

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

“ESTUDO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Sn-Zn”

Allan da Silva Taguchi *

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Lucia Helena Mascaro

* bolsista CAPES

São Carlos – SP
2009

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

T128ep

Taguchi, Allan da Silva.

Estudo do processo de eletrodeposição e caracterização de ligas de Sn-Zn / Allan da Silva Taguchi. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

78 f.

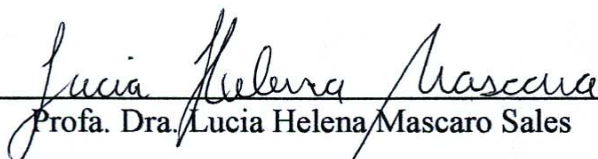
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Eletroquímica. 2. Eletrodeposição. 3. Ligas metálicas. 4. Sn-Zn. 5. Nucleação. I. Título.

CDD: 541.37 (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 Mestrado

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato Allan da Silva Taguchi, realizada em 27 de maio de 2009:



Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli



Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

DEDICATÓRIA

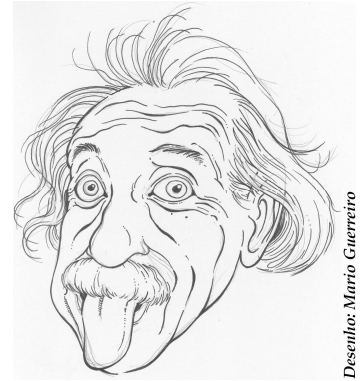
Dedico à memória de meu pai, Yasuyuki, e à minha mãe, Ely, que cumpriu perfeitamente as duas funções.

“A realidade é meramente uma ilusão, embora bastante persistente.”

Albert Einstein

“A mais bela experiência que podemos ter é a do mistério. É a emoção fundamental existente na origem da verdadeira arte e ciência. Aquele que não a conhece e não pode se maravilhar com ela está praticamente morto e seus olhos estão ofuscados.”

Albert Einstein



“Eu queria entender o mundo!”

Linus Carl Pauling, quando perguntado por que se tornou um cientista.

“É um paradoxo a Terra se mover ao redor do Sol e a água ser constituída por dois gases altamente ‘inflamáveis’. A verdade científica é sempre um paradoxo, se julgada pela experiência cotidiana que se agarra à aparência efêmera das coisas.”

Karl Heinrich Marx

“A verdade alivia mais do que machuca. E estará sempre acima de qualquer falsidade como o óleo sobre a água.”

Miguel de Cervantes Saavedra

“Sem a música para enfeitá-la, a passagem do tempo seria apenas uma sucessão chata de datas ou prazos para a gente cumprir compromissos e pagar as contas.”

Frank Vincent Zappa

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a todos que fizeram parte da minha vida até o presente momento, pois, de uma forma ou de outra, ajudaram a construir minha personalidade e a ser quem sou hoje.

Agradecimentos especiais (de forma nenhuma em ordem de importância):

- à Lucia, a quem não encontrarei palavras suficientes para agradecer pela amizade, compreensão e principalmente pela orientação;
- a todos os professores do Departamento de Química (DQ) com quem convivi, em especial ao Ernesto, pelos ensinamentos e pela confiança, à Clélia, por estar sempre disposta a ajudar a todos (principalmente aos futuros químicos), e ao professor Gilberto Morais (Bioquímica); a meus colegas de laboratório (Eletroquímica e Bioquímica) que sempre procuraram ajudar quando precisei; aos técnicos dos laboratórios de ensino, em especial à Doraí, à Deolinda e ao Valdir; e também às secretárias do DQ;
- aos meus amigos de São Carlos / UFSCar, em especial àqueles que dividiram comigo o mesmo teto (N.A.Z.A.!) e se tornaram uma segunda família, Alexandre, Bruno, Fernando, Hesly (Bin), Luis Fernando (Harry), Ricardo e Zé; às amigas que mais nos acompanharam durante a vida universitária, Bia, Iná, Juju e Si (irmãs), Ju, Marina e Pri (sem noção), e Juzinha; e às que compartilharam mais que amizade comigo e foram muito importantes durante um bom tempo nesta jornada, Ana Amália, Babi, Claire e Mychele;
- aos meus amigos do mundo, em especial à Claire, por seu apoio, carinho e amor durante estes dois últimos anos, a seus pais, Daniel e Joëlle, e à toda a família, pelo acolhimento;
- aos meus amigos de Marília “Rock City” (não citarei nomes para não cometer nenhuma injustiça);
- à minha Família, em especial aos maiores responsáveis pelo que sou hoje e que sempre serão as pessoas mais importantes na minha vida – minha mãe, Ely; meus avós, Celina e Leodônio; meu irmão, Lucas; meu primo/irmão, Bruno e meus tios, Elyete, Elyezer (e família: Adriana, Vitor e Pedrinho), Enéias e Eliana. Amo vocês!

LISTA DE ABREVIATURAS

% at – Porcentagem Atômica

AT – Ácido Tartárico

CE – Contra-Eletrodo

ChCl – Cloreto de Colina (*Choline Chloride*)

DRX – Difração de Raios-X

EDX – Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X

EG – Etileno-Glicol

EQCM – Microbalança Eletroquímica com Cristal de Quartzo (*Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*)

ER – Eletrodo de Referência

ET – Eletrodo de Trabalho

FAB-MS – Espectrometria de Massas por Bombardeamento Rápido de Átomos (*Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry*)

FEG – Microscópio Eletrônico com Canhão de Emissão de Campo (*Field Electron Emission Gun*)

FFD – Análise Fatorial Fracionária (*Fractional Factorial Design*)

Gluc. – Gluconato

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

RDH – Reação de Desprendimento de Hidrogênio

RSM – Metodologia de Superfície de Resposta (*Response Surface Methodology*)

VC – Voltametria Cíclica

VL – Voltametria de Varredura Linear

Tart. – Tartarato

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Expressões resultantes da análise dos máximos de corrente para nucleação instantânea e progressiva. [p. 19]

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados e suas respectivas procedências. [p. 29]

TABELA 2.2 – Concentração (mol L^{-1}) dos componentes das soluções utilizadas. Agentes complexantes: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$. [p. 30]

TABELA 3.1 – Intervalos de potenciais finais escolhidos para a realização dos saltos potencioestáticos para cada um dos sistemas estudados. [p. 41]

TABELA 3.2 – Valores dos coeficientes de difusão (D) obtidos pela equação (3.1). [p. 48]

TABELA 3.3 – Valores de $i_m^2 t_m$ calculados pelos dados experimentais e de AN_∞ para as eletrocristalizações do Sn e do Zn. [p. 50]

TABELA 3.4 – Valores de $i_m^2 t_m$ calculados pelos dados experimentais e de AN_∞ para as eletrocristalizações das ligas de Sn-Zn, considerando duas composições, 50:50 e 75:25. [p. 51]

TABELA 3.5 – Valores do produto $i_m^2 t_m$ calculados pela equação (1.31). [p. 51]

TABELA 3.6 – Potenciais escolhidos para eletrodeposição potencioestática dos metais e das ligas para posteriores análises por MEV e EDX. [p. 53]

TABELA 3.7 – Composições determinadas por EDX dos depósitos obtidos dos banhos contendo os sais de ambos os metais. [p. 58]

TABELA 3.8 – Densidades de carga de dissolução (q_{diss}) relativas aos depósitos cujos voltamogramas de dissolução são representados pelas Figuras 3.12 e 3.13. [p. 63]

TABELA 3.9 – Densidades de carga de dissolução (q_{diss}) relativas aos depósitos cujos voltamogramas de dissolução são representados pela Figura 3.14. [p. 65]

TABELA 3.10 – Composições determinadas por EDX dos depósitos obtidos galvanostaticamente.* [p. 69]

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Vista plana esquemática de núcleos hemisféricos (•) distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do eletrodo. Os círculos representam suas zonas de difusão ¹⁹. [p. 11]

FIGURA 1.2 – Etapas do processo de nucleação (A) instantânea e (B) progressiva. *i* – nucleação, *ii* e *iii* – crescimento e *iv* – coalescência dos núcleos. [p. 12]

FIGURA 1.3 – Transiente de corrente (cronoamperograma) gerado no processo ilustrado pela Figura 1.2. [p. 12]

FIGURA 1.4 – Representação esquemática do crescimento de zonas de difusão e suas eventuais sobreposições. As setas indicam as direções do campo difusional durante o crescimento dos núcleos ¹⁹. [p. 16]

FIGURA 1.5 – Curvas adimensionais de I^2/I_m^2 versus t/t_m para nucleação instantânea e progressiva. [p. 20]

FIGURA 1.6 – Diagrama de fases para a liga de Sn-Zn ²⁷. [p. 21]

FIGURA 2.1 – Fotografia da célula eletroquímica e dos eletrodos utilizados. [p. 28]

FIGURA 3.1 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Pt em soluções contendo os sais de (A) 0,02 mol L⁻¹ de Sn²⁺ e (B) 0,02 mol L⁻¹ de Zn²⁺ na ausência e na presença de ácido tartárico. [p. 34]

FIGURA 3.2 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt em soluções contendo ambos os sais de Sn²⁺ e de Zn²⁺ comparados com os relativos aos metais individuais (A) na ausência e (B) na presença de ácido tartárico. [p. 38]

FIGURA 3.3 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt em soluções contendo ambos os sais de Sn²⁺ e de Zn²⁺ na ausência e na presença de ácido tartárico. [p. 39]

FIGURA 3.4 – Cronoamperogramas para o processo de eletrocristalização do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico. [p. 42]

FIGURA 3.5 – Representação da corrente versus $t^{1/2}$ para os instantes iniciais das curvas cronoamperométricas para a eletrocristalização do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico. [p. 44]

FIGURA 3.6 – Representação da corrente versus $t^{3/2}$ para os instantes iniciais das curvas cronoamperométricas para a eletrocristalização do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico. [p. 45]

FIGURA 3.7 – Curvas adimensionais teóricas e experimentais para a eletrocristalização do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico. [p. 47]

FIGURA 3.8 – Micrografias relativas aos depósitos de Sn obtidos em (A) -0,50; (B) -0,65 e (C) -0,80 V. [p. 53]

FIGURA 3.9 – Micrografias relativas aos depósitos de Zn obtidos em (A) -1,15; (B) -1,20 e (C) -1,50 V. [p. 54]

FIGURA 3.10 – Micrografias relativas aos depósitos obtidos para filmes de Sn-Zn na ausência de ácido tartárico em (A) -0,70; (B) -0,95; (C) -1,20 e (D) -1,50 V. [p. 56]

FIGURA 3.11 – Micrografias relativas aos depósitos obtidos para filmes de Sn-Zn na presença de ácido tartárico em (A) -0,70; (B) -0,95; (C) -1,20 e (D) -1,50 V. [p. 57]

FIGURA 3.12 – Voltamogramas de dissolução referentes aos filmes de (A) Sn e (B) Zn eletrodepositados na ausência e na presença de ácido tartárico e dissolvidos anodicamente em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (aq). [p. 60]

FIGURA 3.13 – Voltamogramas de dissolução referentes aos filmes de Sn-Zn eletrodepositados na ausência e na presença de ácido tartárico e dissolvidos anodicamente em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (aq). [p. 62]

FIGURA 3.14 – Voltamogramas de dissolução referentes aos filmes de Sn-Zn eletrodepositados com E_{dep} de (A) -1,30 e (B) -1,40 V na ausência e na presença de ácido tartárico e dissolvidos anodicamente em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (aq). [p. 64]

FIGURA 3.15 – Micrografias dos filmes de Sn-Zn obtidos na presença de $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ a (A) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e (B) $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e na presença de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a (C) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e (D) $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$. [p. 67]

FIGURA 3.16 – Micrografias dos filmes de Sn-Zn obtidos na presença de $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ a (A) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e (B) $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$. [p. 68]

FIGURA 3.17 – Micrografias com alta resolução dos depósitos de Sn-Zn obtidos na presença de $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ a (A) e (B) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$, (C) e (D) $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e (E) e (F) na presença de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$. [p. 70]

FIGURA 3.18 – Difractogramas de raios-X correspondentes aos filmes de Sn-Zn eletrodepositados galvanostaticamente com diferentes complexantes e densidades de corrente. [p. 71]

RESUMO

ESTUDO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Sn-Zn. Neste trabalho foram avaliados os processos de eletrodeposição do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico como agente complexante. Inicialmente todos os sistemas foram avaliados por Voltametria Cíclica para determinação dos potenciais de deposição dos metais puros e da liga. Os resultados obtidos mostraram que a presença do complexante desloca o processo de deposição, tanto do Sn como do Zn, para potenciais mais negativos. A codeposição dos metais pode ser verificada pela variação nas formas e potenciais dos picos de deposição obtidos nos voltamogramas da liga quando comparados com os dos metais individuais. A técnica de saltos potencioestáticos (Cronoamperometria) foi utilizada para caracterizar os estágios iniciais de eletrocristalização. Foi constatado que os processos de nucleação do Sn (na ausência e na presença do complexante) e da liga de Sn-Zn, em meio complexado, são governados por nucleação progressiva, enquanto para o Zn em ambos os meios e para a liga de Sn-Zn, em meio não complexado, não foram bem definidos, podendo ser caracterizados como processos mistos. Filmes obtidos em diferentes potenciais de deposição foram caracterizados por voltametria de dissolução anódica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Foi observado que com a utilização do ácido tartárico era possível obter depósitos mais uniformes e homogêneos e, aparentemente, houve favorecimento do processo de redução e obtenção de um revestimento mais protetor. Também foram realizadas análises de morfologia, composição e Difração de Raios-X (DRX) de ligas de Sn-Zn eletrodepositadas galvanostaticamente variando o complexante (tartarato duplo de potássio e sódio ou gluconato de sódio) e a corrente de deposição ($5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$). Verificou-se que, com a utilização de uma densidade de corrente menor, os filmes obtidos apresentaram maior uniformidade, enquanto os obtidos com uma densidade de corrente maior apresentaram cristais menores devido a uma maior velocidade de nucleação neste último caso. Além disso, pode-se dizer que o tartarato favoreceu a deposição de Zn em relação ao gluconato. Com a análise por DRX foi possível observar que as ligas são constituídas de fase separadas de cristais de Sn e de Zn, não formando qualquer composto intermetálico.

