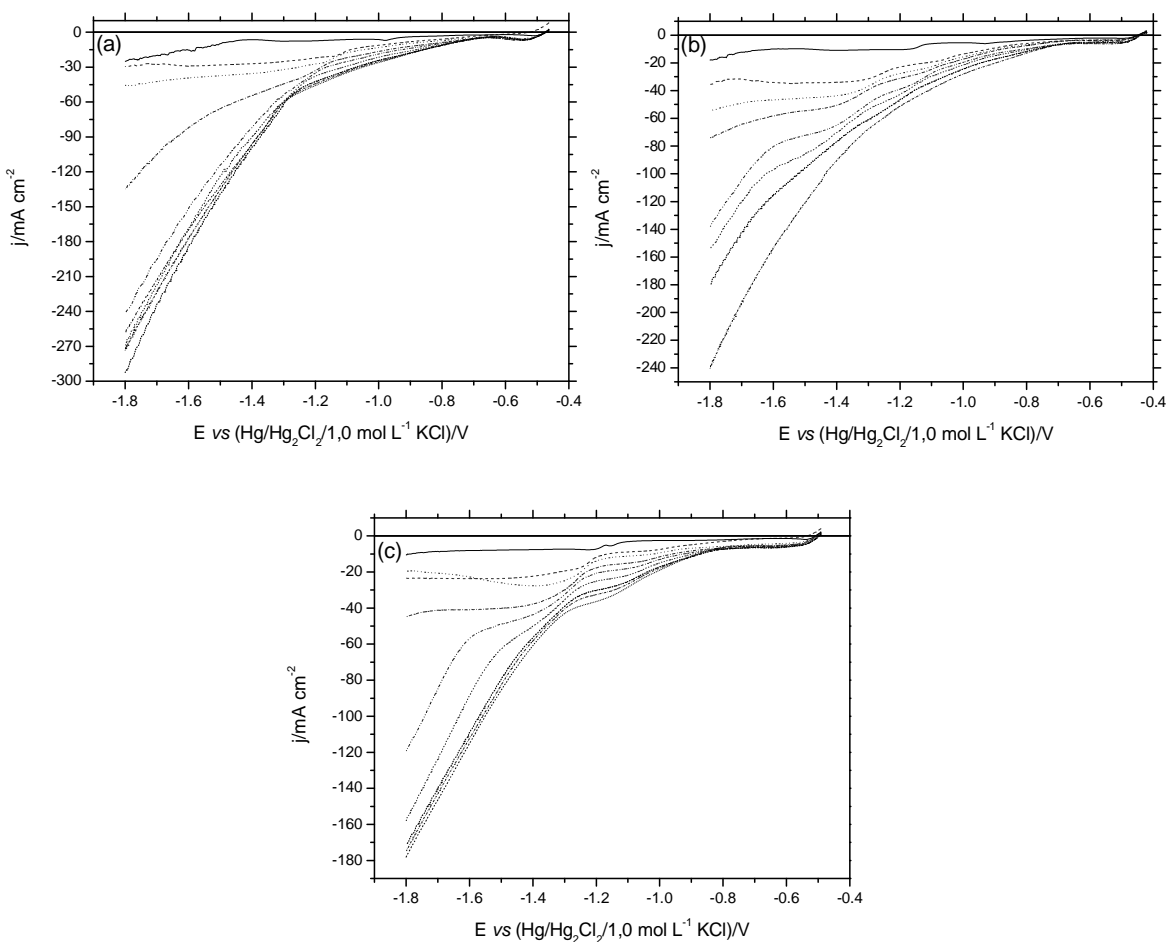


FIGURA 6.73: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em diferentes ω : 0 Hz (—), 0,83 Hz (-----), 1,0 Hz (.....), 1,67 Hz (-----), 3,33 Hz (.....), 6,67 Hz (.....), 10,0 Hz (.....), 13,33 Hz (-----), 16,67 Hz (.....) e 20,0 Hz (-----). $v = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$.

6.6.17. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE EDTA:

**$0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$,
 $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E
 $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$**

Análise de EDX foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ com diferentes E_d : $-0,60 \text{ V}$; $-0,82 \text{ V}$; $-1,26 \text{ V}$; $-1,50 \text{ V}$; $-1,60 \text{ V}$ e $-1,70 \text{ V}$, para estabelecer a relação entre a composição do banho e E_d na codeposição de Cu, Sn e Zn. Deve-se enfatizar que a análise EDX foi realizada na maior área possível do eletrodepósito (35x).

A Tabela 6.29 mostra que em E_d $-0,60 \text{ V}$, para os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, apenas eletrodeposição de Cu ocorreu. Além disso, esta Tabela mostra que codeposição de Cu e Sn ocorreu quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-0,82 \text{ V}$ e $-1,26 \text{ V}$ a partir dos banhos

$0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, neste último caso, também, em $E_d -0,60$ V.

Também, pode ser verificado que quando E_d foi mudado de $-0,82$ V para $-1,26$ V, o teor de Sn nos eletrodepósitos de Cu-Sn aumentou significativamente, isto é, de $4,07$ %m para $20,47$ %m ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$), de $1,23$ %m para $41,01$ %m ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e de $7,45$ %m para $57,30$ %m ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$).

Além disso, pode ser visto na Tabela 6.29 que codeposição de Cu, Sn e Zn ocorreu em $E_d -1,50$ V, independente da composição do banho, corroborando o potencial condicional destes metais, ou seja, para $E_{[\text{CuY}]_2/\text{Cu}}$, $E_{[\text{SnY}]_2/\text{Sn}}$ e $E_{[\text{ZnY}]_2/\text{Zn}}$, foram $-0,46$ V, $-0,95$ V e $-1,51$ V. Pode ser visto que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.29 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque neste E_d , RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos destes íons podem precipitar [41,76,77].

TABELA 6.29: Composição química (%m) dos produzidos a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺, 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺, todos contendo 0,30 mol L⁻¹ de EDTA, com qd 3,0 C cm⁻² em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E _d /V	0,125Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,125Zn ²⁺				0,125Cu ²⁺ /0,125Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺			
	O	Cu	Zn	Sn	O	Cu	Zn	Sn
-0,60	6,73	93,27	-	-	11,23	88,77	-	-
-0,82	9,46	86,47	-	4,07	2,25	96,52	-	1,23
-1,26	14,30	65,23	-	20,47	16,67	42,32	-	41,01
-1,50	16,59	64,52	0,96*	17,93	4,72	41,00	0,31*	53,97
-1,60	15,78	65,34	1,07*	17,81	5,75	43,09	0,36*	50,80
-1,70	15,14	67,06	1,48	16,32	21,40	33,21	0,24*	45,15

* < 2 sigma

E _d /V	0,050Cu ²⁺ /0,125Sn ²⁺ /0,125Zn ²⁺			
	O	Cu	Zn	Sn
-0,60	6,38	91,79	-	1,82
-0,82	6,98	85,56	-	7,45
-1,26	28,79	13,91	-	57,30
-1,50	35,75	8,87	0,24*	55,14
-1,60	18,50	20,41	0,51*	60,58
-1,70	29,24	19,29	0,88*	50,58

* < 2 sigma

Também, pode ser inferido a partir dos resultados da Tabela 6.29 que, a codeposição de Cu-Sn foi preferencial, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d -0,60 V (banho 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺) e -0,82V, independente da composição do banho. Para E_d -1,26 V a codeposição de Cu-Sn foi preferencial a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺ e 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e anômala a partir do banho 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺.

Também, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi preferencial quando os eletrodepósitos foram produzidos a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e anômala a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, em todos os casos, independente de E_d .

Então, estes resultados mostraram que a codeposição de Cu-Sn-Zn ocorreu em E_d mais negativo que -1.26 V, independente da composição do banho. Assim, uma transição de E_d foi notada acima, onde ocorre a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, dependendo da composição do banho. Além disso, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi preferencial ou anômala, dependendo da composição do banho.

6.6.18. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE EDTA:

$0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$,	
$0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$	E
$0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$	

Análise de MEV foi realizada para os eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em E_d $-0,60$ V; $-0,82$ V; $-1,26$ V; $-1,50$ V, $-1,60$ V e $-1,70$ V, com q_d $3,0$ C cm^{-2} a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.74(a), (d), (g), (j), (m), (p)); $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.74(b), (e), (h), (k), (n), (q)) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.74(c), (f), (i), (l), (o), (r)).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

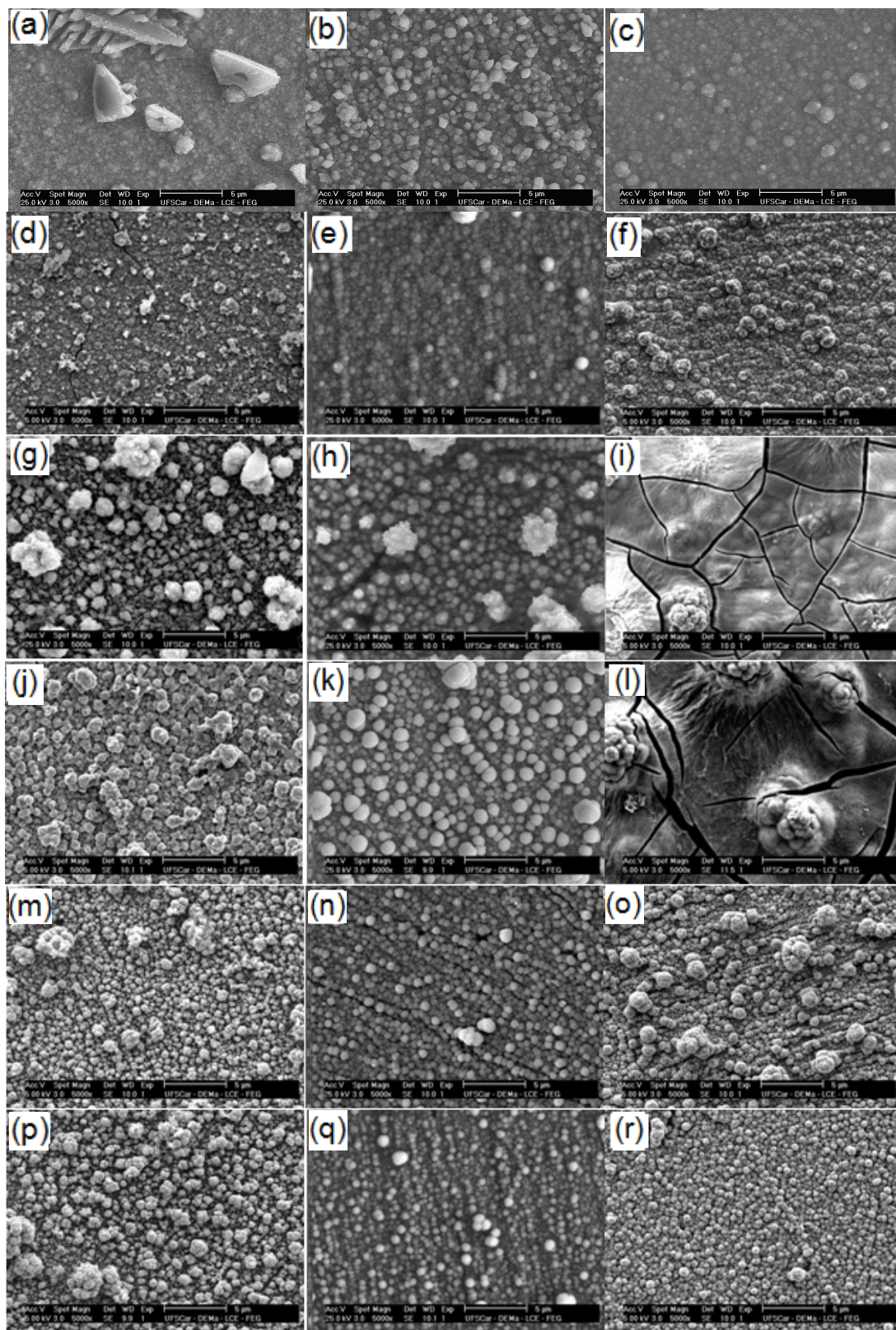


FIGURA 6.74: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,60 \text{ V}$; (d)–(f) $-0,82 \text{ V}$; (g)–(i) $-1,26 \text{ V}$; (j)–(l) $-1,50 \text{ V}$, (m)–(o) $-1,60 \text{ V}$ e (p)–(r) $-1,70 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (d), (g), (j), (m) e (p) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h), (k), (n) e (q) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i), (l), (o) e (r) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Pode-se verificar que os eletrodepósitos foram formados por camadas de cristalitos globulares coalescidos e de modo geral, sobre esta camada, aglomerados de cristalitos dispersos, exceto para aqueles obtidos em $E_d -1,26 \text{ V}$ e $-1,50 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, Figs. 6.74(i) e 6.74(l), os quais foram trincados. As micrografias dos eletrodepósitos mostraram que estes recobriram totalmente o substrato de aço 1010. Quanto à coloração dos eletrodepósitos, pode ser observado que os eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,60 \text{ V}$ foram avermelhados brilhantes, em $E_d -0,82 \text{ V}$ foram avermelhados escuros e aqueles produzidos em E_d igual ou mais negativos que $-1,26 \text{ V}$ foram acinzentados escuros.

Comparando as micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos em E_d mais negativo que $-1,26 \text{ V}$, o melhor eletrodepósito foi obtido a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $E_d -1,70 \text{ V}$, onde o mesmo foi mais homogêneo e uniforme, com cristalitos de menor tamanho e mais coalescidos.

O tamanho médio dos grãos dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, em diferentes E_d com $q_d 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ foi determinado a partir das imagens obtidas por MEV, utilizando o software Image J.

O eletrodepósito de Cu-Sn produzido em $E_d -0,60 \text{ V}$ a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ apresentou o menor tamanho médio de grão, $0,153 \mu\text{m}$, e sua morfologia foi a melhor (pequenos cristalitos globulares coalescidos) sendo mais uniforme quando comparando aos outros eletrodepósitos de Cu-Sn.

Além disso, como já mencionado acima, o eletrodepósito de Cu-Sn-Zn produzido em $E_d -1,70$ V a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ apresentou menor tamanho médio de grão, $0,399$ μm , que os outros eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn e também, este eletrodepósito apresentou morfologia bastante compacta e uniforme.

Para avaliar a qualidade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,70$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, testes de adesão foram realizados utilizando-se o padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63].

O exame da área testada dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, quanto à adesão, após a remoção da fita levaram a inferir que todos os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn mostraram, em geral, uma boa aderência ao substrato de aço 1010. Deve-se enfatizar que, após a remoção da fita, ainda resta sobre o substrato de aço 1010 uma grande quantidade de eletrodepósito, assim, o desprendimento observado foi superficial, não deixando completamente exposto o substrato de aço 1010. Assim, os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, foram classificados, respectivamente, como Gr_3 (aderência ruim), ou seja, uma área de mais de 35,0 % dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foi deslocada (superficialmente), Gr_1 (ótima aderência), ou seja, uma área de cerca de 5,0 % do eletrodepósito de Cu-Sn-Zn foi deslocada (superficialmente) e Gr_2 (boa aderência), ou seja, uma área de cerca de 15,0 % do eletrodepósito de Cu-Sn-Zn foi deslocada (superficialmente).

**6.6.19. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE
Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO
QUARTO GRUPO À BASE DE EDTA:
0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺,
0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e
0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺**

As Figs. 6.75(a)–(c) mostram os padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,70$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻² a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺, 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺, respectivamente.

As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78]. Como já mencionado anteriormente muitos picos observados foram devido ao substrato de aço 1010 sobre o qual o filme foi eletrodepositado. O difratograma do eletrodepósito obtido a partir do banho 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺ (Fig. 6.75(a)) mostrou um pico alargado, que pode ser visto melhor na inserção da Figura. Assim, esse resultado levou a inferir que eletrodepósito de Cu-Sn-Zn produzido a partir deste banho foi de baixa cristalinidade [82]. Deve ser mencionado que este pico pode ser atribuído a várias fases: Cu, Zn, CuZn, Cu₅Zn₈, CuSn, Cu₃Sn, Cu₁₀Sn₃ e η -Cu₆Sn₅, todas com intensidade de 100,0 % [78].

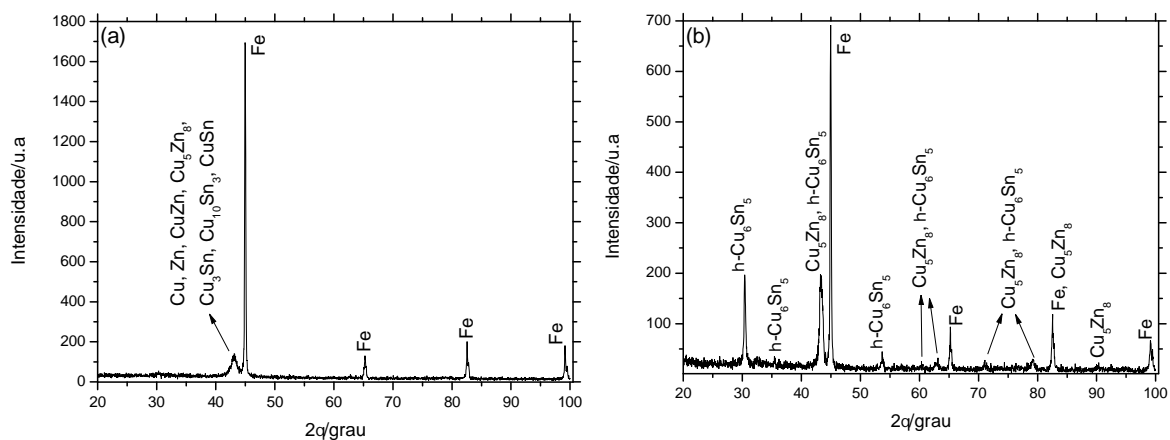
No entanto os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺ indicaram a presença das fases binárias Cu₅Zn₈ e η -Cu₆Sn₅, mostrando a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Além disso, na Fig. 6.75(c), pode ser observada a fase Sn. A análise de EDX mostrou que este eletrodepósito foi o mais rico em Sn (Tabela 6.29). Vários autores [8,9,11,12,15,18,32,33] investigaram a codeposição de cobre, estanho e zinco e relataram que as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas por

uma mistura de metais puros e ligas binárias ou, somente, ligas binárias destes metais.

Assim, os padrões de raios-X mostraram que ligas ternárias de Cu-Sn-Zn, cristalinas ou de baixa cristalinidade, podem ser obtidas, dependendo da composição do banho. Além disso, a morfologia e composição química dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foram afetadas pela composição do banho.

Análise de EDX dos eletrodepósitos mostrou a presença de oxigênio (Tabela 6.29). No entanto, DRX, em geral, não mostrou nenhum composto contendo oxigênio, portanto, estes compostos foram, provavelmente de baixa cristalinidade, tais como hidróxidos precipitados.

Também, foram realizados cálculos envolvendo a composição química obtida por EDX e a composição daquelas fases observadas por DRX, considerando-se a relação de cobre e estanho na liga η -Cu₆Sn₅ e cobre e zinco na liga de Cu₅Zn₈. Tais cálculos mostraram que há uma concordância entre os resultados obtidos por meio das duas técnicas de caracterização, pois o conteúdo de cada elemento (EDX %m) no eletrodepósito permite a formação das fases Sn, Cu₅Zn₈ e η -Cu₆Sn₅ observadas através do DRX.



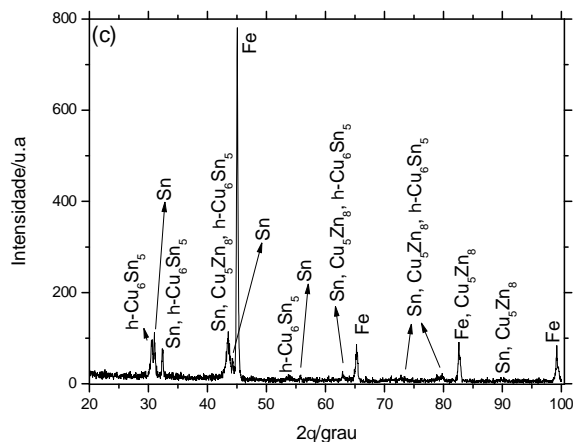


FIGURA 6.75: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d 3.0 C cm^{-2} , sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

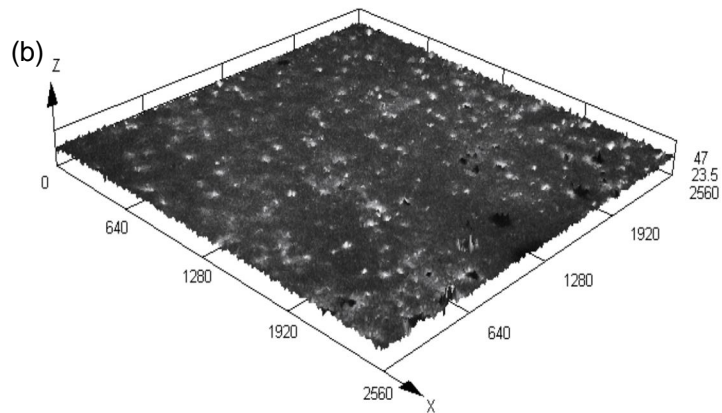
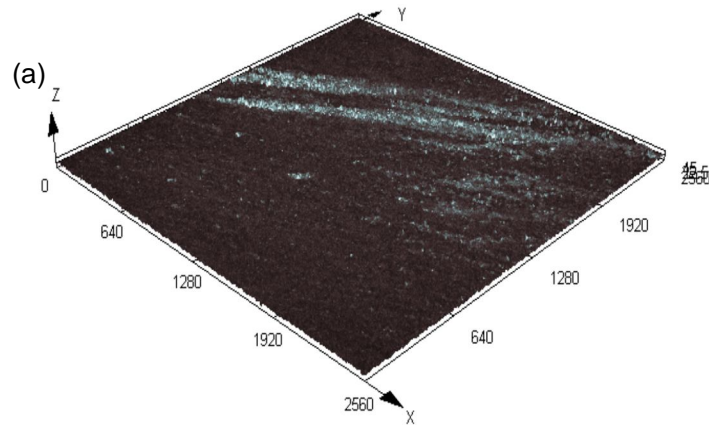
6.6.20. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE EDTA:
 $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$,
 $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ **E**
 $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$

Análise de MOC foi usada para revelar a topografia da superfície e a R_a dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn sobre o substrato de aço 1010. Deve-se ressaltar que esta análise foi realizada na maior área possível dos eletrodepósitos (aumento de 5x). Os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn produzidos potenciostaticamente em $E_d -$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1,70 V com q_d 3,0 C cm⁻², a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺, 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺, Figs. 6.76(a)–(c), respectivamente.

Analisando as Figs. 6.76(a)–(c) pode-se verificar que a topografia da superfície dos eletrodepósitos apareceu rugosa nessa resolução. Uma vez que estão na mesma escala, é claro que o perfil da superfície foi menos rugosa, quando a concentração de Cu²⁺ no banho foi maior. Os valores de R_a medidos foram de 1,49 μm (para o banho 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺); 1,63 μm (0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺) e 3,66 μm (para o banho 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺). Estes resultados corroboram aqueles da topografia.



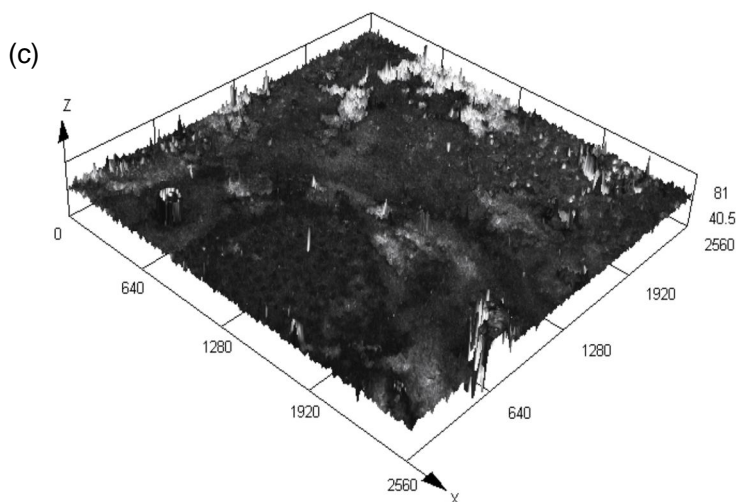


FIGURA 6.76: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,70 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Em muitos casos, a rugosidade da superfície aumenta à medida que o tamanho médio dos grãos aumenta, porém este trabalho indica que isto nem sempre é assim, por exemplo, o tamanho médio dos grãos dos eletrodepósitos produzidos a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ ($0,749 \mu\text{m}$) foram maiores que aqueles produzidos a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ ($0,399 \mu\text{m}$) e os primeiros foram mais rugosos. Aqui, observa-se que a diminuição do tamanho dos grãos levou a um aumento da rugosidade dos eletrodepósitos. Comportamento semelhante foi observado por outros autores [77,83-85].

6.7. CONCLUSÃO PARCIAL DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA

Até aqui, pode-se concluir que foi possível eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos ácidos, pH 3,23, à base de EDTA.

Os estudos de titulação potenciométrica realizados na presença de EDTA + MgSO₄ mostraram que a faixa de pH onde os banhos foram solúveis variou com a composição do banho, sendo escolhida a faixa de 2,38 a 5,22, onde os dez banhos de Cu-Sn-Zn estavam solúveis em todas as proporções dos seus componentes. Por meio da análise das equações de regressão dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA através da ANOVA e F_{REG} , concluiu-se que, embora os modelos tenham apresentado significância estatística, não são úteis para realizar predições precisas, como confirmado pelos valores dos coeficientes de determinação, iguais a 0,77 e 0,90. As superfícies de resposta mostraram que para $pH_{1(EDTA)}$ (solubilização) a concentração de Zn foi a variável que permitiu mais facilmente a solubilização dos banhos de eletrodeposição, enquanto a concentração de Sn foi a variável que mais dificultou a solubilização dos mesmos. Também, concluiu-se que para $pH_{2(EDTA)}$ (precipitação) aqueles banhos contendo concentrações iguais dos metais Cu, Sn e Zn fizeram com que os banhos precipitassem em um valor de pH maior.

De acordo com o diagrama de distribuição das espécies, nos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA predominaram as espécies $[CuY]^{2-}$, $[SnY]^{2-}$ e $[ZnY]^{2-}$, dependendo da composição do banho, sendo que a soma destes complexos foi sempre igual a 99,99 %.

Através dos estudos voltamétricos dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA, concluiu-se que a termodinâmica e cinética do processo de redução foram afetadas pela composição banho. Foram observados processos catódicos associados à redução dos complexos de $[CuY]^{2-}$ a Cu, de

$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{SnY}]^{2-}$ a Sn, da H_2O a H_2 e de $[\text{ZnY}]^{2-}$ a Zn. Ainda, a composição dos banhos de eletrodeposição afetou o mecanismo de redução de Cu-Sn-Zn, ou seja, para aqueles banhos com $[\text{Cu}^{2+}] \geq 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, na região do pico c_1 ocorreu apenas redução do complexo de $[\text{CuY}]^{2-}$ a Cu, entretanto, para os banhos com $[\text{Cu}^{2+}] \leq 0,075 \text{ mol L}^{-1}$, na região do pico c_1 ocorreu a codeposição de Cu e Sn a partir da redução dos complexos $[\text{CuY}]^{2-}$ a Cu e $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a Sn. Para ambos os casos, os resultados estavam de acordo com os potenciais condicionais para redução desses complexos. Os demais processos de redução foram iguais, independente da composição do banho.

Por meio dos estudos voltamétricos dos banhos de Cu-Sn-Zn com diferentes velocidades de varredura e rotação do eletrodo concluiu-se que os processos de redução foram controlados por transporte de massa e/ou transferência de carga, dependendo da composição do banho. Através dos cálculos do D_0 , pode-se concluir que, independente da composição do banho na presença de EDTA, os valores de D_0 foram menores que para o estanho de sódio ou sulfato de cobre, devido aos complexos formados entre os íons metálicos Cu^{2+} e Sn^{2+} com EDTA serem maiores em volume que os íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{HSnO}_2]^-$, apresentando menor taxa de difusão

A partir das análises de EDX dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA concluiu-se que existe uma transição de potencial onde ocorre a transição da liga de Cu para a liga binária de Cu-Sn e para a liga ternária de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Para os demais banhos, existe uma transição de potencial onde ocorre a transição da liga binária de Cu-Sn e para a liga ternária de Cu-Sn-Zn. Esse potencial de transição foi dependente da composição do banho. Das análises de EDX também foi possível concluir que a codeposição de Cu-Sn ou Cu-Sn-Zn foi normal, preferencial ou anômala, dependendo de E_d , independente da composição do banho.

Da análise da morfologia concluiu-se que na presença de EDTA, os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foram formados, em geral, por cristalitos globulares de

diferentes tamanhos com aglomerados de cristalitos globulares dispersos sobre a primeira camada.

Através dos padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn concluiu-se que fases binárias de Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, e, dependendo da composição do banho, fase de Sn puro, foram observadas. Estes resultados mostraram que a liga ternária de Cu-Sn-Zn foi formada. Contudo, as principais características dos difratogramas obtidos a partir dos banhos na presença de EDTA, indicaram que ligas ternárias, cristalinas ou de baixa cristalinidade foram formadas, dependendo da composição do banho.

Por meio da avaliação da aderência dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn formados a partir dos banhos na presença de EDTA concluiu-se que, em geral, eletrodepósitos obtidos foram classificados como Gr_2 (boa aderência).

Através da caracterização dos eletrodepósitos por MOC concluiu-se que a rugosidade dos eletrodepósitos foi totalmente aleatória, não havendo relação com as demais caracterizações feitas para estes eletrodepósitos.

6.8. ESTUDOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn PROPOSTOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL DE MISTURAS, EM MEIO ÁCIDO, NA PRESENÇA DE NTA

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos a partir de estudos realizados para os banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn propostos no planejamento fatorial de misturas apenas na presença de NTA.

A Figura 6.77 mostra as curvas voltamétricas catódicas do eletrodo de aço 1010 nos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, (Tabela 5.3), na presença de $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA, como já mencionado previamente.

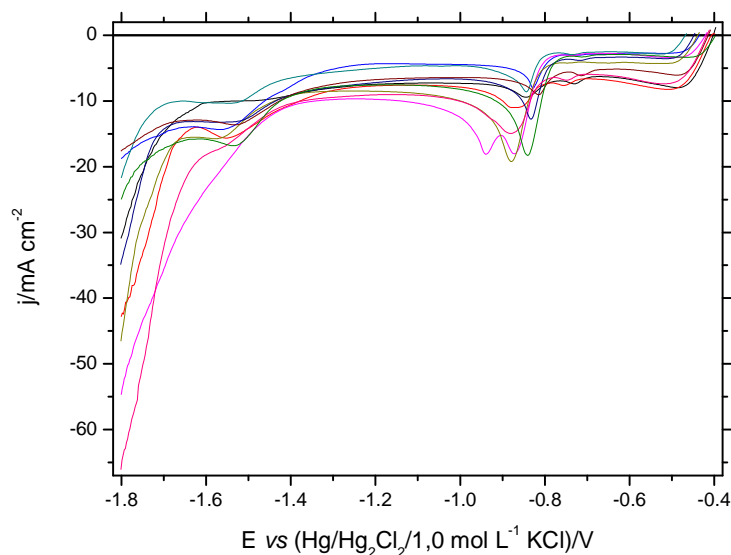


Figura 6.77: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições (—) $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$; (—) $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ e (—) $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA com $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Devido ao grande número de curvas voltamétricas apresentadas em um mesmo gráfico, torna-se difícil a visualização dos processos catódicos, a comparação e a descrição dessas curvas. Logo, para facilitar a análise e interpretação dos resultados obtidos, a partir dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de NTA, estes foram agrupados de acordo com sua composição e divididos em quatro grupos diferentes.

O primeiro grupo contempla os banhos ricos em íons Cu^{2+} , ou seja, o banho 1: $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e o banho 8: $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e o banho onde cada íon metálico está presente exatamente na mesma concentração, ou seja, o banho 7: $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$). O segundo grupo contempla os banhos ricos em íons Zn^{2+} , ou seja, o banho 2: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e o banho 9: $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$). O terceiro grupo contempla os banhos ricos em íons Sn^{2+} , ou seja, o banho 3: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$) e o banho 10: $0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}$). O quarto grupo contempla os banhos ricos em dois desses íons metálicos, ou seja, o banho 4: $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$), rico em íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , o banho 5: $0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), rico em íons Cu^{2+} e Sn^{2+} , e o banho 6: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 0,125 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$), rico em íons Zn^{2+} e Sn^{2+} .

Vale ressaltar aqui que de acordo com os estudos da química de solução, por meio da técnica de titulação potenciométrica e do tratamento estatístico, o pH mais adequado para esse conjunto de banhos foi igual a 4,99.

6.8.1. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO PRIMEIRO GRUPO: 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺, 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ E 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺

Como mencionado anteriormente (seção 6.2.2) os íons metálicos Cu²⁺, Sn²⁺ e Zn²⁺ podem formar espécies hidroxiladas insolúveis, a partir de pH 5,0; 1,5 e 5,5, respectivamente. Sendo assim, para minimizar a acidez do banho, principalmente com respeito aos íons Sn²⁺, foi adicionado NTA ao banho para complexar estes íons. O NTA também participa de equilíbrios ácido/base, logo, esses equilíbrios devem ser considerados, pois a fração α_{NTA} disponível para complexação dos íons metálicos depende do pH [68].