Palavras chave: Eletrocristalização, Eletrodeposição, Ligas, Nucleação, Sn-Zn

ABSTRACT

STUDY OF THE ELECTRODEPOSITION PROCESS AND CHARACTERIZATION OF Sn-Zn ALLOYS. This study evaluated the electrodeposition processes of Sn, Zn and Sn-Zn alloy in the absence and presence of tartaric acid as complexing agent. Initially all the systems studied were evaluated by Cyclic Voltammetry to determine the deposition potentials of the pure metals and alloy. The results showed that the presence of the complexant shifts the deposition process of both Sn and Zn to more negative potential values. The metals codeposition can be determined by the variation in the shape and potentials of the peaks of deposition in the voltammograms obtained for the alloy when compared to those for individual metals. The potential-step technique (Chronoamperometry) was used to characterize the initial stages of electrocrystallization. It was found that the nucleation processes of Sn (in the absence and presence of the complexant) and Sn-Zn alloy (in complexed medium) are governed by progressive nucleation, while for Zn in both media and for the Sn-Zn alloy in non-complexed medium were ill-defined. Thus, these can be characterized as mixed processes. Films obtained at different deposition potentials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX). It was observed that using the tartaric acid it was possible to obtain more uniform and homogeneous deposits and, apparently, favouring the reduction process and achieving a more protective coating. The morphology, composition and X-Ray Diffraction (XRD) of films galvanostatically deposited varying the complexing agent (potassium sodium tartrate or sodium gluconate) and the deposition current ($5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ and $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$) were also analyzed. It was found that at a lower current density the films obtained showed a better uniformity, while those obtained at a higher current density showed a finer grain structure due to an increased nucleation rate in this last instance. Moreover, we can say that the tartrate favours the deposition of Zn when compared to the gluconate. By the XRD analysis it was possible to observe that the alloys consist of separated phases of Sn and Zn crystals and they do not form any intermetallic compound.

Keywords: Alloys, Electrocrystallization, Electrodeposition, Nucleation, Sn-Zn

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Eletrodeposição de Metais e Ligas	1
1.2 – Dissolução de Metais e Ligas Eletrodepositados	7
1.3 – Eletrocristalização	8
1.3.1 – O Modelo de Scharifker & Hills ¹⁹	13
1.4 – Ligas de Sn-Zn	20
1.4.1 – Estado da Arte sobre as Ligas de Sn-Zn Eletrodepositadas	23
1.5 – Objetivos.....	27
2 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
2.1 – Célula Eletroquímica e Eletrodos	28
2.2 – Reagentes e Soluções.....	29
2.2.1 – Soluções Eletrolíticas para Eletrodeposição.....	29
2.2.2 – Soluções para Dissolução	30
2.3 – Equipamentos	31
2.4 – Metodologia.....	31
2.4.1 – Caracterização do Sistema.....	32
2.4.2 – Estudos de Nucleação	32
2.4.3 – Análises da Morfologia e Composição dos Eletrodepósitos	32
2.4.4 – Estudos de Dissolução	33
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
3.1 – Caracterização do Sistema por Voltametria Cíclica.....	34
3.1.1 – Deposição dos Metais Individuais.....	34
3.1.2 – Deposição das Ligas	36
3.2 – Estudos de Nucleação.....	41
3.3 – Análises da Morfologia e Composição dos Eletrodepósitos	52
3.4 – Estudos de Dissolução	59
3.5 – Eletrodeposição Galvanostática.....	66
3.5.1 – Análises da Morfologia e Composição dos Eletrodepósitos	66
4 – CONCLUSÕES	73
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Eletrodeposição de Metais e Ligas

A eletrodeposição de um metal ocorre em interfaces eletrodo/eletrólito sob a influência de certas faixas de campos elétricos e inclui vários fenômenos de formação de fases. Um importante processo que ocorre durante a deposição eletroquímica de um metal é a eletrocristalização, o qual será discutido posteriormente.

Os primeiros estudos experimentais sobre eletrodeposição de metais datam do começo do século XIX e eram realizados com a utilização de células galvânicas como fontes de corrente direta. Após a introdução de geradores elétricos, a “arte” dos revestimentos ganhou grande importância tecnológica, passando a ser utilizada para a produção de revestimentos com fins decorativos e funcionais. Entretanto, as técnicas de eletrodeposição foram desenvolvidas e otimizadas empiricamente durante longo tempo ¹.

De um modo geral, a deposição eletroquímica de metais e ligas envolve a redução de íons metálicos de eletrólitos aquosos, orgânicos ou sais fundidos. A redução de íons metálicos M^{z+} em solução aquosa é representada por



e pode ocorrer através de dois processos: (1) um processo de eletrodeposição no qual z elétrons (e^{-}) são fornecidos por uma fonte externa de energia e (2) um processo de deposição auto-catalítico, ou seja, a fonte de elétrons é um agente redutor presente na própria solução.

Há quatro considerações fundamentais envolvidas no processo representado pela equação (1.1): (1) a interface substrato / solução como o local em que ocorre o processo de deposição, (2) a cinética e o mecanismo do processo de deposição, (3) os processos de nucleação e crescimento do metal sobre o substrato ($M_{(substrato)}$), e (4) a estrutura e propriedades dos depósitos ².

A eletrodeposição de metais e ligas permite a obtenção de materiais que podem ser utilizados numa variedade de aplicações desde que os depósitos obtidos apresentem propriedades convenientes, tais como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades magnéticas e ópticas desejadas, etc. Todas estas características dependem da composição química e da microestrutura obtida em revestimentos e/ou da topografia da superfície do metal tratado. Deste modo, os processos de eletrodeposição vêm sendo intensivamente estudados ³ com o objetivo de controlar a microestrutura e composição dos depósitos visando à otimização de propriedades que melhorem seu desempenho para as diferentes aplicações.

Para que seja possível obter eletrodepósitos com as características físicas e químicas desejadas é necessário inicialmente entender o processo de eletrodeposição, portanto é importante lembrar que um grande número de etapas estão envolvidas no mecanismo de eletrodeposição, tais como transporte e adsorção de íons, nucleação e crescimento e multi-etapas de transferência de cargas ⁴. Isto faz com que diferentes técnicas eletroquímicas possam ser empregadas nestes estudos e que haja uma grande inter-relação de diferentes áreas para estudar a cinética de formação e caracterizar os depósitos obtidos.

Uma vez que a aplicação dos eletrodepósitos depende, essencialmente, de suas características estruturais e de composição química, é necessário se ter um controle sobre cada um dos parâmetros de deposição de modo a se obter depósitos com características adequadas, isto porque a estrutura e composição dos eletrodepósitos são fortemente influenciadas pelas variáveis do processo, tais como: densidade de corrente, concentração, temperatura,

agitação e outros fatores.

No caso de eletrodeposição de ligas, além dos aspectos relatados acima, deve-se analisar a possibilidade da codeposição dos metais.

A codeposição de dois íons metálicos M_A^{z+} e M_B^{z+} ocorre a velocidades apreciáveis quando em uma determinada densidade de corrente os potenciais de redução das duas espécies se igualam⁵⁻⁷:

$$E_A + \frac{RT}{n_A F} \ln a_{M_A^{z+}}^{\text{sup}} + \eta_{A,i_A} \cong E_B + \frac{RT}{n_B F} \ln a_{M_B^{z+}}^{\text{sup}} + \eta_{B,i_B} \quad (1.2)$$

onde E_A e E_B são os potenciais de equilíbrio; $a_{M_A^{z+}}^{\text{sup}}$ e $a_{M_B^{z+}}^{\text{sup}}$ são as atividades superficiais dos íons; η_{A,i_A} e η_{B,i_B} são os sobrepotenciais para a eletrodeposição de A e B , com densidades de corrente i_A e i_B , respectivamente.

Uma melhor condição para codeposição é quando as densidades de corrente parciais de deposição estão na mesma faixa de valores. Desse modo, uma liga binária apresentaria uma composição tal que a razão molar do componente mais nobre seria x e a do menos nobre $(1 - x)$. Assumindo que a lei de Faraday é obedecida⁵:

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{i_A/v_A}{i_A/v_A + i_B/v_B} \quad (1.3)$$

e

$$(1 - x) = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{i_B/v_B}{i_A/v_A + i_B/v_B} \quad (1.4)$$

assim

$$\frac{i_A}{i_B} = \frac{\nu_A}{\nu_B} \frac{x}{(1-x)} \quad (1.5)$$

onde n_A e n_B são as quantidades expressas em mol dos respectivos íons e ν_A e ν_B são suas respectivas valências (número de elétrons necessários para a redução de cada íon). A razão de densidade de corrente desejada pode ser conseguida ajustando-se propriamente três variáveis essenciais: a concentração dos íons a serem depositados na interface eletrodo / solução (onde ocorre o descarregamento), o potencial de eletrodo e a temperatura.

A pré-condição para formação de qualquer liga é a codeposição dos metais em velocidades apreciáveis. A modificação de parâmetros como densidade de corrente, a concentração de íons metálicos e a alteração da composição das soluções (utilização de agentes complexantes) podem fazer com que seja induzida a codeposição mesmo que os potenciais reversíveis sejam diferentes. Observa-se então que uma das primeiras etapas na investigação do processo de eletrodeposição de ligas é desenvolver o banho de eletrodeposição, ou seja, as soluções que serão utilizadas no processo. Isto requer um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos.

Após a elaboração de um banho de eletrodeposição conveniente, a próxima etapa a ser investigada é o efeito de todas as variáveis que influenciam na composição dos eletrodepósitos. Estas variáveis são de dois tipos: i) variáveis de composição, tais como a natureza dos complexos, aditivos, pH, concentração e razão molar entre os íons metálicos e ii) variáveis de operação, como densidade de corrente, temperatura e agitação.

Assim, as condições experimentais podem ser alteradas visando um controle sobre a formação e o crescimento dos eletrodepósitos de acordo com sua aplicação, para que estes possuam as propriedades desejadas como, por

exemplo, brilho, dureza, aderência e condutividade elétrica. Dependendo da estrutura dos depósitos, ou seja, o arranjo dos átomos na rede cristalina, estes podem ser ^{6,7}:

i) Depósitos de granulação grossa. Formam-se quando a velocidade de crescimento dos cristais é superior à velocidade de nucleação, originando depósitos em forma de espirais ou pirâmides.

ii) Depósitos de granulação fina. Quando a velocidade de crescimento dos cristais é comparável à velocidade de nucleação, originando depósitos regulares e homogêneos.

iii) Depósitos pulverulentos. Quando a velocidade de crescimento dos cristais é inferior à velocidade de nucleação e estes não conseguem crescer, o que dá origem a depósitos pulverulentos.

Além disso, a estrutura e as propriedades dos eletrodepósitos são influenciadas por vários fatores como o substrato, as propriedades cristalográficas das espécies reduzidas, o potencial de deposição e/ou correspondente densidade de corrente, temperatura, presença de impurezas, complexantes ou aditivos na solução, etc.

Os agentes complexantes têm um importante papel nos banhos de eletrodeposição, podendo desempenhar algumas funções como, por exemplo, dissolver um sal precipitado e/ou evitar a hidrólise, auxiliar o transporte iônico (difusão) e aproximar o potencial de redução de dois íons metálicos para auxiliar a codeposição dos metais.

Normalmente os complexantes são substâncias orgânicas, cíclicas ou acíclicas, contendo átomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc., que possuem elétrons livres, ou seja, pares eletrônicos não compartilhados. De

acordo com a posição desses heteroátomos, pode-se obter uma conformação que apresenta uma “cavidade”, permitindo a entrada de íons metálicos, resultando na formação de um complexo. Os íons que possuem carga positiva são atraídos pelos pares eletrônicos livres, dispostos simetricamente em relação à “cavidade”, ligando-se ao composto devido à ação de forças eletrostáticas⁸. Para fins de eletrodeposição, geralmente utilizam-se complexantes fracos carregados negativamente (normalmente ânions orgânicos contendo átomos de oxigênio), sendo os carboxilatos, como por exemplo, o tartarato, o gluconato e o citrato, muito utilizados devido ao fato de serem degradáveis e não-tóxicos a organismos aquáticos.

Os aditivos podem ser substâncias orgânicas, metálicas, iônicas ou não-iônicas que alteram as propriedades da solução e da interface eletrodo / solução, podendo também alterar a cinética de nucleação e crescimento de uma nova fase metálica e, conseqüentemente, as características dos depósitos. Os aditivos são adicionados aos banhos de eletrodeposição em pequenas quantidades e geralmente são consumidos durante o processo, o que torna difícil seu controle. A principal função dos aditivos é conferir brilho e homogeneidade (nivelamento) aos depósitos⁹.

De acordo com suas características termodinâmicas as ligas podem ser classificadas em quatro tipos^{5,7}: (1) ligas eutéicas, (2) soluções sólidas, (3) fases intermediárias e (4) compostos intermetálicos.

As ligas eutéicas, que são de interesse neste trabalho, são aquelas em que os metais são imiscíveis em fase sólida e cristalizam-se como metais puros, como por exemplo, Sn-Pb, Cd-Zn, **Sn-Zn**, Ag-Cu. Nesse caso sempre há uma única composição (ponto eutético) em que ocorre a cristalização simultânea de ambos os metais, embora em fases diferentes, a uma determinada temperatura ou densidade de corrente. O crescimento destas ligas ocorre de forma cooperativa em equilíbrio lamelar, ou seja, apresenta fases separadas e alternadas dos metais constituintes da liga. No caso das ligas de Sn-Zn, formam-

se fases alternadas de βSn e de Zn ^{10, 11}. As características de um eutético são cristais extremamente finos, de forma que a liga apresente um aspecto microscopicamente homogêneo, sendo complicado definir a estrutura de fases até mesmo através de técnicas de raios-X. Entretanto, pode-se observar claramente, por técnicas voltamétricas, que tais ligas são compostas por duas fases de metais puros.

Um eutético puro pode ser obtido por eletrodeposição somente no potencial no qual as correntes parciais de deposição dos dois componentes obedecem à equação (1.5), sendo x pertencente à composição eutética. Em sistemas binários, a dissolução anódica destas ligas resulta dois picos voltamétricos separados, relacionados à dissolução de cada componente, sendo que, normalmente, o pico de dissolução em potencial mais negativo é correspondente ao metal menos nobre e o do componente mais nobre aparece em potencial mais positivo ¹².

1.2 – Dissolução de Metais e Ligas Eletrodepositados

Pode-se dizer que esse é um fenômeno contrário à eletrodeposição, onde o metal a ser dissolvido deve ser oxidado do seu estado metálico ao iônico. Para tal, pode ser utilizado um agente oxidante (dissolução química ou por imersão) ou uma corrente elétrica para fornecer a ação oxidante (dissolução anódica). Em ambos os casos o, agente oxidante ou a ação anódica, devem ser suficientemente fortes para remover o metal depositado, porém sem atacar o substrato, ou que pelo menos o faça muito lentamente ¹³.

Técnicas de dissolução são vistas como uma alternativa *in situ* às técnicas de raios-X para a determinação da composição de uma liga ¹². O estudo da dissolução (tanto química quanto anódica) de ligas eletrodepositadas com posterior análise da solução permite a obtenção da composição da liga em

estudo; além disso, a dissolução anódica fornece ainda uma espécie de “espectro eletroquímico” da liga eletrodepositada, o qual pode apresentar vários picos voltamétricos relacionados à estrutura de fases e também à composição da mesma. Por outro lado, a dissolução do eletrodepósito de um único metal geralmente apresenta um único pico de dissolução, sendo que não é possível prever a composição de uma liga somando-se os picos de dissolução, individualmente, de cada metal constituinte da liga ⁶.

1.3 – Eletrocristalização

Os aspectos fundamentais da eletrocristalização de metais estão diretamente relacionados à nucleação e ao crescimento de cristais, cujos conceitos termodinâmicos básicos foram formulados por GIBBS em 1878 ¹. No começo do século XX esses conceitos foram evoluindo à medida que outros cientistas, como VOLMER, KOSSEL, STRANSKI e KAISCHEW entre outros, os desenvolviam incorporando aproximações estatísticas e cinético-moleculares. Com essas primeiras teorias estabeleceu-se que uma etapa de nucleação é exigida para a formação de um novo cristal (nucleação tridimensional) e também para a formação de novas camadas (nucleação bidimensional) ¹. AVRAMI ^{14 - 16} deu uma grande contribuição à teoria da cinética da eletrocristalização, considerando a colisão e sobreposição dos centros crescentes nos processos de nucleação múltipla e crescimento. Segundo BUDEVSKI *et al.* ¹, com o decorrer das décadas, a teoria foi sendo aperfeiçoada e muitos estudos foram realizados e reportados por autores como, principalmente, ERDEY-GRUZ e VOLMER, FINCH, LORENZ, e BOCKRIS, MEHL, DESPIĆ e DAMJANOVIĆ, além dos já citados acima. Estes autores desenvolveram tanto conceitos e aproximações teóricas como estudos experimentais, por exemplo, sobre a influência do substrato, do eletrólito e também de aditivos orgânicos nos

banhos de eletrodeposição com relação à nucleação múltipla. No começo da década de 60 FLEISCHMANN e THIRSK ¹⁷ desenvolveram uma teoria geral para nucleação múltipla e crescimento no caso da eletrocristalização e, mais tarde, ARMSTRONG e HARRISON ¹⁸ estenderam essa teoria considerando o processo de crescimento eletroquímico multi-nuclear de multicamadas.

De um modo geral, a teoria de eletrodeposição metálica é baseada na equação de Butler-Volmer, que dá a densidade de corrente, i , em função do sobrepotencial, η ¹:

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} - \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] = i_o V(\eta) \quad (1.6)$$

onde i_o é a densidade de corrente de troca; α é o coeficiente de transferência, que está na faixa entre 0 e 1 e frequentemente é 0,5 (barreira de energia simétrica) ²; z é a quantidade de elétrons transferidos para a redução do íon metálico e $V(\eta)$ é a função de sobrepotencial de Butler-Volmer, ou seja, o termo exponencial da equação. Esta equação é derivada assumindo-se que o processo determinante da velocidade é a reação de transferência de carga e que a superfície seja homogênea, de forma que a densidade de corrente seja igualmente distribuída por toda a superfície sólida. Como a deposição metálica é um processo que envolve o crescimento de um cristal, o sobrepotencial deve depender da cinética de formação de *clusters* cristalinos bi ou tridimensionais, como exigido pela teoria de crescimento cristalino de Gibbs.

Na formação e no crescimento de *clusters* cristalinos, dois processos são de fundamental importância: (1) a chegada e adsorção de íons na superfície do eletrodo (substrato) e (2) o movimento destes íons adsorvidos (ad-íons ou ad-átomos) sobre a superfície. Um ad-íon depositado sobre a superfície de um cristal perfeito permanece sobre a superfície como um ad-íon apenas temporariamente, visto que sua energia de ligação ao cristal é muito pequena.

Ele não é uma entidade estável, mas pode aumentar sua estabilidade pela formação de *clusters*². A formação de uma nova fase, como exigido nos estágios iniciais da deposição de um metal sobre um substrato diferente, é cineticamente limitada pela especificidade da dependência da energia de formação de um *cluster* da nova fase do seu tamanho N , onde N é o número de átomos que formam o *cluster*. A energia de formação, $\Delta G(N)$, de um *cluster* de N átomos contém dois termos^{1,2}:

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \Phi(N) \quad (1.7)$$

sendo o primeiro termo relacionado à transferência de N íons da fase ambiente (eletrólito) à superfície do substrato sob a ação do sobrepotencial $|\eta|$, e o segundo termo, $\Phi(N)$, representa um excesso de energia livre levando em consideração contribuições de energia derivadas de desvios da nova fase em relação à fase ambiente, ou seja, está relacionado ao aumento na energia superficial devido à formação do *cluster*. A relação entre $\Delta G(N)$ e N é uma função com um máximo que determina uma barreira energética $\Delta G_{\text{crítica}}(N)$ a um tamanho de *cluster* $N_{\text{crítico}}$ conhecido como núcleo.

Com a aplicação de um sobrepotencial adequado, inicialmente ocorre a formação dos núcleos (conjuntos de átomos termodinamicamente estáveis) em uma nova fase metálica e a cinética de nucleação pode ocorrer de duas maneiras: (1) nucleação instantânea, quando todos os núcleos se formam ao mesmo tempo após a aplicação do sobrepotencial e, a partir daí, apenas vão crescendo, de forma que todos os núcleos deverão ter o mesmo tamanho; ou (2) nucleação progressiva, quando núcleos continuam sendo formados no decorrer do processo e, dessa forma, haverá núcleos de tamanhos variados. Após a formação de um núcleo, este crescerá rapidamente (processo potencioestático) e, à medida que os núcleos crescem, a área superficial aumenta. Como consequência, a corrente associada à reação de redução do íon metálico também

aumenta, gerando um transiente de corrente crescente em resposta a esse aumento na área que, em caso de nucleação progressiva, também inclui o aumento no número de núcleos. Com o crescimento dos núcleos, suas zonas de expansão começam a se sobrepor e a interferir umas nas outras, como mostra a Figura 1.1.

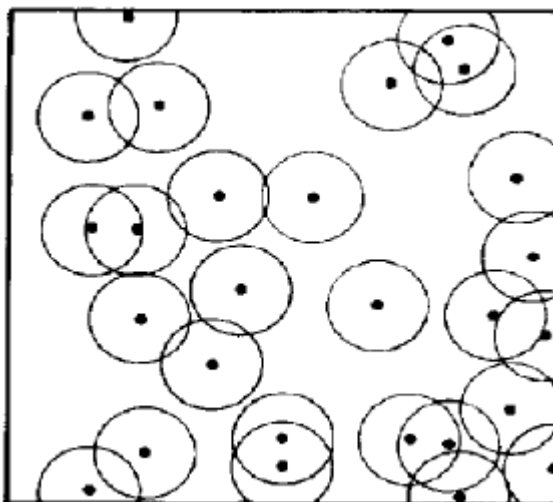


FIGURA 1.1 – Vista plana esquemática de núcleos hemisféricos (•) distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do eletrodo. Os círculos representam suas zonas de difusão¹⁹.

Assim, ocorrerá a coalescência dos núcleos, que ocasiona uma queda na corrente devido à diminuição de área, de forma que, após atingir um máximo, o transiente potenciostático apresentará uma parte decrescente. A partir desse ponto a corrente tenderá a um valor constante devido à difusão planar para a superfície do eletrodo, ou seja, à distribuição homogênea de corrente para o crescimento do eletrodepósito. As Figuras 1.2 e 1.3 ilustram as etapas do processo descrito acima para ambos os tipos de nucleação (instantânea e progressiva) e o esboço do transiente de corrente gerado nesse processo, respectivamente.

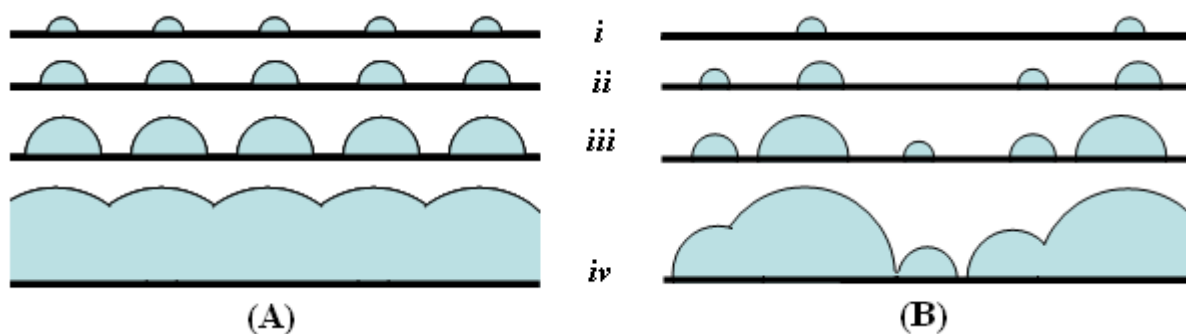


FIGURA 1.2 – Etapas do processo de nucleação (A) instantânea e (B) progressiva.

i – nucleação, *ii* e *iii* – crescimento e *iv* – coalescência dos núcleos.

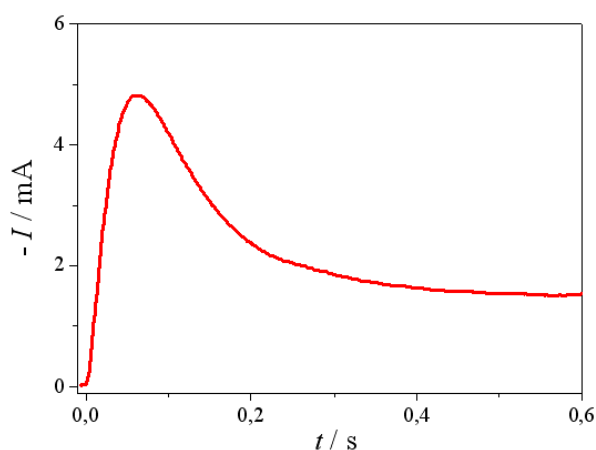


FIGURA 1.3 – Transiente de corrente (cronoamperograma) gerado no processo ilustrado pela Figura 1.2.

A modelação de transientes de corrente potencioestáticos de deposição é um método de análise muito informativo, revelando potencialmente parâmetros como a taxa de nucleação, densidade de núcleo de saturação, e número de sítios ativos ²⁰. Atualmente há vários modelos concorrentes, em especial os de SCHARIFKER e HILLS ¹⁹, SLUYTERS-REHBACH *et al.* ²¹, MIRKIN e NILOV ²², ABYANEH ²³ e o de SCHREBLER *et al.* ²⁴, sendo que o primeiro é o mais amplamente empregado para eletrodos de tamanho convencional (isto é, eletrodos cuja área da superfície é muito maior que a dos núcleos formados) e será descrito a seguir.

1.3.1 – O Modelo de Scharifker & Hills¹⁹

Inicialmente, as descrições sobre o crescimento de núcleos sob controle difusional assumiam que a transferência de íons a um núcleo individual ocorria por difusão linear (unidimensional) e, mais tarde, por causa do pequeno tamanho dos núcleos, percebeu-se que seu crescimento seria melhor descrito em termos de difusão esférica localizada. Assim, a corrente de crescimento de um único núcleo hemisférico ($I_{1,t}$) é dada por

$$I_{1,t} = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1.8)$$

onde D é o coeficiente de difusão, c a concentração do eletrólito na fase volume, zF a carga molar da espécie a ser eletrodepositada, M e ρ são a massa molecular e a densidade do material depositado, respectivamente.

Em tratamentos anteriores de nucleação múltipla considerava-se que os núcleos cresciam independentemente uns dos outros e que, antes do máximo de corrente, a corrente total poderia ser identificada com a soma das correntes individuais,

$$I_{N,t} = \sum_1^N I_{l,\tau} \quad (1.9)$$

onde $I_{l,\tau}$ é a corrente em um núcleo individual l de idade τ e N é o número total de núcleos. Além disso, se a nucleação inicial é efetivamente instantânea, todos os núcleos seriam da mesma idade e cresceriam à mesma velocidade, de forma que a equação (1.8) poderia ser simplificada a

$$I_{N,t} = NI_{1,t} = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2} M^{1/2} Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1.10)$$

Entretanto, estudos experimentais de nucleação múltipla combinando observação microscópica da superfície do eletrodo com medidas de corrente indicam que a velocidade de crescimento de N cristalitos é significativamente menor do que a predita pela equação (1.10). Este fato sugere que não se pode considerar que o crescimento de um núcleo já formado sobre um eletrodo polinucleado ocorra independentemente dos outros, mesmo antes do máximo de corrente dos transientes potencioestáticos. Além disso, a possibilidade de uma diminuição efetiva da velocidade de nucleação causada por processos irreversíveis próximos à fronteira de um núcleo em crescimento pode e deve ser considerada ²⁵.

Se, ao invés de instantaneamente, os núcleos se formam continuamente, tem-se o regime progressivo e essa parte do transiente seria descrita pela equação

$$I(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (1.11)$$

onde A é a constante de velocidade de nucleação por sítio no estado estacionário e N_{∞} é a densidade de número de sítios ativos. Após o período de nucleação progressiva esta é interrompida e um comportamento instantâneo é então observado, com certa defasagem de tempo, que corresponde ao período no qual núcleos ainda estão sendo produzidos a uma velocidade comparável à de seu crescimento.

Expressões para ambas as partes, crescente e decrescente, dos transientes de correntes, assim como para o máximo de corrente, não puderam

ser obtidas durante muito tempo. A maior dificuldade na análise matemática é que, embora a nucleação ocorra no plano da superfície do eletrodo, o crescimento dos núcleos e a difusão das espécies que são depositadas se estendem à fase volume do eletrólito, gerando assim um problema de “2½” dimensões (discutido por FLETCHER e MATTHEWS ²⁶), que não pode ser tratado em termos do teorema de AVRAMI ¹⁴⁻¹⁶. Uma aproximação considera a área equivalente de superfície plana para a qual difunde, por difusão linear, a mesma quantidade de material que seria transferida, por difusão esférica, a um centro hemisférico em crescimento. A sobreposição dos campos de difusão de núcleos individuais é então reduzida a um problema bidimensional, para o qual a aplicação do teorema de Avrami é exata.

Assim, pode-se considerar um conjunto de núcleos hemisféricos distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do eletrodo (como mostrado na Figura 1.1) crescendo sob controle difusional. Uma zona de difusão hemisférica radiando de cada centro cresce a uma velocidade radial tal qual seu raio, δ , é descrito como uma função de tempo pela relação

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \tag{1.12}$$

onde k é uma constante numérica determinada pelas condições do experimento. Em tempos curtos a corrente será dada pela equação (1.10), porém, à medida que os raios das zonas de difusão crescem e se sobrepõem, a substituição de material nos planos próximos à superfície do eletrodo é dificultada e a única fonte de espécies depositantes é a que alcança o eletrodo perpendicularmente, como ilustra a Figura 1.4.