Utilizando-se a concentração das espécies complexas formadas entre os íons Cu²⁺ e Zn²⁺ e H₂O, H⁺, OH⁻ e NTA³⁻, foram determinados os potenciais condicionais (calculados através da equação de Nernst), para E_{[Cu(H₂O)₆]²⁺/Cu} e E_{[Zn(H₂O)₆]²⁺/Zn}, respectivamente, iguais a +0,21 V e -1,23 V, independente da composição do banho. Já, os E_{[CuNTA]⁻/Cu}, E_{[Cu(NTA)₂]⁴⁻/Cu}, E_{[ZnNTA]⁻/Zn} e E_{[Zn(NTA)₂]⁴⁻/Zn} foram iguais a -0,33 V, -0,46 V, -1,34 V e -1,38 V, independente da composição do banho. Comparando-se os valores dos complexos formados a partir dos banhos de Cu(II) e Zn(II) na razão 1:1 com NTA, com aqueles obtidos a partir dos banhos de Cu(II) e Zn(II) na razão 1:1 com EDTA, isto é, os E_{[CuY]²⁻/Cu} e E_{[ZnY]²⁻/Zn} iguais a -0,46 V e -1,51 V, respectivamente, pode-se verificar que na presença de NTA, estes potenciais condicionais foram deslocados para um valor menos negativo. Sendo assim, estes resultados levam a inferir que os complexos de Cu(II) e Zn(II) com NTA, facilitam o processo de eletrodeposição destes íons, em relação ao EDTA.

De acordo com LUSHINA et al. [44], o Sn pode formar com o NTA, os seguintes complexos: [SnHNTA], [SnNTA]⁻ e [Sn(NTA)₂]⁴⁻. Deve-se mencionar que

para estes complexos não foi possível determinar o potencial condicional, pois as constantes de formação não foram encontradas na literatura. No entanto, analisando-se os valores das constantes de formação dos complexos Cu(II) e Zn(II) na presença de NTA, isto é $10^{12,96}$ e $10^{10,67}$ respectivamente, ou na presença de EDTA, isto, $10^{18,80}$ e $10^{16,50}$, respectivamente, pode-se verificar que na presença de NTA, estas são cerca de $\approx 30,0\%$ menores. Sendo assim, considerou-se o mesmo comportamento (sem definir valores para as constantes) para relacionar os complexos do Sn^{2+} com NTA e EDTA. Pode-se observar que as constantes de formação das espécies complexas $[\text{MNTA}]^-$ são menores que para as espécies complexas $[\text{M}(\text{NTA})_2]^{4-}$, onde M é Cu^{2+} ou Zn^{2+} . Sendo assim, as espécies $[\text{M}(\text{NTA})_2]^{4-}$ tendem a se reduzir em um potencial mais negativo que as espécies $[\text{MNTA}]^-$. Logo, o mesmo comportamento será adotado para os complexos $[\text{SnNTA}]^-$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$.

As Figs. 6.78(a)–(c) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir dos banhos ácidos ($\text{pH} \approx 4,99$), contendo os sais de Cu, Sn e Zn em várias concentrações, isto é, $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, respectivamente, e todos eles com uma concentração fixa de NTA igual a $0,60 \text{ mol L}^{-1}$. Também, para melhor comparação, a Fig. 6.78(d) mostra as curvas voltamétricas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos reportados acima. Os perfis voltamétricos apresentaram, independente da composição do banho, quatro processos catódicos.

A Tabela 6.30 mostra os potenciais (E) e a densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.30: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

	Banho (1)	Banho (2)	Banho (3)
$E_{c1}/\text{V};$ $-j_{c1}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,51; 3,56	-0,51; 8,20	-0,49; 9,57
$E_{c2}/\text{V};$ $-j_{c2}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,72; 3,83	-0,75; 7,62	-0,73; 8,81
$E_{c3}/\text{V};$ $-j_{c3}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,83; 12,90	-0,87; 10,94	-0,84; 11,38
$E_{c4}/\text{V};$ $-j_{c4}/\text{mA cm}^{-2}$	-1,57; 13,33	-1,55; 15,59	onda (entre $\approx -1,35$ e $\approx -1,61$); (entre $\approx 10,20$ V e $\approx 12,34$)

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição não afetou as principais características dos voltamogramas, pois todos apresentaram o mesmo número de processos catódicos, os quais mesmo sofrendo um deslocamento de E e aumento ou diminuição na j (ver análise mais adiante), estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.

O aumento em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,61$ V (Figs. 6.78(a)–(d)) pode ser relacionado à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), a qual ocorre em paralelo ao processo de eletrodeposição de Cu, Sn e Zn.

Pode ser verificado na Fig. 6.78(d) que potencial inicial de eletrodeposição (E_{id}) a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, foram respectivamente, $-0,40$ V, $-0,41$ V e $-0,45$ V. Estes resultados levam a inferir que o processo de eletrodeposição se inicia com a redução de Cu(II), pois o valor do

$E_{[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Cu}}$ foi de $-0,46$ V. Segundo a literatura [79] é comum um sobrepotencial de nucleação entre $0,10 - 0,16$ V.

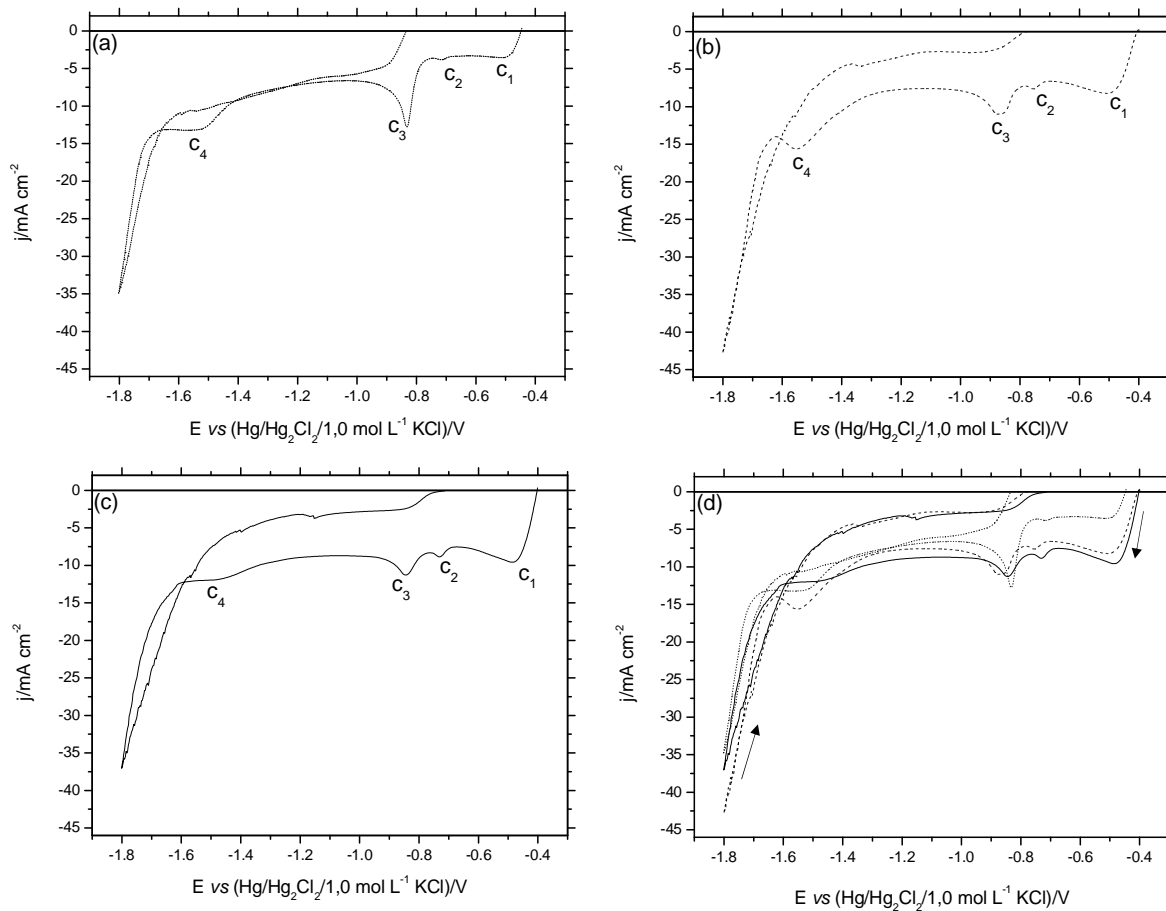


FIGURA 6.78: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$; (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (d) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode ser notado na Fig. 6.78(d) que a taxa de eletrodeposição, na região do pico c_1 (entre $\approx -0,40$ V e $\approx -0,67$ V), foi afetada pelas concentrações dos

complexos $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{SnNTA}]^-$, pois j nesta região aumentou quando a concentração desses complexos nos banhos tornaram-se maiores, por exemplo, em $-0,50$ V, j foi $-3,56$ mA cm^{-2} ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$), $-8,17$ mA cm^{-2} ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $-9,51$ mA cm^{-2} ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$).

Como mencionado anteriormente, o complexo $[\text{SnNTA}]^-$ se reduz antes do complexo $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$, sendo assim, pode-se inferir que na região do pico c_1 , o complexo $[\text{SnNTA}]^-$ se reduz junto com o complexo $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$. Deve-se ressaltar que, Cu e Sn codepositaram já na região do pico c_1 (ver seção EDX).

Foi visto que na região do pico c_2 (entre $\approx -0,67$ V e $\approx -0,79$ V), j também aumentou, por exemplo, em $-0,73$ V, j foi $-3,77$ mA cm^{-2} ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$), $-6,84$ mA cm^{-2} ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $-8,95$ mA cm^{-2} ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$). Então, o aumento em j também foi devido à codeposição de Cu e Sn, porém, nesta região, o Sn se reduziu a partir do complexo $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$.

Ainda, para os banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, um pico c_3 (região entre $\approx -0,79$ V e $\approx -1,26$ V) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado, corroborando o $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$, ou seja, $-1,12$ V, o qual está na região entre $\approx -0,79$ V e $\approx -1,26$ V.

Finalmente, a redução dos complexos $[\text{ZnNTA}]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$, ocorreram na região da onda c_4 (entre $\approx -1,26$ V e $\approx -1,66$ V), independente da composição do banho. Estes resultados corroboraram com os $E_{[\text{ZnNTA}]^-/\text{Zn}}$ e $E_{[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Zn}}$, isto é, $-1,34$ V e $-1,38$ V. Também, análise de EDX, mostrou codeposição de Cu, Sn e Zn nesta região.

Os resultados obtidos aqui estão de acordo com aqueles reportados na literatura [8,18,76], isto é, ligas binárias de Cu-Sn foram eletrodepositadas em um potencial de eletrodeposição menos negativo que aqueles quando as ligas ternárias Cu-Sn-Zn foram produzidas.

Independente da composição banho observou-se (Figs. 6.78(a)–(c)), que j aumentou na varredura reversa, quando se inverteu a varredura de potenciais em $-1,80$ V na direção a valores de potenciais menos negativos, indicando um aumento na área do eletrodepósito. Também, entrecruzamento pode ser observado, para os banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, respectivamente em $-1,59$ V, $-1,60$ V e $-1,66$ V, então j continua diminuindo.

Estes resultados mostraram que a composição do banho afetou a termodinâmica (mudou o potencial de eletrodeposição) e a cinética (modificou j), desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.

As Figs. 6.79(a)–(c) mostram voltamogramas realizados a partir do substrato de aço 1010, usando apenas o sal de Cu, sal de Sn, sal de Zn ou os sais de Cu, Sn e Zn, respectivamente, nos banhos de eletrodeposição.

Comparando as curvas voltamétricas de eletrodeposição dos metais puros Sn e Zn, respectivamente, a partir dos banhos $0,10\text{Sn}^{2+}$ e $0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.79(a)) com a curva de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.79(a)), pode ser visto que o E_{id} do Sn puro ($-0,78$ V) e do Zn puro ($-0,66$ V) foram deslocados na direção de potenciais negativos, respectivamente, $\approx 260,0$ mV e $\approx 140,0$ mV em relação ao E_{id} de Cu puro, $-0,52$ V. Comportamento similar foi observado para eletrodeposição de Sn e Zn puros, respectivamente, a partir dos banhos $0,075\text{Sn}^{2+}$, $E_{id} -0,85$ V e $0,075\text{Zn}^{2+}$, $E_{id} -0,67$ V (Fig. 6.79(b)) e eletrodeposição de Cu a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}$, $E_{id} -0,52$ V (Fig. 6.79(b)) e também a partir dos banhos $0,050\text{Sn}^{2+}$, $E_{id} -0,87$ V e $0,050\text{Zn}^{2+}$, $E_{id} -0,68$ V (Fig. 6.79(c)) e eletrodeposição de Cu a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}$, $E_{id} -0,48$ V (Fig. 6.79(c)), onde E_{id} dos metais puros, Sn e Zn, foram deslocados para valores muito mais negativos.

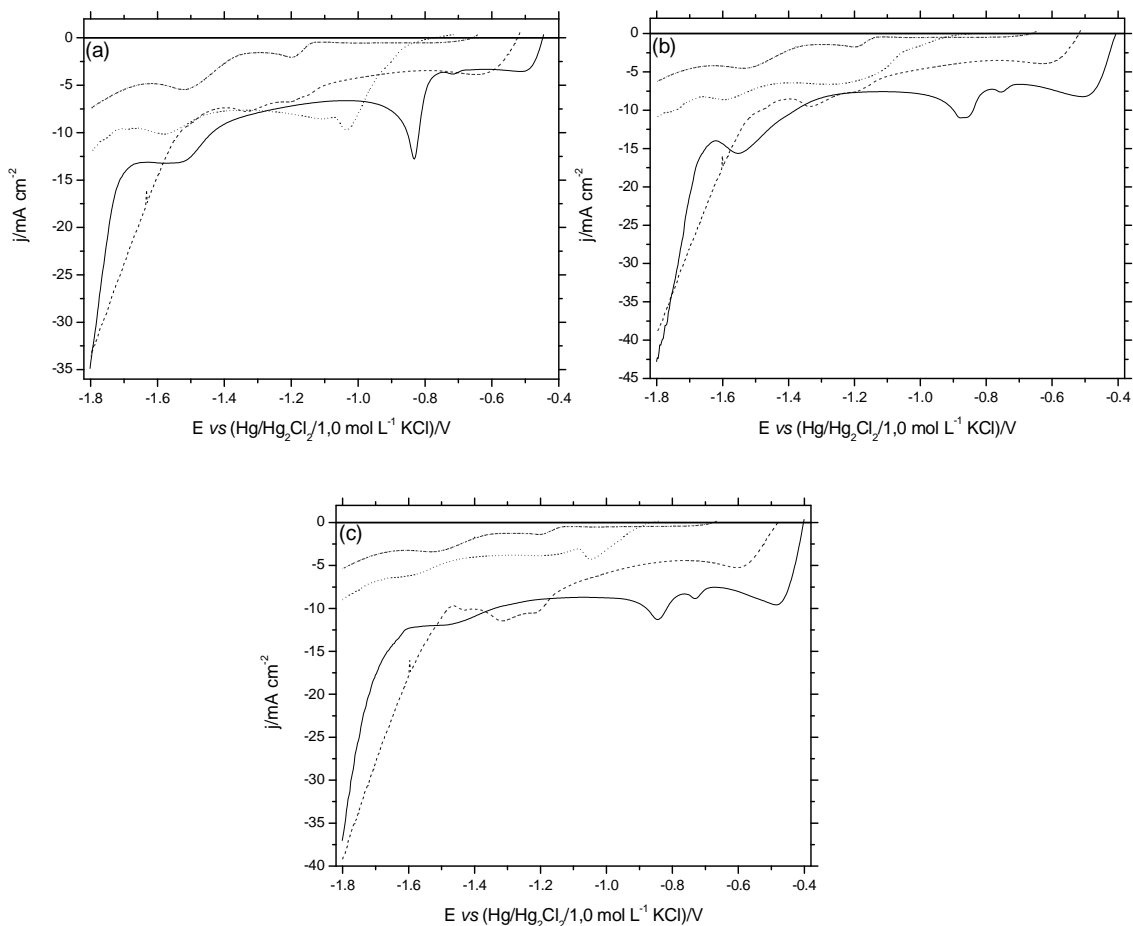


FIGURA 6.79: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,10\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,10\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (—); (b) $0,15\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,075\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,075\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (—) e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Pode se observar, nas Figs. 6.79(a)–(c), que as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ estavam mais próximas da eletrodeposição de Cu

(Fig. 6.79(b)–(c)) do que a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.79(a)), Tabela 6.31. No entanto, ainda nesta Tabela, foi verificado que j_{Cu} foi menor que $j_{\text{Cu-Sn-Zn}}$ e mais próximo de j_{Sn} , a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.31: Densidades de corrente (j) obtidas em $-0,90\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,10\text{Cu}^{2+}$, $0,10\text{Sn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,15\text{Cu}^{2+}$, $0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,20\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:2 com NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Banhos	$-j_{\text{Cu}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{Sn}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{CuSnZn}}/\text{mA cm}^{-2}$
(1) – Fig. 6.79(a)	3,72	2,70	7,64
(2) – Fig. 6.79(b)	3,98	0,35	10,25
(3) – Fig. 6.79(c)	5,03	0,53	9,36

Estes resultados corroboram as concentrações dos íons metálicos nos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, ou seja, a concentração de Cu^{2+} nesses banhos foi maior que as concentrações de Sn^{2+} e Zn^{2+} e, foi igual as concentrações de Sn^{2+} e Zn^{2+} no banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$. Pode-se inferir que as taxas de eletrodeposição foram determinadas pelas concentrações dos complexos de cobre nesta região, a partir dos banhos mencionados acima.

Então, pode ser inferido que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ em diferentes regiões das curvas voltamétricas, foram mais ricos em Cu. No entanto, aqueles produzidos a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ podem ser ricos em Cu ou Sn, dependendo do potencial de eletrodeposição (ver secção 6.7.2, EDX). Além disso, tem sido relatado na literatura [80] que mesmo quando as concentrações de Cu e Sn no banho de eletrodeposição são basicamente as

mesmas, ligas com elevado teor de metal menos nobre podem ser produzidas, dependendo do potencial de eletrodeposição. Os resultados obtidos aqui, a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, corroboraram com a literatura.

Para caracterizar os processos catódicos melhor, voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, (Figs. 6.80(a)–(c)), respectivamente, em diferentes velocidades de varredura (v) foram realizados. Pode-se observar que j_p , independentemente do banho de eletrodeposição, aumentou com v . Estes resultados sugerem que os processos de redução podem ser controlados por transporte de massa [71-74].

As Figs. 6.80(a''), 6.80(b') e 6.80(c') mostram que j_p dos picos c_2 e c_3 aumentaram linearmente com $v^{1/2}$, com exceção dos picos c_2 para o banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.80(a'')) e c_3 para o banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.80(c'')), onde j_p não aumentou linearmente com $v^{1/2}$. Assim, nesses casos, os resultados sugerem que o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa e transferência de carga.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

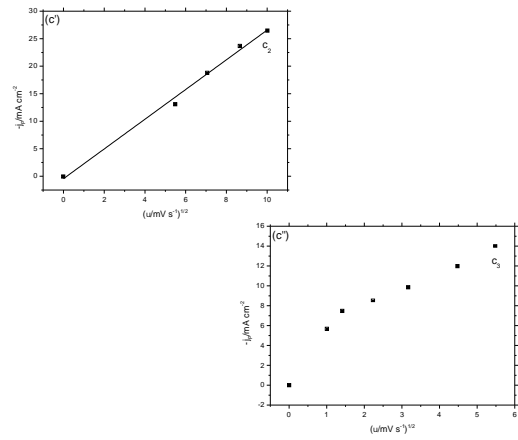
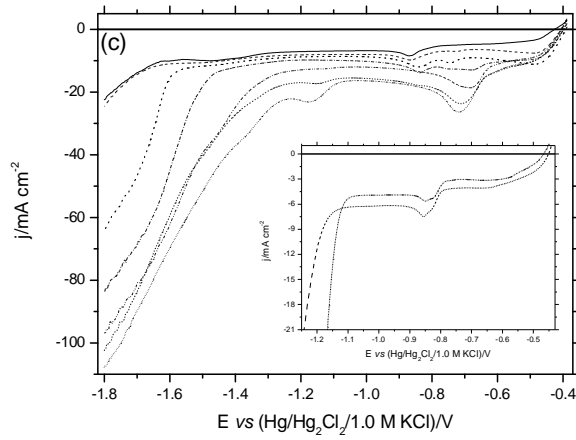
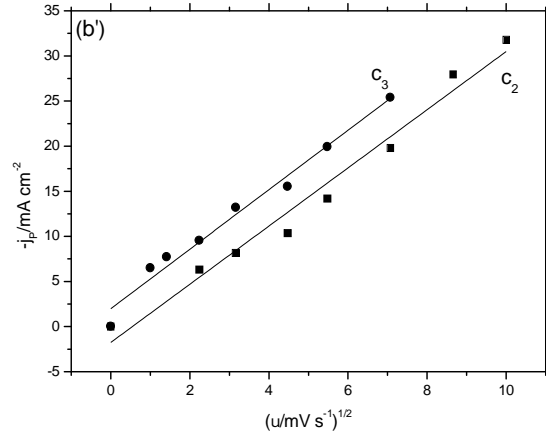
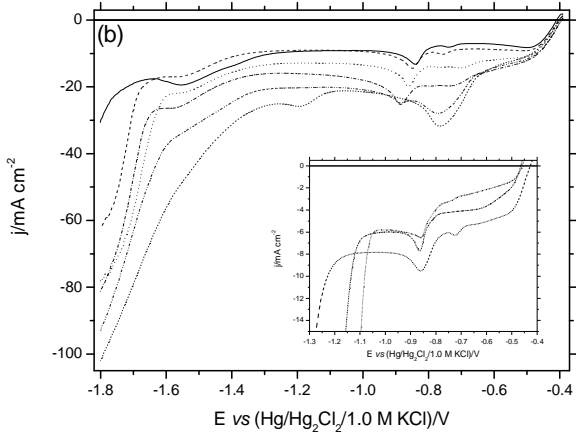
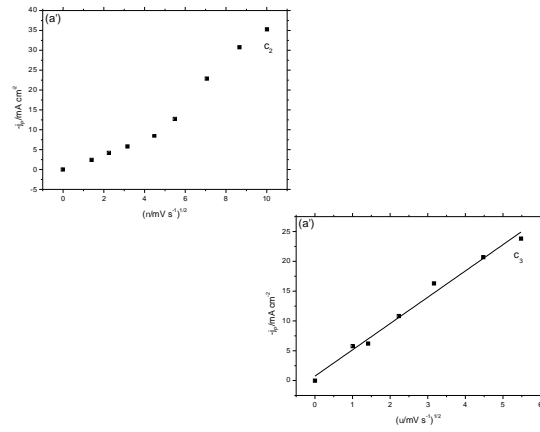
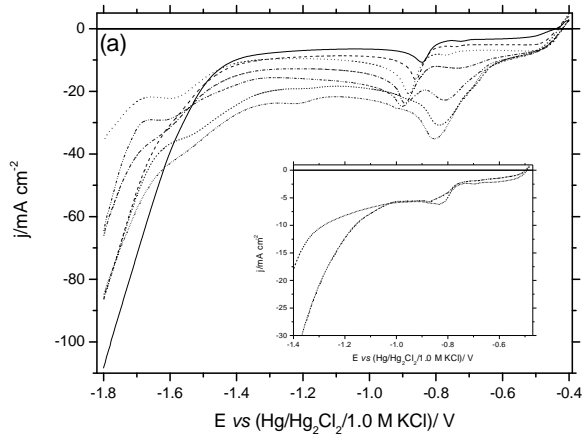


FIGURA 6.80: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA em diferentes v : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') pico c_2 e (a'') pico c_3 ; (b') picos c_2 e c_3 e (c') pico c_2 e (c'') pico c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a), (b) e (c).

A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [71,72].

Na região de pico c_2 , os complexos de Cu(II) e Sn(II) foram reduzidos a Cu e Sn, e o D_0 estimado, para estas espécies, obtido a partir da equação (65) foi igual $1,03 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (para o banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $5,86 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (para o banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), os quais foram menores, conforme o esperado, que o estanita de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [75]. Então, isto foi devido aos íons complexos $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ serem maiores em volume que os íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{HSnO}_2]^-$, respectivamente, e, por conseguinte, tem taxas de difusão menores.

6.8.2. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE NTA: $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ E $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$

Análise de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepósitos, com densidade de carga de eletrodeposição (q_d) $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ com potencial de eletrodeposição (E_d) $-0,51 \text{ V}$; $-0,75 \text{ V}$; $-0,95 \text{ V}$ e $-1,60 \text{ V}$, para estabelecer a relação entre a composição do banho e E_d na codeposição de Cu, Sn e Zn (Tabela 6.32). Deve-se enfatizar que a análise EDX foi realizada na maior área possível do eletrodepósito (35x).

A Tabela 6.32 mostra que em $E_d -0,51 \text{ V}$, independente da composição do banho, já ocorreu codeposição de Cu e Sn. Além disso, esta Tabela mostra que codeposição de Cu e Sn também ocorreu quando os eletrodepósitos foram produzidos em $E_d -0,75 \text{ V}$ e $-0,95 \text{ V}$, independente da composição do banho. Também, pode ser verificado que quando E_d foi mudado de $-0,51 \text{ V}$ para $-0,95 \text{ V}$, o teor de Sn nos eletrodepósitos de Cu-Sn aumentou bastante, isto é, de 11,51 %m para 25,75 %m ($0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), de 11,50 %m para 38,55 %m ($0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e de 8,41 %m para 43,30 %m ($0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$). Este aumento tornou-se mais significativo à medida que a concentração de Sn^{2+} nos banhos aumentou.

TABELA 6.32: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺; 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ e 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺, todos contendo 0,60 mol L⁻¹ de NTA, com q_d 3,0 C cm⁻² em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E _d /V	0,20Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺				0,15Cu ²⁺ /0,075Sn ²⁺ /0,075Zn ²⁺			
	O	Cu	Zn	Sn	O	Cu	Zn	Sn
-0,51	13,14	75,35	-	11,51	14,64	73,84	-	11,50
-0,75	10,84	65,71	-	23,44	13,92	63,17	-	22,90
-0,95	10,34	63,90	-	25,75	18,87	42,58	-	38,55
-1,60	14,80	58,81	4,80	21,59	29,76	38,04	2,72	29,48

* < 2 sigma

E _d /V	0,10Cu ²⁺ /0,10Sn ²⁺ /0,10Zn ²⁺			
	O	Cu	Zn	Sn
-0,51	15,75	75,73	-	8,41
-0,75	7,28	68,35	-	24,37
-0,95	12,47	41,23	-	46,30
-1,60	12,89	39,83	3,14	44,15

* < 2 sigma

Deve ser enfatizado que a redução de Zn(II) ocorreu na região onde RDH foi significativa, de modo que, a competição entre estas duas reações ocorreu e talvez por esse motivo, o conteúdo de Zn detectado tenha sido tão baixo. Ainda, outro fato que poderia explicar a dificuldade da redução de Zn foi que o ânion NTA³⁻ na interface metal/solução, liberado pela redução dos complexos Cu(II) e Sn(II), limitou o transporte do complexo de Zn(II) através da interface metal/solução e conseqüentemente, dificultando sua redução .

Pode ser visto que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.32 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou

hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque em E_d muito negativos, RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos destes íons podem precipitar [41,76,77].

Também, pode ser inferido a partir dos resultados da Tabela 6.32 que, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-0,51$ V e $-0,75$ V a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, a codeposição de Cu-Sn foi preferencial. Além disso, para os eletrodepósitos obtidos a partir deste banho, para E_d $-0,95$ V e $-1,60$ V, respectivamente, codeposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Zn, foi anômala, uma vez que o conteúdo de Sn (metal menos nobre que o Cu) no eletrodepósito foi maior que o conteúdo de Cu e Zn. Para os banhos $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ observou-se que, independentemente de E_d , a codeposição de Cu-Sn ou de Cu-Sn-Zn foi normal, uma vez que o conteúdo de Cu nos eletrodepósitos foi, respectivamente, maior que o conteúdo de Sn ou de Zn e Sn.

Então, estes resultados mostraram que a codeposição de Cu-Sn-Zn ocorreu apenas em E_d $-1,60$ V, independente da composição do banho. Assim, uma transição de E_d foi notada acima, onde ocorre a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, independente da composição do banho. Além disso, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi normal ou anômala, dependendo da composição do banho.

6.8.3. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE NTA: $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ E $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$

Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para os eletrodepósitos produzidos potentiostaticamente em diferentes E_d : $-0,51\text{ V}$; $-0,75\text{ V}$; $-0,95\text{ V}$ e $-1,60\text{ V}$, com q_d $3,0\text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.81(a), (d), (g) e (j)); $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.81(b), (e), (h) e (k)) e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.81(c), (f), (i) e (l)).

Comparando as micrografias de Cu-Sn (Figs. 6.81(a)–(i)), pode-se observar que os eletrodepósitos foram formados, em geral, por uma camada de cristalitos globulares e/ou irregulares coalescidos de diferentes tamanhos, independente da composição do banho, e, em geral, aglomerados de cristalitos de diferentes tamanhos dispersos sobre esta camada foram vistos. Além disso, pode ser visto que estes eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010, com exceção daqueles produzidos em E_d $-0,75\text{ V}$, a partir dos banhos $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.81(d)) e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.81(e)), os quais apresentaram buracos devido às bolhas de H_2 . Estes últimos, embora apresentassem menor tamanho médio de grão, isto é, $0,243\text{ }\mu\text{m}$ e $0,238\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente, Fig. 6.81(d) e Fig. 6.81(e), não tiveram uma morfologia satisfatória. Ainda, nestes casos, a velocidade de nucleação de Cu-Sn foi maior que a taxa de crescimento [81].

Sendo assim, a partir dessas micrografias, pode-se inferir que a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu-Sn foi produzido em E_d $-0,95\text{ V}$ a partir do banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.81(h)), pois o eletrodepósito foi formado por

cristalitos globulares coalescidos de menor tamanho ($0,954 \mu\text{m}$), entre aqueles eletrodepósitos com morfologia aceitável, produzidos a partir dos outros banhos e E_d .

Comparando-se a morfologia dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn (Figs. 6.81(j), (k) e (l)), pode ser visto que suas morfologias foram semelhantes, apresentando uma camada de cristalitos irregulares coalescidos e, sobre essa camada, aglomerados de cristalitos estavam dispersos. Sendo assim, a partir dessas micrografias, pode-se inferir que a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu-Sn-Zn foi produzida em $E_d -1,60 \text{ V}$ a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.81(l)), pois o eletrodepósito foi formado por cristalitos irregulares coalescidos de menor tamanho ($0,539 \mu\text{m}$), que aqueles produzidos a partir dos outros banhos, e neste caso, a velocidade de nucleação de Cu-Sn-Zn foi maior que a taxa de crescimento. Ao contrário, para os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn produzidos a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.81(j)) e $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.81(k)), a taxa de crescimento foi maior que a velocidade de nucleação, ou seja, o tamanho médio dos grãos foi respectivamente, $0,773 \mu\text{m}$ e $0,568 \mu\text{m}$.

PAUNOVIC, et al. [81] reportaram que o curso das reações de crescimento de cristal pode ser marcadamente influenciado, por exemplo, pelo banho químico, pelo potencial aplicado, etc. Os resultados de MEV, no presente trabalho, corroboraram esta literatura.