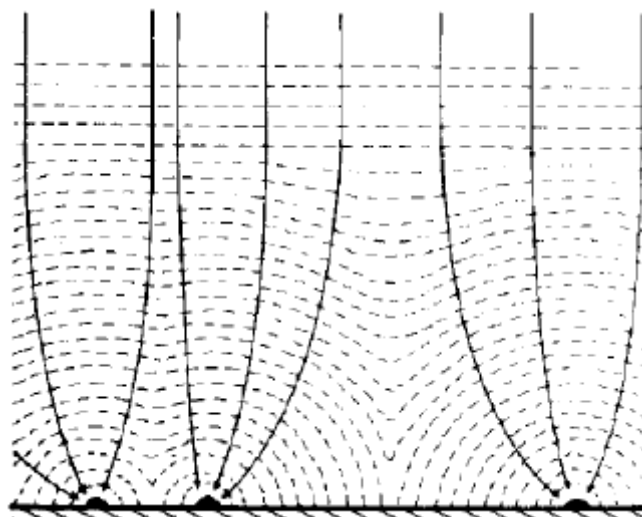


FIGURA 1.4 – Representação esquemática do crescimento de zonas de difusão e suas eventuais sobreposições. As setas indicam as direções do campo difusional durante o crescimento dos núcleos ¹⁹.

O fluxo difusivo e a corrente de crescimento correspondentes podem então ser expressos em termos de difusão linear semi-infinita para a fração da área superficial do eletrodo dentro do perímetro circular das zonas de difusão crescentes. A área planar de uma única zona de difusão é dada por

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi kDt \quad (1.13)$$

Se imediatamente após $t = 0$, N centros foram instantaneamente nucleados por unidade de área, então, em um tempo t ,

$$\theta_{ex} = N\pi kDt \quad (1.14)$$

onde θ_{ex} é a fração da área coberta por zonas de difusão sem levar em consideração a sobreposição. Se os N centros estão aleatoriamente distribuídos

sobre a superfície do eletrodo, a fração real de área coberta, θ , pode ser relacionada à θ_{ex} pelo teorema de Avrami, ou seja,

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (1.15)$$

de forma que, pela equação (1.14),

$$\theta = 1 - \exp(-N\pi kDt) \quad (1.16)$$

e a densidade de fluxo radial através das fronteiras das zonas de difusão será dada pelo equivalente fluxo difusivo planar a um eletrodo de área fracionária θ . A conservação de massa exige que a quantidade de material que entra nas zonas de difusão seja igual à quantidade que é incorporada nos núcleos crescentes e a densidade de corrente para toda a superfície do eletrodo é portanto

$$I = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (1.17)$$

Em tempos muito curtos, $N\pi kDt \ll 1$ e

$$1 - \exp(-N\pi kDt) \approx N\pi kDt \quad (1.18)$$

Assim, no limite $Nt \rightarrow 0$, a equação (1.17) torna-se

$$I_{Nt \rightarrow 0} = zFD^{3/2}c^{1/2}Nkt^{1/2} \quad (1.19)$$

e esta corrente deve ser idêntica àquela para N núcleos hemisféricos isolados, isto é, como descrito pela equação (1.10). Equacionando estas duas expressões, k é definida como

$$k = \left(\frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1.20)$$

Se, por outro lado, a nucleação for progressiva, então $N(t) = AN_{\infty}t$ e

$$\theta_{ex} = \int_0^t AN\pi k' D t dt = AN_{\infty}\pi k' D \frac{t^2}{2} \quad (1.21)$$

consequentemente

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(- AN_{\infty}\pi k' D \frac{t^2}{2} \right) \right] \quad (1.22)$$

Então, tomando agora o limite $AN_{\infty}t \rightarrow 0$, a equação (1.22) fica

$$I_{AN_{\infty}t \rightarrow 0} = zFD^{3/2}c^{1/2}AN_{\infty}k't^{3/2} \quad (1.23)$$

e, comparando com a equação (1.11), para nucleação progressiva, k' é então definida pela relação

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1.24)$$

Assim, as equações (1.17) e (1.22) descrevem o transiente de corrente para nucleação instantânea e progressiva, respectivamente. Em cada caso, a corrente passa por um máximo e então se aproxima da corrente de difusão limite para um eletrodo planar. A corrente, I_m , e o tempo, t_m , que correspondem ao máximo podem ser avaliados equacionando a primeira derivada da relação $I-t$ a zero. As expressões resultantes são dadas na Tabela 1.1. O produto $I_m^2 t_m$ não contém as quantidades k , k' , N ou AN_∞ e é, portanto, um critério de diagnóstico conveniente da forma particular de nucleação que ocorre. Alternativamente, os transientes podem ser apresentados em forma adimensional plotando-se I^2/I_m^2 versus t/t_m e comparando com a teoria através das equações (1.28) e (1.32) para nucleação instantânea e progressiva, respectivamente, que também aparecem na Tabela 1.1. As curvas adimensionais teóricas originadas destas equações são mostradas na Figura 1.5.

TABELA 1.1 – Expressões resultantes da análise dos máximos de corrente para nucleação instantânea e progressiva.

Nucleação Instantânea	Nucleação Progressiva
$t_m = \frac{1,2564}{N\pi k D} \quad (1.25)$	$t_m = \left(\frac{4,6733}{AN_\infty \pi k' D} \right)^{1/2} \quad (1.29)$
$I_m = 0,6382 z F D c (k N)^{1/2} \quad (1.26)$	$I_m = 0,4615 z F D^{3/4} c (k' AN_\infty)^{1/4} \quad (1.30)$
$I_m^2 t_m = 0,1629 (z F c)^2 D \quad (1.27)$	$I_m^2 t_m = 0,2598 (z F c)^2 D \quad (1.31)$
$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 (t/t_m) \right] \right\}^2 \quad (1.28)$	$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 (t/t_m)^2 \right] \right\}^2 \quad (1.32)$

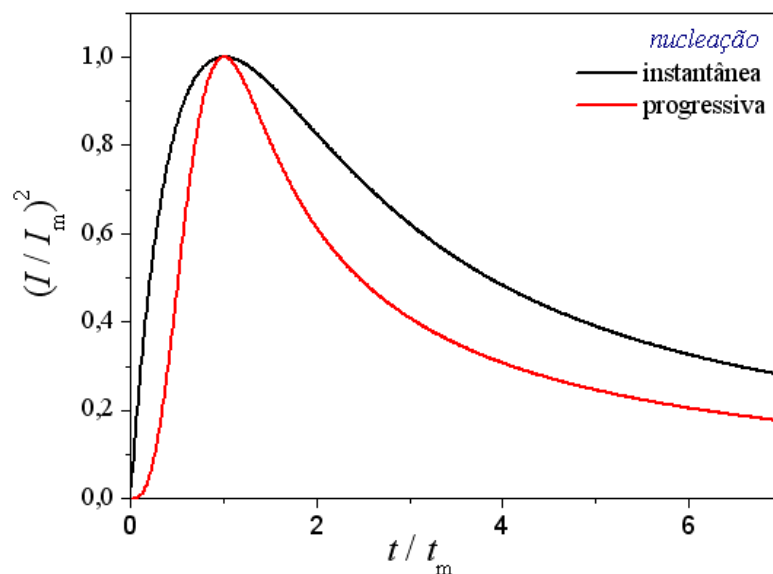


FIGURA 1.5 – Curvas adimensionais de I^2/I_m^2 versus t/t_m para nucleação instantânea e progressiva.

1.4 – Ligas de Sn-Zn

Dentre as inúmeras possibilidades de codeposição de metais encontram-se as ligas de Sn-Zn que apresentam um grande número de aplicações e um material com interesse científico para ser explorado pela formação de um eutético numa dada composição. Pode-se observar através do diagrama de fases da liga Sn-Zn metalúrgica (Figura 1.6), que essa liga apresenta um ponto eutético, cuja composição é de 9% de Zn e o ponto de fusão 199 °C, o que faz com que possa ser utilizada como solda, o que dá grande importância a estas ligas na indústria, visto que o Sn e o Zn não são tóxicos como o Pb, que já foi muito utilizado para soldas.

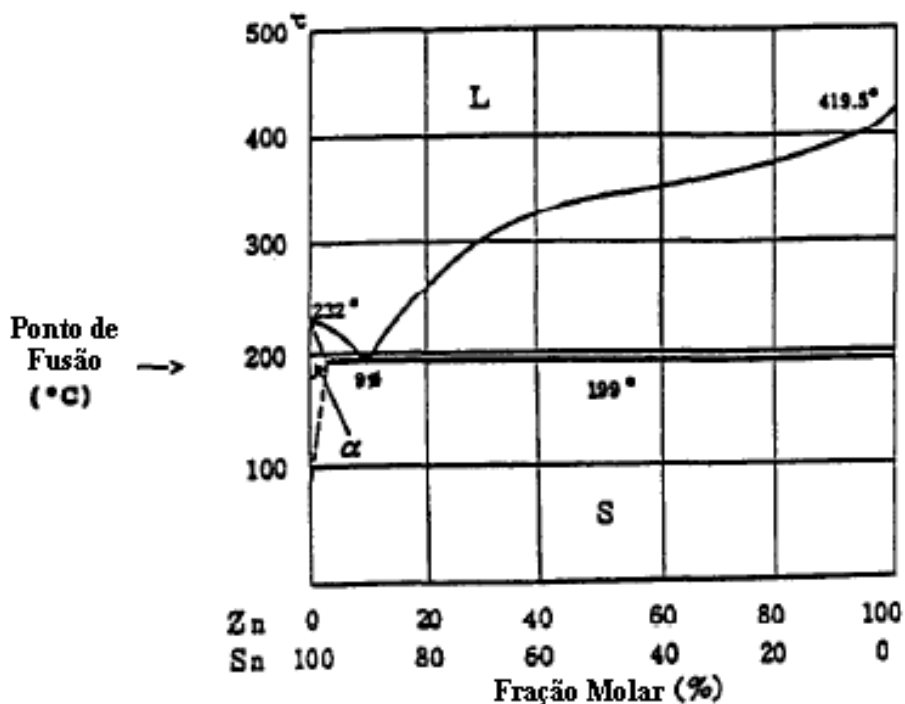


FIGURA 1.6 – Diagrama de fases para a liga de Sn-Zn ²⁷.

A atratividade dos revestimentos de ligas de Sn-Zn é devida à sua alta resistência à corrosão, às suas boas propriedades anti-fricção e ductibilidade e boa soldabilidade ^{10, 28}. Essas ligas combinam a propriedade de barreira do Sn com a proteção galvânica proporcionada pelo Zn ²⁹.

O estanho não é tóxico, tem excelente resistência à corrosão e proporciona um revestimento soldável sobre a maioria dos metais. Embora a imersão em Sn quente seja o método de aplicação mais simples, a imersão de componentes em um banho de Sn fundido fornece pouco controle sobre a espessura. A eletrodeposição de Sn através de soluções aquosas permite maior controle sobre a espessura, mesmo em formas complexas, e a habilidade de controlar a aparência visual. Ligas de Sn também podem ser eletrodepositadas e têm uma ampla faixa de utilidades tanto para aplicações funcionais como decorativas. Durante o processo de eletrodeposição, o Sn facilmente forma ligas com outros metais, como Zn, Pb, Bi, Cu e Ag ^{27, 29-37}.

Os revestimentos de zinco, quando expostos às condições atmosféricas adversas, começam a se dissolver, levando à formação de sais básicos. Já os de Sn resistem à influência atmosférica, mas são porosos e, visto que o Sn é catódico em relação a um substrato de aço, a eficiência da proteção anti-corrosão dependerá da porosidade do revestimento. Revestimentos de ligas de Sn-Zn combinam as vantagens de ambos os metais ³⁰. Assim, esses revestimentos protegem melhor o aço que os revestimentos inteiramente de Zn, sob condições de alta umidade e resistem mais à corrosão quando comparados com um de Cd de espessura equivalente em atmosferas marinha e industrial ³⁸. Em vista de suas boas propriedades, esses revestimentos são propostos como substitutos a outros revestimentos industriais, como os de Cd (tóxico) e os de Ni (alergênico) ^{28, 28}.

A disponibilidade de novas ligas melhoradas de Sn com Zn tem proporcionado revestimentos com propriedades únicas com valor particular na indústria automobilística. Dessa forma, as ligas de Sn-Zn têm grande aplicação industrial. Eles são utilizados em chassis de aparelhos eletrônicos e elétricos e principalmente na indústria automobilística, por exemplo, em partes automotivas críticas, como tanque de combustível e componentes da linha de freio. Também podem ser utilizados na indústria aeroespacial, onde a ausência de corrosão é de suma importância ²⁹.

Ligas de Sn-Zn com alto conteúdo de Sn são altamente resistentes, desde que depositados como uma camada contínua. A adição de Zn melhora a resistência contra manchas, introduz soldabilidade e elasticidade e aumenta as propriedades anti-fricção. Para se obter brilho, depósitos de fina granulação e melhorar a resistência do eletrólito a altas densidades de corrente, vários aditivos podem ser adicionados ³⁰.

Estudos da formação de filmes em uma fase metálica são de grande importância, pois se deve ter um controle do crescimento do filme em relação à sua aplicação.

1.4.1 – Estado da Arte sobre as Ligas de Sn-Zn Eletrodepositadas

A eletrodeposição de ligas de Sn-Zn tem sido investigada utilizando diferentes sistemas de banho, agentes complexantes (tartarato, gluconato, peptonas, etc), aditivos e valores de pH, visando a substituição dos banhos de cianeto contaminantes utilizados nos processos industriais para a deposição de ligas de Sn-Zn^{11, 28, 38 - 40}. A maioria destes artigos reporta condições para a obtenção de ligas com composição eutética (Sn-9Zn) ou ligas com 20 a 30% de Zn, as quais têm as melhores propriedades mecânicas e anti-corrosivas.