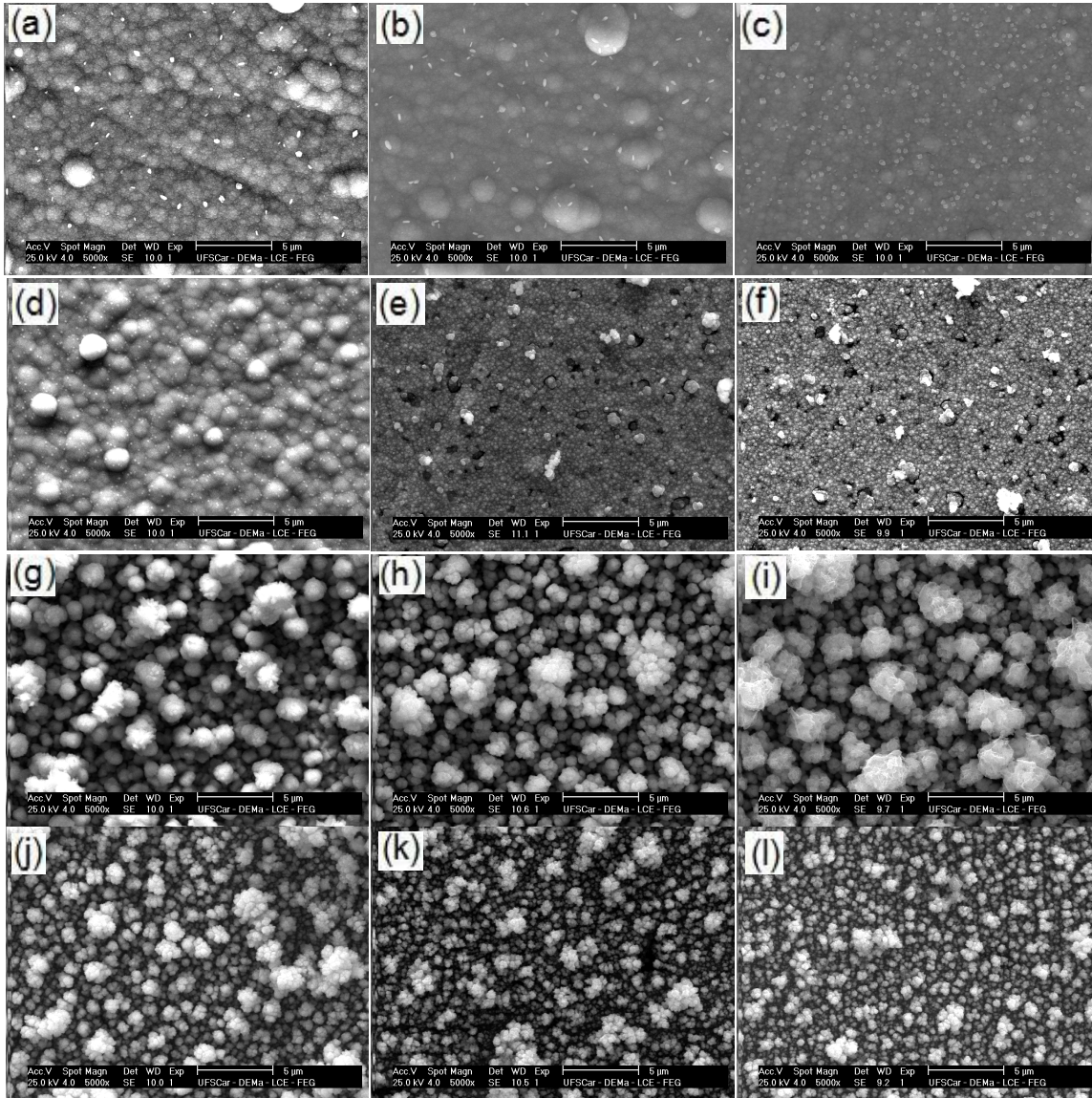


FIGURA 6.81: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,51 \text{ V}$; (d)–(f) $-0,75 \text{ V}$; (g)–(i) $-0,95 \text{ V}$ e (j)–(l) $-1,60 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (d), (g) e (j) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h) e (k) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i) e (l) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

Além disso, verificou-se que a coloração dos eletrodepósitos produzidos em E_d mais negativo que $-0,75 \text{ V}$ foram acinzentados escuros, a partir

dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $\approx 23,0$ %m de Sn; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $\approx 30,0$ %m de Sn e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, $\approx 40,0$ %m de Sn. No entanto, os eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,51$ V e $-0,75$ V foram avermelhados, brilhantes e escuros, respectivamente, já que codeposição de Cu-Sn ocorreu (banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $\approx 70,50$ %m de Cu e $\approx 17,50$ %m de Sn; banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $\approx 68,50$ %m de Cu e $\approx 16,40$ %m de Sn e banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, $\approx 72,0$ %m de Cu e $\approx 17,20$ %m de Sn), independente da composição do banho.

Para avaliar a qualidade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, testes de adesão foram realizados. Em um trabalho anterior do nosso laboratório [77], foi utilizado um teste de aderência existente e padronizado, ou seja, padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63]. Então, neste presente trabalho este teste de adesão, também foi utilizado, pois até onde se sabe, não existe teste de adesão padronizado para filmes eletrodepositados.

Então, primeiramente o método de corte em grade [63] foi aplicado sobre as superfícies dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn. O exame da área testada dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, quanto à adesão, após a remoção da fita levaram a inferir que todos os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn mostraram, em geral, uma aderência regular ao substrato de aço 1010. Deve-se enfatizar que, após a remoção da fita, ainda resta eletrodepósito, em geral, sobre o substrato de aço 1010, sendo assim, o desprendimento observado foi, na maioria das vezes, superficial.

O eletrodepósito obtido a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ foi classificado como Gr_2 (boa aderência), ou seja, uma área de cerca de 15,0 % do eletrodepósito Cu-Sn-Zn foi deslocada, sem deixar o substrato de aço 1010 exposto, ao contrário, os banhos $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, foram classificados como Gr_3 (aderência ruim), ou seja, uma área de mais de 35,0 % do eletrodepósito de Cu-Sn-Zn foi deslocada, deixando algumas regiões do substrato de aço 1010 completamente expostas.

6.8.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE NTA: 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺, 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ e 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺

As Figs. 6.82(a)–(c) mostram os padrões de difração de raios-X (DRX) dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻² a partir dos banhos 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺; 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ e 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺, respectivamente. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

A análise dos difratogramas das Figs. 6.82(a)–(c) mostra que muitos dos picos observados foram devido ao substrato de aço 1010 sobre o qual o filme foi eletrodepositado. Os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos, independente da composição do banho, indicaram a presença das fases binárias Cu₅Zn₈ e η-Cu₆Sn₅, mostrando a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Além disso, para os banhos 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺ (Fig. 6.82(a)) e 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ (Fig. 6.82(b)), pode ser observada a fase de Sn puro. A análise de EDX mostrou que estes eletrodepósitos foram mais ricos em Sn (Tabela 6.32).

Vários autores [8,9,11,12,15,18,32,33] investigaram a codeposição de cobre, estanho e zinco e relataram que as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas por uma mistura de metais puros e ligas binárias ou, somente, ligas binárias destes metais.

Assim, os padrões de difração de raios-X mostraram que ligas ternárias de Cu-Sn-Zn cristalinas podem ser obtidas, independente da composição do banho. Além disso, a morfologia e composição química dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foram afetadas pela composição do banho.

Análise de EDX dos eletrodepósitos mostrou a presença de oxigênio (Tabela 6.32). No entanto, DRX não mostrou nenhum composto contendo oxigênio, portanto, estes compostos foram, provavelmente de baixa cristalinidade, tais como hidróxidos precipitados.

Também, foram realizados cálculos envolvendo a composição química obtida por EDX e a composição daquelas fases observadas por DRX, considerando-se a relação de cobre e estanho na liga η -Cu₆Sn₅ e cobre e zinco na liga de Cu₅Zn₈. Tais cálculos mostraram que há uma concordância entre os resultados obtidos por meio das duas técnicas de caracterização, pois o conteúdo de cada elemento (EDX %m) no eletrodepósito permite a formação das fases Sn, Cu₅Zn₈ e η -Cu₆Sn₅ observadas através da análise de DRX.

Além do mais, em $E_d -1,60V$, as fases responsáveis pela formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn, ou seja, Cu₅Zn₈ e η -Cu₆Sn₅ são ricas em Zn e Sn, respectivamente (em geral, o conteúdo desses elementos é o dobro do conteúdo de Cu). Sendo assim, as fases anteriormente mencionadas foram formadas e todo o conteúdo de Zn e Sn foi consumido, exceto para os banhos 0,10Cu²⁺/0,10Sn²⁺/0,10Zn²⁺ e 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ onde o conteúdo de Sn foi dividido entre a formação das fases Sn puro e η -Cu₆Sn₅.

Logo, independente da composição do banho de eletrodeposição, observa-se que em todos os eletrodepósitos sobra uma quantidade significativa de Cu o qual poderia formar outras fases, como por exemplo, Cu puro ou óxidos e hidróxidos de cobre, no entanto, com reportado anteriormente, estes compostos são provavelmente de baixa cristalinidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

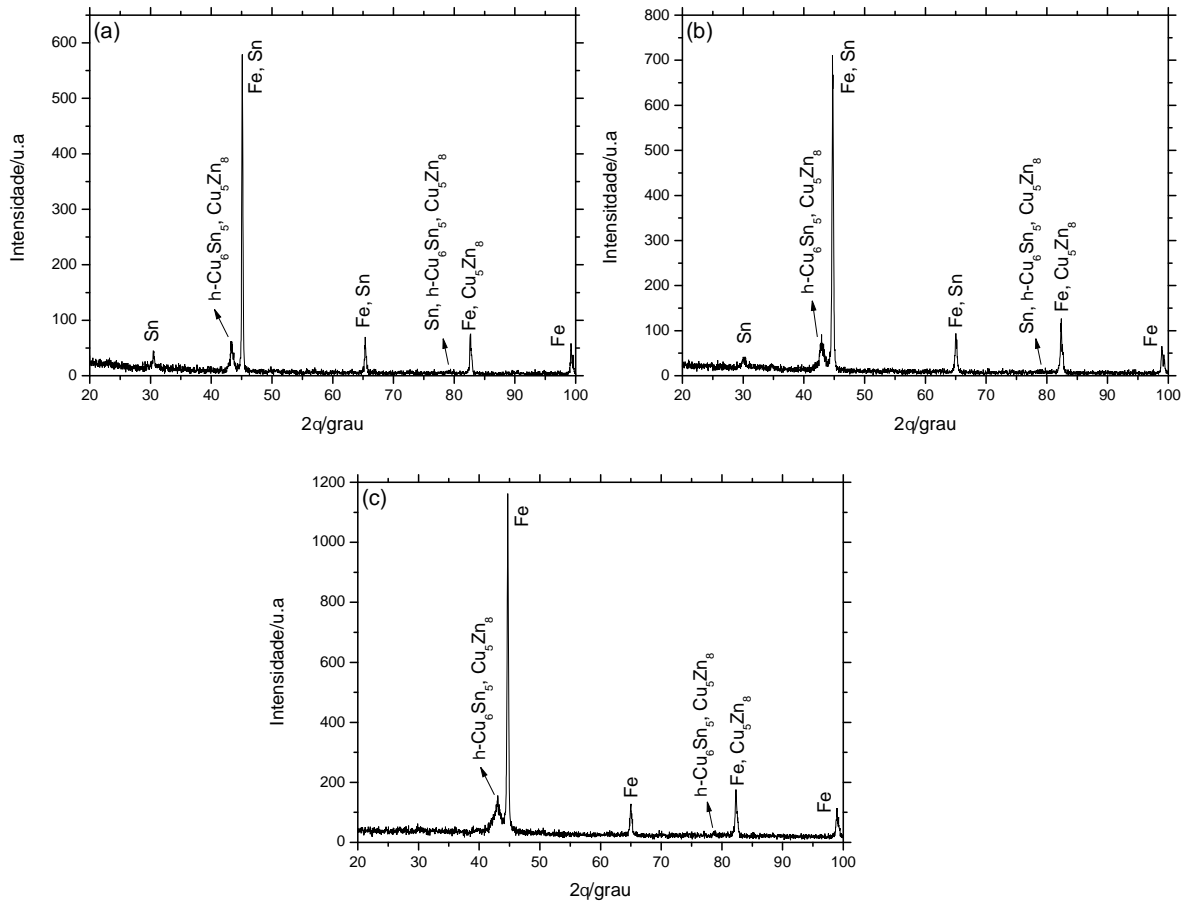


FIGURA 6.82: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

6.8.5. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO PRIMEIRO GRUPO À BASE DE NTA: $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ E $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$

Análise de microscopia óptica confocal (MOC) foi usada para revelar a topografia da superfície e a rugosidade média (R_a) dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn sobre o substrato de aço 1010. Deve-se ressaltar que esta análise foi realizada na maior área possível dos eletrodepósitos (aumento de 5x). Os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn produzidos potentiostaticamente em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, Figs. 6.83(a)–(c), respectivamente. Antes de utilizar o eletrodo de aço 1010 para análise de MOC, sua superfície foi polida mecanicamente com lixa 1200 e alumina $0,30$ μm , como descrito na seção Experimental.

Analisando as Figs. 6.83(a)–(c) pode-se verificar que a topografia da superfície dos eletrodepósitos apareceu rugosa nessa resolução. O perfil de altura, obtido por meio do laser, é interpretado como topografia. Uma vez que estão na mesma escala, é claro que o perfil da superfície rugosa aumentou, quando a concentração de Cu^{2+} no banho diminuiu. Os valores de R_a medidos foram de $2,98$ μm (para o banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$); $1,94$ μm (para o banho $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $1,48$ μm (para o banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$). Estes resultados corroboram aqueles da topografia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

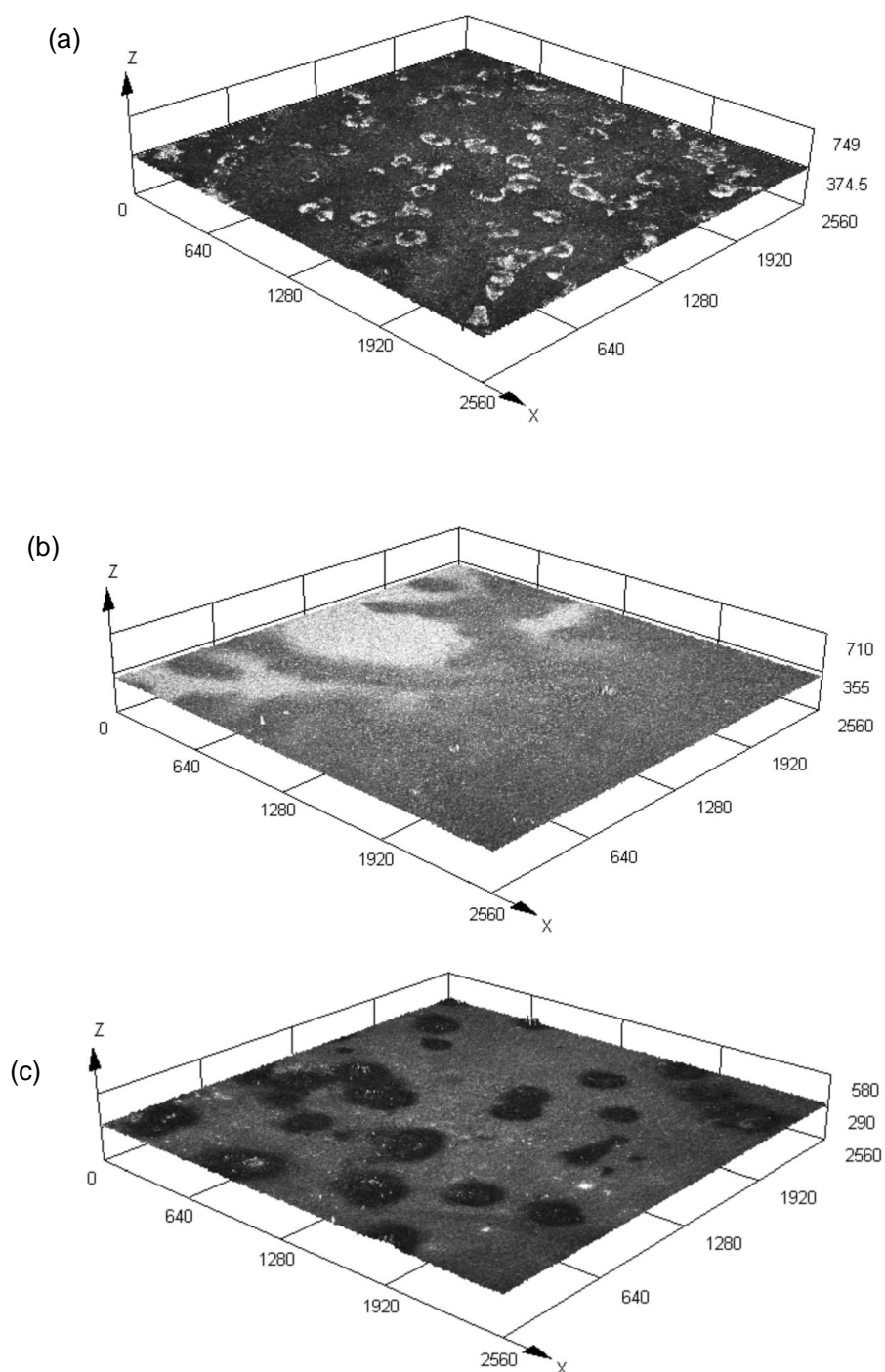


FIGURA 6.83: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

Em muitos casos, a rugosidade da superfície aumenta à medida que o tamanho médio dos grãos aumenta, porém este trabalho indica que isto nem sempre é assim, por exemplo, o tamanho médio dos grãos do eletrodepósito produzido a partir do banho $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ ($0,568 \mu\text{m}$) foi maior que aquele produzido a partir do banho $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ ($0,773 \mu\text{m}$) e o primeiro foi mais rugoso. Aqui, observa-se que a diminuição do tamanho dos grãos levou a um aumento da rugosidade dos eletrodepósitos. Comportamento semelhante foi observado por outros autores [77,83-85].

6.8.6. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO SEGUNDO GRUPO: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$

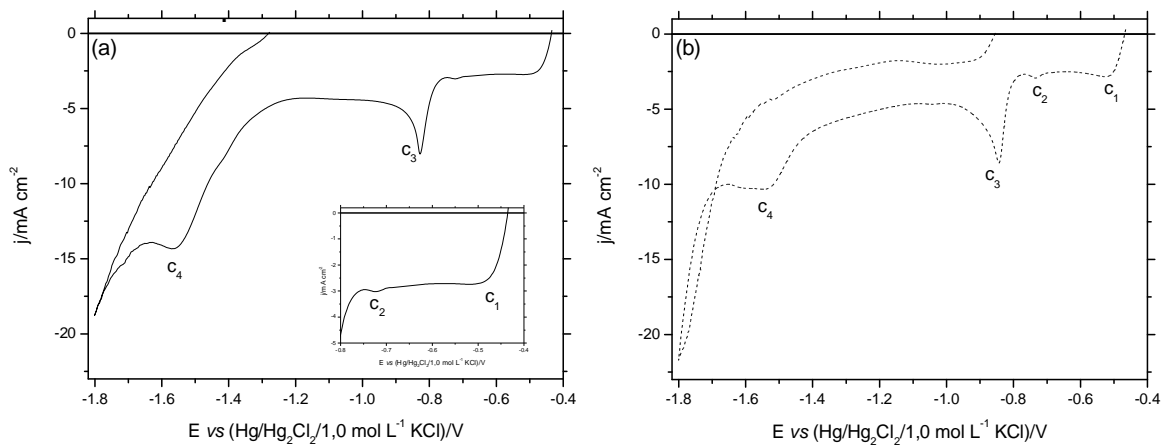
As Figs. 6.84(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos ($\text{pH} \approx 4,99$) contendo os sais de Cu, Sn e Zn em diferentes concentrações, isto é, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, respectivamente, ambos com uma concentração fixa de NTA igual a $0,60 \text{ mol L}^{-1}$. Também, para melhor comparação, a Fig. 6.84(c) mostra as curvas voltamétricas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos reportados acima. Os perfis voltamétricos apresentaram, independente da composição do banho, quatro processos catódicos.

A Tabela 6.33 mostra os E e a j_p dos picos catódicos, observados a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.33: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (2) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

	Banho (1)	Banho (2)
$E_{c1}/\text{V};$	-0,52; 2,75	-0,53; 2,86
$-j_{c1}/\text{mA cm}^{-2}$		
$E_{c2}/\text{V};$	-0,72; 3,03	-0,73; 2,92
$-j_{c2}/\text{mA cm}^{-2}$		
$E_{c3}/\text{V};$	-0,83; 7,27	-0,84; 8,59
$-j_{c3}/\text{mA cm}^{-2}$		
$E_{c4}/\text{V};$	-1,57; 14,28	-1,55; 10,36
$-j_{c4}/\text{mA cm}^{-2}$		

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição não afetou as principais características dos voltamogramas, pois todos apresentaram o mesmo número de processos catódicos, os quais mesmo sofrendo um deslocamento de E e aumento na j (ver análise mais adiante), estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.



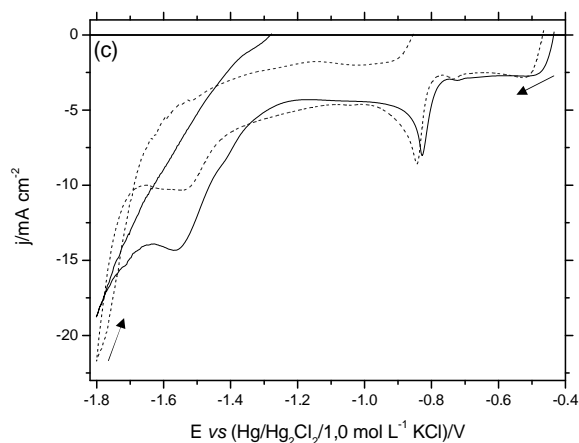


FIGURA 6.84: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. pH 4,99 e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

O aumento em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,69\text{ V}$ (Figs. 6.84(a)–(c)) pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição de Cu, Sn e Zn.

Pode ser verificado na Fig. 6.84(c) que E_{id} a partir dos banhos $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, foram respectivamente, $-0,47\text{ V}$ e $-0,44\text{ V}$. Estes resultados levam a inferir que o processo de eletrodeposição se inicia com a redução de Cu(II), pois o valor do $E_{[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Cu}}$ foi de $-0,46\text{ V}$. Segundo a literatura [79], um sobrepotencial de nucleação de $0,10 - 0,16\text{ V}$ pode ser considerado.

Pode ser notado na Fig. 6.84(c) que a taxa de eletrodeposição, em toda varredura catódica foi bastante próxima para ambos os banhos, alternando regiões onde j foi maior para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ ou para o

banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$. Contudo, desde o início do processo de redução, região do pico c_1 (entre $\approx -0,43$ V e $\approx -0,62$ V), j foi afetado pela redução dos complexos $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{SnNTA}]$, pois j aumentou quando a concentração desses complexos nos banhos tornaram-se maiores, por exemplo, em $-0,53$ V, j foi $-2,54$ mA cm^{-2} ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e $-2,84$ mA cm^{-2} ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$).

Foi visto que na região do pico c_2 (entre $\approx -0,62$ V e $\approx -0,77$ V), j também aumentou, por exemplo, em $-0,72$ V, j foi $-2,81$ mA cm^{-2} ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e $-3,02$ mA cm^{-2} ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$). Então, o aumento em j também foi devido à codeposição de Cu e Sn, porém, nesta região, o Sn se reduziu a partir do complexo $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$.

Deve ser enfatizado que análises de EDX e MEV foram realizadas nos eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,51$ V (região do pico c_1) e $-0,75$ V (região do pico c_2) e estes resultados mostraram que a codeposição de Cu e Sn ocorreu nestas regiões (ver Tabela 6.35).

Ainda, para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, um pico c_3 (região entre $\approx -0,77$ V e $\approx -1,20$ V) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado. Estes resultados corroboraram o $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$, ou seja, $-1,12$ V, o qual está na região entre $\approx -0,79$ V e $\approx -1,26$ V.

Finalmente, a redução das espécies complexas $[\text{ZnNTA}]$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$, ocorreu apenas na região da onda c_4 (entre $\approx -1,20$ V e $\approx -1,69$ V), independente da composição do banho. Estes resultados corroboraram os $E_{[\text{ZnNTA}]/\text{Zn}}$ e $E_{[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Zn}}$, isto é, $-1,34$ V e $-1,38$ V. Também, análise de EDX, mostrou codeposição de Cu, Sn e Zn nesta região.

Observa-se ainda que j aumentou na varredura reversa apenas para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, quando se inverteu a varredura de potenciais em $-1,80$ V em direção a valores de potenciais menos negativos, indicando um aumento na área do eletrodepósito. Também, entrecruzamento pode ser observado, em $-1,69$ V, então j continua diminuindo.

Estes resultados mostraram que a composição do banho afetou a termodinâmica e a cinética, desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.

As Figs. 6.85(a)–(b) mostram voltamogramas realizados a partir do substrato de aço 1010, usando apenas o sal de Cu, sal de Sn, sal de Zn ou os sais de Cu, Sn e Zn, respectivamente, nos banhos de eletrodeposição.

Comparando as curvas voltamétricas de eletrodeposição dos metais puros Sn e Zn, respectivamente, a partir dos banhos $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.85(a)) e $0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,15\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.85(b)) com as curvas de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.85(a)) e $0,075\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.85(b)), pode ser visto que os E_{id} do Sn puro ($-0,67\text{ V}$ e $-0,79\text{ V}$, respectivamente Figs. 6.85(a) e 6.85(b)) e do Zn puro ($-0,77\text{ V}$ e $-0,87\text{ V}$, respectivamente Figs. 6.85(a) e 6.85(b)) foram mudados, $\approx 70,0\text{ mV}$ e $\approx 150,0\text{ mV}$, respectivamente, Fig. 6.85(a) e $\approx 280,0\text{ mV}$ e $\approx 360,0\text{ mV}$, respectivamente, Fig. 6.86(b), na direção de potenciais mais negativos em relação ao E_{id} de Cu puro ($-0,60\text{ V}$ e $-0,51\text{ V}$, respectivamente Figs. 6.85(a) e 6.85(b)).

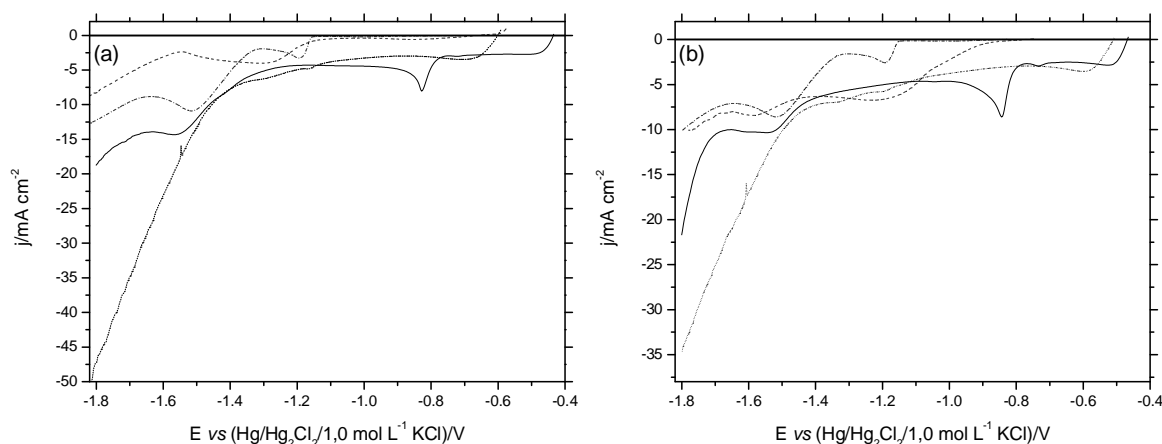


FIGURA 6.85: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,050\text{Sn}^{2+}$ (-.....), $0,20\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (—) e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,075\text{Sn}^{2+}$ (-.....), $0,20\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Pode se observar, nas Figs. 6.87(a)–(b) e Tabela 6.34, que as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ estavam mais próximos da eletrodeposição de Cu (Figs. 6.87(a)–(b)), até o potencial $\approx -1,15$ V, Tabela 6.34. Contudo, pode-se observar ainda nesta Tabela que, a partir de $\approx -1,15$ V, j_{Sn} aumenta e também se aproxima mais da $j_{\text{Cu-Sn-Zn}}$. Para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, o valor de $j_{\text{Cu-Sn-Zn}}$ foi intermediário a j_{Cu} e j_{Sn} .

TABELA 6.34: Densidades de corrente (j) obtidas em $-0,90\text{V}$ e $-1,51\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,075\text{Cu}^{2+}$, $0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:2 com NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Banhos	E/V	$-j_{\text{Cu}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{Sn}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{CuSnZn}}/\text{mA cm}^{-2}$
(1) – Fig. 6.85(a)	-0,90	3,09	0,60	4,76
(2) – Fig. 6.85(b)	-0,90	3,15	0,44	5,87
(1) – Fig. 6.85(a)	-1,51	13,71	10,80	12,47
(2) – Fig. 6.85(b)	-1,51	10,59	8,51	9,79

Então, pode ser inferido que os eletrodépósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ em diferentes regiões das curvas voltamétricas, podem ser ricos em Cu ou Sn, dependendo do potencial de eletrodeposição (ver secção 6.7.7, EDX), como relatado na literatura [80] quando as concentrações de Cu e Sn no banho de eletrodeposição são basicamente as mesmas, ligas com elevado teor de metal menos nobre pode ser produzida, dependendo do potencial de eletrodeposição. Os resultados obtidos aqui corroboraram com a literatura.

Para caracterizar os processos catódicos melhor, voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e

0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, Figs. 6.86(a)–(b), respectivamente, em diferentes v foram realizados. Pode-se observar que j_p , independentemente do banho de eletrodeposição, aumentou com v . Estes resultados sugerem que os processos de redução, podem ser controlados pelo transporte de massa [71-74].

As Figs. 6.86(a')–(b') mostram que j_p dos picos c_2 e c_3 aumentaram linearmente com $v^{1/2}$. A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [71,72].

Na região do pico c_2 , espécies complexas de Cu(II) e Sn(II), foram reduzidas a Cu e Sn, a partir dos banhos aqui estudados, e o D_0 estimado, para estas espécies, foi obtido a partir da equação (65). D_0 estimado para o pico c_2 foi igual $1,55 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $2,28 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a partir dos banhos 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, respectivamente, os quais foram menores, conforme o esperado, que o estanita de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [75], pois os complexos [Cu(NTA)₂]⁴⁻ e [SnNTA]⁻ são maiores em volume que os íons complexos [Cu(H₂O)₆]²⁺ e [HSnO₂]⁻, respectivamente, e, por conseguinte, tem taxas de difusão menores.

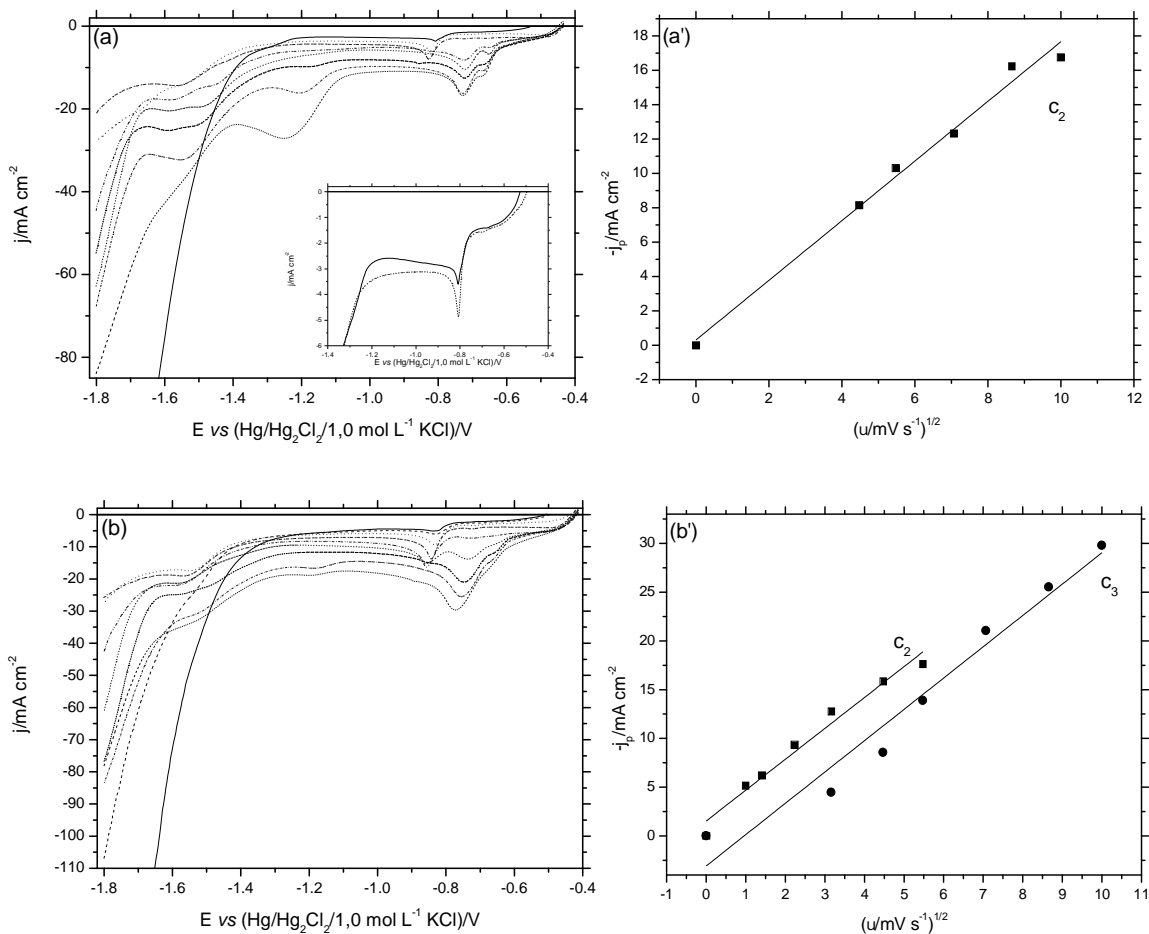


FIGURA 6.86: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA em diferentes u : $1,0\text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0\text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $30,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $50,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----), $75,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0\text{ mV s}^{-1}$ (-----). Variação de j_p vs $u^{1/2}$: (a') picos c_2 e c_3 e (b') picos c_2 e c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a) e (b).

6.8.7. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE NTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$

Análise de EDX foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ em diferentes E_d : $-0,51 \text{ V}$; $-0,75 \text{ V}$; $-0,95 \text{ V}$ e $-1,60 \text{ V}$, para estabelecer a relação entre a composição do banho e E_d na codeposição de Cu, Sn e Zn (Tabela 6.35). Deve-se enfatizar que a análise de EDX foi realizada na maior área possível do eletrodepósito (35x).