GUAUS e TORRENT-BURGUÉS investigaram o processo de eletrodeposição de ligas de Sn-Zn, sobre carbono vítreo e cobre, obtidas a partir de banhos de sulfato / gluconato em pH 4²⁸ e de sulfato / tartarato em pH's 4 e 5¹⁰, com diferentes concentrações de ZnSO₄ (c_{Zn}), SnSO₄ (c_{Sn}) e de gluconato ou ácido tartárico (c_L) e também diferentes razões $c_L / (c_{Zn} + c_{Sn})$. O objetivo destes trabalhos era caracterizar os primeiros estágios de deposição de Sn-Zn comparando-se os depósitos obtidos com cada agente complexante (gluconato ou tartarato). O comportamento eletroquímico dos depósitos foi analisado por meio de experimentos de voltametria cíclica e de redissolução anódica. Os autores observaram um deslocamento do potencial de redução do Sn(II) para valores mais negativos quando o pH é aumentado, sugerindo que ânions hidróxido competem com as espécies tartarato para complexar os íons Sn²⁺. Com relação ao Zn, estes autores reportaram que o processo de eletrodeposição começa em potenciais mais positivos na presença do íon tartarato que na sua ausência. Estes calcularam a eficiência do processo de eletrodeposição da liga e verificaram que em pH 4 a eficiência cai de 75% para 52% quando o potencial de deposição vai de -1,20 para -1,60 V, enquanto em pH 5 a eficiência vai de 48% a 70% na mesma faixa de potencial. Isto se deve, provavelmente às espécies de complexos presentes em cada pH e à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) que ocorre conjuntamente com o processo de eletrodeposição

da liga. Por fim, concluíram que a eletrodeposição de ligas de Sn-Zn a partir de banhos de sulfato / tartarato em pH 4 permitiu a obtenção de depósitos com composição (20% em massa de Zn) e morfologia uniformes, verificando que, comparado ao gluconato, o uso de tartarato aumenta o conteúdo de Zn nos depósitos e que este permanece constante, sob condições de agitação, durante o processo de eletrodeposição.

ASHIRU e SHIROKOFF²⁹ utilizaram um banho alcalino (pH 12-13, densidade de corrente de $1,2 \text{ A dm}^{-2}$ e temperatura de $40\text{--}80^\circ\text{C}$) composto de zincato de sódio ($1,0 - 1,6 \text{ g L}^{-1}$), estanato de sódio ($40 - 60 \text{ g L}^{-1}$), hidróxido de sódio ($16 - 26 \text{ g L}^{-1}$), tartarato de sódio e potássio como complexante ($60 - 80 \text{ g L}^{-1}$), hexamina como abrillantador ($5 - 14 \text{ g L}^{-1}$) e fosfato de sódio como refinador de grão ($3 - 8 \text{ g L}^{-1}$) para a obtenção de depósitos com composição de Sn/Zn de 70/30 a 80/20. Os substratos utilizados foram placas de aço carbono e cobre de alta pureza. Estes autores fizeram estudos microestruturais e testes de corrosão da liga de Sn-Zn eletrodepositada após exposição a spray salino. Os autores observaram que a microestrutura consistiu de pequenas partículas de Zn em uma matriz de Sn, e concluíram que os revestimentos de Sn-Zn (80/20) oferecem proteção à corrosão superior aos de Zn, Zn/Ni (90/10) e de Cd.

VITKOVA *et al.*³⁰ visaram à deposição de revestimentos de Zn-Sn de alta qualidade, com o mínimo possível de conteúdo de Sn (em torno de 20%). Estes autores depositaram os revestimentos de liga de Zn-Sn a partir de um banho com a seguinte composição em g L^{-1} : 110 de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $1,5 - 7$ de SnSO_4 , 80 de NH_4Cl , 20 de gluconato de sódio e 30 de citrato de sódio. Além disso, foi adicionada uma formulação abrillantadora (KP) composta dos seguintes compostos orgânicos: nonil-fenol etoxilado com 15 grupos de óxido de etileno, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{--C}_6\text{H}_4\text{--O--}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}$, 350 g L^{-1} , e benzil-acetona, 30 g L^{-1} . Com a investigação do efeito da concentração de SnSO_4 no eletrólito e da densidade de corrente catódica sobre a composição da liga, os autores chegaram à conclusão que à medida que a densidade de corrente aumenta há uma certa

tendência para a diminuição do conteúdo de Sn na liga, e que um aumento na concentração de SnSO_4 de 2 a 8 g L^{-1} não afeta fortemente a composição da liga, em densidades de correntes catódicas médias ($15 - 20 \text{ mA cm}^{-2}$). O aumento na concentração de KP no eletrólito entre 1 e 5 mL L^{-1} levou a um conteúdo de Sn mais alto na liga. Com a investigação das propriedades protetoras, eles concluíram que as melhores respostas são obtidas com as ligas cujo conteúdo de Sn é maior que 20%.

VASANTHA *et al.*³⁸ utilizaram banhos com razões molares de Sn:Zn de 80:20, 60:40, 40:60 e 20:80, com as seguintes composições em g L^{-1} para a eletrodeposição da liga Sn-Zn: SnSO_4 (43 ; 32,25 ; 21,5 e 10,75), ZnSO_4 (14,4 ; 28,8 ; 44,65 e 57,6), gluconato de sódio (163,5) e peptona (1,5). A deposição foi feita sobre placas de aço carbono. Estes autores observaram que com o aumento da concentração de gluconato, pH e temperatura do banho e na razão molar 60:40, houve um aumento no conteúdo de Sn na liga. As eficiências de corrente também aumentaram com os íons gluconato e com a temperatura, embora o pH não mostrasse efeito sobre estas ligas.

HU *et al.*⁴¹ realizaram um trabalho com o propósito de identificar condições de eletrodeposição para produzir depósitos de Sn-Zn com composição próxima ao ponto eutético (i.e., Sn-9Zn). As variáveis chaves que afetam a composição dos metais nos depósitos de Sn-Zn foram investigadas por análise fatorial fracionária (FFD) com a metodologia de superfície de resposta (RSM) para examinar a relação entre a composição das ligas de Sn-Zn e as variáveis de deposição, próximo às condições ótimas de formação dos filmes de Sn-9Zn. A liga foi depositada sobre placas de cobre puro comercial ou sobre as placas de Cu com um fino filme de Fe ou Ni depositado. Estes autores utilizaram um banho constituído principalmente de $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 e $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,1 M, agente complexante) com pH ajustado com HCl 1 M e NaOH 1 M. No estudo por FFD os autores investigaram os efeitos das seguintes variáveis de deposição: (A) pH da solução, (B) concentração total de íons metálicos, (C)

temperatura da solução, (D) razão molar $[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ e (E) velocidade de agitação (rpm). De acordo com estes autores o fator C mostrou o maior efeito, indicando que o aumento na temperatura do banho de 20 para 70°C favorece bastante o conteúdo de Sn de 33 a 80%. O fator D também mostrou um efeito positivo sobre a composição dos depósitos de Sn. A seqüência de fatores / interações com relação à diminuição da influência é $C > D > A > E > CE > AD$.

ABBOTT *et al.*⁴⁰ depositaram as ligas de Sn-Zn por meio de líquidos iônicos baseados em cloreto de colina, $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ ou ChCl. As misturas eutéicas (líquidos iônicos) utilizadas por eles foram 1ChCl:2uréia e 1ChCl:2EG (EG = etileno-glicol) às quais foram adicionados os cloretos dos metais, ZnCl_2 e SnCl_2 , na proporção de 10:1 respectivamente, e o eletrodo utilizado foi um microeletrodo de Pt. Por meio dos voltamogramas cíclicos de ZnCl_2 e SnCl_2 nas misturas de ChCl com uréia e EG, estes autores observaram que os picos dos potenciais de redução do Sn são bastante semelhantes em ambas as misturas (-0,38 V e -0,35 V respectivamente), enquanto os do Zn mostraram uma diferença maior (-1,00 V e -0,85 V respectivamente), sugerindo que os complexos de Zn presentes em solução devem diferir nos dois líquidos. Os autores notaram ainda que a diferença dos potenciais de redução dos metais no líquido baseado em uréia é exatamente a mesma que em água, 0,62 V, enquanto que no líquido baseado em EG é apenas 0,50 V. Para elucidar as causas para as diferenças nas respostas voltamétricas, eles utilizaram espectrometria de massas com bombardeamento de átomos rápidos (FAB-MS) para ambas as misturas, cada uma contendo os sais dos metais individualmente e então da mistura dos dois metais em proporção 10:1, verificando que no meio de EG haviam as seguintes espécies complexadas ZnCl_3^- , Zn_2Cl_5^- e Zn_3Cl_7^- , enquanto que no meio de uréia havia apenas o complexo ZnCl_3^- , o que explica o deslocamento do potencial de redução do Zn para um valor menos catódico no meio de EG. A morfologia e composição da liga também são alteradas dependendo do líquido iônico utilizado.

1.5 – Objetivos

O presente trabalho tem como principal objetivo estudar o processo de eletrodeposição de ligas de Sn-Zn a partir de banhos de sulfato e sulfato / tartarato, investigando o processo de nucleação nos instantes iniciais e analisando a influência do tartarato como agente complexante no processo e caracterizar os filmes obtidos em termos de morfologia, composição e microestrutura com o auxílio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Difração de Raios-X (DRX) e dissolução anódica, através da técnica de Voltametria de Varredura Linear (VL).

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo serão descritos as soluções, eletrodos, equipamentos e metodologia empregados para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 – Célula Eletroquímica e Eletrodos

Todos os experimentos de eletrodeposição foram realizados com a utilização de uma célula eletroquímica de um compartimento, com capacidade de 40 mL, dotada de tampa de Teflon[®] com entrada para três eletrodos.

Os eletrodos de trabalho (ET) foram um disco de Pt (área de 7,1 mm²) para os experimentos de voltametrias cíclica e linear e saltos potencioestáticos e placas de Pt (área média de 1,0 cm²) para os experimentos de análises de morfologia (MEV), de composição (EDX) e DRX. Como contra-eletrodo (CE) foi utilizado um fio de Pt, exceto para eletrodeposição galvanostática, que foi utilizada uma placa de Pt. O eletrodo de referência (ER) utilizado foi de Ag | AgCl | KCl saturado.

A Figura 2.1 apresenta a fotografia da célula eletroquímica e dos eletrodos utilizados.



FIGURA 2.1 – Fotografia da célula eletroquímica e dos eletrodos utilizados.

2.2 – Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água purificada por um sistema de osmose reversa GEHAKA OS20 LX FARMA e com reagentes de grau analítico. Todas as soluções contendo Sn ou Zn eram preparadas de duas a quatro horas ou, no máximo, um dia antes de sua utilização. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados e suas respectivas procedências.

Reagente		Procedência
Na_2SO_4	Sulfato de sódio	Synth e Qhemis
SnSO_4	Sulfato de estanho	Vetec e Sigma-Aldrich
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de zinco hepta-hidratado	Merck e Sigma-Aldrich
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Ácido tartárico	Reagen
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado	Sigma-Aldrich
$\text{D-NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$	Gluconato de sódio (dextrógiro)	Sigma-Aldrich
KCl	Cloreto de potássio	Synth
NaOH	Hidróxido de sódio	Pro-Analysi e Qhemis
H_2SO_4	Ácido sulfúrico concentrado	Synth e Qhemis
HCl	Ácido clorídrico concentrado	Qhemis

2.2.1 – Soluções Eletrolíticas para Eletrodeposição

As soluções para eletrodeposição eram compostas por Na_2SO_4 como eletrólito suporte, SnSO_4 e/ou $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fonte dos metais a serem depositados, na ausência e na presença de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ como agente complexante e com pH ajustado para 4,5 com solução aquosa de NaOH . No caso das soluções contendo Sn na ausência do complexante o pH não foi ajustado devido à possibilidade de precipitação do hidróxido deste metal.

Em alguns experimentos o tartarato duplo de potássio e sódio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) também foi utilizado como agente complexante com o objetivo de melhorar os resultados obtidos visto que se observou uma irreprodutibilidade significativa em alguns resultados voltamétricos. No caso destas soluções, houve a necessidade da adição de H_2SO_4 até a obtenção de um pH entre 0 e 1 para a completa solubilização dos componentes da solução para, em seguida, ajustar o pH para 4,5 com NaOH .

Para eletrodeposição galvanostática foi também utilizado o gluconato ($\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$) como agente complexante, para comparação com o tartarato.

A Tabela 2.2 apresenta a composição e o pH das soluções utilizadas nos diferentes experimentos.

TABELA 2.2 – Concentração (mol L^{-1}) dos componentes das soluções utilizadas. Agentes complexantes: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$.

$[\text{SnSO}_4] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$	[agente complexante]*	pH
0,02	–	1,00	–	3,3
–	0,02	1,00	–	4,5
0,02	0,02	1,00	–	3,3
0,02	–	1,00	0,12	4,5
–	0,02	1,00	0,12	4,5
0,02	0,02	1,00	0,12	4,5

* Exceto para $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$, cuja concentração de foi de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2.2 – Soluções para Dissolução

Para dissolução anódica dos eletrodépósitos por varredura linear foram utilizadas soluções aquosas de concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ou $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl .

2.3 – Equipamentos

Todos os experimentos de eletrodeposição e de dissolução anódica foram realizados com a utilização de um Potenciostato / Galvanostato EG&G PARC modelo 283 acoplado a um microcomputador gerenciado pelo *software* M270 (EG&G PARC).

Para as análises de morfologia e de composição foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo DSM 960 acoplado a um microanalisador de raios-X LINK ANALYTICAL modelo QX 2000 e um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo DSM 940 A. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FEG-VP ZEISS Supra 35.

Para as análises de DRX foi utilizado um difratômetro de raios-X RIGAKU modelo DMax 2500 PC e para elucidação dos picos foi utilizado o software Crystallographica Search & Match.

2.4 – Metodologia

Antes da realização dos experimentos, o ET era polido com alumina em pó (diâmetro de 1 μm) e com pasta de diamante (diâmetro de 1 μm). Após a lavagem com água purificada, o ET era mergulhado em solução de sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 1:1) por aproximadamente 5 minutos e, em seguida, lavado novamente em água corrente. Este último procedimento era realizado também com o CE. Antes de cada medida eletroquímica era realizado um pré-tratamento do ET em um potencial positivo (geralmente 1,50 V) durante 10 a 20 segundos, seguido de um tempo de equilíbrio de 5 a 10 segundos. Além disso, a solução eletrolítica era agitada mecanicamente antes de cada medida.

2.4.1 – Caracterização do Sistema

Para caracterizar o sistema a ser estudado, foram realizados experimentos de VC a uma velocidade de $50,0 \text{ mV s}^{-1}$, em uma faixa de potenciais de 0,00 a -1,80 V, sendo os potenciais inicial e final sempre iguais a 0,00 V, mudando-se apenas o potencial de inversão. Estes experimentos foram realizados com o eletrodo de disco em soluções contendo os sais dos metais individuais e na mistura, e também na ausência e na presença do agente complexante.

2.4.2 – Estudos de Nucleação

Após determinarem-se as regiões de deposição dos metais por VC, foram escolhidas faixas de potenciais finais (E_f) adequadas para realização de saltos potencioestáticos. Os saltos potencioestáticos foram realizados para as soluções contendo os sais dos metais individuais e em conjunto, e na ausência e na presença de ácido tartárico. Estes foram feitos partindo de um potencial inicial (E_0) de 0,00 V (onde não havia ocorrência de nenhum processo de interesse) e saltando-se para diferentes potenciais finais situados nas faixas escolhidas durante 1, 2 ou 5 segundos.