A Tabela 6.35 mostra que já em E_d $-0,51 \text{ V}$, independente da composição do banho, codeposição de Cu e Sn ocorreu. Além disso, esta Tabela mostra que apenas codeposição de Cu e Sn ocorreu também quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-0,75 \text{ V}$ e $-0,95 \text{ V}$, independente da composição do banho. Também, pode ser verificado que quando E_d foi mudado de $-0,51 \text{ V}$ para $-0,95 \text{ V}$, o teor de Sn nos eletrodepósitos de Cu-Sn aumentou significativamente, isto é, de $2,65 \text{ \%m}$ para $34,42 \text{ \%m}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$) e de $1,61 \text{ \%m}$ para $34,50 \text{ \%m}$ ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$).

TABELA 6.35: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes potenciais de eletrodeposição (E_d).

E_d/V	$0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$				$0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$			
	O	Cu	Zn	Sn	O	Cu	Zn	Sn
-0,51	2,82	94,53	-	2,65	1,58	96,83	-	1,61
-0,75	4,82	68,52	-	26,67	8,56	74,93	-	16,50
-0,95	24,31	41,27	-	34,42	24,67	40,83	-	34,50
-1,60	19,66	27,63	23,93	28,78	28,77	23,78	10,67	36,78

* < 2 sigma

Além disso, pode ser visto na Tabela 6.35 que codeposição de Cu, Sn e Zn ocorreu apenas em E_d $-1,60 \text{ V}$, independente da composição do banho.

Pode ser visto que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.35 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer pelos motivos já mencionados [41,76,77].

É reportado da literatura que Sn pode levar a eletrodepósitos dendríticos (muito rugosos). Então, os eletrodepósitos mais ricos em Sn (Tabela 6.35), isto é, aqueles produzidos em E_d $-0,95 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (34,42 %m Sn) e do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (34,50 %m Sn) e também em E_d $-1,60 \text{ V}$ a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (36,78 %m Sn) são muito rugosos, devido aos seus altos conteúdos de Sn. Estes eletrodepósitos com maior conteúdo de Sn são os mais rugosos (ver seção MEV), corroborando a literatura [86,87].

Também, pode ser inferido a partir dos resultados da Tabela 6.35 que, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d menor ou igual a $-0,95$ V, independente da composição do banho, a codeposição de Cu-Sn foi preferencial, uma vez que o conteúdo de Cu nos eletrodepósitos foi maior que o conteúdo de Sn e Zn (metais menos nobres que o Cu), mesmo ele não estando em maior concentração no banho de eletrodeposição. Além disso, para eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,60$ V, independente da composição do banho, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi anômala, pois o conteúdo de Sn (metal menos nobre que o Cu) nos eletrodepósitos foi maior que o conteúdo de Cu e Zn.

Então, estes resultados mostraram que a codeposição de Cu-Sn-Zn ocorreu apenas em $E_d -1,60$ V, independente da composição do banho. Assim, uma transição de E_d foi notada acima, onde ocorre a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, independente da composição do banho. Também, ligas de Cu-Sn-Zn anômalas foram formadas, independente da composição do banho.

6.8.8. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$

Análise de MEV foi realizada para os eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em diferentes E_d : $-0,51$ V; $-0,75$ V; $-0,95$ V e $-1,60$ V, com q_d $3,0$ C cm^{-2} a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.87(a), (c), (e) e (g)) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.87(b), (d), (f) e (h)).

As micrografias mostram que independente da composição do banho e de E_d , os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn recobriram totalmente a superfície do substrato de aço 1010.

Através das micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn (Figs. 6.87(a)-(f)) pode-se observar que os eletrodepósitos formados em $E_d -0,51$ V (Figs. 6.87(b)-(a)), independente da composição do banho e $E_d -0,75$ V, a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.87(d)), foram formados por cristalitos globulares coalescidos. Para $E_d -0,75$ V, a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.87(c)), o eletrodepósito foi formado por cristalitos hexagonais coalescidos apresentando sobre este alguns aglomerados de cristalitos dispersos. Para $E_d -0,95$ V (Figs. 6.87(e)-(f)), independente da composição do banho, os eletrodepósitos foram formados por cristalitos irregulares e/ou globulares de diferentes tamanhos.

Comparando-se as micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn (Figs. 6.87(a)-(f)), pode-se inferir que o melhor eletrodepósito foi aquele formado em $E_d -0,75$ V a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.87(d)), pois apresenta cristalitos com menor tamanho, tornando o eletrodepósito mais liso, em comparação aos outros eletrodepósitos de Cu-Sn. Neste caso, o eletrodepósito foi mais coalescido, apresentando menos aglomerados, e a taxa de nucleação foi maior que a taxa de crescimento.

Observando-se as micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn (Figs. 6.87(g)-(h)), pode ser visto que estes foram formados por cristalitos irregulares, apresentando também, aglomerados de cristalitos dispersos sobre o eletrodepósito. Nota-se que o tamanho dos cristalitos diminuiu quando E_d foi de $-0,95$ V para $-1,60$ V. Neste caso, a diminuição no tamanho dos cristalitos pode ser devido à RDH em paralelo ao processo de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, a qual funciona como refinadora de grão, indicando que em $E_d -1,60$ V (bem mais negativo que os outros) a velocidade de nucleação foi maior que a velocidade de crescimento. Comparando as micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, pode-se inferir que o melhor eletrodepósito foi produzido a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.87(g)), pois o eletrodepósito foi mais homogêneo e coalescido, apresentando menos aglomerados dispersos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

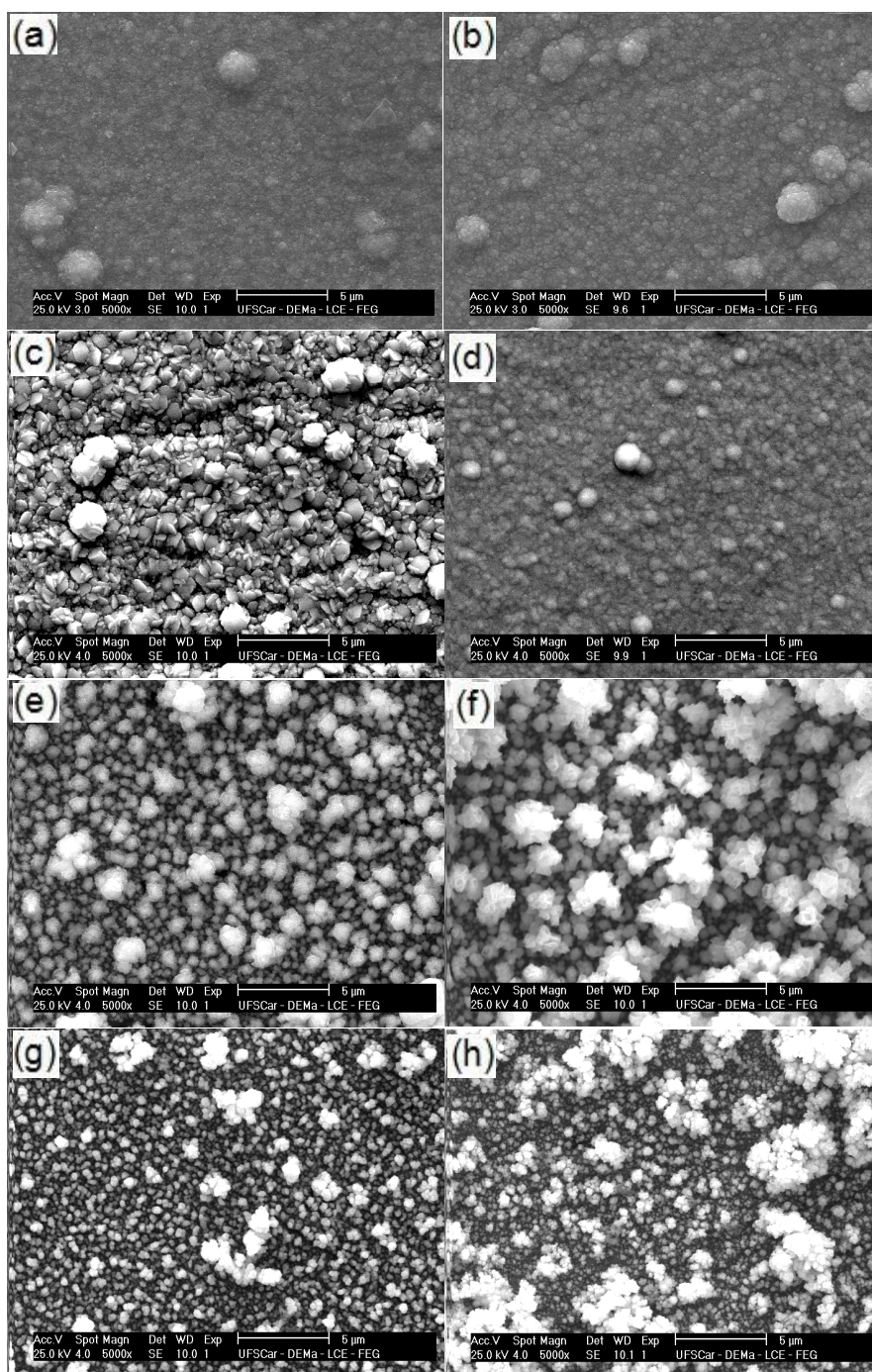


FIGURA 6.87: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(b) $-0,51 \text{ V}$; (c)–(d) $-0,75 \text{ V}$; (e)–(f) $-0,95 \text{ V}$ e (g)–(h) $-1,60 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (c), (e) e (g) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b), (d), (f) e (h) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

Para avaliar a qualidade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos em E_d $-1,60 \text{ V}$ com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, testes de adesão foram realizados, utilizando o padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63]. O exame da área testada dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, quanto à aderência, após a remoção da fita levaram a inferir que todos os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn mostraram uma boa aderência ao substrato de aço 1010. Deve-se enfatizar que, após a remoção da fita, ainda resta eletrodepósito sobre o substrato de aço 1010, sendo assim, o desprendimento observado foi superficial.

Os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$ foram classificados como Gr_2 (boa aderência), ou seja, uma área de cerca de 15,0 % dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foi deslocada, sem deixar o substrato de aço 1010 exposto.

6.8.9. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE NTA: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$

As Figs. 6.88(a)–(b) mostram os padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos obtidos em E_d $-1,60 \text{ V}$ com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ a partir dos banhos

0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, respectivamente. As distâncias cristalográficas observadas, d(hkl), foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

Os difratogramas das Figs. 6.88(a)–(b) mostram que muitos dos picos observados foram devido ao substrato de aço 1010 sobre o qual o filme foi eletrodepositado. Os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos, independente da composição do banho, indicaram a presença das fases binárias Cu₅Zn₈ e η-Cu₆Sn₅ e da fase Sn puro, mostrando a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Também pode ser observada a fase SnO, independente da composição do banho. Vale lembrar que diversos autores [8,18,76] investigaram a codeposição de cobre, estanho e zinco e relataram que as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas por uma mistura de metais puros e ligas binárias ou, somente, ligas binárias destes metal

Estes resultados mostraram que nestes casos, a composição dos banhos, ou seja, 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, não afetou a estrutura dos eletrodepósitos produzidos, embora tenham afetado significativamente suas morfologias e composição química.

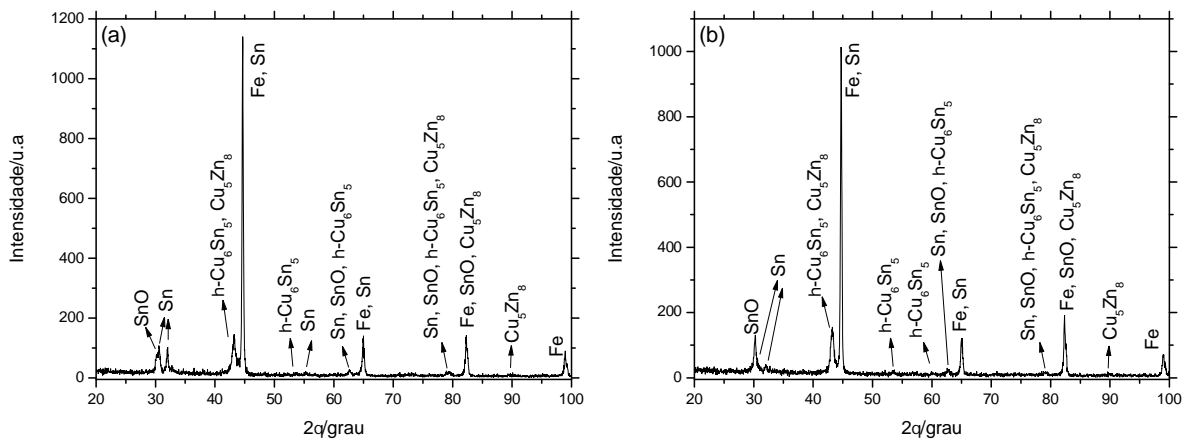


FIGURA 6.88: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d 3,0 C cm⁻², sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d -1,60 V a partir dos banhos (a) 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e (b) 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, todos contendo 0,60 mol L⁻¹ de NTA.

Ainda, foram realizados cálculos envolvendo a composição química obtida por EDX e a composição daquelas fases observadas por DRX, considerando-se a relação de cobre e estanho na liga η -Cu₆Sn₅; cobre e zinco na liga de Cu₅Zn₈ e estanho e oxigênio em SnO. Tais cálculos mostraram que há uma concordância entre os resultados obtidos por meio das duas técnicas de caracterização, pois o conteúdo de cada elemento (EDX %m) no eletrodepósito permite a formação das fases Sn, SnO, Cu₅Zn₈ e η -Cu₆Sn₅ observadas através do DRX.

6.8.10. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO SEGUNDO GRUPO À BASE DE NTA: 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ E 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺

Análise de MOC foi usada para revelar a topografia da superfície e a R_a dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn sobre o substrato de aço 1010. Deve-se ressaltar que esta análise foi realizada na maior área possível dos eletrodepósitos (aumento de 5x). Os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foram produzidos potentiostaticamente em E_d -1,60 V com q_d 3,0 C cm⁻², a partir dos banhos 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ e 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺, Figs. 6.89(a)–(b), respectivamente.

Analisando as Figs. 6.89(a)–(b) pode-se verificar que a topografia da superfície dos eletrodepósitos apareceu rugosa nessa resolução. Observa-se que quando a concentração de íons Zn²⁺ nos banhos diminuiu a superfície rugosa também diminuiu. Os valores de R_a medidos foram de 3,47 μ m (para o banho 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺) e 2,21 μ m (para o banho 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺), corroborando os resultados de topografia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

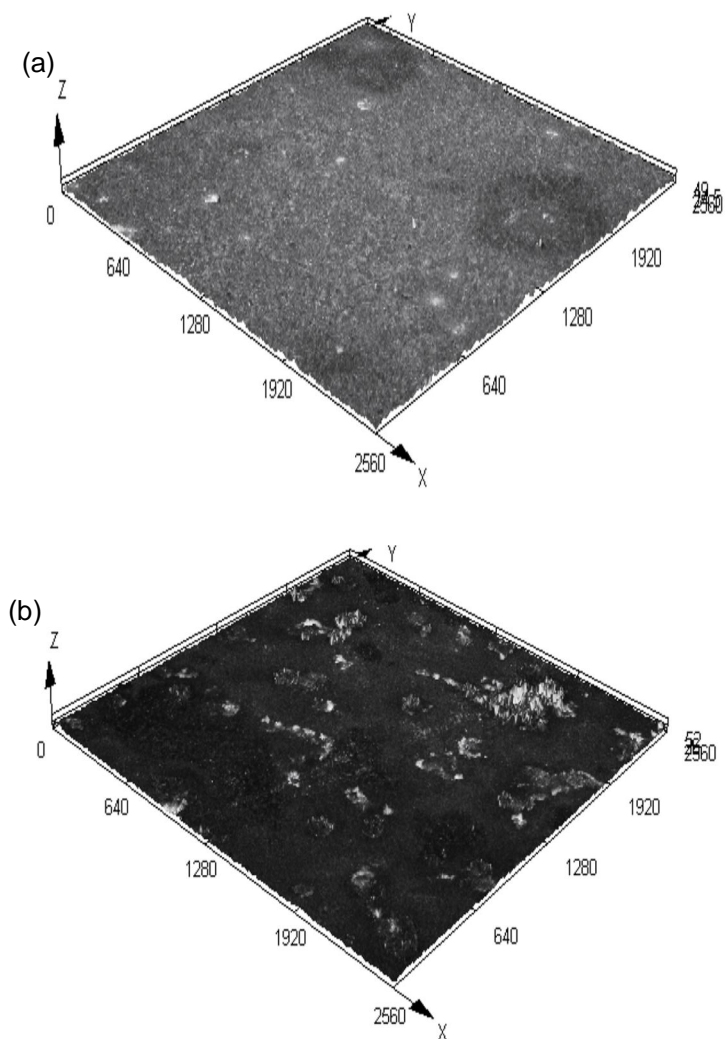


FIGURA 6.89: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d 3.0 C cm^{-2} , sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

6.8.11. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO TERCEIRO GRUPO: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$

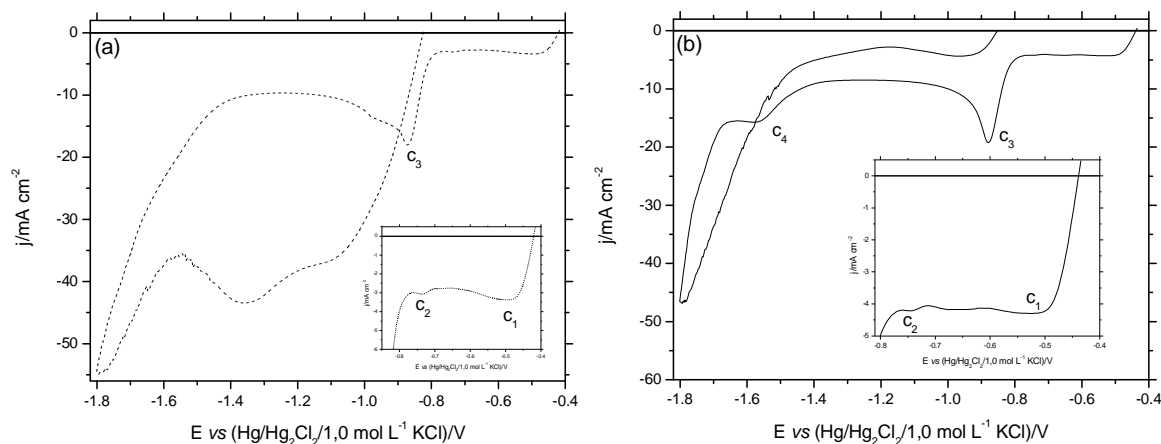
As Figs. 6.90(a)–(b) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir de banhos ácidos ($\text{pH} \approx 4,99$) contendo os sais de Cu, Sn e Zn em diferentes concentrações, isto é, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, respectivamente, ambos com uma concentração fixa de NTA igual a $0,60 \text{ mol L}^{-1}$. Também, para melhor comparação, Fig. 6.90(c) mostra as curvas voltamétricas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos reportados acima. Os perfis voltamétricos apresentaram três processos catódicos a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.90(a)) e quatro processos catódicos a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.90(b)).

A Tabela 6.36 mostra os E e a j_p dos picos catódicos, observados a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.36: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (2) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

	Banho (1)	Banho (2)
$E_{c1}/\text{V};$	-0,50; 3,37	-0,53; 4,29
$-j_{c1}/\text{mA cm}^{-2}$		
$E_{c2}/\text{V};$	-0,74; 3,08	-0,75; 4,21
$-j_{c2}/\text{mA cm}^{-2}$		
$E_{c3}/\text{V};$	-0,87; 18,29	-0,88; 19,38
$-j_{c3}/\text{mA cm}^{-2}$		
$E_{c4}/\text{V};$	-	-1,58; 15,53
$-j_{c4}/\text{mA cm}^{-2}$		

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição afetou as principais características dos voltamogramas, pois o processo catódico c_4 não foi observado a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Mesmo sofrendo um deslocamento de E e aumento ou diminuição na j (ver análise mais adiante), os processos catódicos observados a partir de ambos os banhos estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.



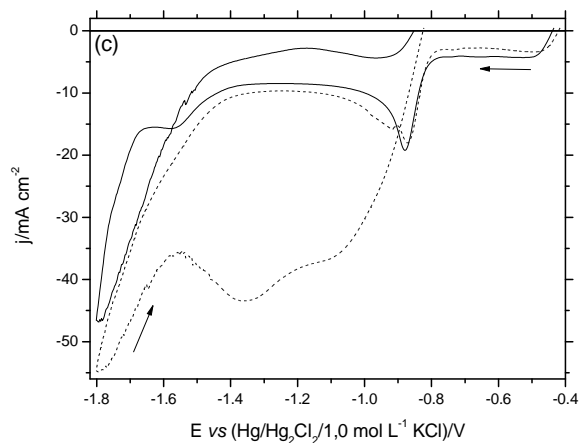


FIGURA 6.90: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

O aumento em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,66\text{ V}$ (Figs. 6.90(a)–(c)) pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo à eletrodeposição de Cu, Sn e Zn.

Pode ser verificado na Fig. 6.90(c) que E_{id} a partir dos banhos $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, foram respectivamente, $-0,44\text{ V}$ e $-0,42\text{ V}$. Estes resultados levam a inferir que o processo de eletrodeposição se inicia com a redução de Cu(II), pois o valor do $E_{[\text{Cu}(\text{NTA})_2]_4^-/\text{Cu}}$ foi de $-0,46\text{ V}$. Segundo a literatura [79], um sobrepotencial de nucleação de $0,10 - 0,16\text{ V}$ pode ser considerado.

Pode ser notado na Fig. 6.90(c) que a taxa de eletrodeposição, em toda varredura catódica foi bastante próxima para ambos os banhos, alternando regiões onde j foi maior para o banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e para o banho

$0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Contudo, desde o início do processo de redução, região do pico c_1 (entre $\approx -0,42$ V e $\approx -0,69$ V), j foi afetado pelas concentrações dos complexos $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{SnNTA}]^-$, sendo que j nesta região aumentou quando a concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ nos banhos tornou-se maior, por exemplo, em $-0,52$ V, j foi $-4,33$ mA cm^{-2} ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $-3,40$ mA cm^{-2} ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$). Estes resultados indicam que a concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ afetou mais a taxa de eletrodeposição na região do pico c_1 que o complexo $[\text{SnNTA}]^-$. Deve-se ressaltar que, a codeposição de Cu e Sn já ocorreu na região do pico c_1 (ver seção 6.7.12, EDX).

Foi visto que na região do pico c_2 (entre $\approx -0,69$ V e $\approx -0,77$ V), j também foi afetado, por exemplo, em $-0,74$ V, j foi $-4,19$ mA cm^{-2} ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$) e $-3,03$ mA cm^{-2} ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$). Então, a variação em j também foi devida à codeposição de Cu e Sn, porém, nesta região, o Sn se reduziu a partir do complexo $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$. Deve ser enfatizado que análises de EDX e MEV foram realizadas nos eletrodepósitos produzidos em $E_d - 0,51$ V (região do pico c_1) e $-0,75$ V (região do pico c_2) e estes resultados mostraram que eletrodeposição de Cu e Sn ocorreu (ver Tabela 6.38).

Ainda, para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, um pico c_3 (região entre $\approx -0,77$ V e $\approx -1,33$ V) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado. Estes resultados corroboraram o $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$, ou seja, $-1,12$ V, o qual está na região entre $\approx -0,79$ V e $\approx -1,26$ V.

Finalmente, a redução das espécies complexas $[\text{ZnNTA}]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$, ocorreu apenas na região do pico c_4 (entre $\approx -1,33$ V e $\approx -1,66$ V), independente da composição do banho. Estes resultados corroboraram os $E_{[\text{ZnNTA}]^-/\text{Zn}}$ e $E_{[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Zn}}$, isto é, $-1,34$ V e $-1,38$ V. Também, análise de EDX, mostrou codeposição de Cu, Sn e Zn nesta região.

Estes resultados mostraram que a composição do banho afetou a termodinâmica e a cinética, desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.

Independente da composição do banho observou-se (Figs. 6.90(a)–(b)) que j aumentou na varredura reversa, quando se inverteu a varredura de potenciais em $-1,80$ V na direção a valores de potenciais menos negativos, indicando um aumento na área do eletrodepósito. Também entrecruzamento pode ser observado para os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, respectivamente, em $-0,89$ V e $-1,57$ V, então j continua diminuindo.

As Figs. 6.91(a)–(b) mostram voltamogramas realizados a partir do substrato de aço 1010, usando apenas o sal de Cu, sal de Sn, sal de Zn ou os sais de Cu, Sn e Zn, respectivamente, nos banhos de eletrodeposição.

Comparando as curvas voltamétricas de eletrodeposição dos metais puros Sn e Zn, respectivamente, a partir dos banhos $0,20\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.91(a)) e $0,15\text{Sn}^{2+}$ e $0,075\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.91(b)) com as curvas de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.91(a)) e $0,075\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 6.91(b)), pode ser visto que o E_{id} do Sn puro ($-0,71$ V e $-0,69$ V, Fig. 6.91(a)) e do Zn puro ($-0,77$ V e $-0,71$ V, Fig. 6.91(b)) foram mudados cerca $\approx 110,0$ mV e $\approx 170,0$ mV, Fig. 6.91(a), e cerca de $\approx 100,0$ mV e $\approx 200,0$ mV, Fig. 6.91(b), na direção de potenciais mais negativos em relação ao E_{id} de Cu puro ($-0,60$ V, Fig. 6.91(a)) e $-0,51$ V, Fig. 6.91(b)).

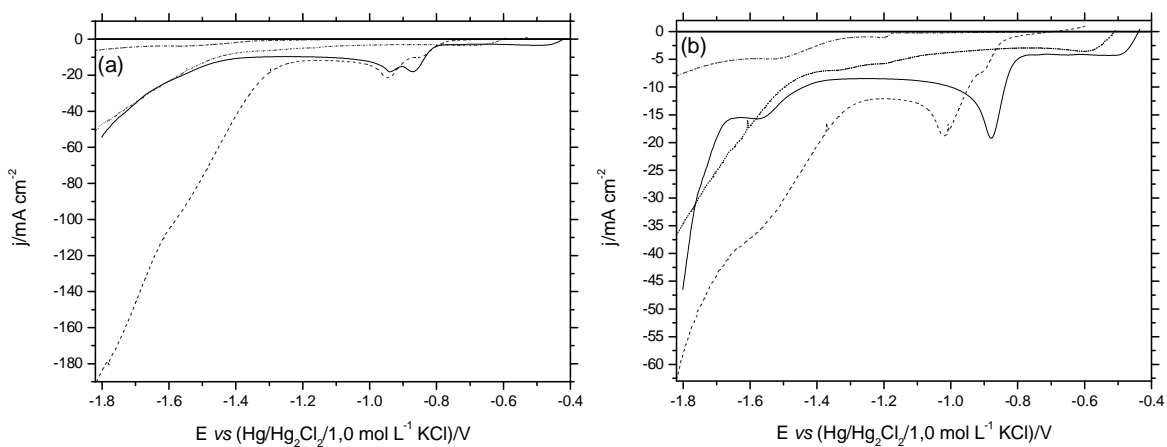


FIGURA 6.91: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,20\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,050\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (—) e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}$ (.....), $0,15\text{Sn}^{2+}$ (-----), $0,075\text{Zn}^{2+}$ (.....) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Pode se observar, nas Figs. 6.91(a)–(b) e Tabela 6.37, que as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ estavam mais próximos da eletrodeposição de Cu (Figs. 6.91(a)–(b)), até os potenciais $\approx -0,79\text{ V}$ e $\approx -0,90\text{ V}$, respectivamente. Entretanto, a partir do potencial $\approx -0,95\text{ V}$, as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn tornam-se intermediárias entre os banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, e estavam mais próximas da eletrodeposição de Sn (Figs. 6.91(a)–(b)), Tabela 6.37.

TABELA 6.37: Densidades de corrente (j) obtidas em $-0,70\text{V}$ e $-1,15\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,20\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,075\text{Cu}^{2+}$, $0,15\text{Sn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:2 com NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0\text{ mV s}^{-1}$.

Banhos	E/V	$-j_{\text{Cu}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{Sn}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{CuSnZn}}/\text{mA cm}^{-2}$
(1) – Fig. 6.91(a)	$-0,70$	3,53	0,33	2,73
(2) – Fig. 6.91(b)	$-0,70$	3,07	0,12	4,11
(1) – Fig. 6.91(a)	$-1,15$	4,70	12,07	9,67
(2) – Fig. 6.91(b)	$-1,15$	5,07	12,35	8,71

Então, pode ser inferido que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ em

diferentes regiões das curvas voltamétricas, podem ser ricos em Cu ou Sn, dependendo do potencial de eletrodeposição (ver secção EDX).

Para caracterizar os processos catódicos melhor, voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, Figs. 6.92(a)–(b), respectivamente, em diferentes v foram realizados. Pode-se observar que j_p , independentemente do banho de eletrodeposição, aumentou com v . Estes resultados sugerem que os processos de redução, podem ser controlados por transporte de massa [71-74].

A Fig. 6.92(b') mostra que j_p do pico c_2 aumentou linearmente com $v^{1/2}$. Entretanto, as Figs. 6.92(a'), (a'') e (b'') mostram que j_p dos picos c_2 e c_3 , a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e c_3 a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, não foram lineares com $v^{1/2}$, sugerindo que nesses casos o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa e transferência de carga.

A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II) e Sn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [71,72].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

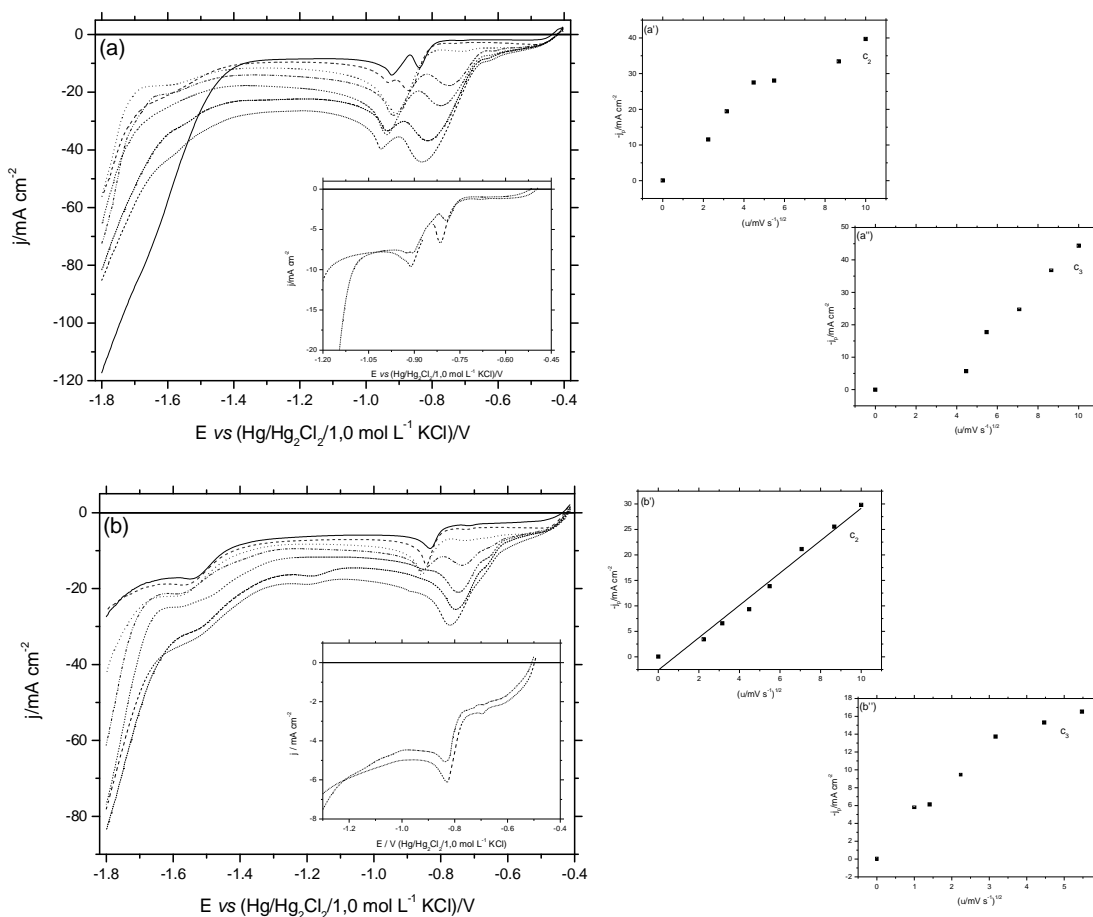


FIGURA 6.92: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA em diferentes v : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (---), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') picos c_2 e c_3 e (b') picos c_2 e c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a) e (b).

Na região do pico c_2 , espécies complexas de Cu(II) e Sn(II), foram reduzidas a Cu e Sn a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, e o D_0 estimado, para estas espécies, foi obtido a partir da equação (65), sendo igual a

$9,99 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, o qual foi menor, conforme o esperado, que o estanho de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [75], pois os complexos $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ são maiores em volume que os íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{HSnO}_2]^-$, respectivamente, e, por conseguinte, tem taxas de difusão menores.

6.8.12. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE NTA:

	0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺	E
	0,075Cu²⁺/0,15Sn²⁺/0,075Zn²⁺	

Análise de EDX foi utilizada para analisar a composição química dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, obtidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ em diferentes E_d : $-0,51 \text{ V}$; $-0,75 \text{ V}$; $-0,95 \text{ V}$ e $-1,60 \text{ V}$, para estabelecer a relação entre a composição do banho e E_d na codeposição de Cu, Sn e Zn (Tabela 6.38). Deve-se enfatizar que a análise de EDX foi realizada na maior área possível do eletrodepósito (35x).

A Tabela 6.38 mostra que já em E_d $-0,51 \text{ V}$, independente da composição do banho, codeposição de Cu e Sn ocorreu. Além disso, esta Tabela mostra que apenas codeposição de Cu e Sn ocorreu também quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-0,75 \text{ V}$ e $-0,95 \text{ V}$, independente da composição do banho. Também, pode ser verificado que quando E_d foi mudado de $-0,51 \text{ V}$ para $-0,95 \text{ V}$, o teor de Sn nos eletrodepósitos de Cu-Sn aumentou significativamente, isto é, de $13,31 \text{ \%m}$ para $76,68 \text{ \%m}$ ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e de $12,80 \text{ \%m}$ para $59,72 \text{ \%m}$ ($0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$).

TABELA 6.38: Composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ em diferentes E_d .

E_d/V	$0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$				$0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$			
	O	Cu	Zn	Sn	O	Cu	Zn	Sn
-0,51	6,04	80,65	-	13,31	5,25	81,95	-	12,80
-0,75	10,01	68,03	-	21,96	5,24	67,69	-	27,07
-0,95	7,82	15,50	-	76,68	17,34	22,94	-	59,72
-1,60	11,28	16,45	4,36	67,92	17,16	31,62	4,21	46,42

* < 2 sigma

Além disso, pode ser visto na Tabela 6.38 que codeposição de Cu, Sn e Zn ocorreu apenas em E_d $-1,60 \text{ V}$, independente da composição do banho.

Pode ser visto que, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.38 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer pelos motivos já mencionados.

É reportado da literatura que Sn pode levar a eletrodepósitos dendríticos (muito rugosos). Então, os eletrodepósitos mais ricos em Sn (Tabela 6.38), isto é, aqueles produzidos em E_d $-0,95 \text{ V}$ a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (76,68 %m) e do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (59,72 %m) são muito rugosos, devido aos seus altos conteúdos de Sn. Estes eletrodepósitos com maior conteúdo de Sn são os mais rugosos (ver seção MEV) corroborando a literatura [86,87].

Também, pode ser inferido a partir dos resultados da Tabela 6.38 que, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d menor que $-0,95 \text{ V}$, independente da composição do banho, a codeposição de Cu-Sn foi preferencial,

uma vez que o conteúdo de Cu nos eletrodepósitos foi maior que o conteúdo de Sn e Zn (metais menos nobres que o Cu), mesmo ele não estando em maior concentração no banho de eletrodeposição. Além disso, para eletrodepósitos obtidos em E_d $-0,95$ V e $-1,60$ V, independente da composição do banho, a codeposição de Cu-Sn e a codeposição de Cu-Sn-Zn foi anômala, pois o conteúdo de Sn nos eletrodepósitos foi maior que o conteúdo de Cu e Zn.

Então, estes resultados mostraram que a codeposição de Cu-Sn-Zn ocorreu apenas em E_d $-1,60$ V, independente da composição do banho. Assim, uma transição de E_d foi notada acima, onde ocorre a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, independente da composição do banho. Também, ligas de Cu-Sn-Zn anômalas foram formadas, independente da composição do banho.

6.8.13. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO: $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$

Análise de MEV foi realizada para os eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em diferentes E_d : $-0,51$ V; $-0,75$ V; $-0,95$ V e $-1,60$ V, com q_d $3,0$ C cm^{-2} a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.93(a), (c), (e) e (g)) e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.93(b), (d), (f) e (h)).

As micrografias mostram que independente da composição do banho e de E_d , os eletrodepósitos recobriram totalmente a superfície do substrato de aço 1010.

Através das micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn (Figs. 6.93(a)-(h)) pode-se observar que os eletrodepósitos formados em E_d $-0,51$ V (Figs. 6.93(a)-

(b)), independente da composição do banho e em $E_d -0,75$ V, a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.93(c)), apresentaram cristалitos globulares coalescidos com alguns aglomerados globulares. No entanto, o eletrodepósito produzido a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}$ e $E_d -0,75$ V foi formado por uma camada lisa com alguns pequenos aglomerados de cristалitos dispersos (Fig. 6.93(d)). Para $E_d -0,95$ V (Figs. 6.93(e)–(f)), independente da composição do banho, os eletrodepósitos foram formados por cristалitos irregulares e aglomerados de cristалitos de diferentes tamanhos.

Comparando-se as micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn, embora, o eletrodepósito formado em $E_d -0,75$ V a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, apresente menor tamanho de grão e uma superfície mais lisa, esta não foi satisfatória, pois apresentou buracos devido às bolhas de H_2 (Fig. 6.93(d)). Sendo assim, pode-se inferir que o melhor eletrodepósito foi aquele formado em $E_d -0,75$ V a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, pois este se apresentou mais refinado e homogêneo que os outros eletrodepósitos de Cu-Sn e não apresentou buracos.

Observando-se as micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn (Figs. 6.93(g)–(h)), pode ser visto que estes foram formados por pequenos cristалitos irregulares coalescidos e aglomerados dendríticos de diferentes tamanhos. O maior refinamento dos grãos em $E_d -1,60$ V ocorreu possivelmente devido à RDH em paralelo ao processo de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn e a velocidade de nucleação foi maior que velocidade de crescimento. Comparando as micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, pode-se inferir que o melhor eletrodepósito foi produzido a partir do banho $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}$ (Fig. 6.93(h)), pois o eletrodepósito foi mais homogêneo, refinado e coalescido, apresentando menos aglomerados dendríticos.

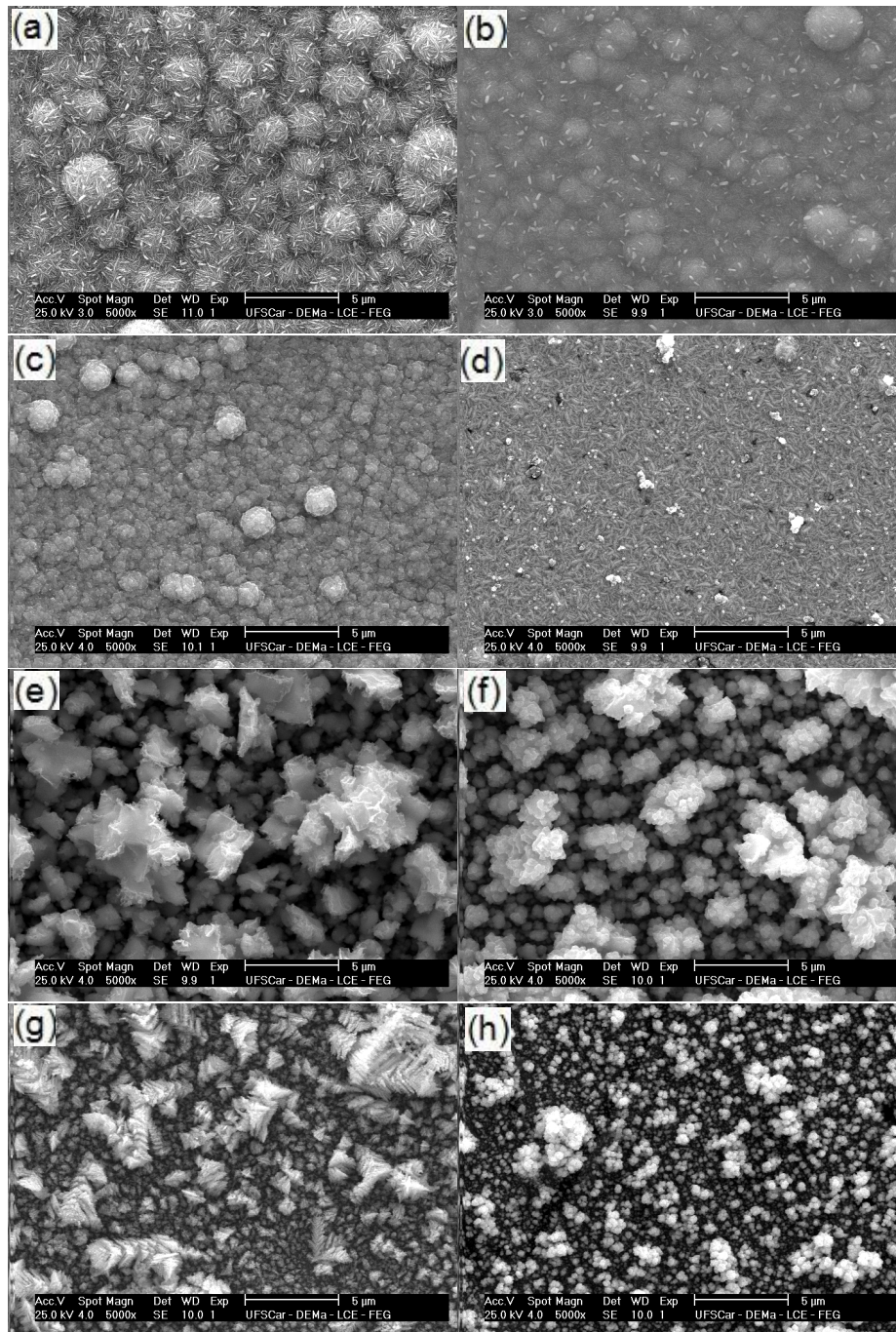


FIGURA 6.93: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0\text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(b) $-0,51$ V; (c)–(d) $-0,75$ V; (e)–(f) $-0,95$ V e (g)–(h) $-1,60$ V. Banhos eletrolíticos (a), (c), (e) e (g) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b), (d), (f) e (h) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60\text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

Para avaliar a qualidade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos $0,050Cu^{2+}/0,20Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$ e $0,075Cu^{2+}/0,15Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$, testes de adesão foram realizados, utilizando o padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63]. Deve-se enfatizar que, após a remoção da fita, ainda resta eletrodepósito sobre o substrato de aço 1010, sendo assim, o desprendimento observado foi superficial.

O eletrodepósito obtido a partir do banho $0,050Cu^{2+}/0,20Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$ foi classificado como Gr₄ (aderência péssima), ou seja, uma área de mais de 65,0 % do eletrodepósito Cu-Sn-Zn foi deslocada, deixando o substrato de aço 1010 exposto. Já o eletrodepósito obtido a partir do banho $0,075Cu^{2+}/0,15Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$ foi classificado como Gr₂ (boa aderência), ou seja, uma área de cerca de 15,0 % do eletrodepósito Cu-Sn-Zn foi deslocada, sem deixar o substrato de aço 1010 exposto.

6.8.14. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-ZN PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE NTA: $0,050Cu^{2+}/0,20Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$ E $0,075Cu^{2+}/0,15Sn^{2+}/0,075Zn^{2+}$

As Figs. 6.94(a)–(b) mostram os padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} a partir dos banhos $0,050Cu^{2+}/0,20Sn^{2+}/0,050Zn^{2+}$ e $0,075Cu^{2+}/0,15Sn^{2+}/0,15Zn^{2+}$, respectivamente. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

Os difratogramas das Figs. 6.94(a)–(b) mostram que muitos dos picos observados foram devido ao substrato de aço 1010 sobre o qual o filme foi eletrodepositado. Os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos, independente da composição do banho, indicaram a presença das fases binárias Cu_5Zn_8 e $\eta-Cu_6Sn_5$ e

da fase Sn puro, mostrando a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Também pode ser observada a fase SnO, no eletrodepósito produzido a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Vale lembrar que diversos autores [8,9,11,12,15,18,32,33] investigaram a codeposição de cobre, estanho e zinco e relataram que as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas por uma mistura de metais puros e ligas binárias ou, somente, ligas binárias destes metal.

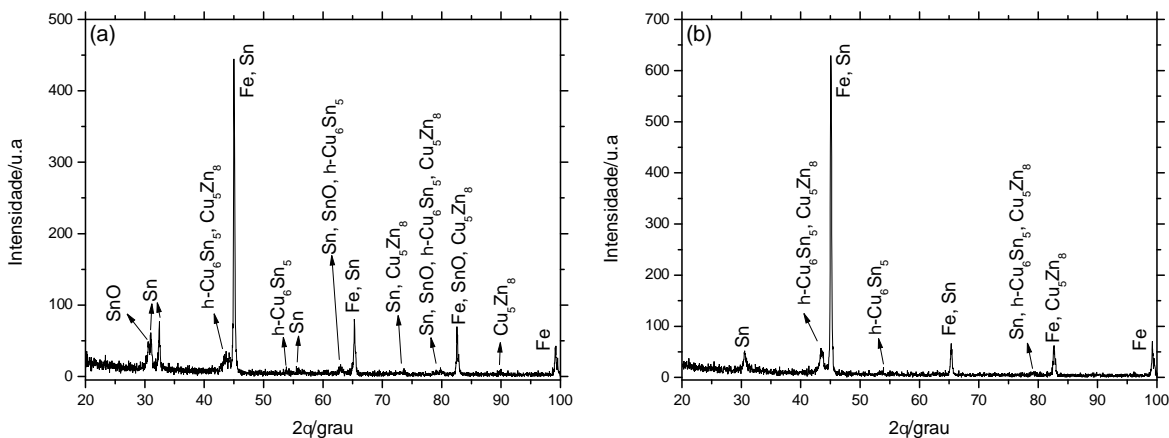


FIGURA 6.94: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

Estes resultados mostraram que nestes casos, a composição dos banhos, ou seja, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, afetou a estrutura dos eletrodepósitos produzidos, bem como suas morfologias e composição química.

Ainda, foram realizados cálculos envolvendo a composição química obtida por EDX e a composição daquelas fases observadas por DRX, considerando-se a relação de cobre e estanho na liga $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$; cobre e zinco na liga de Cu_5Zn_8 e estanho e oxigênio em SnO. Tais cálculos mostraram que há uma concordância entre os resultados obtidos por meio das duas técnicas de caracterização, pois o

conteúdo de cada elemento (EDX %m) no eletrodepósito permite a formação das fases Sn, SnO, Cu₅Zn₈ e η-Cu₆Sn₅ observadas através do DRX.

6.8.15. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO TERCEIRO GRUPO À BASE DE NTA: 0,050Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,20Zn²⁺ E 0,075Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,15Zn²⁺

Análise de MOC foi usada para revelar a topografia da superfície e a R_a dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn sobre o substrato de aço 1010. Deve-se ressaltar que esta análise foi realizada na maior área possível dos eletrodepósitos (aumento de 5x). Os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foram produzidos potentiostaticamente em E_d -1,60 V com q_d 3,0 C cm⁻², a partir dos banhos 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,075Cu²⁺/0,15Sn²⁺/0,075Zn²⁺, Figs. 6.95(a)–(b), respectivamente.

Analisando as Figs. 6.95(a)–(c) pode-se verificar que a topografia da superfície dos eletrodepósitos apareceu rugosa nessa resolução. Observa-se que quando a concentração de íons Sn²⁺ nos banhos diminuiu a superfície rugosa também diminuiu. Os valores de R_a medidos foram de 3,90 μm (para o banho 0,050Cu²⁺/0,20Sn²⁺/0,050Zn²⁺) e 2,46 μm (para o banho 0,075Cu²⁺/0,15Sn²⁺/0,075Zn²⁺), corroborando os resultados de topografia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

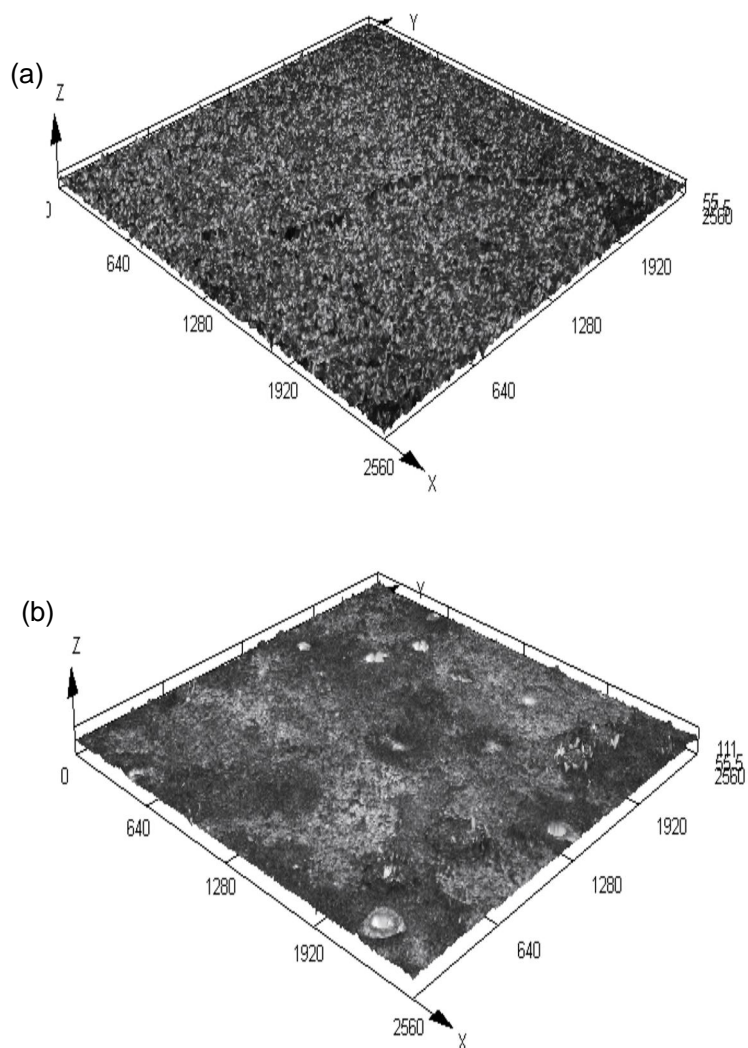


FIGURA 6.95: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodépósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (b) $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

6.8.16. ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn À BASE DE NTA E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DO QUARTO GRUPO: $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$

As Figs. 6.96(a)–(c) mostram os voltamogramas obtidos para o substrato de aço 1010 a partir dos banhos ácidos (pH 4,99), contendo os sais de Cu, Sn e Zn em várias concentrações, isto é, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, respectivamente, e todos eles com uma concentração fixa de NTA igual a $0,60 \text{ mol L}^{-1}$. Também, para melhor comparação, a Fig. 6.96(d) mostra as curvas voltamétricas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos reportados acima. Os perfis voltamétricos apresentaram, independente da composição do banho, quatro processos catódicos.

A Tabela 6.39 mostra os potenciais (E) e a densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$.

TABELA 6.39: Potencias (E) e densidade de corrente (j_p) dos picos catódicos, observados nos perfis voltamétricos obtidos a partir dos banhos (1) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Banhos	Banho (1)	Banho (2)	Banho (3)
$E_{c1}/\text{V};$ $-j_{c1}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,49; 6,06	-0,52; 7,36	-0,47; 3,34
$E_{c2}/\text{V};$ $-j_{c2}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,71; 6,15	-0,75; 6,83	-0,71; 3,27
$E_{c3}/\text{V};$ $-j_{c3}/\text{mA cm}^{-2}$	-0,81; 9,07	-0,88; 15,00	-0,84; 18,22
$E_{c4}/\text{V};$ $-j_{c4}/\text{mA cm}^{-2}$	-1,53; 13,67	onda (entre $\approx -1,31$ e $\approx -1,61$); (entre $\approx 9,40 \text{ V}$ e $\approx 18,63$)	-1,54; 16,81

Estes resultados levam a inferir que a composição do banho de eletrodeposição não afetou as principais características dos voltamogramas, pois todos apresentaram o mesmo número de processos catódicos, os quais mesmo sofrendo um deslocamento de E e aumento ou diminuição na j (ver análise adiante), estão localizados em uma mesma região, entre si, do voltamograma.

O aumento em j para potenciais mais negativos que $\approx -1,61 \text{ V}$ (Figs. 6.96(a)–(d)) pode ser relacionado à RDH, a qual ocorre em paralelo ao processo de eletrodeposição de Cu, Sn e Zn.

Pode ser verificado na Fig. 6.96(d) que E_{id} a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, foram respectivamente, $-0,41 \text{ V}$, $-0,42 \text{ V}$ e $-0,40 \text{ V}$. Estes resultados levam a inferir que o processo de eletrodeposição se inicia com a

redução de Cu(II), pois o valor do $E_{[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Cu}}$ foi de $-0,46$ V. Segundo a literatura [79], um sobrepotencial de de nucleação de $0,10 - 0,16$ V pode ser considerado.

Pode ser notado na Fig. 6.96(d) que a taxa de eletrodeposição, na região do pico c_1 (entre $\approx -0,40$ V e $\approx -0,67$ V), foi afetada pelas concentrações dos complexos $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{SnNTA}]$, sendo que j entre os banhos onde a concentração dos complexos de Cu e Sn, somadas, foram iguais, ou seja, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, j foi maior quando a concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ no banho também foi maior, por exemplo, em $-0,55$ V, j foi $-3,20$ mA cm^{-2} ($0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$), $-5,50$ mA cm^{-2} ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$) e $-7,52$ mA cm^{-2} ($0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$). Deve-se ressaltar que, Cu e Sn codepositaram já na região do pico c_1 (ver seção 6.7.17, EDX).

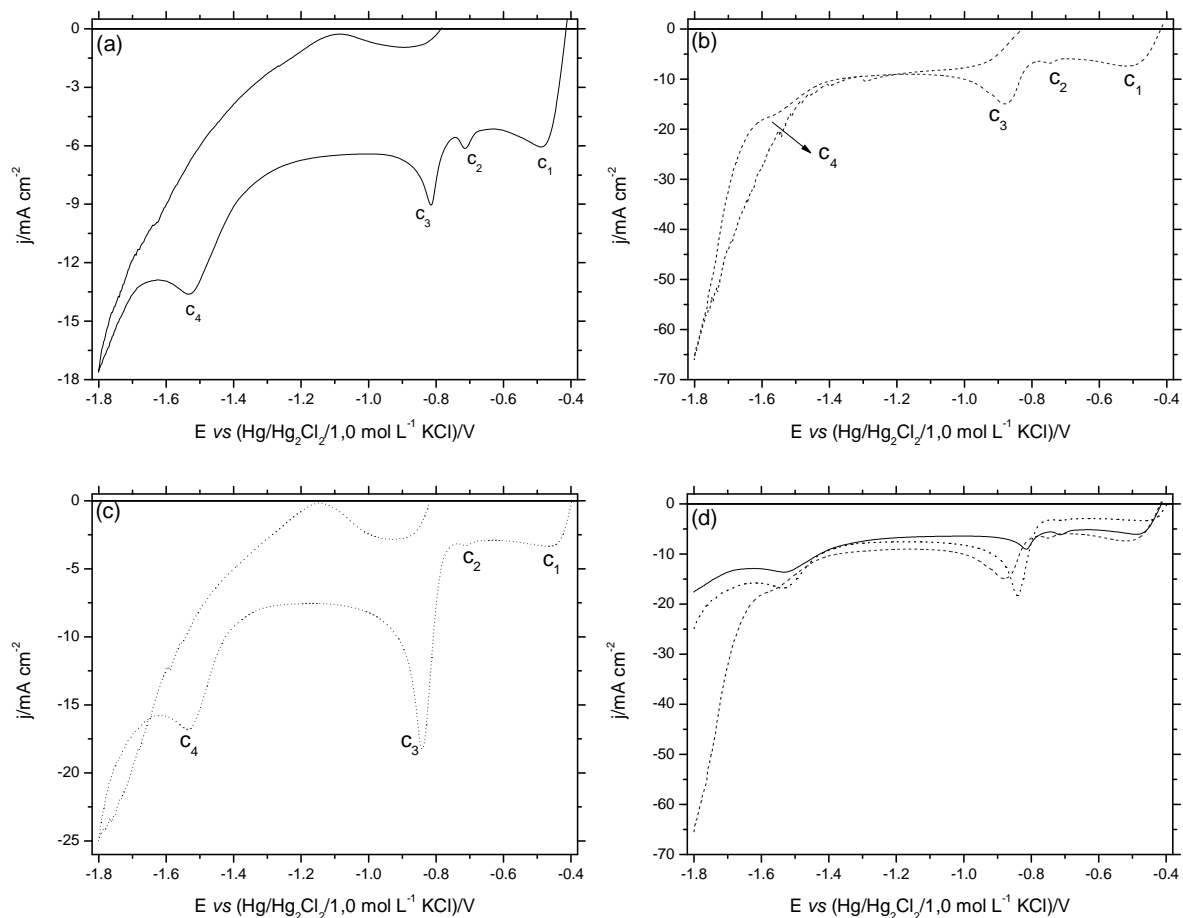


FIGURA 6.96: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos com diferentes composições: (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e (d) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Ainda, para os banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, um pico c_3 (região entre $\approx -0,78 \text{ V}$ e $\approx -1,33 \text{ V}$) foi visto, o qual foi devido possivelmente à redução de H_2O sobre o eletrodepósito formado, corroborando o $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$, ou seja, $-1,12 \text{ V}$, o qual está na região de $\approx -0,79 \text{ V}$ e $\approx -1,26 \text{ V}$.

Finalmente, a redução dos complexos $[\text{ZnNTA}]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$, ocorreu na região da onda c_4 ($\approx -1,33 \text{ V}$ e $\approx -1,66 \text{ V}$), independente da composição do banho. Estes resultados corroboraram com os $E_{[\text{ZnNTA}]^-/\text{Zn}}$ e $E_{[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}/\text{Zn}}$, isto é, $-1,34 \text{ V}$ e $-1,38 \text{ V}$. Também, análise por EDX, mostrou codeposição de Cu, Sn e Zn nesta região.

Ainda, observa-se que j aumenta na varredura reversa a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, indicando um aumento na área do eletrodepósito, exceto para o banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$. Também entrecruzamento pode ser observado, para os banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, respectivamente em $-1,20 \text{ V}$ e $-1,65 \text{ V}$, então j continua diminuindo.

Estes resultados mostraram que a composição do banho afetou a termodinâmica e a cinética, desde os momentos iniciais do processo de eletrodeposição.

As Figs. 6.97(a)–(c) mostram voltamogramas realizados a partir do substrato de aço 1010, usando apenas o sal de Cu, sal de Sn, sal de Zn ou os sais de Cu, Sn e Zn, respectivamente, nos banhos de eletrodeposição.

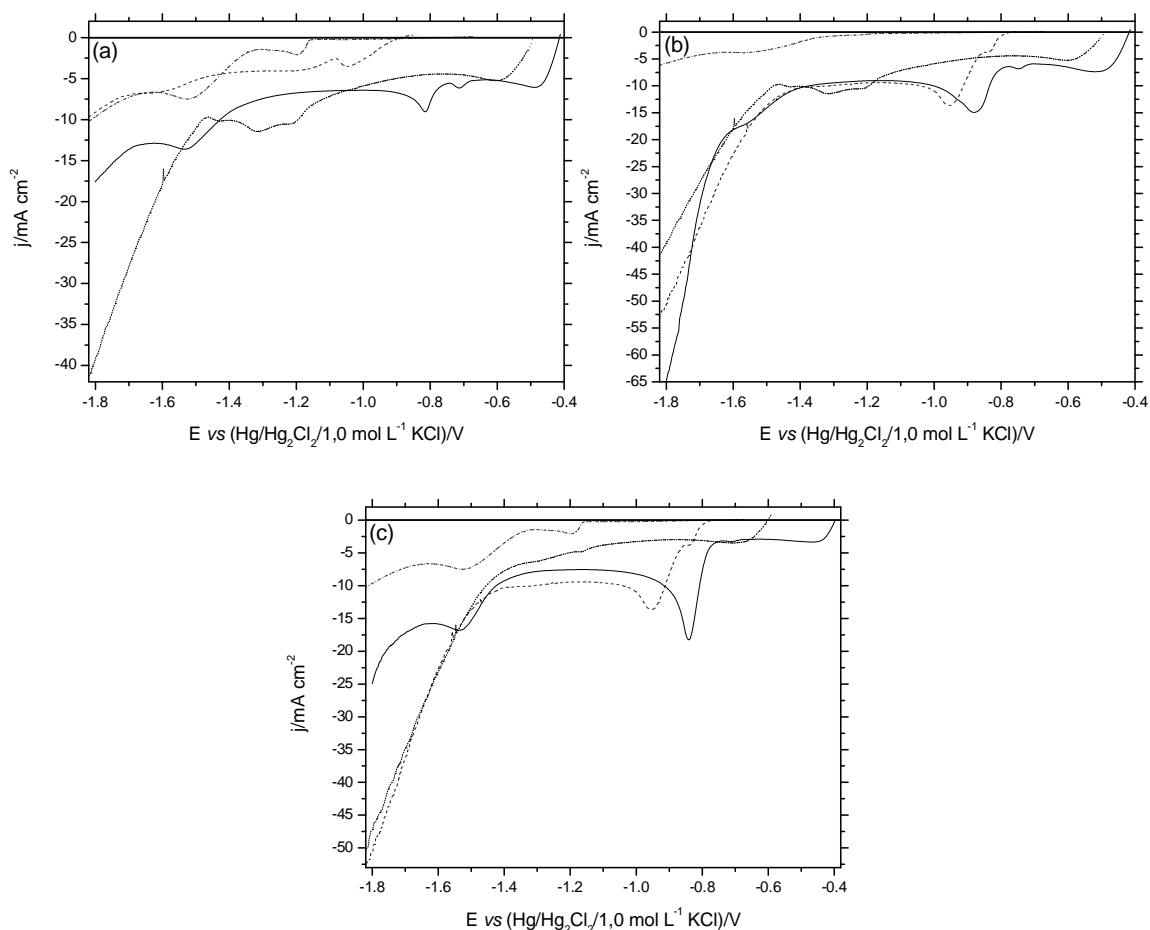


FIGURA 6.97: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125 \text{ Cu}^{2+}$ (.....), $0,050 \text{ Sn}^{2+}$ (-----), $0,125 \text{ Zn}^{2+}$ (.....) e $0,125 \text{ Cu}^{2+}/0,050 \text{ Sn}^{2+}/0,125 \text{ Zn}^{2+}$ (—); (b) $0,125 \text{ Cu}^{2+}$ (.....), $0,125 \text{ Sn}^{2+}$ (-----), $0,050 \text{ Zn}^{2+}$ (.....) e $0,125 \text{ Cu}^{2+}/0,125 \text{ Sn}^{2+}/0,050 \text{ Zn}^{2+}$ (—) e (c) $0,050 \text{ Cu}^{2+}$ (.....), $0,125 \text{ Sn}^{2+}$ (-----), $0,125 \text{ Zn}^{2+}$ (.....) e $0,050 \text{ Cu}^{2+}/0,125 \text{ Sn}^{2+}/0,125 \text{ Zn}^{2+}$ (—), todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA. $\text{pH} \approx 4,99$ e $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Comparando as curvas voltamétricas de eletrodeposição dos metais puros Sn e Zn, respectivamente, a partir dos banhos $0,050 \text{ Sn}^{2+}$ e $0,125 \text{ Zn}^{2+}$ (Fig. 6.97(a)) com a curva de eletrodeposição de Cu^{2+} a partir do banho $0,125 \text{ Cu}^{2+}$ (Fig. 6.97(a)), pode ser visto que o E_{id} do Sn puro ($-0,90 \text{ V}$) e do Zn puro ($-0,91 \text{ V}$) foram

deslocados na direção de potenciais negativos, respectivamente, $\approx 410,0$ mV e $\approx 420,0$ mV em relação ao E_{id} de Cu puro ($-0,49$ V). Comportamento similar foi observado para eletrodeposição de Sn e Zn puros, respectivamente, a partir dos banhos $0,125\text{Sn}^{2+}$, $E_{id} -0,79$ V e $0,050\text{Zn}^{2+}$, $E_{id} -0,91$ V (Fig. 6.97(b)) e eletrodeposição de Cu a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}$, $E_{id} -0,49$ V (Fig. 6.97(b)) e também a partir dos banhos $0,125\text{Sn}^{2+}$, $E_{id} -0,78$ V e $0,125\text{Zn}^{2+}$, $E_{id} -0,94$ V (Fig. 6.97(c)) e eletrodeposição de Cu a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}$, $E_{id} -0,60$ V (Fig. 6.97(c)), onde E_{id} dos metais puros, Sn e Zn, foram deslocados para valores muito mais negativos.

Pode se observar, nas Figs. 6.97(a)–(c) e Tabela 6.40, que as taxas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ estava mais próxima da eletrodeposição de Cu (Fig. 6.97(a)) do que partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.97(b)–(c)), Tabela 6.40.

TABELA 6.40: Densidades de corrente (j) obtidas em $-0,80\text{V}$ e $-1,10\text{V}$ a partir dos banhos (1) $0,125\text{Cu}^{2+}$, $0,050\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (2) $0,125\text{Cu}^{2+}$, $0,125\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (3) $0,050\text{Cu}^{2+}$, $0,125\text{Sn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos na razão 1:2 com NTA. pH $\approx 4,99$ e $v = 10,0$ mV s⁻¹.