2.4.3 – Análises da Morfologia e Composição dos Eletrodepósitos

As amostras para as análises de morfologia (MEV, FEG e DRX) e de composição (EDX) foram preparadas potencioestaticamente pela deposição dos metais Sn, Zn e Sn-Zn sobre placas de Pt a partir dos banhos apresentados Tabela 2.2 na ausência e na presença do agente complexante.

Na deposição potenciostática escolheu-se um potencial inicial de 0,00 V e foi realizada uma varredura linear até um potencial final onde se deixava o eletrodo polarizado até que uma determinada densidade de carga fosse atingida. Foram escolhidos diferentes potenciais para a deposição de cada metal e das ligas e a densidade de carga de $1,0 \text{ C cm}^{-2}$, de forma que, teoricamente, todos os depósitos tivessem a mesma espessura.

Também foram preparadas amostras da liga por eletrodeposição galvanostática. Estas amostras foram depositadas sobre placas de Pt a partir de banhos contendo os sais de ambos os metais na presença de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou de $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$, e com densidades de corrente de $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos e de $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 10 minutos, de forma que a densidade de carga de deposição (q_{dep}) fosse a mesma para todos os depósitos.

2.4.4 – Estudos de Dissolução

As amostras para os experimentos de dissolução foram preparadas da mesma maneira que as anteriores, porém depositadas sobre o eletrodo de disco. Após cada deposição, a dissolução anódica era realizada por VL com uma velocidade de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ no intervalo potencial de -1,50 a 0,00 V.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Caracterização do Sistema por Voltametria Cíclica

Com o objetivo de identificar as regiões de potenciais onde ocorrem os processos de deposição e dissolução dos metais, foram realizados inicialmente os experimentos de voltametria cíclica nas soluções especificadas na Tabela 2.2 e estes resultados apresentados a seguir.

3.1.1 – Deposição dos Metais Individuais

Na Figura 3.1 são apresentados os voltamogramas cíclicos de deposição e dissolução do Sn e do Zn obtidos a uma velocidade de varredura de $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ em meio de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 na ausência e na presença do ácido tartárico.

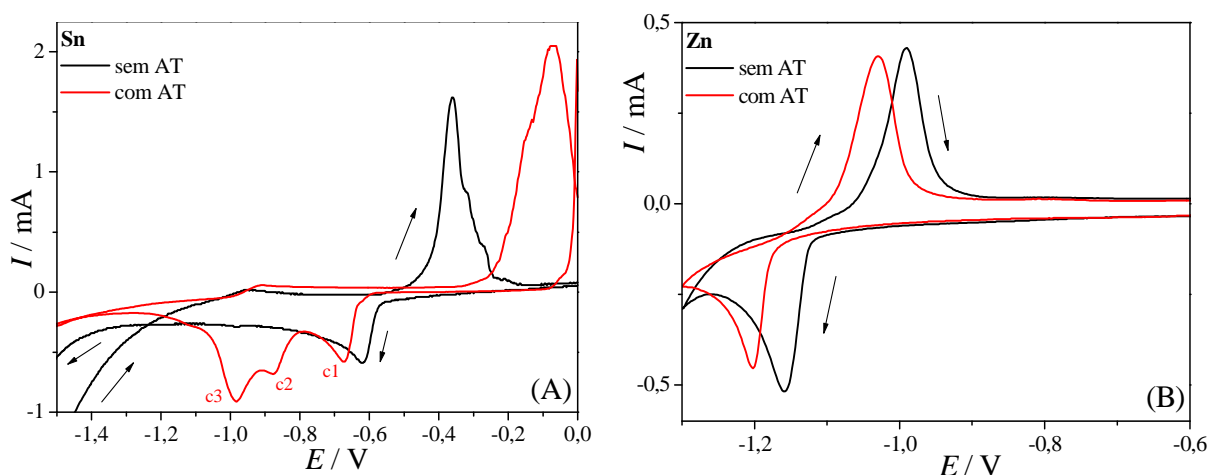


FIGURA 3.1 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Pt em soluções contendo os sais de (A) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de Sn^{2+} e (B) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} na ausência e na presença de ácido tartárico.

Para o caso do Sn, pode-se observar que há um único pico de deposição e um de dissolução na ausência do complexante. Com a adição do ácido tartárico há uma variação significativa no voltamograma obtido. Na varredura catódica aparecem três picos (c1, c2, c3), sendo o primeiro na mesma região de potencial do pico observado na ausência do ácido tartárico. O leve deslocamento para potenciais mais negativos observado no pico c1 quando se adiciona o ácido tartárico se deve à diferença no pH das soluções de deposição, que são de 3,3 na ausência e de 4,5 na presença do complexante, como relatado na parte experimental. Os picos c2 e c3 correspondem à redução do Sn(II) complexado com tartarato e aparecem em potenciais mais negativos, o que é característico da redução de complexos metálicos ².

Com base nestes resultados pode-se inferir que, no banho contendo ácido tartárico, a deposição do Sn ocorre a partir de três espécies distintas de Sn(II), correspondentes aos três picos de corrente observados no voltamograma. Segundo a literatura ¹⁰ as espécies que sofrem redução são o hidróxido de Sn(II) e duas espécies de complexos Sn(II) / tartarato. As espécies complexadas com tartarato que estão presentes nesse caso podem ser definidas a partir da curva de distribuição das espécies em função do pH ¹⁰, onde se observa que o ânion hidrogeno tartarato (HL^-) é a espécie predominante em pH 4, enquanto em pH 5 é a espécie ânion tartarato (L^{2-}). Como no presente caso o banho de deposição com complexante o pH final era de 4,5, as duas espécies estão disponíveis neste meio em concentrações iguais (vide gráfico concentração *versus* pH ¹⁰). Desse modo, pode-se atribuir o pico c2 à redução do $SnHL^+$ e o pico c3 à redução do SnL . Estes resultados estão de acordo com os observados por GUAUS e TORRENT-BURGUÉS ¹⁰.

Na parte anódica da Figura 3.1 (A) observa-se que tanto na ausência como na presença do ácido tartárico um único pico de dissolução do Sn é observado, indicando que uma única espécie ou fase de Sn está presente no depósito. Observa-se ainda nesta figura que o pico de dissolução na presença do

ácido tartárico é deslocado para potenciais mais positivos, o que pode indicar que a dissolução do depósito neste meio é dificultada, devido à formação do complexo, pois nesta forma o íon se tornará mais estável em solução. Entretanto, também se deve considerar a diferença de pH das soluções, pois em maior pH o potencial de dissolução do Sn é mais positivo ⁴².

Para o caso do Zn – Figura 3.1 (B) – os voltamogramas obtidos na ausência e na presença do ácido tartárico são muito similares e apresentam um pico de deposição e um pico de dissolução. Com a adição do complexante o pico de deposição do Zn se desloca para valores mais negativos. Os íons Zn^{2+} podem estar em equilíbrio, formando complexo com os ânions tartarato ($\log K_1 = 2,6$, $\log K_2 = 4,4$) ou sulfato ($\log K = 2,08 - 2,30$) ¹⁰ e, portanto, poderiam ser observados dois picos de redução do Zn(II). Na faixa de potencial avaliada apenas um pico foi observado, um segundo pico aparece para varredura até potenciais mais negativos (em torno de -1,50 V), conjuntamente com a RDH.

3.1.2 – Deposição das Ligas

Na Figura 3.2 são apresentados os voltamogramas cíclicos nas soluções contendo ambos os sais de Sn^{2+} e de Zn^{2+} obtidos a uma velocidade de varredura de $50,0 \text{ mV s}^{-1}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 na ausência e na presença do ácido tartárico e, para comparação, os voltamogramas dos metais individuais.

Pode-se observar na Figura 3.2 (A) que, na ausência do ácido tartárico, no voltamograma da liga aparecem basicamente dois picos de deposição nas regiões correspondentes à deposição dos metais individuais.

Na varredura anódica a diferença na forma das curvas para a liga e para os metais individuais é bastante significativa. Quando se inverte o sentido da varredura de catódica para anódica aparece um pico catódico na varredura anódica em -1,30 V. Este pico é geralmente observado quando o processo de

deposição é realizado em potenciais muito negativos e ocorre a RDH conjuntamente com a deposição do metal. Nesse caso pode haver a formação de hidretos metálicos ⁴³ para potenciais iniciais. Para o Zn puro este pico não apareceu porque o potencial de inversão de varredura foi mais positivo.

Em -1,00 V há um pequeno ombro que coincide com o pico de dissolução do Zn e pode ser atribuído a este processo. O fato do pico de dissolução do Zn não ser bem definido para a liga se deve à contribuição da corrente catódica na varredura anódica, o que desloca a curva para valores menores de corrente. Desse modo não se pode afirmar com certeza que no caso da codeposição uma quantidade menor de Zn é depositado do que para o metal puro apesar da carga de dissolução ser muito menor na liga.

Continuando a varredura anódica observa-se um patamar e um pequeno pico na região de potenciais entre os picos de dissolução dos metais puros. Esta corrente anódica pode estar associada a um processo de passivação do depósito, que segundo o diagrama de Pourbaix ⁴² pode levar à formação de Sn(OH)₂. Em potenciais mais positivos aparece um ombro e um pico de dissolução bem definido referente à dissolução do Sn. Na liga o pico de dissolução de Sn é deslocado para valores mais positivos provavelmente devido ao processo de passivação que ocorreu anteriormente.

É conhecido que a solubilidade mútua entre o Sn e o Zn é muito baixa, desse modo acredita-se que no processo de codeposição eles não formam qualquer composto e os depósitos são considerados ser constituídos de fases separadas de Sn e Zn ^{10, 11} e a dissolução das espécies ocorre separadamente.

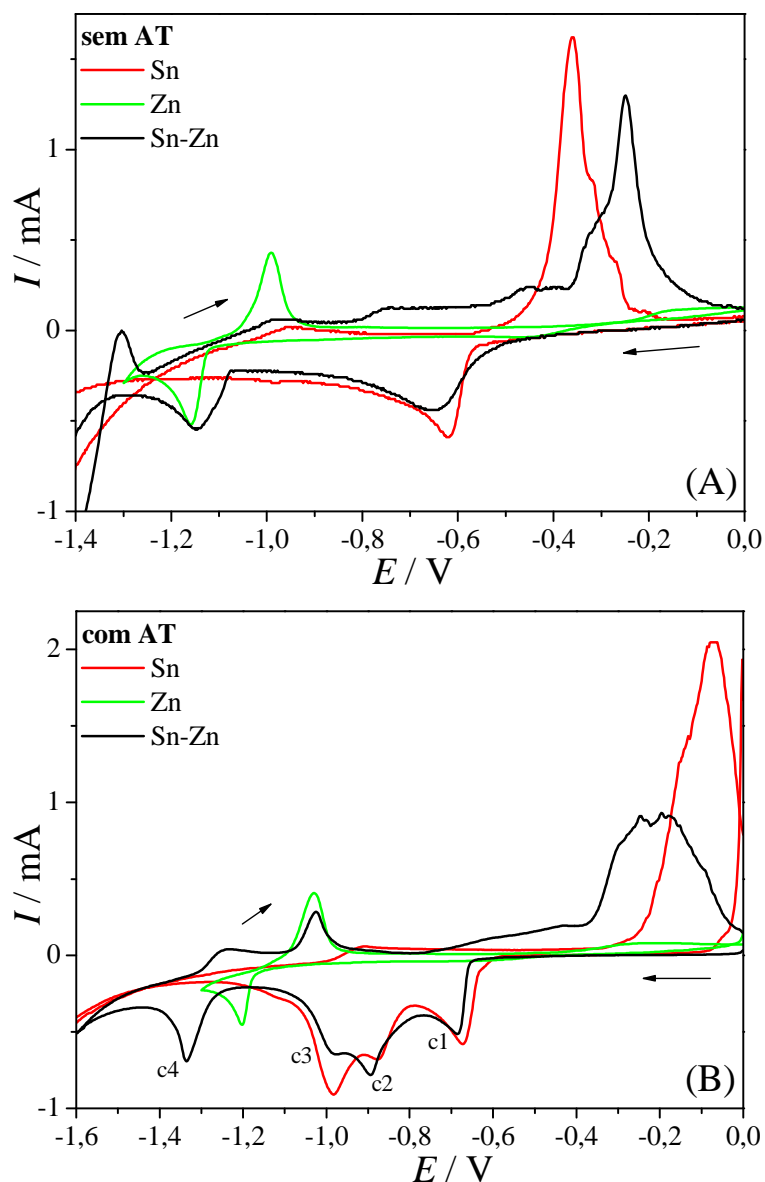


FIGURA 3.2 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt em soluções contendo ambos os sais de Sn^{2+} e de Zn^{2+} comparados com os relativos aos metais individuais (A) na ausência e (B) na presença de ácido tartárico.

Na Figura 3.2 (B) o comportamento eletroquímico da mistura $\text{Sn}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ na presença do ácido tartárico é bastante complexo, apresentando quatro picos catódicos e de três a quatro picos anódicos. Este comportamento se deve aos diferentes complexos formados com o ácido tartárico e à redução destas espécies complexadas com hidróxido ou sulfato, como discutido para os metais individuais. Nas proximidades do potencial de redução do Zn ocorre uma

elevação brusca da corrente em direção a valores negativos, a qual está relacionada à RDH. Na dissolução o comportamento é semelhante ao descrito anteriormente em termos dos picos que aparecem, mas a intensidade dos mesmos é bastante distinta na ausência e na presença do complexante.

Para melhor comparação do efeito do complexante na deposição das ligas de Sn-Zn, a Figura 3.3 apresenta sobrepostos os voltamogramas cíclicos destas ligas na ausência e na presença do ácido tartárico.

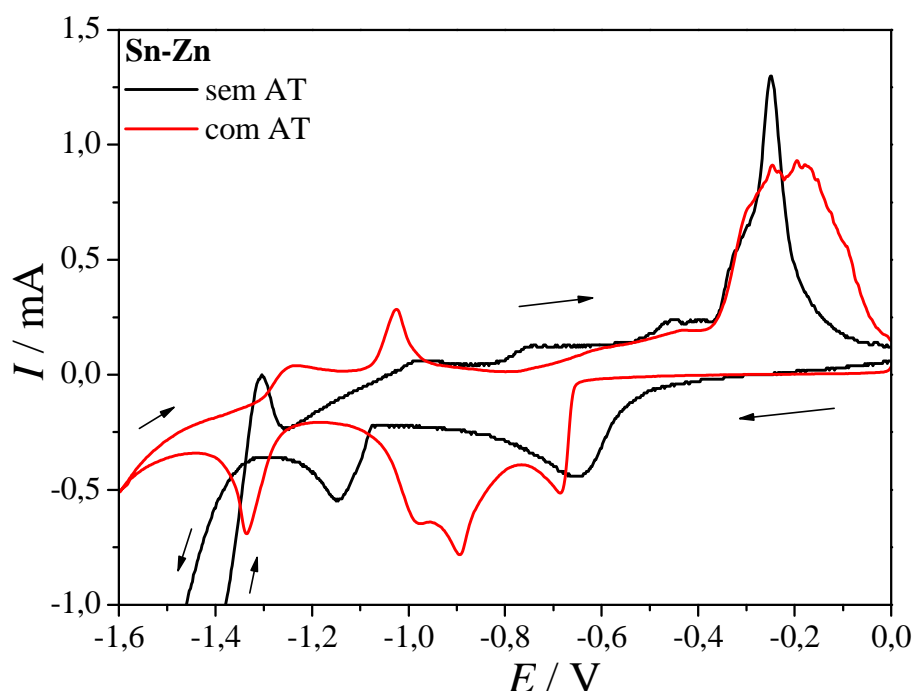


FIGURA 3.3 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt em soluções contendo ambos os sais de Sn^{2+} e de Zn^{2+} na ausência e na presença de ácido tartárico.

Nesta figura observa-se claramente que o ácido tartárico tem grande influência sobre o processo de deposição da liga. Na presença do complexante os picos de deposição tanto do Sn quanto do Zn são deslocados para valores mais negativos e se observam vários picos de redução devido à presença de diferentes espécies de complexos. Na presença do ácido tartárico, o pico de dissolução do Zn está mais evidenciado e o primeiro pico (em -1,30 V) que poderia ser atribuído à codeposição de hidrogênio e formação de hidretos,

apresenta uma menor contribuição. Esses fatos podem ser explicados de duas maneiras: (1) o pH na presença do complexante é maior, o que desloca a RDH para potenciais mais negativos, diminuindo sua interferência no processo de deposição da liga e (2) na presença do ácido tartárico a quantidade de Zn depositada é maior, ou seja, a mesma é favorecida em detrimento da deposição de Sn.

Dada a complexidade da forma das curvas voltamétricas obtidas para o processo de deposição e dissolução das ligas de Sn-Zn na presença do complexante e dos problemas de reprodutibilidade que ocorreram algumas vezes durante a realização deste trabalho, nenhuma outra análise destes resultados foi realizada.

Também não se pode afirmar com base nos resultados de voltametria cíclica que na presença do ácido tartárico houve a deposição de uma liga ou que na sua ausência a deposição de cristais de Sn e Zn.

Como mencionado anteriormente, os estudos voltamétricos foram realizados com o objetivo de definir as regiões de potencial para a realização dos estudos de nucleação por saltos potencioestáticos, os quais serão apresentados a seguir. Vale ressaltar que em todos os casos estudados, para os metais individuais e para as ligas, na ausência e na presença do complexante, quando o potencial de inversão catódico foi próximo ao pico, observou-se o cruzamento de corrente no ramo catódico, que é característico de um processo de nucleação

3.2 – Estudos de Nucleação

Após a avaliação por voltametria cíclica da região de potenciais onde ocorrem os processos de nucleação dos metais individuais e das ligas, iniciaram-se os estudos do processo de nucleação destas espécies na ausência e na presença do complexante. Neste estudo utilizou-se a técnica de saltos potencioestáticos e, como citado anteriormente, os saltos foram realizados a partir de um E_0 de 0,00 V, saltando-se para os E_f dados na Tabela 3.1, durante um período de tempo bem curto (1, 2 ou 5 segundos), para que fossem estudados os estágios iniciais de deposição.

TABELA 3.1 – Intervalos de potenciais finais escolhidos para a realização dos saltos potencioestáticos para cada um dos sistemas estudados.

Sistema	$-E_f / \text{V}$
Sn	0,50 a 1,10
Zn	1,10 a 1,50
Sn-Zn	0,50 a 1,40

A Figura 3.4 apresenta alguns dos cronoamperogramas obtidos para a eletrocristalização do Sn, do Zn e da liga Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico. De modo geral, os transientes potencioestáticos apresentam um aumento inicial da corrente devido ao crescimento de uma nova fase metálica e/ou ao aumento no número e no tamanho dos núcleos formados. Quando os núcleos crescem, ocorre a sobreposição das zonas de difusão e os núcleos começam a coalescer, de forma que a corrente diminui dando origem a um máximo de corrente (I_m) em um dado tempo de máximo (t_m). A queda de corrente ocorre até que a mesma se torne constante devido ao processo de difusão planar em toda a superfície do eletrodo.

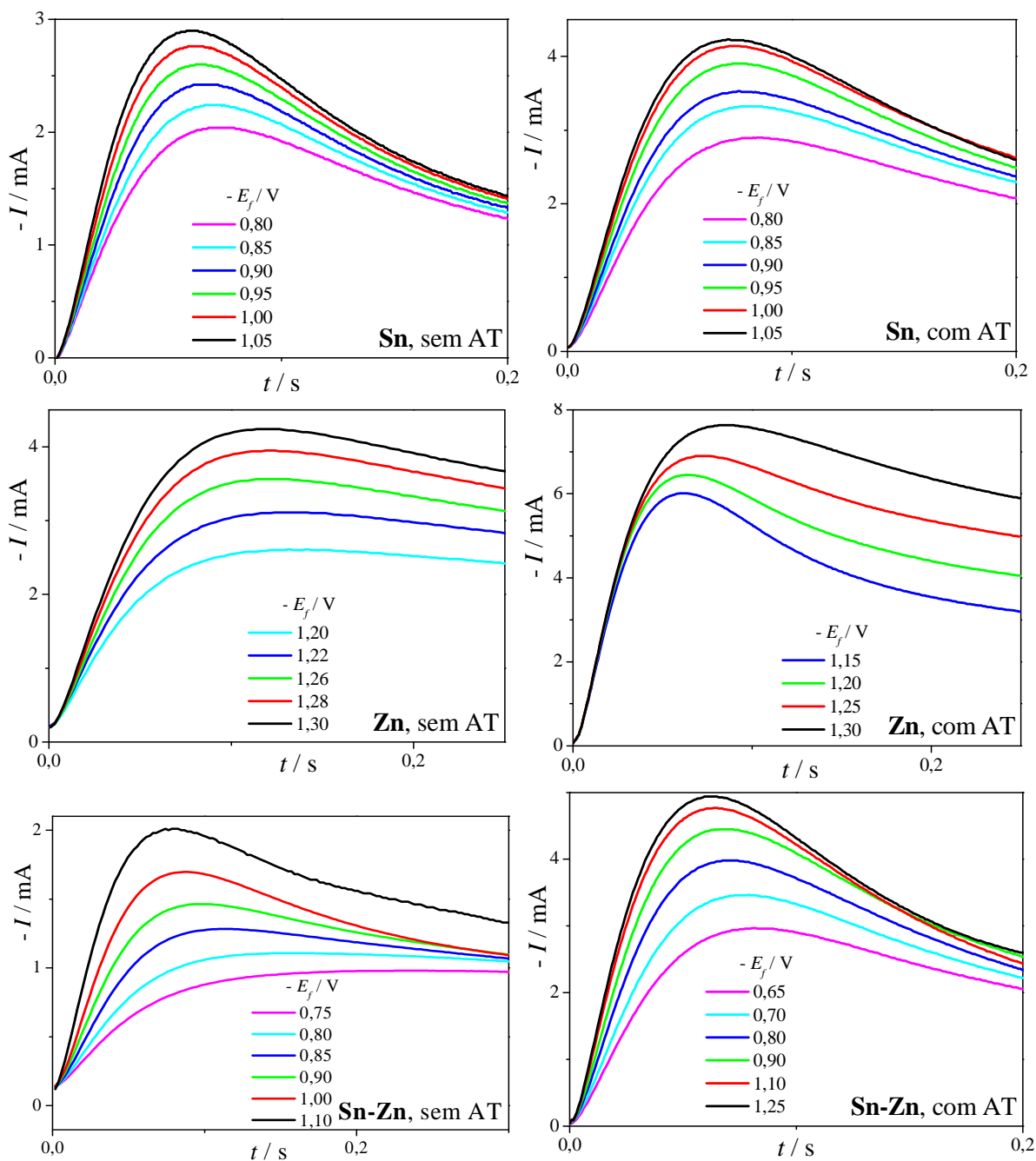


FIGURA 3.4 – Cronoamperogramas para o processo de eletrocristalização do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico.

Normalmente, à medida que o potencial final se torna mais negativo o valor de t_m diminui uma vez que quanto maior a energia fornecida, mais rápido o processo de coalescência ocorre. Entretanto, esse fato não é observado nos transientes potencioestáticos relativos ao Zn, o que se deve, provavelmente, à contribuição da corrente para a RDH, que ocorre simultaneamente ao processo

de formação dos núcleos de Zn. Dessa forma, a corrente observada nos transientes corresponde aos dois processos, o de coalescência dos núcleos, que leva a uma diminuição na corrente, e o de RDH, que implica em um aumento de corrente. Este fato resulta em um deslocamento do máximo de corrente no transiente para valores maiores quanto mais negativo o potencial final, pois maior será a contribuição da RDH.

Para as soluções contendo os sais de ambos os metais é observado um comportamento semelhante ao do Sn puro. Nos transientes potenciostáticos referentes à eletrocristalização da liga na ausência de ácido tartárico nota-se que a corrente de difusão para o potencial de -1,10 V não tende a cair no mesmo valor que para os potenciais menos negativos, isso ocorre porque neste potencial já há uma contribuição da corrente para a RDH.

Não há uma variação significativa na forma dos transientes quando se adiciona o complexante ao banho, mas há um aumento na corrente de máximo, indicando que um maior número ou densidade de núcleos foi formado na presença desta espécie. Quanto ao valor de t_m , em um mesmo potencial ele diminui na presença do complexante para o Zn e para o Sn-Zn. Este comportamento pode indicar que na presença de ácido tartárico há formação de núcleos maiores, o que leva a um tempo menor para a coalescência, ou ainda que o tempo de indução para o processo de nucleação é menor na presença do complexante.

Os transientes de corrente podem ser tratados de acordo com o modelo desenvolvido por Scharifker & Hills, descrito anteriormente, para se determinar o tipo de nucleação que ocorre em cada caso. Neste modelo, um critério de diagnóstico diz respeito aos instantes iniciais das curvas cronoamperométricas. Como dado no Capítulo 1, há uma equação relacionada a cada tipo de nucleação, assim, para a nucleação instantânea a corrente é proporcional a $t^{1/2}$ e, para a nucleação progressiva, a $t^{3/2}$ – equações (1.19) e

(1.23), respectivamente. Dessa forma, o processo de nucleação é julgado conforme a linearidade da curva tratada.

Nas Figuras 3.5 e 3.6 são apresentados, respectivamente, os gráficos de corrente em função de $t^{1/2}$ e $t^{3/2}$ obtidos a partir dos transientes anteriores, bem como os valores do coeficiente de correlação (R).

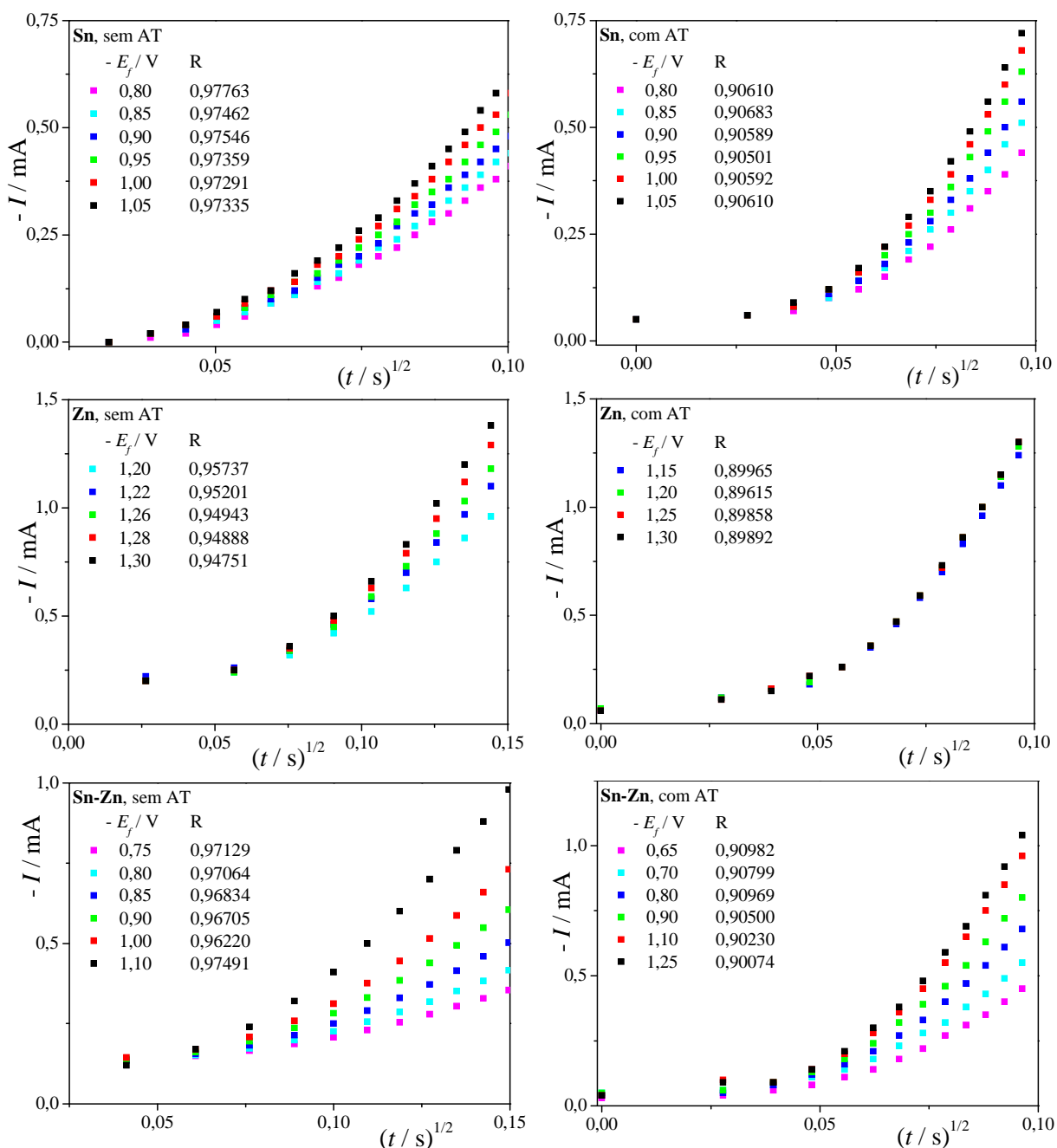


FIGURA 3.5 – Representação da corrente *versus* $t^{1/2}$ para os instantes iniciais das curvas cronoamperométricas para a eletrocristalização do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico.