Banhos	E/V	$-j_{\text{Cu}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{Sn}}/\text{mA cm}^{-2}$	$-j_{\text{CuSnZn}}/\text{mA cm}^{-2}$
(1) – Fig. 6.97(a)	-0,80	4,48	-	7,79
(2) – Fig. 6.97(b)	-0,80	4,30	0,82	6,71
(3) – Fig. 6.97(c)	-0,80	3,16	0,74	8,43
(1) – Fig. 6.97(a)	-1,10	7,06	2,84	6,53
(2) – Fig. 6.97(b)	-1,10	6,49	9,70	9,43
(3) – Fig. 6.97(c)	-1,10	3,68	9,61	7,64

No entanto, independente da composição do banho, próximo a $\approx -1,05$ V, $j_{\text{Cu-Sn-Zn}}$ torna-se intermediário entre j_{Cu} e j_{Sn} . Porém, a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $j_{\text{Cu-Sn-Zn}}$ continua bem mais próxima de j_{Cu} . Já para os banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, j_{Sn} aumenta bastante e então $j_{\text{Cu-Sn-Zn}}$ torna-se bem mais próxima de j_{Sn} .

Então, pode ser inferido que os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ em diferentes regiões das curvas voltamétricas, foram mais ricos em Cu. No entanto, aqueles produzidos a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ podem ser ricos em Cu ou Sn, dependendo do potencial de eletrodeposição (ver secção EDX). Além disso, tem sido relatado na literatura [80] que mesmo quando as concentrações de Cu e Sn no banho de eletrodeposição são basicamente as mesmas, ligas com elevado teor de metal menos nobre pode ser produzida, dependendo do potencial de eletrodeposição. Os resultados obtidos aqui, a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, corroboraram com a literatura.

Para caracterizar os processos catódicos melhor, voltamogramas de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, (Figs. 6.98(a)–(c)), respectivamente, em diferentes v foram realizados. Pode-se observar que j_p , independentemente do banho de eletrodeposição, aumentou com v . Estes resultados sugerem que os processos de redução podem ser controlados pelo transporte de massa [71-74].

As Figs. 6.98(a') e (c'') mostram que j_p dos picos c_2 e c_3 aumentaram linearmente com $v^{1/2}$. Entretanto, para o pico c_2 a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.98(a'')), para os picos c_2 e c_3 a partir do $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.98(b')) e para o pico c_2 a partir do $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.98(c')), j_p não aumentou linearmente com $v^{1/2}$. Assim, nesses casos, os resultados sugerem que o processo de redução pode ser controlado por transporte de massa e transferência de carga.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

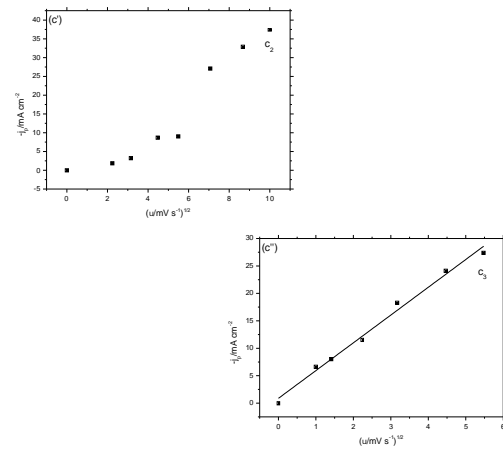
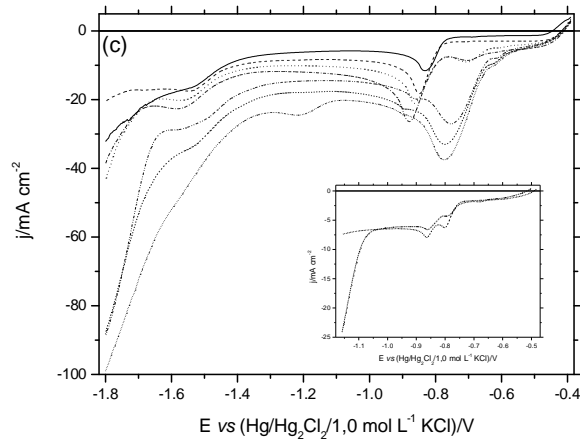
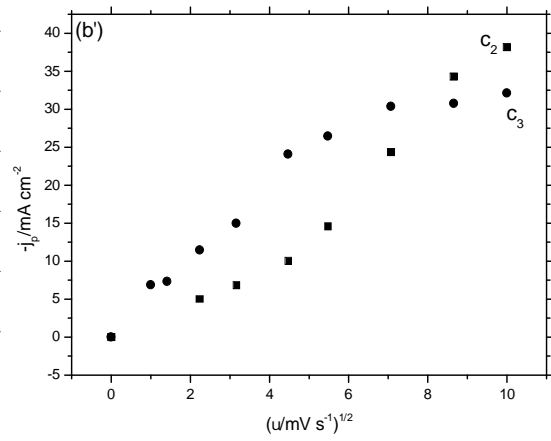
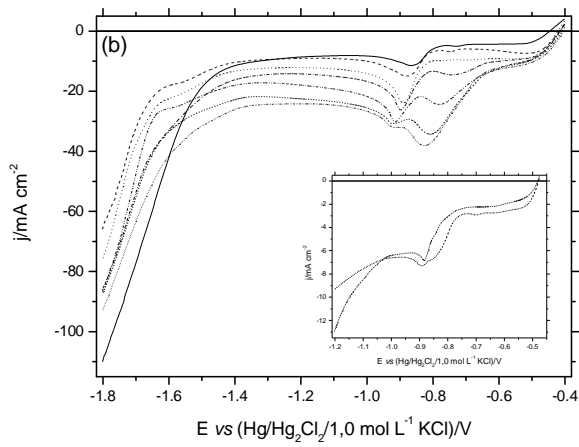
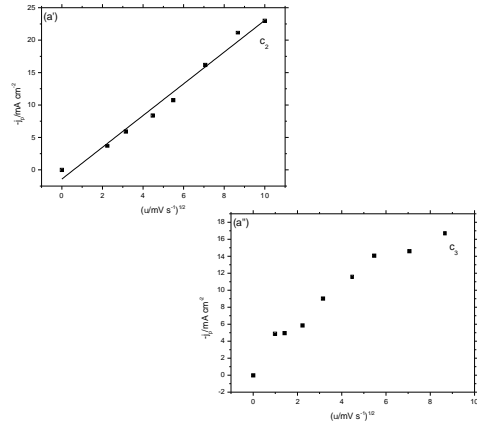
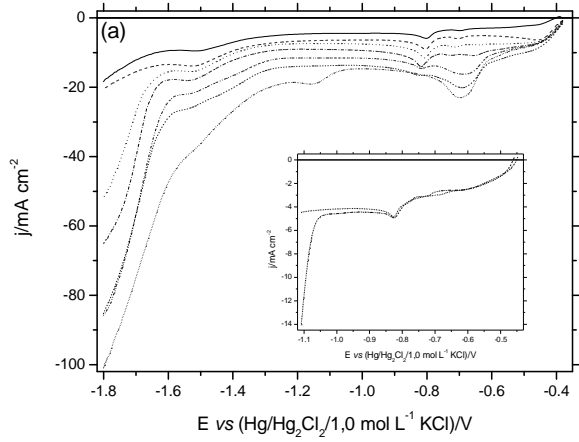


FIGURA 6.98: Curvas voltamétricas do eletrodo de aço 1010 produzidas a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA em diferentes v : $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (—), $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ (.....), $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $30,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----), $75,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----) e $100,0 \text{ mV s}^{-1}$ (-----). Variação de j_p vs $v^{1/2}$: (a') pico c_2 e (a'') pico c_3 ; (b') picos c_2 e c_3 ; (c') pico c_2 e (c'') pico c_3 , respectivamente, a partir das condições dos banhos em (a), (b) e (c).

A j_p de redução das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) foi descrita pela equação (65) ($j_p = 367 n^{3/2} D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$), a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [71,72].

Na região de pico c_2 , os complexos de Cu(II) e Sn(II) foram reduzidos a Cu e Sn, a partir dos banhos aqui estudados, porém apenas para o banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, foi possível calcular o D_0 estimado (j_p aumentou linearmente com $v^{1/2}$). Assim, o D_0 estimado, para estas espécies, obtido a partir da equação (65) foi igual $9,97 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, o qual foi menor, conforme o esperado, que o estanita de sódio D_0 , $5,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou sulfato de cobre, $7,0 - 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [75]. Então, isto foi devido aos íons complexos $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ serem maiores em volume que os íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{HSnO}_2]$, respectivamente, e, por conseguinte, tem taxas de difusão menores.

TABELA 6.41: Composição química (%m) dos produzidos a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺, 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺, todos contendo 0,60 mol L⁻¹ de NTA, com qd 3,0 C cm⁻² em diferentes E_d.

E _d /V	0,125Cu ²⁺ /0,050Sn ²⁺ /0,125Zn ²⁺				0,125Cu ²⁺ /0,125Sn ²⁺ /0,050Zn ²⁺			
	O	Cu	Zn	Sn	O	Cu	Zn	Sn
-0,51	0,55	94,28	-	5,18	5,76	75,11	-	19,12
-0,75	7,80	74,13	-	18,07	6,60	70,79	-	22,61
-0,95	10,44	50,13	-	39,41	8,02	37,44	-	54,44
-1,60	19,36	44,23	15,43	20,97	15,99	36,33	1,81	45,87

* < 2 sigma

E _d /V	0,050Cu ²⁺ /0,125Sn ²⁺ /0,125Zn ²⁺			
	O	Cu	Zn	Sn
-0,51	-	99,44	-	0,56
-0,75	6,54	64,50	-	28,95
-0,95	24,91	34,19	-	40,90
-1,60	39,47	20,24	5,76	34,53

* < 2 sigma

Pode ser visto que, em geral, independentemente da composição do banho de eletrodeposição, oxigênio estava presente nos eletrodepósitos, exceto para o eletrodepósito produzido a partir do banho 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺ e E_d -0,51 V. O conteúdo de oxigênio na Tabela 6.41 mostrou que os eletrodepósitos contêm óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque em E_d muito negativos, RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos destes íons podem precipitar [41,76,77].

Também, pode ser inferido a partir dos resultados da Tabela 6.41 que, quando os eletrodepósitos foram produzidos em E_d $-0,51$ V e $-0,75$ V, independente da composição do banho, a codeposição de Cu-Sn foi preferencial. Além disso, para os eletrodepósitos obtidos a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, para E_d $-0,95$ V e $-1,60$ V, respectivamente, codeposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Zn, também foi preferencial. Para os banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ observou-se que a codeposição de Cu-Sn (E_d $-0,95$ V) e codeposição de Cu-Sn-Zn (E_d $-1,60$ V) foi anômala.

Então, estes resultados mostraram que a codeposição de Cu-Sn-Zn ocorreu apenas em E_d $-1,60$ V, independente da composição do banho. Assim, uma transição de E_d foi notada acima, onde ocorre a transição da liga binária Cu-Sn para liga ternária de Cu-Sn-Zn, independente da composição do banho. Além disso, a codeposição de Cu-Sn-Zn foi preferencial ou anômala, dependendo da composição do banho.

6.8.18. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS E ADERÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE NTA:

$0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$;
 $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E
 $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$

Análise de MEV foi realizada para os eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em diferentes E_d : $-0,51$ V; $-0,75$ V; $-0,95$ V e $-1,60$ V, com q_d $3,0$ C cm^{-2} a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.99(a), (d), (g) e (j)); $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.99(b), (e), (h) e (k)) e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Figs. 6.99(c), (f), (i) e (l)).

Comparando as micrografias de Cu-Sn (Figs. 6.99(a)–(i)), pode-se observar que os eletrodepósitos foram formados, em geral, por uma camada de cristalitos globulares e/ou irregulares coalescidos de diferentes tamanhos, independente da composição do banho, e, também aglomerados de cristalitos de diferentes tamanhos dispersos sobre esta camada foram vistos para os eletrodepósitos obtidos apenas em $E_d -0,95$ V, independente da composição do banho. Além disso, pode ser visto que estes eletrodepósitos recobriram totalmente o substrato de aço 1010, com exceção daqueles produzidos em $E_d -0,75$ V, a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.99(e)), o qual apresentou buracos devido às bolhas de H_2 . Este último, embora apresentasse menor tamanho médio de grão não teve uma morfologia satisfatória. Ainda, neste caso, a velocidade de nucleação de Cu-Sn foi maior que a taxa de crescimento [81].

Sendo assim, a partir dessas micrografias, pode-se inferir que a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu-Sn foi produzido em $E_d -0,75$ V a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.99(f)), pois o eletrodepósito foi formado por cristalitos globulares coalescidos de menor tamanho, entre aqueles eletrodepósitos com morfologia aceitável, produzidos a partir dos outros banhos e E_d . Além do mais, sua morfologia foi mais coalescida e uniforme.

Comparando-se a morfologia dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn (Figs. 6.99(j), (k) e (l)), pode ser visto que suas morfologias foram formadas por uma camada de pequenos cristalitos irregulares e, sobre essa camada, aglomerados de cristalitos estavam dispersos. Contudo a Fig. 6.99(l), o eletrodepósito formado a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, mostra que os aglomerados formados são dendríticos. Sendo assim, a partir dessas micrografias, pode-se inferir que a melhor morfologia do eletrodepósito de Cu-Sn-Zn foi produzida em $E_d -1,60$ V a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.99(k)), pois o eletrodepósito formado não apresentou dendritos e foi mais homogêneo, que aqueles produzidos a partir dos outros banhos.

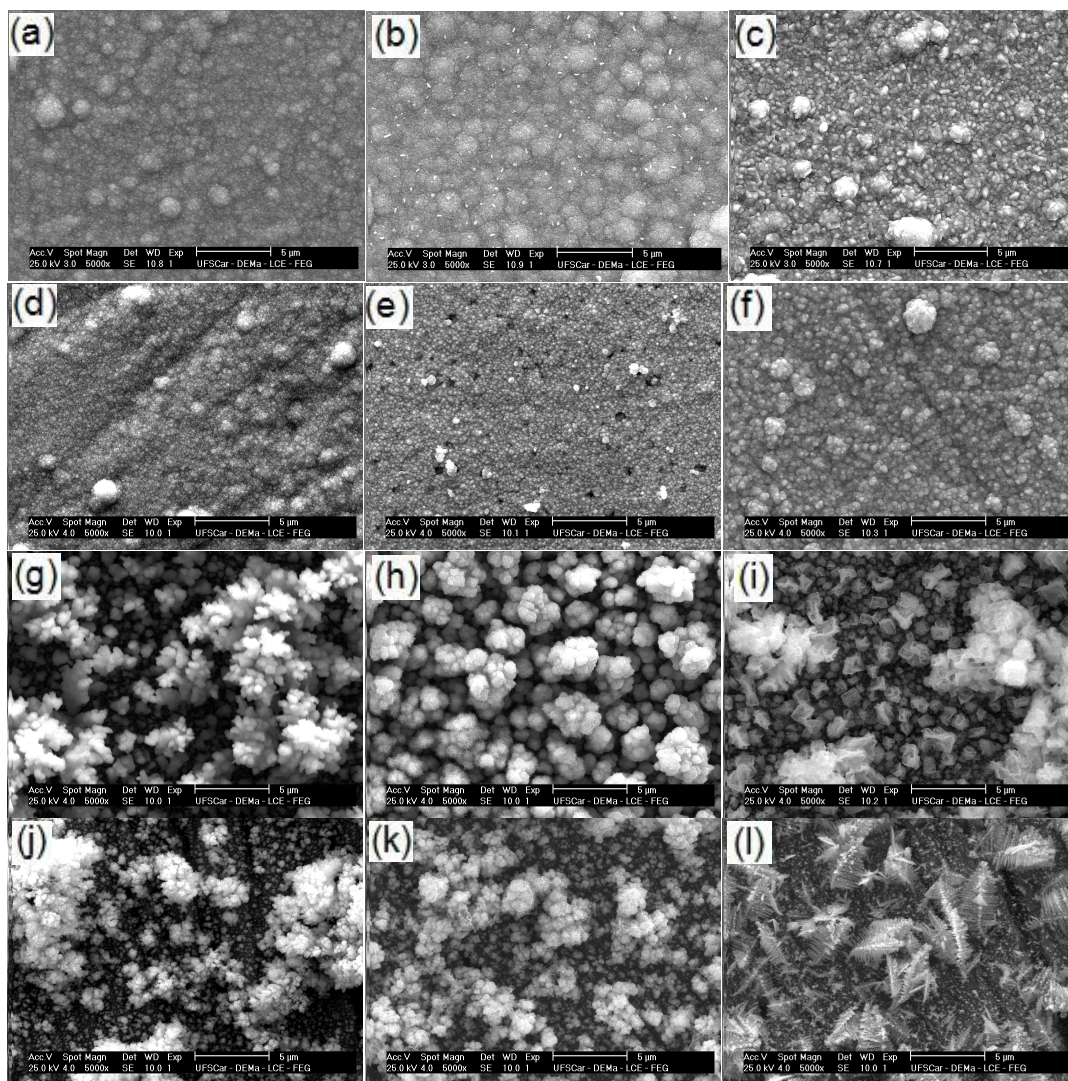


FIGURA 6.99: Micrografias dos eletrodepósitos, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010 produzidas em diferentes E_d (a)–(c) $-0,51 \text{ V}$; (d)–(f) $-0,75 \text{ V}$; (g)–(i) $-0,95 \text{ V}$ e (j)–(l) $-1,60 \text{ V}$. Banhos eletrolíticos (a), (d), (g) e (j) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b), (e), (h) e (k) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c), (f), (i) e (l) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

Além disso, verificou-se que a coloração dos eletrodepósitos produzidos em E_d mais negativo que $-0,75 \text{ V}$ foi acinzentada escura, pois apresentaram, em média, alto conteúdo de Sn, ou seja, a partir dos banhos

$0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $\approx 30,0$ %m de Sn; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, $\approx 50,0$ %m de Sn e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, $\approx 38,0$ %m de Sn. No entanto, os eletrodepósitos produzidos em $E_d -0,51$ V e $-0,75$ V foram avermelhados, brilhantes e escuros, respectivamente, já que codeposição de Cu-Sn ocorreu, apresentando alto conteúdo de Cu, ou seja, maior que $\approx 73,0$ %m, independente da composição do banho.

Para avaliar a qualidade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, sobre o substrato de aço 1010, produzidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm^{-2} , a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, testes de aderência foram realizados utilizando-se um teste de aderência existente e padronizado, ou seja, padrão Brasileiro ABNT NBR 11003 [63].

O exame da área testada dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, quanto à adesão, após a remoção da fita levaram a inferir que todos os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn mostraram, em geral, uma aderência regular ao substrato de aço 1010. Deve-se enfatizar que, após a remoção da fita, ainda resta eletrodepósito, em geral, sobre o substrato de aço 1010, sendo assim, o desprendimento observado foi, na maioria das vezes, superficial.

O eletrodepósito obtido a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ foi classificado como Gr₃ (aderência ruim), ou seja, uma área de cerca de 35,0 % do eletrodepósito Cu-Sn-Zn foi deslocada, sem deixar o substrato de aço 1010 exposto; a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ foi classificado como Gr₄ (aderência péssima), ou seja, uma área de mais de 65,0 % do eletrodepósito de Cu-Sn-Zn foi deslocada, deixando algumas regiões do substrato de aço 1010 completamente expostas e finalmente a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, foi classificado como Gr₂ (boa aderência), ou seja, uma área de cerca de 15,0 % do eletrodepósito de Cu-Sn-Zn foi deslocada, sem deixar o substrato de aço 1010 exposto.

**6.8.19. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ELETRODEPÓSITOS DE
Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO
QUARTO GRUPO À BASE DE NTA:
0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺;
0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ E
0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺**

As Figs. 6.100(a)–(c) mostram os padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻² a partir dos banhos 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺; 0,125Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,050Zn²⁺ e 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺, respectivamente. As distâncias cristalográficas observadas, $d(hkl)$, foram comparadas com os valores dados no JCPDS [78].

A análise dos difratogramas das Figs. 6.100(a)–(c) mostra que muitos dos picos observados foram devido ao substrato de aço 1010 sobre o qual o filme foi eletrodepositado. Os difratogramas dos eletrodepósitos obtidos, independente da composição do banho, indicaram a presença das fases binárias Cu₅Zn₈ e η-Cu₆Sn₅ e fase de Sn puro, mostrando a formação da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Além disso, para o eletrodepósito obtido a partir do banho 0,050Cu²⁺/0,125Sn²⁺/0,125Zn²⁺ (Fig. 6.100(c)), pode ser observada a fase de SnO. A análise de EDX mostrou que este eletrodepósito apresentou maior conteúdo de oxigênio (Tabela 6.41).

Vários autores [8,9,11,12,15,18,32,33] investigaram a codeposição de cobre, estanho e zinco e relataram que as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas por uma mistura de metais puros e ligas binárias ou, somente, ligas binárias destes metais.

Assim, os padrões de difração de raios-X mostraram que ligas ternárias de Cu-Sn-Zn cristalinas podem ser obtidas, independente da composição do banho. Sendo assim, a morfologia, composição química e estrutura dos eletrodepósitos Cu-Sn-Zn foram afetadas pela composição do banho.

Análise de EDX dos eletrodépósitos mostrou a presença de oxigênio (Tabela 6.41). No entanto, DRX, mostrou um composto contendo oxigênio apenas a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ (Fig. 6.100(c)). Nos outros casos, compostos contendo oxigênio não foram vistos, provavelmente por serem de baixa cristalinidade, tais como hidróxidos precipitados.

Também, foram realizados cálculos envolvendo a composição química obtida por EDX e a composição daquelas fases observadas por DRX, considerando-se a relação de cobre e estanho na liga $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ e cobre e zinco na liga de Cu_5Zn_8 . Tais cálculos mostraram que há uma concordância entre os resultados obtidos por meio das duas técnicas de caracterização, pois o conteúdo de cada elemento (EDX %m) no eletrodépósito permite a formação das fases Sn, SnO, Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ observadas através da análise de DRX.

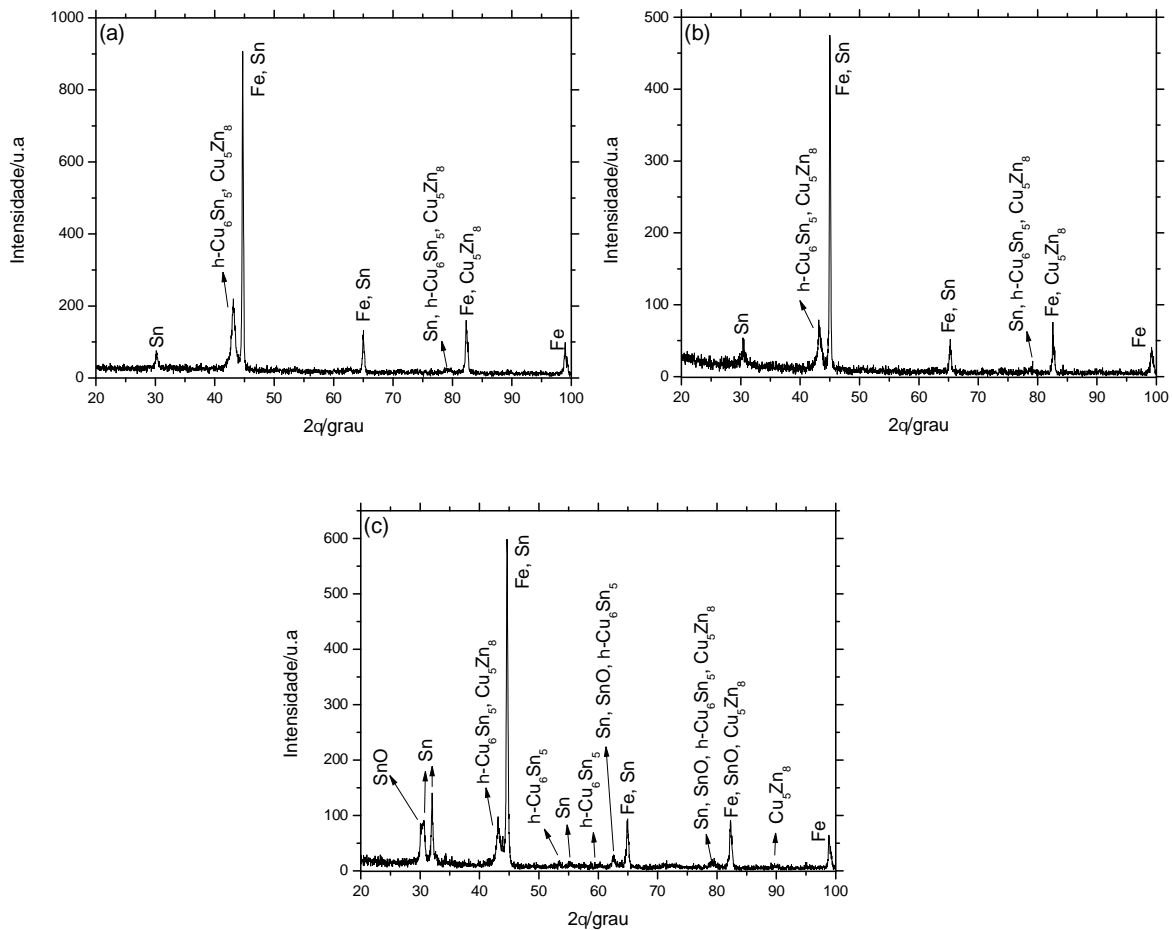


FIGURA 6.100: Padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d 3.0 C cm^{-2} , sobre o substrato de aço 1010, obtidos em $E_d -1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

**6.8.20. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL DOS ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn-Zn PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS DO QUARTO GRUPO À BASE DE NTA:
 $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$;
 $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ E
 $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$**

Análise de MOC foi usada para revelar a topografia da superfície e a R_a dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn sobre o substrato de aço 1010. Deve-se ressaltar que esta análise foi realizada na maior área possível dos eletrodepósitos (aumento de 5x). Os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn produzidos potentiostaticamente em $E_d -1,60 \text{ V}$ com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, Figs. 6.101(a)–(c).

Analisando as Figs. 6.101(a)–(c) pode-se verificar que a topografia da superfície dos eletrodepósitos apareceu rugosa nessa resolução. Uma vez que estão na mesma escala, é claro que o perfil da superfície rugosa aumentou, à medida que a concentração de Cu^{2+} no banho diminuiu e a concentração de Sn^{2+} aumentou. Os valores de R_a medidos foram de $1,83 \mu\text{m}$ (para o banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$); $2,14 \mu\text{m}$ (para o banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$) e $3,19 \mu\text{m}$ (para o banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$). Estes resultados corroboram aqueles da topografia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

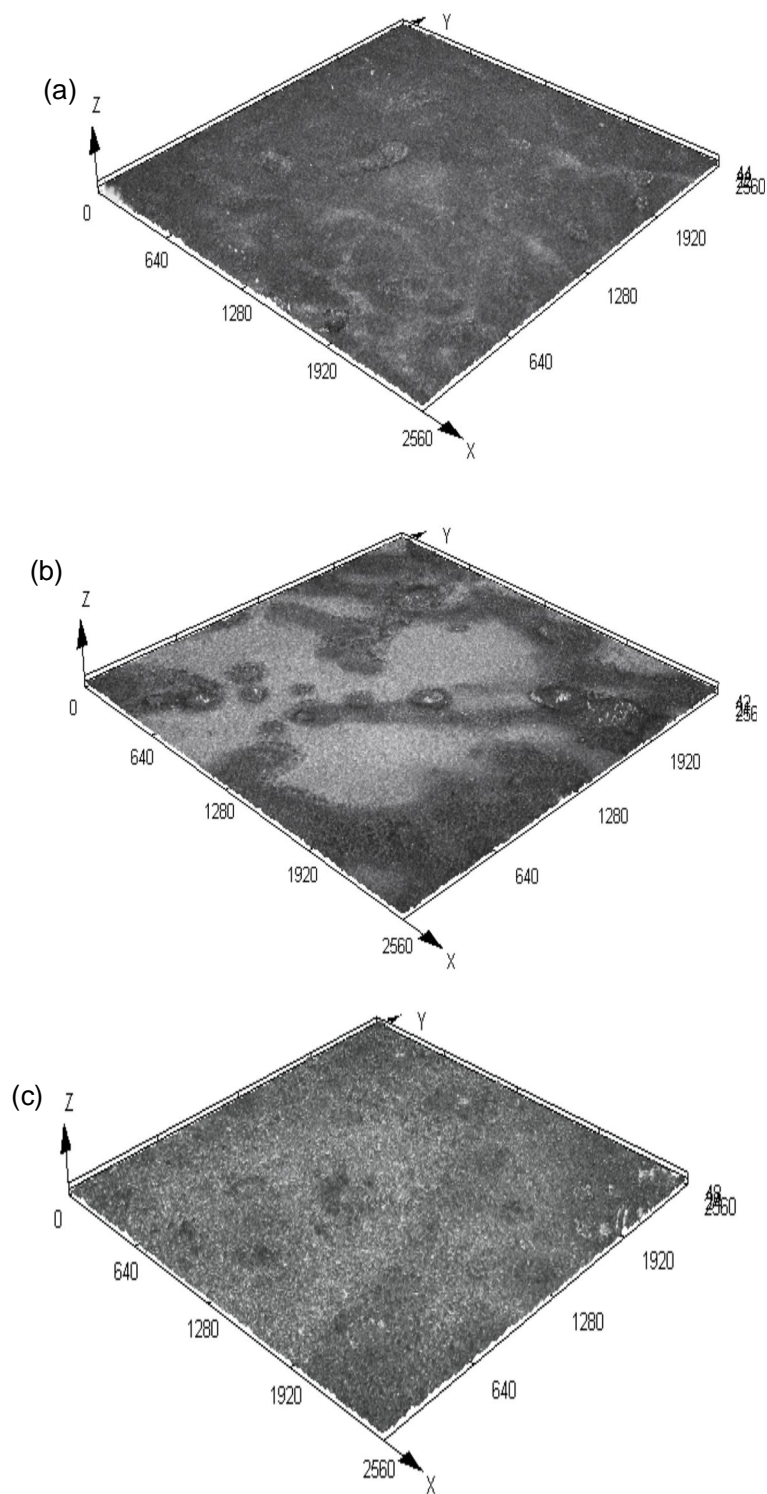


FIGURA 6.101: Imagens 3D de microscopia óptica confocal dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, com q_d $3,0 \text{ C cm}^{-2}$, sobre o substrato de aço 1010, obtidos em E_d $-1,60 \text{ V}$ a partir dos banhos (a) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$; (b) $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e (c) $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, todos contendo $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ de NTA.

6.9. CONCLUSÃO PARCIAL PARCIAL DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE NTA

Até aqui, pode-se concluir que foi possível produzir eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos ácidos, pH 4,99, à base de NTA.

Os estudos de titulação potenciométrica realizados na presença de NTA + MgSO_4 mostraram que a faixa de pH onde os banhos foram solúveis variou com a composição do banho, sendo escolhida a faixa de 3,19 a 7,66, onde os dez banhos de Cu-Sn-Zn estavam solúveis em todas as proporções dos seus componentes. Por meio da análise das equações de regressão dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de NTA através da ANOVA e F_{REG} , concluiu-se que, embora os modelos tenham apresentado significância estatística, não são úteis para realizar previsões precisas, como confirmado pelos valores dos coeficientes de determinação, iguais a 0,87 e 0,63. As superfícies de resposta mostraram que para $\text{pH}_{1(\text{NTA})}$ (solubilização) a concentração de Zn foi a variável que permitiu mais facilmente a solubilização dos banhos de eletrodeposição, enquanto a concentração de Sn foi a variável que mais dificultou a solubilização dos mesmos. Também, concluiu-se que para $\text{pH}_{2(\text{NTA})}$ (precipitação) a concentração de Zn foi a variável que fez com que os banhos precipitassem em um valor de pH maior.

De acordo com o diagrama de distribuição das espécies, nos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de NTA predominaram as espécies $[\text{Cu}(\text{NTA})]^-$, $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{NTA})]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$, dependendo da composição do banho, sendo que a soma destes complexos foi sempre igual a 99,99 %.

Através dos estudos voltamétricos dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de NTA, concluiu-se que a termodinâmica e cinética do processo de redução foram afetadas pela composição do banho. Foram observados processos catódicos associados à redução dos complexos de $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{4-}$ a Cu, de $[\text{Sn}(\text{NTA})]^-$ e $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ a Sn, da H_2O a H_2 e de $[\text{Zn}(\text{NTA})]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ a Zn. Ainda, a composição dos banhos de eletrodeposição não afetou o mecanismo de redução de Cu-Sn-Zn. Em todos os casos, os resultados estavam de acordo com os potenciais condicionais para redução desses complexos.

Por meio dos estudos voltamétricos dos banhos de Cu-Sn-Zn com diferentes velocidades de varredura concluiu-se que os processos de redução foram controlados por transporte de massa e/ou transferência de carga, dependendo da composição do banho. Através dos cálculos do D_0 , pode-se concluir que, independente da composição do banho na presença de NTA, os valores de D_0 foram menores que para o estanho de sódio ou sulfato de cobre, devido aos complexos formados entre os íons metálicos Cu^{2+} e Sn^{2+} com NTA serem maiores em volume que os íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{HSnO}_2]^-$, apresentando menor taxa de difusão.

A partir das análises de EDX dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de NTA concluiu-se que existe uma transição de potencial onde ocorre a transição da binária de Cu-Sn e para a liga ternária de Cu-Sn-Zn, independente da composição do banho. Das análises de EDX também foi possível concluir que a codeposição de Cu-Sn ou Cu-Sn-Zn foi normal, preferencial ou anômala, dependendo de E_d , independente da composição do banho.

Da análise da morfologia concluiu-se que na presença de NTA, os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn foram formados, em geral, por cristalitos irregulares de diferentes tamanhos com aglomerados de cristalitos irregulares e/ou dendríticos dispersos sobre a primeira camada.

Através dos padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn concluiu-se que fases binárias de Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, e, dependendo da

composição do banho, fase de Sn puro, foram observadas. Estes resultados mostraram que a liga ternária de Cu-Sn-Zn foi formada.

Por meio da avaliação da aderência dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn formados a partir dos banhos na presença de NTA concluiu-se que, em geral, eletrodepósitos obtidos foram classificados como Gr₂ (boa aderência).

Através da caracterização dos eletrodepósitos por MOC concluiu-se que a rugosidade dos eletrodepósitos foi totalmente aleatória, não havendo relação com as demais caracterizações feitas para estes eletrodepósitos.

6.10. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DOS ESTUDOS DOS BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu-Sn-Zn NA PRESENÇA DE EDTA E NTA

Após a montagem do planejamento fatorial de misturas com pseudocomponentes, a concentração de cada íon metálico no banho, ou seja, Cu²⁺, Sn²⁺ e Zn²⁺, foi determinada, levando-se em conta que já havia sido decidida a composição de um banho base contendo 0,050 mol L⁻¹ de cada um desses íons metálicos, para assegurar a formulação de uma mistura ternária, e então os banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn foram preparados e submetidos a diversos tipos de análises para caracterização do processo de redução e caracterização dos eletrodepósitos.

Inicialmente, os banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA + ES e NTA + ES foram submetidos aos estudos de titulação potenciométrica. Para os banhos contendo EDTA, a razão entre o mesmo e os íons metálicos foi de 1:1. Já para os banhos na presença de NTA, estes estudos mostraram que os banhos contendo o complexante na razão 1:2 com os íons metálicos de interesse foram mais estáveis. Os resultados de titulação potenciométrica mostraram que na

presença de EDTA + ES, independente da composição do banho de eletrodeposição, dois pontos de equivalência correspondentes a neutralização dos íons H^+ provenientes do H_2SO_4 e do H_4Y bem como a precipitação de estanho na forma de $Sn(OH)_2$, respectivamente, foram vistos. Contudo, na presença de NTA + ES, os resultados mostraram, independente da composição do banho de eletrodeposição, três pontos de equivalência correspondentes a neutralização dos íons H^+ provenientes do H_2SO_4 e do H_3NTA , bem como a precipitação de estanho na forma de $Sn(OH)_2$ e precipitação do zinco e magnésio na forma de $Zn(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$, respectivamente.

Em seguida, os estudos de análise de variância mostraram que, independente da presença de EDTA ou NTA nos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, embora os modelos estatísticos tenham apresentado significância estatística, exceto para o $pH_{1(NTA)}$, estes não seriam úteis para realizar previsões precisas, como confirmado pelos valores dos coeficientes de determinação, os quais foram baixos.

Como o objeto deste trabalho não era criar um modelo altamente preditivo e sim determinar um pH onde os banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn fossem estáveis, superfícies de resposta foram geradas para determinar como a concentração de cada metal nos banhos afetava a solubilidade e estabilidade desses banhos. Pode-se observar que tanto na presença de EDTA ($pH_{1(EDTA)}$) quanto na presença de NTA ($pH_{1(NTA)}$), a concentração de Zn^{2+} foi a variável que permitiu mais facilmente a solubilização dos banhos de eletrodeposição, enquanto que a concentração de Sn^{2+} foi a variável que mais dificultou a solubilização dos mesmos. Entretanto, na presença de EDTA ($pH_{2(EDTA)}$) aqueles banhos contendo concentrações iguais dos metais Cu, Sn e Zn fizeram com que os banhos demorassem mais a precipitar e na presença de NTA ($pH_{2(NTA)}$), a concentração de Zn^{2+} foi a variável que mais dificultou a precipitação dos mesmos.

As faixas ideais de pH foram, de 2,97 a 3,49 (na presença de EDTA) e de 3,79 a 6,19 (na presença de NTA), pois estes foram os valores de pH mínimos para estabilizar os banhos representativos de todo domínio experimental, isto é, torná-los solúveis, com os três metais nas diversas proporções testadas. Sendo assim, foram determinados os valores de pH intermediários da faixa solúvel, isto é

3,23 (EDTA) e 4,99 (NTA) como ideais para trabalhar com os banhos de Cu-Sn-Zn em qualquer proporção de seus componentes. Comparando-se os resultados obtidos na presença de EDTA e NTA, pode-se observar que os banhos de eletrodeposição na presença de NTA permaneceram solúveis em um intervalo de pH maior que aqueles na presença de EDTA. Contudo, os banhos na presença de EDTA tornaram-se solúveis em um pH menor que aqueles na presença de NTA, isto é, eles se solubilizaram em torno de pH 2,59 e 3,41, respectivamente. Porém, os banhos na presença de EDTA precipitam bem antes daqueles na presença de NTA, isto é, eles se solubilizaram em torno de pH 4,07 e 6,79, respectivamente. A química de solução depende da composição dos banhos de eletrodeposição e do tipo de complexante utilizado. Os resultados mostraram que se desejarmos trabalhar em um meio menos ácido possível, o complexante escolhido deverá ser o NTA.

Deve ser enfatizado que em todos os estudos mencionados acima, os banhos de eletrodeposição continham $MgSO_4$. Porém, estudos de caracterização dos eletrodepósitos obtidos a partir desses banhos mostraram que sua presença não foi benéfica sobre a morfologia (eletrodepósitos foram trincados) e composição química dos eletrodepósitos (incorporação de Mg e S e), pois o conteúdo de Zn apresentou-se muito baixo e as vezes esse elemento nem foi detectado. Sendo assim, optou-se por continuar os estudos apenas na ausência de $MgSO_4$.

Continuando as análises, foram feitos estudos voltamétricos, para determinar os processos catódicos envolvidos na redução da liga ternária de Cu-Sn-Zn. Estes estudos mostraram que a composição dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, bem como a presença de EDTA ou NTA afetaram as principais características dos voltamogramas, isto é, nem sempre foram observados o mesmo número de processos catódicos. Ainda, os perfis voltamétricos obtidos para os banhos na presença de NTA foram menos afetados pela composição do banho, apresentando menos diferenças entre si, quando comparados aos banhos na presença de EDTA.

Comparando os mecanismos de redução de Cu-Sn-Zn entre os banhos na presença de EDTA e NTA, observou-se que o mecanismo de redução foi dependente da composição do banho apenas na presença de EDTA.

Na presença de EDTA, para os banhos do primeiro grupo, ou seja, $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,150\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ e para os banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$, do quarto grupo, o mecanismo de redução seguiu com a redução inicialmente do complexo de $[\text{CuY}]^{2-}$ a Cu (região do pico c_1), seguido pela redução do complexo $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a Sn (região do pico c_1) e pela redução do complexo $[\text{SnY}]^{2-}$ a Sn (região do pico c_2). Finalmente, em potenciais mais negativos, ocorreu a redução do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ a Zn (região do pico c_4). Para os demais banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA, ou seja, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$, $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, o mecanismo de redução seguiu inicialmente com a redução simultânea dos complexos de $[\text{CuY}]^{2-}$ a Cu e $[\text{Sn}(\text{nH}_2\text{O})_6]^{2+}$ a Sn (região do pico c_1), seguidos pela redução do complexo $[\text{SnY}]^{2-}$ a Sn (região do pico c_2) e finalmente, em potenciais mais negativos, pela redução do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$ a Zn (região do pico c_1).

Na presença de NTA, independente da composição do banho de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn o mecanismo de redução não foi afetado, ou seja, a redução seguiu inicialmente pela redução simultânea dos complexos de $[\text{Cu}(\text{NTA})_2]^{2-}$ a Cu e $[\text{SnNTA}]^-$ a Sn (região do pico c_1), seguidos pela redução do complexo $[\text{Sn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ a Sn (região do pico c_2) e finalmente, em potenciais mais negativos, pela redução dos complexos $[\text{ZnNTA}]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ a Zn (região do pico c_4). Ainda, independente da composição dos banhos e da presença de EDTA ou NTA foi identificada uma região (região do pico c_3) onde ocorreu a redução da H_2O .

Em geral, o E_{id} para os banhos de Cu-Sn-Zn na presença de NTA foram menos negativos, indicando assim que neste caso os processos de redução foram mais facilitados que na presença de EDTA.

Os estudos voltamétricos em diferentes velocidades de varredura (v) mostraram que o potencial de pico (j_p), independentemente do banho de eletrodeposição e da presença de EDTA ou NTA, aumentou com v . Estes resultados sugeriram que os processos de redução foram controlados por transporte de massa. Contudo, j_p nem sempre variou linearmente com $v^{1/2}$, mostrando em muitos casos

que, independente da presença de EDTA ou NTA, o processo de redução foi controlado por transporte de massa e transferência de carga. O cálculo do coeficiente de difusão (D_0) para Cu^{2+} e Sn^{2+} mostrou que, independente da composição do banho e da presença de EDTA ou NTA, esses valores foram sempre menores que para o estanita de sódio ou sulfato de cobre. Isto foi devido aos complexos formados entre os íons metálicos Cu^{2+} e Sn^{2+} com EDTA e NTA serem maiores em volume que os íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{HSnO}_2]^-$, e, por conseguinte, apresentaram taxas de difusão menores.

Ainda, em geral, os valores de D_0 para os banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA foram menores que na presença de NTA, isso porque o EDTA é um complexante de maior volume quando comparado ao NTA e, sendo assim, os banhos no primeiro caso apresentaram uma menor taxa de difusão.

Após os estudos voltamétricos, os eletrodepósitos obtidos potenciostaticamente a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA e NTA foram caracterizados por MEV, EDX, DRX e MOC, para verificar sua morfologia, composição química, estrutura e rugosidade. Também, a aderência desses eletrodepósitos ao substrato de aço 1010 foi avaliada.

Quanto à composição química dos eletrodepósitos (EDX), independente da composição do banho e da presença de EDTA ou NTA, observou-se que oxigênio estava presente nos eletrodepósitos, exceto para o eletrodepósito produzido a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ na presença de NTA, em $E_d -0,51$ V. O conteúdo de oxigênio mostrou que os eletrodepósitos continham óxidos ou hidróxidos de Cu ou Sn ou Zn, presumivelmente formados durante a codeposição de Cu-Sn ou codeposição de Cu-Sn-Zn e/ou devido à formação de óxido ao ar. A incorporação de óxidos ou hidróxidos pode ocorrer porque em E_d muito negativo, RDH ocorre em paralelo à redução das espécies complexas de Cu(II), Sn(II) e Zn(II). Como consequência, o pH na interface metal/solução aumenta e óxidos ou hidróxidos destes íons podem precipitar.

Pode-se observar que na presença de EDTA, dependendo da composição do banho, primeiramente (em potenciais não muito negativos) foram

formados eletrodepósitos de Cu (banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$, $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$), em seguida foram formadas as ligas binárias de Cu-Sn, e por último, existe um potencial de transição a partir do qual as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas. Para os demais banhos na presença de EDTA, ou seja, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$, $0,075\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,15\text{Zn}^{2+}$, $0,050\text{Cu}^{2+}/0,20\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}$, $0,075\text{Cu}^{2+}/0,15\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, desde o início foram formadas as ligas binárias de Cu-Sn e, em seguida, existe um potencial de transição, a partir do qual as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas. Na presença de EDTA, o potencial de transição entre a formação das ligas binárias e ternárias foi dependente da composição banho, variando entre $-1,50\text{ V}$ e $-1,70\text{ V}$.

Entretanto, foi visto que na presença de NTA, independente da composição do banho, primeiramente (em potenciais não muito negativos) foram formadas as ligas binárias de Cu-Sn, em seguida, existe um potencial de transição, o qual foi igual a $-1,60\text{ V}$, a partir do qual as ligas ternárias de Cu-Sn-Zn foram formadas.

A presença de EDTA ou NTA nos banhos de eletrodeposição afetou significativamente a composição química das ligas ternárias, isto é, na presença de NTA os eletrodepósitos apresentaram um maior conteúdo de Zn quando comparados com aqueles na presença de EDTA. Logo, a redução dos íons Zn^{2+} foi mais facilitada quando ocorreu a partir dos complexos $[\text{ZnNTA}]^-$ e $[\text{Zn}(\text{NTA})_2]^{4-}$ que a partir do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$. Provavelmente porque os complexos formados na presença de EDTA são mais estáveis e/ou também, o EDTA liberado pela redução prévia dos complexos formados com Cu^{2+} e Sn^{2+} , ficam na interface metal/solução dificultando a redução dos íons Zn^{2+} , e como as moléculas de EDTA são maiores que as moléculas de NTA, eles dificultam mais a redução do zinco.

O tipo de codeposição observado variou com a composição do banho de Cu-Sn-Zn, porém foi independente do complexante utilizado, isto é, EDTA ou NTA. Para ambos os casos foi observado que a codeposição de Cu-Sn ou Cu-Sn-Zn foi do tipo normal, preferencial ou anômala, dependendo de E_d .

A análise da morfologia dos eletrodepósitos por microscopia eletrônica de varredura mostrou que esta morfologia foi dependente da composição do banho de eletrodeposição. Aqueles eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA foram formados, em geral, por cristalitos globulares de diferentes tamanhos e sobre esta camada foram observados aglomerados de cristalitos globulares dispersos. Aqueles eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de NTA foram formados, em geral, por cristalitos irregulares de diferentes tamanhos e sobre esta camada, dependendo da composição do banho e do potencial aplicado, foram observados aglomerados de cristalitos irregulares ou aglomerados dendríticos dispersos.

A análise da estrutura dos eletrodepósitos (DRX) mostrou que para os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos na presença de EDTA, a estrutura foi dependente da composição do banho, isto é, eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn de baixa cristalinidade foram formados a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$, onde se observou um pico alargado o qual pode ser atribuído a várias fases: Cu, Zn, CuZn, Cu_5Zn_8 , CuSn, Cu_3Sn , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, todos com intensidade de 100,0 %. Entretanto, para os demais banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA, ligas cristalinas de Cu-Sn-Zn foram formadas. A formação da liga ternária foi evidenciada pela presença das fases de Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, e dependendo da composição do banho, fase de Sn puro também foi observada.

Já para os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos na presença de NTA, a estrutura também dependeu da composição do banho, porém foram formadas apenas ligas cristalinas. Neste caso, a formação da liga ternária também foi evidenciada pela presença das fases de Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, e dependendo da composição do banho, fase de Sn puro também foi observada.

A avaliação da aderência dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn formados a partir de banhos na presença de EDTA ou NTA mostraram que, em geral, os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos contendo EDTA foram mais aderentes, apresentando dois eletrodepósitos classificados como G_{r1} (ótima aderência), seis eletrodepósitos classificados como G_{r2} (boa aderência), um eletrodepósito classificado como G_{r3} (aderência ruim) e um eletrodepósito classificado como G_{r4}

(aderência péssima). Entretanto, entre os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos contendo NTA, cinco eletrodepósitos foram classificados como Gr₂ (boa aderência), três eletrodepósitos foram classificados como Gr₃ (aderência ruim) e dois eletrodepósitos classificados como Gr₄ (aderência péssima).

Finalmente, a última caracterização dos eletrodepósitos foi feita através da análise de MOC. Os resultados mostraram que, em geral, os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos contendo NTA foram mais rugosos que aqueles obtidos a partir dos banhos contendo EDTA. Apenas os eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos mais ricos em Cu(II) na presença de EDTA foram mais rugosos que os respectivos banhos na presença de NTA, ou seja, os banhos 0,20Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,050Zn²⁺ (3,02 µm com EDTA e 1,48 µm com NTA); 0,15Cu²⁺/0,075Sn²⁺/0,075Zn²⁺ (3,66 µm com EDTA e 3,19 µm com NTA) e 0,125Cu²⁺/0,050Sn²⁺/0,125Zn²⁺ (1,99 µm com EDTA e 1,94 µm com NTA). Ainda, os eletrodepósitos produzidos a partir de banhos mais ricos em Sn(II) na presença de EDTA foram os menos rugosos; já na presença de NTA os eletrodepósitos menos rugosos foram produzidos a partir de banhos mais ricos em Cu(II).

6.11. ANÁLISE MULTIVARIADA

A utilização da análise multivariada para o tratamento de dados (Quimiometria) foi feita através das ferramentas de Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCS, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*). Este estudo é importante, pois relaciona a composição do banho de eletrodeposição à composição química dos eletrodepósitos permitindo utilizar o banho que melhor atenda aos nossos interesses, ou seja, maior ou menor conteúdo de determinado elemento no eletrodepósito. Portanto, utilizar a PCA e a HCA permitiu entender como a variação da concentração dos metais de interesse nos banhos de eletrodeposição, bem como

o complexante, EDTA ou NTA, afetam a composição química dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn.

A composição dos banhos de eletrodeposição, como já mencionado anteriormente, foi definida por meio de um planejamento fatorial de misturas (Tabela 6.42). As concentrações dos íons Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} variaram no intervalo 0,050 – 0,20 mol L⁻¹, e as concentrações dos complexantes EDTA e NTA foram mantidas constantes, isto é, 0,30 mol L⁻¹ e 0,60 mol L⁻¹, respectivamente. A composição química desses eletrodepósitos foi determinada por espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX). A análise exploratória dos dados foi realizada através do uso das ferramentas quimiométricas PCA e HCA, por meio do software Pirouette. O valor numérico entre conteúdo dos elementos, Fe, O, Cu, Sn, Zn, S, Na, S e Cl (%m) nos eletrodepósitos e a concentração dos íons metálicos Cu(II), Sn(II) e Zn(II) (mol L⁻¹) nos banhos de eletrodeposição difere acentuadamente, de modo que a comparação direta entre as variáveis levaria a uma ponderação maior das variáveis com maior valor numérico. Para resolver este problema, mantendo a informação estatística dos dados, realizou-se uma transformação, pré-processamento de autoescalamento, sobre o conjunto original de dados de modo que cada variável apresente média zero e variância igual a um, sendo então atribuídos pesos iguais às variáveis do sistema.

TABELA 6.42: Matriz de dados, composição química (%m) dos eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn e composição dos banhos (mol L⁻¹) de eletrodeposição propostos no planejamento fatorial de misturas na presença de EDTA e NTA.

Composição química – EDX (%m)								
Eletrodepósitos	Fe	O	Cu	Zn	Sn	Na	S	Cl
1EDTA	17,38	2,17	60,24	1,54	14,61	3,65	0,15	0,15
2EDTA	45,22	3,5	27,21	2,75	17,7	3,26	0	0,2
3EDTA	7,67	4,57	14,07	0	72,83	0,46	0	0,07
4EDTA	35,92	9,4	36,87	0,81	8,37	8,35	0	0,03
5EDTA	25,67	4,69	32,65	0	37	0	0	0
6EDTA	32,04	13,73	13,4	0,34	38,44	1,82	0	0
7EDTA	45,28	1,79	23	0	29,36	0	0	0,17
8EDTA	47,21	12,72	21,93	0,83	14,28	2,69	0	0,2
9EDTA	59,4	5,33	15,08	0,63	18,27	1,22	0	0,05
10EDTA	30,89	13,67	18,95	0,28	35,94	0	0	0,19
1NTA	32,48	9,29	37,49	3,04	12,99	4,54	0	0,05
2NTA	54,54	11,42	12,6	10,37	10,99	0	0,01	0,04
3NTA	46,48	4,38	9,37	2,47	36,88	0	0	0,11
4NTA	49,1	8,35	21,07	7,28	9,16	4,75	0	0,1
5NTA	45,92	7,11	26,24	1,03	19,44	0	0	0,09
6NTA	44,47	8,31	19,39	1,24	22,19	4,17	0	0,06
7NTA	55,52	4,58	18,34	1,43	18,79	0,89	0	0,15
8NTA	48,24	16,73	19,45	1,38	14,06	0	0,13	0,02
9NTA	36,95	14,7	10,75	4,8	15,85	16,17	0	0,12
10NTA	55,04	6,31	15,12	2	20,68	0,41	0	0,16

Continuação da Tabela 6.42...

Composição do Banho – (mol L⁻¹)			
Eletrodepósitos	Cu	Zn	Sn
1EDTA	6	1	1
2EDTA	1	6	6
3EDTA	1	1	6
4EDTA	4	4	1
5EDTA	4	1	4
6EDTA	1	4	4
7EDTA	3	3	3
8EDTA	5	2	2
9EDTA	2	5	2
10EDTA	2	2	5
1NTA	6	1	1
2NTA	1	6	6
3NTA	1	1	6
4NTA	4	4	1
5NTA	4	1	4
6NTA	1	4	4
7NTA	3	3	3
8NTA	5	2	2
9NTA	2	5	2
10NTA	2	2	5

Onde 1 = 0,050 mol L⁻¹, 2 = 0,075 mol L⁻¹, 3 = 0,10 mol L⁻¹, 4 = 0,125 mol L⁻¹, 5 = 0,15 mol L⁻¹ e 6 = 0,20 mol L⁻¹.

6.11.1. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS - PCA

Antes de gerar os gráficos de *scores* e *loadings* faz-se necessário escolher o número de componentes principais (PC, do inglês *Principal Components*), as quais caracterizam os dados originais. Essas PC's são então, os novos eixos criados a partir das variáveis iniciais.

A Fig. 6.102 mostra a seleção das PC's através do método gráfico *Scree plot*, sendo que a porcentagem de variação explicada pela componente está no eixo das ordenadas, e os autovalores estão representados em ordem decrescente no eixo das abscissas. A partir da PCA, composição química dos eletrodepósitos, pode-se observar na Fig. 6.102, que a PC1 explica ou contém $\approx 29,2\%$ da variância dos dados originais. As PC's 2, 3, 4 e 5 explicam ou contém $\approx 26,1\%$, $\approx 12,6\%$, $9,9\%$ e $\approx 7,7\%$, respectivamente, da variância dos dados originais. As demais componentes explicam uma porcentagem de $\approx 14,5\%$ dos dados originais. Pode-se observar que as quatro primeiras PC's explicam $\approx 85,5\%$ da variância total, havendo uma estabilização dos valores após a sexta componente, restando-se assim apenas os eixos com número de ordem superior àqueles em que se inicia a estabilização, sendo possível reduzir a dimensão original para 5 PC's.

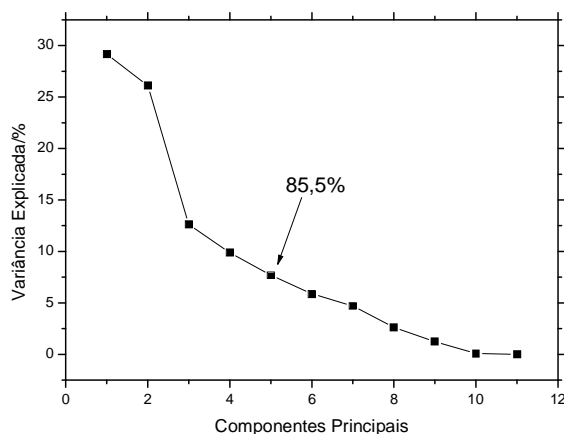


FIGURA 6.102: Variância explicada (%) para cada componente principal (PC). A seta indica o número ideal de PC's para representar os dados originais.

As Figuras 6.103(a)–(b) mostram os gráficos de *scores* e *loadings*, respectivamente, obtidos através dos resultados de PCA. O gráfico de *scores* (Fig. 6.103(a)) para PC1 e PC2 fornece informações acerca das amostras. Pode-se observar que as amostras foram divididas em sete pequenos grupos de acordo com as composições: do banho de eletrodeposição e química dos eletrodepósitos. Em geral, cada grupo contém os íons metálicos Cu^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} em suas maiores concentrações (0,125; 0,15 e 0,20 mol L⁻¹). Porém, apenas três desses grupos ficaram bem definidos após a separação das amostras, como pode ser visto na Fig. 6.103(a), 4EDTA, 1NTA e 8NTA (quadrados vermelhos), 2EDTA, 9EDTA, 6NTA (quadrados rosas) e 6EDTA, 3NTA e 10NTA (quadrados beges). O grupo 4EDTA, 1NTA e 8NTA é representado pelos banhos que contêm maiores concentrações de Cu(II) e menores conteúdos de Cu nos eletrodepósitos, o grupo 2EDTA, 9EDTA, 6NTA é representado pelos banhos que contêm maiores concentrações de Zn(II) e menores conteúdos de Zn nos eletrodepósitos e o grupo 6EDTA, 3NTA e 10NTA é representado pelos banhos que contêm maiores concentrações de Sn(II) e menores conteúdos de Sn nos eletrodepósitos. Pode-se inferir a partir desses resultados que os banhos mais ricos em Cu(II) e Sn(II) na presença de EDTA levam a eletrodepósitos com maiores conteúdos dos metais Cu e Sn, contudo, banhos mais ricos em Zn(II) na presença de NTA levam a eletrodepósitos com maiores conteúdos de Zn. Sendo assim, pode-se concluir que banhos de eletrodeposição na presença de EDTA facilitam mais a redução de Cu(II) e Sn(II) e dificultam mais a redução de Zn(II), para um mesmo potencial de eletrodeposição. Comportamento oposto foi observado para os banhos na presença de NTA.

Estes estudos indicaram que a composição do banho de eletrodeposição, na presença de EDTA ou NTA, afetou a composição química dos eletrodepósitos obtidos em $E_d -1,60$ V.

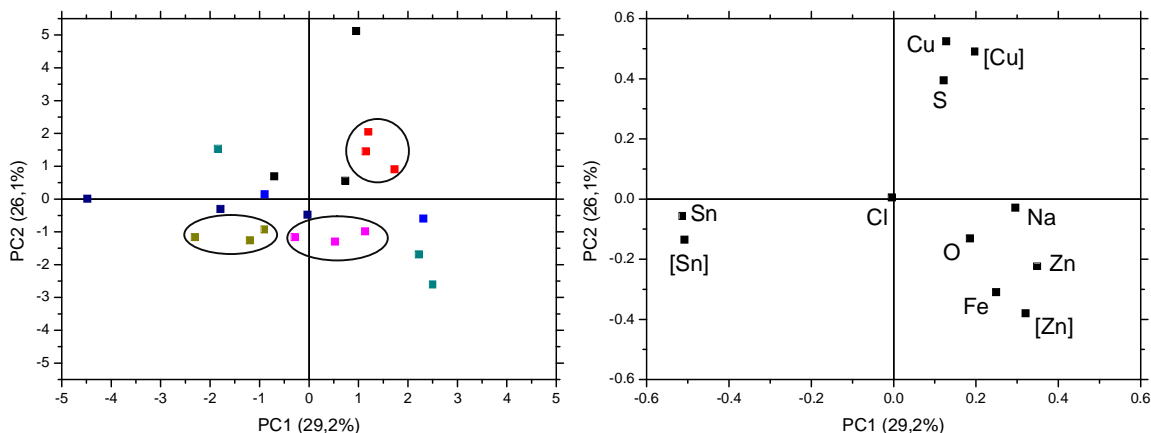


FIGURA 6.103: Gráficos de *scores* (a) ■ - 2EDTA, 9EDTA, 6NTA; ■ - 1EDTA, 8EDTA, 5NTA; ■ - 4EDTA, 1NTA, 8NTA; ■ - 5EDTA, 2NTA, 9NTA; ■ - 3EDTA, 10EDTA, 7NTA; ■ - 6EDTA, 3NTA, 10NTA e ■ - 7EDTA, 4NTA e *loadings* (b) para a PCA da composição química dos eletrodepósitos e composição dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn.

A Fig. 6.103(b) mostra o gráfico de *loadings*, o qual fornece informações sobre as variáveis. Os gráficos de *scores* e *loadings* devem ser analisados conjuntamente. Sendo assim, nota-se que os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos 1EDTA, 8EDTA, 6NTA (quadrados pretos) e 4EDTA, 1NTA e 8NTA (quadrados vermelhos), são aqueles com os maiores conteúdos de Cu e S, e produzidos a partir dos banhos com as maiores concentrações dos íons Cu^{2+} , independente do complexante utilizado.

Os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos 3EDTA, 10EDTA, 7NTA (quadrados azuis escuros) e 6EDTA, 3NTA e 10NTA (quadrados beges), são aqueles com os maiores conteúdos de Sn e produzidos a partir dos banhos com as maiores concentrações dos íons Sn^{2+} , independente do complexante utilizado.

Os eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos 2EDTA, 9EDTA, 6NTA (quadrados rosas) e 5EDTA, 2NTA e 9NTA (quadrados verdes), são aqueles com os maiores conteúdos de Zn, O, Na e Fe, e produzidos a partir dos banhos com

as maiores concentrações dos íons Zn^{2+} , independente do complexante utilizado. Deve-se enfatizar que o conteúdo de Fe detectado, foi devido ao substrato de aço 1010 sobre o qual o filme foi eletrodepositado. Ainda, um maior conteúdo de Fe detectado no eletrodepósito indica uma menor espessura dos mesmos. Sendo assim, os resultados mostram que eletrodepósitos produzidos a partir de banhos ricos em íons Zn^{2+} tendem a ser menos espessos que aqueles produzidos a partir dos banhos ricos em íons Cu^{2+} e Sn^{2+} . Ainda, pelo gráfico de *loadings* (Fig. 6.103(b)) observa-se que o conteúdo de Cl nos eletrodepósitos não foi uma variável significativa, sendo assim, não contribuiu para a separação das amostras.

Também, nenhum outlier foi detectado, pois as amostras não apresentaram alta Distância de Mahalanobis e nem alto resíduo.

A única classe analisada que apresentou uma boa separação das amostras foi a aderência dos eletrodepósitos ao substrato de aço 1010. Os eletrodepósitos foram classificados de acordo com a ABNT 11003 [62] como Gr_1 , ótima aderência; Gr_2 , boa aderência; Gr_3 , aderência ruim e Gr_4 , aderência péssima.

A PC1 separou aqueles eletrodepósitos com ótima aderência, Gr_1 , daqueles com aderência ruim, Gr_3 . A PC2 separou aqueles eletrodepósitos com ótima aderência, Gr_1 e aderência ruim, Gr_3 , daqueles com boa aderência, Gr_2 .

Analisando conjuntamente os gráficos de *scores* (Fig. 6.104) e *loadings* (Fig. 6.103(b)), observa-se que os eletrodepósitos que apresentaram ótima aderência foram produzidos a partir de banhos com maior concentração de Sn(II), na presença de EDTA, e apresentaram maior conteúdo de Sn. Os eletrodepósitos com aderência ruim foram produzidos a partir de banhos com maior concentração de Cu(II), independente do complexante utilizado, e com maior conteúdo de Cu e Sn. Finalmente, o grupo formado pelos eletrodepósitos com boa aderência foram formados a partir de banhos com maiores concentrações de Sn(II) e Zn(II), independente do complexante utilizado, e com os maiores conteúdos de Sn, Zn, Fe, O e Na.

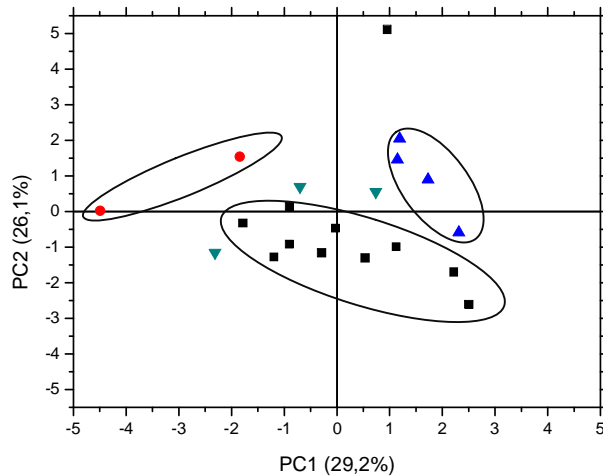


FIGURA 6.104: Gráficos de scores ● - Gr₁: 5EDTA e 3EDTA; ■ - Gr₂: 1EDTA, 2EDTA, 6EDTA, 7EDTA, 9EDTA, 10EDTA, 2NTA, 6NTA, 7NTA, 9NTA e 10NTA ; ▲ - Gr₃: 4EDTA, 1NTA, 8NTA e 4NTA e ▼ - 3NTA, 5NTA e 8EDTA para a PCA da composição química dos eletrodepósitos e composição dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, em relação à classe aderência.

6.11.2. ANÁLISE HIERÁRQUICA DE AGRUPAMENTOS - HCA

Uma possível forma de discriminação entre essas amostras, considerando semelhanças entre os eletrodepósitos, é sugerida pela HCA, como mostrado na Fig. 6.104. A similaridade entre dois eletrodepósitos (amostras) foi expressa como uma função da distância entre os dois pontos representativos desses eletrodepósitos no espaço n-dimensional, a qual foi calculada utilizando a distância euclidiana.

A Fig. 6.105 mostra o dendograma relativo à similaridade dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn obtidos a partir de banhos na presença de EDTA e NTA em $E_d -1,60$ V com $q_d 3,0$ C cm⁻², segundo as variáveis escolhidas. Através da análise do dendograma, pode ser observado a formação de seis agrupamentos

diferentes: (1) 10NTA, 3NTA e 10EDTA, (2) 7NTA, 7EDTA, 5NTA e 8EDTA; (3) 6NTA, 9EDTA e 6EDTA; (4) 5EDTA e 3EDTA; (5) 9NTA, 4NTA, 2NTA e 2EDTA; (6) 8NTA, 1NTA, 4EDTA e 1EDTA, onde foram encontradas maiores similaridades entre os eletrodepósitos, de acordo com a distância observada entre os mesmos. Tais similaridades estavam relacionadas tanto à composição química dos eletrodepósitos (%m) quanto à composição dos banhos de eletrodeposição (mol L^{-1}). Pode-se observar que a utilização de EDTA ou NTA nos banhos de eletrodeposição não influenciou de maneira significativa na separação dos agrupamentos.

As similaridades encontradas entre os eletrodepósitos do agrupamento (1), ou seja, 10NTA, 3NTA e 10EDTA, eram esperadas, pois estes eletrodepósitos foram produzidos a partir de banhos com as maiores concentrações de Sn(II) e apresentaram os maiores conteúdos de Sn. No agrupamento (2), ou seja, 7NTA, 7EDTA, 5NTA e 8EDTA, a similaridade das amostras, deve-se possivelmente devido ao fato de que, à medida que o conteúdo de Zn nos eletrodepósitos aumentou, aumentou também o conteúdo de Fe, indicando uma diminuição na espessura dos eletrodepósitos, visto que o conteúdo de Fe foi devido ao substrato de aço sobre o qual o filme foi eletrodepositado.

As similaridades encontradas entre os eletrodepósitos do agrupamento (3), ou seja, 6NTA, 9EDTA e 6EDTA, deve-se provavelmente ao fato destes eletrodepósitos terem sido obtidos a partir de banhos com altas concentrações de Sn(II) e Zn(II), onde, à medida que se diminuiu o conteúdo de Sn nos eletrodepósitos, os conteúdos de Cu e Zn aumentaram. O agrupamento (4), ou seja, 5EDTA e 3EDTA, difere dos demais, não apresentaram a codeposição dos três metais de interesse, uma vez que nestes eletrodepósitos, não foi detectado Zn, sendo formada apenas a liga binária de Cu-Sn, com alto conteúdo de Sn.

As similaridades encontradas entre os eletrodepósitos do agrupamento (5), ou seja, 9NTA, 4NTA, 2NTA e 2EDTA, eram esperadas também, pois estes eletrodepósitos foram produzidos a partir de banhos com as maiores concentrações de Zn(II) e apresentam os maiores conteúdos de Zn, Na e Fe. O agrupamento (6), ou seja, 8NTA, 1NTA, 4EDTA e 1EDTA, apresenta maior similaridade entre os eletrodepósitos mencionados, pois estes foram produzidos a partir de banhos com

as maiores concentrações de Cu(II) e apresentaram os maiores conteúdos de Cu e S.

Com a utilização da HCA foi possível confirmar os resultados obtidos através da análise da PCA, visualizando de forma clara alguns agrupamentos formados pelo conjunto dos eletrodepósitos, os quais, não apresentaram grupos evidentes quando vistos na PCA. Sendo assim, os resultados obtidos a partir da PCA e da HCA concordaram entre si e se complementaram, levando assim a uma melhor comparação entre os eletrodepósitos analisados e as variáveis, composição química desses eletrodepósitos e composição dos banhos de eletrodeposição.

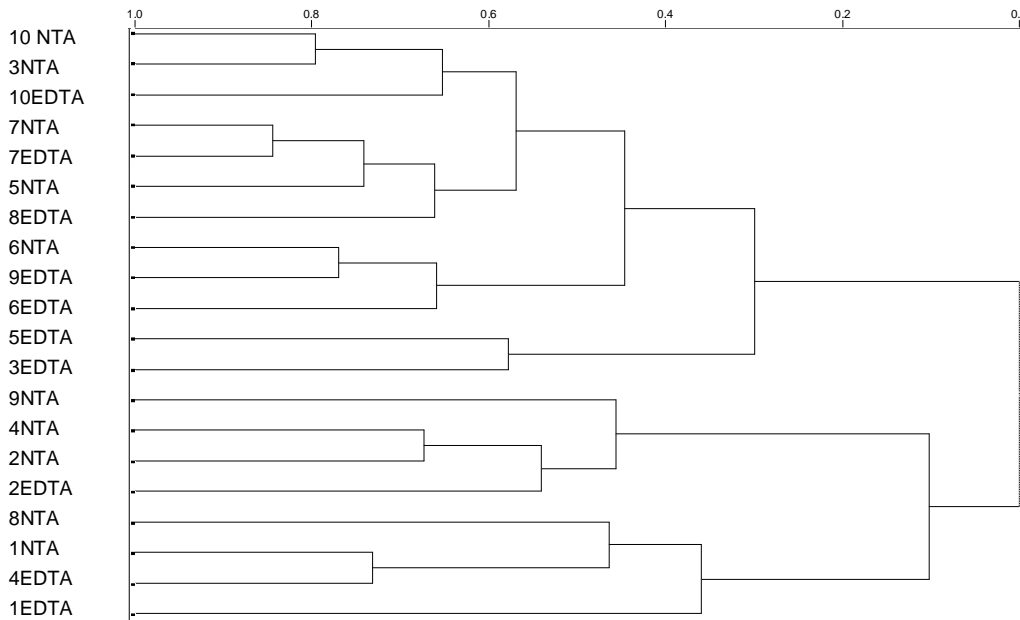


FIGURA 6.105: Dendrograma da composição química dos eletrodepósitos (%m) e composição dos banhos de eletrodeposição (mol L^{-1}) de Cu-Sn-Zn.

Capítulo 7

CONCLUSÃO

7. CONCLUSÃO

Eletrodepósitos de Cu, Sn, Zn, Cu-Sn e Cu-Sn-Zn foram satisfatoriamente produzidos a partir dos banhos ácidos à base de EDTA ou NTA.

Dos estudos de titulação potenciométrica realizados a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA + MgSO₄ e NTA + MgSO₄, concluiu-se que a faixa de pH onde os banhos foram solúveis variou com a composição do banho, sendo que para os banhos na presença de EDTA + MgSO₄ foi de 2,38 a 5,22 e na presença de NTA + MgSO₄ foi 3,19 a 7,66.

Por meio da análise das equações de regressão dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA ($y_{1(EDTA)}$ e $y_{2(EDTA)}$) e NTA ($y_{1(NTA)}$ e $y_{2(NTA)}$) através da Análise de Variância (ANOVA) e F_{REG} , concluiu-se que, embora os modelos tenham apresentado significância estatística, não são úteis para realizar previsões precisas, como confirmado pelos valores dos coeficientes de determinação. Das superfícies de resposta pode-se concluir que para o pH₁, de solubilização, independente da presença de EDTA ou NTA, a concentração de Zn foi a variável que permitiu mais facilmente a solubilização dos banhos, enquanto a concentração de Sn foi a variável que mais dificultou a solubilização dos mesmos. Também, concluiu-se que para pH_{2(EDTA)}, de precipitação, aqueles banhos contendo concentrações iguais dos metais Cu, Sn e Zn fizeram com que os banhos precipitassem em um pH maior, enquanto para pH_{2(NTA)} a concentração de Zn foi a variável que fez com que os banhos precipitassem em um pH maior. Sendo assim, dos estudos anteriores concluiu-se que o pH, valor intermediário da faixa solúvel, isto é, 3,23 (EDTA) e 4,99 (NTA) foram os ideais para trabalhar com os banhos de Cu-Sn-Zn em qualquer proporção de seus componentes.

Pode-se concluir dos estudos de caracterização por MEV e EDX dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA + MgSO₄ e dos eletrodepósitos a partir dos banhos de Zn na presença de EDTA + MgSO₄ ou NTA + MgSO₄ que estes não foram satisfatórios, pois apresentaram

CONCLUSÃO

trincas, provocadas devido à incorporação de Mg, e o conteúdo de Zn nos mesmos foi muito baixo, logo, o MgSO_4 foi retirado dos banhos de eletrodeposição.

De acordo com o diagrama de distribuição das espécies, nos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA predominaram as espécies $[\text{CuY}]^{2-}$, $[\text{SnY}]^{2-}$ e $[\text{ZnY}]^{2-}$, dependendo da composição do banho. Já nos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de NTA, predominaram as espécies $[\text{Cu(NTA)}]^-$, $[\text{Cu(NTA)}_2]^{4-}$, $[\text{Zn(NTA)}]^-$ e $[\text{Zn(NTA)}_2]^{4-}$. Em ambos os casos, a soma das concentrações dos complexos foi igual a 99,99 %.

Através dos estudos voltamétricos dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA ou NTA, concluiu-se que a composição do banho afetou as principais características dos voltamogramas, observando-se um número diferente de processos catódicos. Na presença de EDTA foram observados processos catódicos associados com a redução dos complexos de $[\text{CuY}]^{2-}$ a Cu, de $[\text{Sn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ e $[\text{SnY}]^{2-}$ a Sn, da H_2O a H_2 e de $[\text{ZnY}]^{2-}$ a Zn e na presença de NTA foram observados processos catódicos associados com a redução dos complexos de $[\text{Cu(NTA)}_2]^{4-}$ a Cu, de $[\text{Sn(NTA)}]^-$ e $[\text{Sn(NTA)}_2]^{4-}$ a Sn, da H_2O a H_2 e de $[\text{Zn(NTA)}]^-$ e $[\text{Zn(NTA)}_2]^{4-}$ a Zn.

Por meio dos estudos voltamétricos dos banhos de Cu-Sn-Zn em diferentes velocidades de varredura e rotação do eletrodo de aço 1010, concluiu-se que os processos de redução foram controlados por transporte de massa e/ou transferência de carga dependendo da composição do banho, porém independente da presença de EDTA ou NTA.

Através dos cálculos do D_0 pode se concluir que a taxa de difusão foi menor para os banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA, pois o EDTA é um complexante de maior volume quando comparado ao NTA.

A partir das análises de EDX dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA concluiu-se que existe uma transição de potencial onde ocorre a transição da liga de Cu para a liga binária de Cu-Sn e para a liga ternária de Cu-Sn-Zn a partir dos banhos $0,20\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$; $0,15\text{Cu}^{2+}/0,075\text{Sn}^{2+}/0,075\text{Zn}^{2+}$, $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$,

CONCLUSÃO

$0,125\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,125\text{Zn}^{2+}$ e $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$. Para os demais banhos na presença de EDTA e independente da composição do banho na presença de NTA, existe uma transição de potencial onde ocorre a transição da liga binária de Cu-Sn e para a liga ternária de Cu-Sn-Zn. Esse potencial de transição foi dependente da composição do banho e da presença de EDTA ou NTA.

Das análises de EDX foi possível concluir também que a redução dos íons Zn^{2+} foi mais facilitada quando ocorreu a partir dos complexos $[\text{ZnNTA}]^-$ e $[\text{Zn(NTA)}_2]^{4-}$ que a partir do complexo $[\text{ZnY}]^{2-}$, logo na presença de NTA os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn apresentaram maior conteúdo de Zn quando comparados àqueles na presença de EDTA. Ainda, concluiu-se que a codeposição de Cu-Sn ou Cu-Sn-Zn foi normal, preferencial ou anômala, dependendo de E_d , independente da composição do banho e da presença de EDTA ou NTA.

Da análise da morfologia concluiu-se que a composição do banho de eletrodeposição afetou a morfologia dos eletrodepósitos. Na presença de EDTA, os eletrodepósitos foram formados, em geral, por cristalitos globulares de diferentes tamanhos com aglomerados de cristalitos globulares dispersos sobre a primeira camada. Na presença de NTA, os eletrodepósitos foram formados, em geral, por cristalitos irregulares de diferentes tamanhos com aglomerados de cristalitos de irregulares e dendríticos dispersos, sobre a primeira camada.

Através dos padrões de difração de raios-X dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn concluiu-se que fases de Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, e, dependendo da composição do banho, fase de Sn puro, foram observadas. Estes resultados mostraram que a liga ternária de Cu-Sn-Zn foi formada.

Por meio da avaliação da aderência dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn formados a partir de banhos na presença de EDTA ou NTA concluiu-se que, em geral, eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos contendo EDTA foram mais aderentes que aqueles na presença de NTA, sendo classificados com Gr_2 (boa aderência) e Gr_3 (aderência ruim), respectivamente.

Através da caracterização dos eletrodepósitos por MOC concluiu-se que, eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos contendo NTA foram, em geral,

CONCLUSÃO

mais rugosos que aqueles obtidos a partir dos banhos contendo EDTA. Concluiu-se também que banhos mais ricos em Sn(II) na presença de EDTA produziram eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn menos rugosos e banhos mais ricos em Cu(II) produziram eletrodepósitos mais rugosos. Já na presença de NTA, banhos mais ricos em Cu(II) produziram eletrodepósitos menos rugosos e banhos mais ricos em Sn(II) produziram eletrodepósitos mais rugosos.

Concluiu-se que, o emprego da PCA e da HCA evidenciaram as características comuns e discrepantes entre os diferentes eletrodepósitos produzidos a partir dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn-Zn, na presença de EDTA ou NTA. Características estas, importantes para escolha da condição ótima para produzir os eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn, as quais são dificilmente visualizadas diretamente na matriz de dados e/ou através das técnicas de caracterização empregadas. Os resultados obtidos a partir da PCA e HCA concordaram entre si.

Finalmente, foi possível escolher as melhores condições para obtenção dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA ou NTA.

As análises de caracterização dos eletrodepósitos obtidos a partir dos banhos de Cu-Sn-Zn na presença de EDTA, isto é, MEV, EDX, DRX, MOC, aderência e rugosidade, bem como as análises de PCA e HCA indicaram que o melhor eletrodepósito foi aquele produzido a partir do banho $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ em $E_d -1,70$ V, pois nesta condição, o banho de eletrodeposição foi estável, houve formação da liga ternária (evidenciada pelas fases Sn, Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$), o eletrodepósito apresentou ótima aderência e foi mais refinado, além do mais não apresentou dendritos, trincas e buracos.

Entretanto, na presença de NTA, as análises de caracterização dos eletrodepósitos indicaram que os melhores eletrodepósitos foram aqueles produzidos a partir dos banhos $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ em $E_d -1,60$ V, pois nestas condições, os banhos de eletrodeposição foram estáveis, houve formação da liga ternária (evidenciada pelas fases Sn, SnO, Cu_5Zn_8 e $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$), os eletrodepósitos apresentaram boa aderência e rugosidade mediana, além do mais não apresentaram dendritos, trincas e buracos.

CONCLUSÃO

Sendo assim, a partir dos banhos $0,125\text{Cu}^{2+}/0,125\text{Sn}^{2+}/0,050\text{Zn}^{2+}$ (EDTA) e $0,10\text{Cu}^{2+}/0,10\text{Sn}^{2+}/0,10\text{Zn}^{2+}$ (NTA), foram formadas ligas de Cu-Sn com baixo conteúdo de Zn. De acordo com a literatura elas podem ser utilizadas na fabricação de molas de elevada resistência, braçadeiras, tampões, tubos flexíveis, anéis, argolas, varetas para soldagem, etc.; apresentam elevada dureza e boa resistência mecânica e à corrosão e a presença de pequena quantidade de Zn eleva a resistência mecânica ao desgaste.

Já o eletrodepósito produzido a partir do banho $0,050\text{Cu}^{2+}/0,050\text{Sn}^{2+}/0,20\text{Zn}^{2+}$ (NTA) foi o único que apresentou composição química onde o conteúdo dos elementos Cu, Sn e Zn foi bem próximo, ou seja, 28:29:24 %m. De acordo com a literatura, eletrodepósitos de Cu-Sn-Zn com essa composição química, podem ser utilizados como precursores para selenização e sulfurização (células fotovoltaicas).

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRENNER A. "Electrodeposition of Alloys" Principles and Practice, Academic Press, New York, V. 2, 1963.
2. YANG, S. C.; HO, C. E.; CHANCG C. W.; CAO, C. R. "Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu". *Journal of Materials Research*, 21: 10, 2006.
3. YOON, J. W.; JUNG, S. B. "Interfacial reactions and shear strength on Cu and electrolytic Au/Ni metallization with Sn-Zn solder". *Journal of Materials Research*, 21: 6, 2006.
4. LEE, J. E.; KIM, K. S.; SUGANUMA, K.; TAKENAKA, J.; HAGIO, K. "Interfacial Properties of Zn-Sn Alloys as High Temperature Lead-Free Solder on Cu Substrate". *Materials Transactions*, 46: 11, 2005.
5. DATE, M.; TU, K. N.; SHOJI, T.; FUJIYOSHI, M.; SATO, K. "Interfacial reactions and impact reliability of Sn-Zn solder joints on Cu or electroless Au/Ni(P) bond-pads". *Journal of Materials Research*. 19: 10, 2004.
6. KITAMURA, S.; WANG, L. B.; TANASE, S.; OBATA, K.; SAKAI, T. "Multilayered Sn-Zn/Zn/Cu Alloy Film Electrode Prepared by Electroplating Method for Lithium Secondary Batteries". *Electrochemistry*, 71: 12, 2003.
7. WANG, L. B.; KITAMURA, S.; OBATA, K.; TANASE, S.; SAKAI, T. "Multilayered Sn-Zn-Cu alloy thin-film as negative electrodes for advanced lithium-ion batteries". *Journal of Power Sources*, 141: 2, 2005.
8. LI, J.; MA, T.; WEI, M.; LIU, W.; JIANG, G.; ZHU, C. "The $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films solar cells synthesized by electrodeposition route". *Applied Surface Science*, 258, 2012.
9. ZHANG, Y. Z.; LIAO, C.; ZONG, K.; WANG, H.; LIU, J. B.; JIANG, T.; HAN, J. F.; LIU, G. Q.; CUI, L.; YE, Q. Y.; YAN, H.; LAU, W. M. " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells prepared by rapid thermal annealing of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors". *Solar Energy*, 94, 2013.
10. AMAL, M. I.; KIM, K. H. "Optical properties of selenized $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films from a Cu-Zn-Sn metallic precursor". *Chalcogenide Letters*, 9: 8, 2012.
11. ZOPPI, G.; FORBES, I.; MILES, R. W.; DALEZ, P. J.; SCRAGG, J.J.; PETER, L. M. " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Film Solar Cells Produced by Selenisation of Magnetron Sputtered Precursors". *Progress in Photovoltaics*, 17, 2009.
12. JUSKENAS, R.; KANAPECKAITE, S.; KARPAVICIENE, V.; MOCKUS, Z.; PAKSTAS, V.; SELSKIENE A.; GIRAITIS, R.; NIAURA, G. "A two-step approach for electrochemical deposition of Cu-Zn-Sn and Se precursors for CZTSe solar cells". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101, 2012.
13. CHEN, Z.; HAN, L.; WAN, L.; ZHANG, C.; NIU, H.; XU, J. " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films prepared by selenization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors". *Applied Surface Science*, 257, 2011.
14. ARAKI, H.; MIKADUKI, A.; KUBO, Y.; SATO, T.; JIMBO, K.; MAW, W. S.; KATAGIRI, H.; YAMAZAKI, M.; OISHI, K.; TAKEUCHI, A. "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of stacked metallic layers". *Thin Solid Films*, 517, 2008.

15. ARAKI, H.; KUBO, Y.; JIMBO, K.; MAW, W. S.; KATAGIRI, H.; YAMAZAKI, M.; OISHI, K.; TAKEUCHI, A. "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors". *Physica Status Solidi C* 6, 5, 2009.
16. SCRAGG, J. J. *Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Prepared by Sulfurisation of Electrodeposited Precursors*. (Supervisor Laurie M. Peter), Department of Chemistry - University of Bath, 2010. PhD Thesis.
17. AMAL, M. I.; KIM, K. H. "Crystallization of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prepared by the sulfurization of sputtered Cu-Zn-Sn precursors". *Thin Solid Films*, 534, 2013.
18. HE, X.; SHEN, H.; WANG, W.; PI, J.; HAO, Y.; SHI, X. "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from co-electrodeposited Cu-Zn-Sn precursors and their microstructural and optical properties". *Applied Surface Science*, 282, 2013.
19. YU, D. Q.; XIE, H. P.; WANG, L. "Investigation of interfacial microstructure and wetting property of newly developed Sn-Zn-Cu solders with Cu substrate". *Journal of Alloys and Compounds*, 385, 2004.
20. HSU, C. A.; TU, M. Y.; HSU, Y. F.; WANG, W. H. "The Precipitation Behavior of α_1 -Plate and γ Phase in Cu-Zn-Sn Shape Memory Alloys". *Materials Transactions*, 47: 9, 2006.
21. RIGLOS, M. V. C.; PELEGRINA, J. L.; AHLERS, M. "Phase stability in Cu-Zn-based ternary alloys with elements of column 14". *Materials Science and Engineering*, A481-482, 2008.
22. NEISHI, K.; UCHIDA, T.; YAMAUCHI, A.; NAKAMURA, K.; HORITA, Z.; LANGDON, T. G. "Low-temperature superplasticity in a Cu-Zn-Sn alloy processed by severe plastic deformation". *Materials Science and Engineering*, A307, 2001.
23. MIN, Y.; XIUZHONG, L.; XINGHONG, L.; JIAHUI, D. "Development of Sn-Zn-Cu Lead Free Solder". 11th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, 2010.
24. ABD EL-SALAM, F.; NADA, R. H.; ABD EL-KHALEK, A. M. "Effect of Cu additions on the structural and mechanical properties of Sn-Zn alloy". *Materials Science and Engineering*, A448, 2007.
25. BADARULZAMAN, N. A.; HARIYANTI; MOHAMAD, A. A.; PURWADARIA, S.; AHMAD, Z. A. "Co-Deposition of Cu-Sn-Zn Alloy from An Alkaline Cyanide Solution". *Proceeding of the International Conference on X-rays and Related Techniques in Research and Industry (ICXRI-2006)*, Putrajaya, 2006.
26. PICINCU, L.; PLETCHER, D.; SMITH, A. "Electrochemistry of the SUCOPLATE[®] electroplating bath for the deposition of a Cu-Zn-Sn alloy. Part I: Commercial bath". *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 2001.
27. PICINCU, L.; PLETCHER, D.; SMITH, A. "Electrochemistry of the SUCOPLATE[®] electroplating bath for the deposition of Cu-Zn-Sn alloy. Part II: Influence of the concentration of bath components". *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 2001.
28. MIU, W. S.; ROSS, J.; LAU, F.; FONG, B. L. "Studies on the Electrodeposition of Ternary Copper-Zinc-Tin Alloys". *Transaction IMF*, 75: 4, 1997.

29. XIN-KUAI, H.; BAI-ZHEN, C.; GENG-SHENG, H.; LING-FENG, D.; NING-NO, Z.; WEN-ZENG, T. "Process of electroless plating Cu-Sn-Zn ternary alloy". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16, 2006.
30. VAGRAMYAN, T. A.; KHARLAMOV, V. I.; KHARLAMOVA, E. V.; Patentes Números: SU1236010-A1 e SU1236010-A.
31. CHOU, C.; CHEN, S. "Phase equilibria of the Sn-Zn-Cu ternary system". Acta Materialia 54:9, 2006.
32. CELIK, H.; ALDIRMAZ, E.; SARI, U.; AKSOY, I. "Effect of cooling rate on stress-strain behaviour and microstructure of a Cu-Zn-Sn alloy". Balkan Physics Letters, 16, 2009.
33. JANTZEN, T.; SPENCER, P. J. "Thermodynamic assessments of the Cu-Pb-Zn and Cu-Sn-Zn systems". Calphad, 22:3, 1998.
34. DE TORRESI, S. I. C.; CARLOS, I. A. "Optical characterization of bismuth reversible electrodeposition". J. Electroanal. Chem. 414, 1996.
35. RUBIN, W. Estudo da influência do complexo bórico-sorbitol no processo de deposição de ligas Zn-Mn e nos filmes de Zn-Mn. (Supervisor CARLOS I. A.), São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2009. Dissertação de Mestrado.
36. DE OLIVEIRA, G. M.; BARBOSA, L. L.; BROGGI, R. L.; Carlos, I. A. "Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films". Journal of Electroanalytical Chemistry, 578, 2005.
37. DE OLIVEIRA, G. M.; CARLOS, I. A. "Silver-zinc electrodeposition from a thiourea solution with added EDTA or HEDTA". Electrochimica Acta, 54, 2009.
38. DE ALMEIDA, M. R. H.; BARBANO, E. P.; DE CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A.; SIQUEIRA, J. L. P.; BARBOSA, L. L. "Electrodeposition of copper-zinc from an alkaline bath based on EDTA". Surface and Coating Technology, 206, 2011.
39. BARBOSA, L. L. Desenvolvimento de banhos alcalinos de Fe-Zn contendo sorbitol ou EDTA e caracterização dos banhos, processos de deposição e filmes de Fe-Zn. (Supervisor CARLOS I. A.), São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2005. Tese de Doutorado.
40. BROGGI, R. L. Estudo da influência do sorbitol e EDTA na eletrodeposição de estanho e na morfologia dos filmes. (Supervisor CARLOS, I. A.), São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2005. Dissertação de Mestrado.
41. DE CARVALHO, M. F.; BARBANO, E. P.; CARLOS, I. A. "Influence of disodium ethylenediaminetetraacetate on zinc electrodeposition process and on the morphology, chemical composition and structure of the electrodeposits". Electrochimica Acta, 109, 2013.
42. OZTEKIN, Y.; YAZICIGIL, E. Z.; "Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition". Desalination, 190, 2006
43. DE CARVALHO, M. F.; RUBIN, W.; CARLOS, I. A. "Study of the influence of the polyalcohol mannitol on zinc electrodeposition from an alkaline bath". J. Appl. Electrochem. 40:9, 2010.

44. LUSHINA, M.; KAMENEV, Y.; LEONOV, V.; OSTAPENKO, E. "Use of expanded copper mesh grid for negative electrodes of sealed lead storage batteries". *Journal of Power Sources*, 148, 2005.
45. Brasil, Leis, etc. Resolução Conama n. 20, de 18 de Junho de 1986. *Diário Oficial da União, Brasília, DF, 30 Jul. 1986, p. 11356.*
46. <http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/5237>. Acessado em 10/03/2014.
47. CARRARA, S. M. C. M.; BRESAOLA JR., R. Técnicas de tratamento para o reuso de águas residuárias de processos de galvanoplastia. 21^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) – Trabalhos Técnicos 1. João Pessoa, PB, 2001.
48. DE PINHEIRO, C. H. P.; BUTTON, S. T. Estudo da fabricação de tubos a partir da eletrodeposição de lodos galvânicos, tratamento térmico e trefilação. 21^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) – Trabalhos Técnicos 1. João Pessoa, PB, 2001.
49. doccopper.tripod.com/copper/ertrend.html. Acessado em 10/30/2011.
50. <http://en.wikipedia.org/wiki/EDTA>. Acessado em 10/03/2014.
51. http://www.lookfortherapy.com/mesh_info.php?term=%C3%81cido+Nitrilotriac%C3%A9tico&lang=3. Acessado em 10/03/2014.
52. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. "Como fazer experimentos", Campinas, Editora Unicamp, 3^o edição, 2007.
53. WINEFORDNER, J. D. "Chemometrics: From basics to wavelet transform". John Wiley & Sons Inc. New Jersey, V. 164, 2004.
54. KIERS, H. "Towards a standardized notation and terminology in multiway analysis". *J. Chemometr.* 14:3, 2000.
55. CHAU, F. T.; LIANG, Y. Z.; GAO, J.; SHAO, X. G. "Chemometrics: From Basics to Wavelet Transform". In *Chemical analysis*, 1 ed., WINEFORDNER, J. D., Ed. John Wiley & Sons Inc. New Jersey, V. 164, 2004.
56. BRERETON, R. G. "Chemometrics: Data Analysis for the laboratory and chemical plant". John Wiley & Sons Inc. Chichester, 2003.
57. CHEMIE, B. V. E. General purpose electrochemical system (GPES) for Windows, 4.9.004, Eco Chemie, Utrecht, 2002.
58. FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. "Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial". *Quim. Nova*, 22, 1999.
59. SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. "Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos". *Quim. Nova*, 23, 2000.
60. HASWELL, S. J.; WALMSLEY, A. D. "Multivariate data visualization methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis". *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 1998.
61. BLANCO-GOMIS, D.; FERNANDEZ-RUBIO, P.; GUTIÉRREZ-ALVAREZ, M. D.; MANGAS-ALONSO, J. J. "Use of high-performance liquid chromatographic-chemometric techniques to differentiate apple juices clarified by microfiltration and ultrafiltration". *Analyst*, 23, 1998.

62. BUSSAD, W. O.; MIAZAKI, E. S.; ANDRADE, D. F. "Introdução à análise de agrupamentos". Simpósio Nacional de Probabilidade e Estatística, São Paulo, 1990.
63. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT NBR 11003 – Tintas e Vernizes – Determinação da Adesão, ABNT, Rio de Janeiro, RJ, 2009.
64. CASAGRANDE, D. F. M. (Supervisor H.M. Veit), Feevale University Center, 2009. Masters Dissertation.
65. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. "Corrosion protection of aluminium alloy by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings". *Corrosion Science*, 63, 2012.
66. KOTRLÝ, S.; SUCHA, L. "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", Ellis Horwood Ltd, John Wiley & Sons, 605 third avenue, New York, USA, 1985.
67. POURBAIX, M. "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". V. 3, Marcel Dekker, New York, 1975.
68. RIVEROS, G.; LINCOT, D.; GUILLEMOLES, J. F.; HENRIQUEZ, R.; SCHREBLER, R.; CORDOVA, R.; GOMEZ, H. "Redox and solution chemistry of the SeSO_3^{2-} -Zn-EDTA²⁻ system and electrodeposition behavior of ZnSe from alkaline solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558, 2003.
69. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. "Fundamentals of Analytical Chemistry", 7th ed., Saunders College Publishing, Orlando, 1996.
70. HARRIS, C. D. "Quantitative Chemical Analysis". New York. W. H. Freeman and Company, Fourth Edition, 1995.
71. BERZINS, T.; DELAHAY, P. "Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes". *Journal of the American Chemical Society*, 75, 1953.
72. MAMANTOV, G.; MANNING, D. L.; DALE, J. M. "Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 9, 1965.
73. PEREIRA, M. S.; BARBOSA, L. L.; SOUZA, C. A. C.; DE MORAES, A. C. M.; CARLOS, I. A. "The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath". *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 2006.
74. SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A. "The effect of sorbitol on the morphological characteristics of lead–tin films electrodeposited from an alkaline bath". *Journal of Power Sources*, 169, 2007.
75. KOLTHOFF, M.; LINGANE, J. J. "Polarography", Interscience Publishers Inc, New York, V.1, 1952.
76. BARBANO, E. P.; DE OLIVEIRA, G. M.; DE CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A. "Copper–tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added". *Surface & Coatings Technology*, 240, 2014.
77. DE CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A. "Zinc electrodeposition from alkaline solution containing trisodium nitrilotriacetic added". *Electrochimica Acta*, 113:15, 2013.
78. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Powder Diffraction File – PDF-2. Database Sets 1–49, ICDD, Pennsylvania, 2000 (CDROM).

79. FLETCHER, S.; HALIDAY, C. S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T.; NELSON, G. "The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 159, 1983.
80. CARLOS, I. A.; SOUZA, C. A. C.; PALLONE, E. M. J. A.; FRANCISCO, R. H. P.; CARDOSO, V.; LIMA-NETO, B. S. "Effect of tartrate on the morphological characteristics of the copper-tin electrodeposits from a noncyanide acid bath". *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 2000.
81. PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. "Fundamentals of Electrochemical Deposition". Wiley, New York, 1998.
82. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. "Elements of X-ray diffraction". Prentice-Hall, Inc., London, 2001.
83. MARMORSTEIN, A.; VOUTSAS, A. T.; SOLANKI, R. "A systematic study and optimization of parameters affecting grain size and surface roughness in excimer laser annealed polysilicon thin films". *Journal Applied Physical*, 82:9, 1997
84. BUCKO, M.; ROGAN, J.; STEVANOVIC, S. I.; STANKOVIC, S.; BAJAT, J. B. "The influence of anion type in electrolyte on the properties of electrodeposited Zn–Mn alloy coatings". *Surface & Coatings Technology*, 228:15, 2013.
85. HALLAJ, R.; AKHTARI, K.; SALIMI, A.; SOLTANIAN, S. "Controlling of morphology and electrocatalytic properties of cobalt oxide nanostructures prepared by poten-tiodynamic deposition method". *Applied Surface Science*, 276, 2013.
86. DE OLIVEIRA, G. M. Estudo espectrofotoeletróquímico e eletroanalítico de banhos de eletrodeposição de ligas prata-cobre e prata-zinco e caracterização morfológica, química e estrutural dos filmes. (Supervisor CARLOS I. A.), São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2008. Tese de Doutorado.
87. SIQUEIRA, J. L. P. Desenvolvimento de banhos alcalinos para eletrodeposição de Pb-Sn e Pb-Cu, na presença de aditivo orgânico. Caracterização do processo de eletrodeposição e dos filmes. (Supervisor CARLOS I. A.), São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2007. Tese de Doutorado.