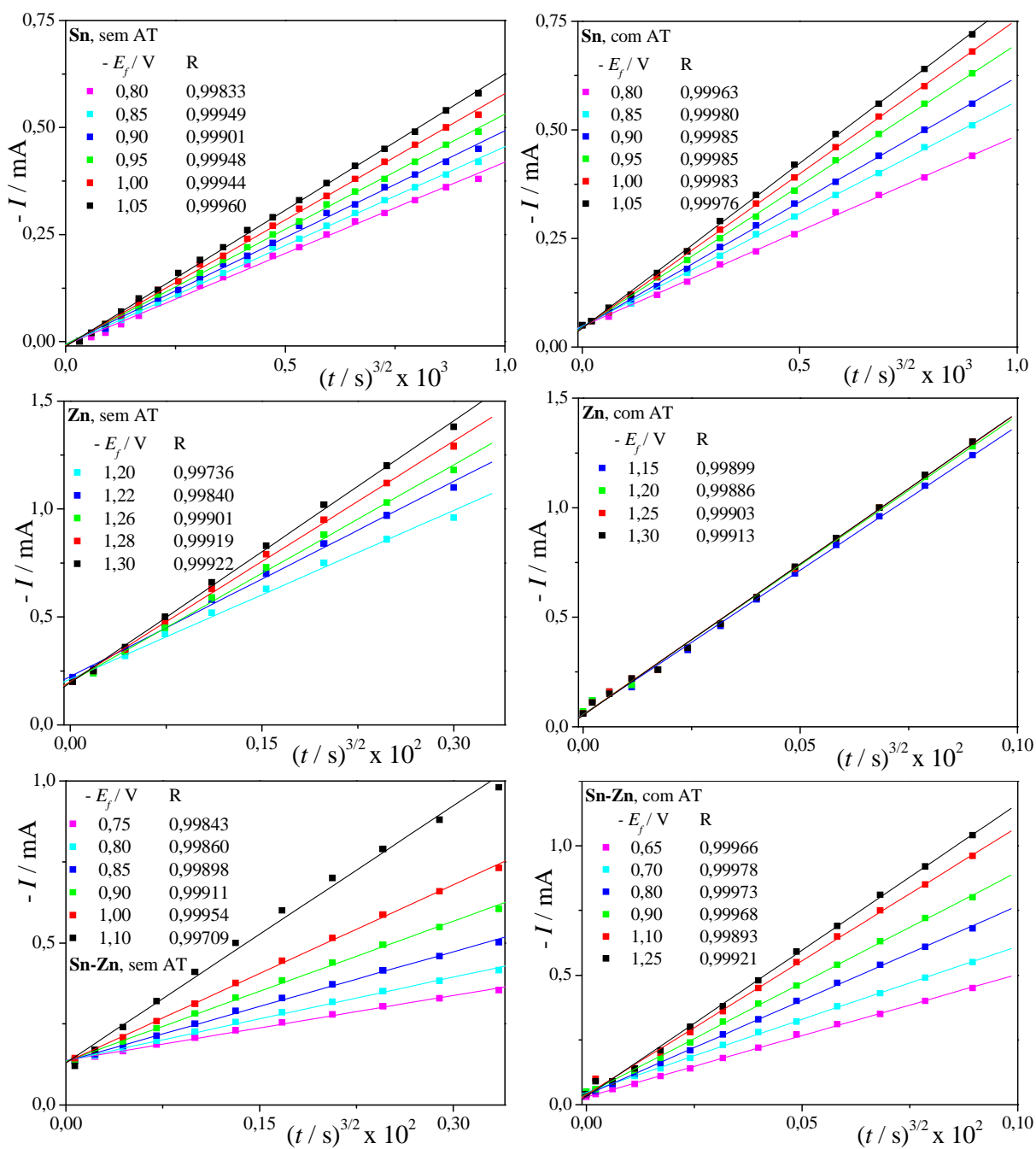


FIGURA 3.6 – Representação da corrente *versus* $t^{3/2}$ para os instantes iniciais das curvas cronoamperométricas para a eletrocristalização do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico.

Para os três processos de eletrocristalização verifica-se claramente uma melhor linearidade com $t^{3/2}$ tanto na ausência como na presença de ácido tartárico, indicando que todos ocorrem por nucleação progressiva.

É importante relatar que um outro modelo ,o de ABYANEH ²³, para os instantes iniciais foi testado. Nesta avaliação, com t^2 e t^3 , o modelo se mostrou impróprio para todos os casos, pois em nenhum deles observou-se linearidade nas curvas experimentais tratadas.

Outro critério de diagnóstico que pode ser utilizado para se avaliar o processo de nucleação diz respeito a uma comparação entre as curvas experimentais e as curvas teóricas normalizadas, tanto para nucleação instantânea, equação (1.28), como para progressiva, equação (1.32). Assim, os transientes de corrente foram normalizados e comparados com as curvas teóricas.

A Figura 3.7 apresenta as curvas teóricas e as experimentais normalizadas para a eletrocristalização dos metais individualmente e em conjunto, na ausência e na presença de ácido tartárico.

Neste outro critério de diagnóstico, as curvas experimentais normalizadas para a eletrocristalização do Sn se sobrepõem melhor com a curva teórica para nucleação progressiva, estando de acordo com o critério anterior. Entretanto, o processo não é bem definido para o Zn, visto que as curvas experimentais situam-se entre as duas curvas teóricas em ambos os meios, o que pode indicar a ocorrência de um processo de nucleação misto. Já para as soluções contendo ambos os sais, na presença do complexante observa-se um comportamento semelhante ao do Sn puro, com uma melhor sobreposição das curvas para a nucleação progressiva, enquanto que na ausência do complexante o comportamento é semelhante ao do Zn puro. Neste caso verifica-se certa tendência para nucleação instantânea em potenciais menos negativos e progressiva em potenciais mais negativos.

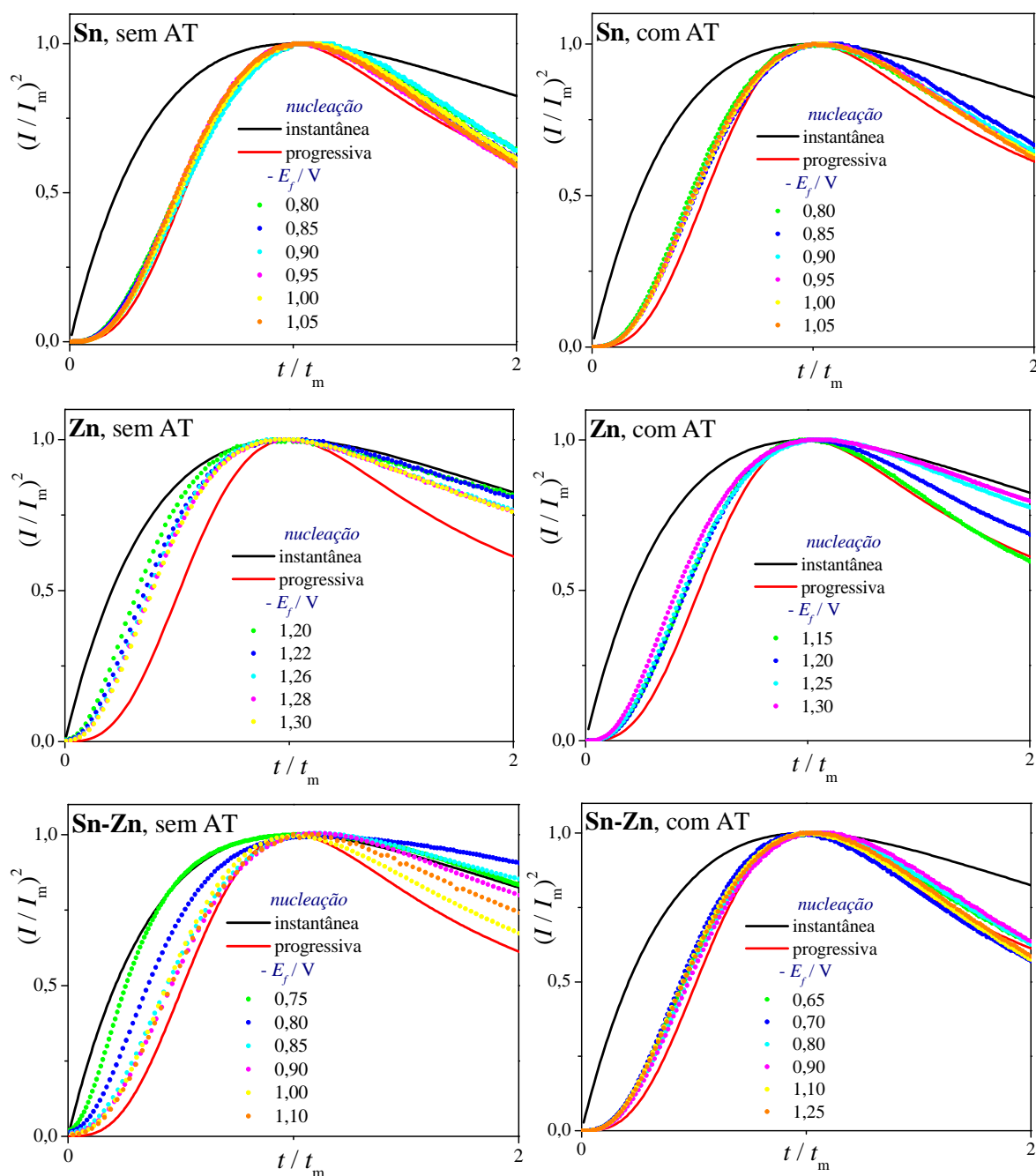


FIGURA 3.7 – Curvas adimensionais teóricas e experimentais para a eletrocrystalização do Sn, do Zn e da liga de Sn-Zn na ausência e na presença de ácido tartárico.

Este último diagnóstico pode parecer um tanto contraditório *a priori*, visto que, nos potenciais menos negativos, apenas o Sn está sendo depositado, cujo processo de nucleação foi bem definido pelos dois critérios de avaliação como progressivo em ambos os meios. No entanto pode-se imaginar que o Zn presente em solução tenha influência sobre o processo de eletrocrystalização do Sn. Contudo, não se pode afirmar com certeza, pois as

condições do banho sem o agente complexante diferem do banho contendo o ácido tartárico, não apenas pela ausência deste, mas por se ter uma variação de pH e ainda se tem a possibilidade de hidrólise dos íons Sn^{2+} , o que acaba por alterar a concentração destes na solução. Além disso, a RDH pode atrapalhar um diagnóstico mais preciso, pois o potencial para essa reação é muito próximo ao de redução do Zn.

Outro fato é que as condições de eletrodeposição do Zn também são diferentes na ausência e na presença dos íons Sn^{2+} , visto que, como o potencial de redução do Sn é menor, este se deposita primeiro, ou seja, na ausência de Sn o Zn é depositado sobre o substrato de Pt, enquanto que na sua presença o Zn é depositado sobre o Sn.

Utilizando a equação de Cottrell (3.1), calcularam-se os valores dos coeficientes de difusão (D) para as espécies Sn^{2+} , Zn^{2+} e para a mistura $\text{Sn}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ nos meios utilizados neste trabalho,

$$I = \frac{zF\Theta cD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.1)$$

onde Θ é a área do eletrodo e os demais termos têm os mesmos significados citados no Capítulo 1. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Valores dos coeficientes de difusão (D) obtidos pela equação (3.1).

		$D / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
sem AT	Sn	1,52
	Zn	10,71
	Sn-Zn	1,48
com AT	Sn	6,47
	Zn	12,52
	Sn-Zn	4,67

Estes valores, exceto o obtido para o Zn⁴⁶, são coerentes com a literatura⁴⁷, onde a maioria dos íons em soluções aquosas diluídas apresenta um valor de D entre $0,6 \times 10^{-5}$ e $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Para o caso do Zn o valor é muito maior que o esperado provavelmente devido à influência da RDH, que ocorre conjuntamente com a redução dos íons Zn²⁺. Isto faz com que a corrente catódica medida no transiente seja maior do que a relativa ao processo de redução, o que aumenta o coeficiente angular obtido para a relação de I versus $t^{-1/2}$ e, portanto, aumenta o coeficiente de difusão.

A partir dos valores da Tabela 3.2 e dos coeficientes angulares dos gráficos de I versus $t^{3/2}$ nos instantes iniciais foi possível calcular as taxas de nucleação (AN_{∞}) por meio da equação (1.23) e também os valores teóricos do produto $i_m^2 t_m$ pela equação (1.31) e comparar com os valores experimentais. As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os valores obtidos de AN_{∞} e de $i_m^2 t_m$, obtidos dos transientes, para os metais individuais e para as ligas, respectivamente, e na Tabela 3.5 são apresentados os valores teóricos de $i_m^2 t_m$ calculados pela equação (1.31)

Conforme o esperado, os valores de AN_{∞} aumentam quanto mais negativo o potencial final, pois quanto maior a energia fornecida a velocidade do processo também será maior.

Comparando as taxas de nucleação na ausência e na presença do ácido tartárico, para o Sn observa-se que os valores são maiores na ausência do complexante para um mesmo potencial final. Este fato está de acordo com o esperado visto que, na sua presença, o potencial de redução do Sn²⁺ é deslocado para valores mais negativos conforme observado pelos resultados voltamétricos. Quanto ao produto $i_m^2 t_m$, os resultados experimentais estão bem próximos dos valores calculados pela equação (1.31).

TABELA 3.3 – Valores de $i_m^2 t_m$ calculados pelos dados experimentais e de AN_∞ para as eletrocristalizações do Sn e do Zn.

	sem AT			com AT		
	$-E_f / V$	$i_m^2 t_m /$ $10^{-5} A^2 s cm^{-4}$	$AN_\infty /$ $10^4 cm^{-2} s^{-1}$	$-E_f / V$	$i_m^2 t_m /$ $10^{-5} A^2 s cm^{-4}$	$AN_\infty /$ $10^4 cm^{-2} s^{-1}$
Sn	0,80	6,04	6,90	0,80	14,09	0,81
	0,85	6,99	7,48	0,85	17,79	0,96
	0,90	7,74	8,05	0,90	18,96	1,06
	0,95	8,60	8,70	0,95	23,15	1,20
	1,00	9,39	9,52	1,00	25,30	1,31
	1,05	10,11	10,28	1,05	25,31	1,40
Zn	1,20	19,14	0,30	1,15	43,87	1,20
	1,22	25,23	0,35	1,20	53,08	1,25
	1,26	31,17	0,39	1,25	68,08	1,26
	1,28	37,61	0,43	1,30	98,45	1,26
	1,30	42,40	0,47			

Para o Zn, aparentemente os valores de AN_∞ são maiores na presença do complexante, no entanto, como já discutido, nas proximidades do potencial de redução do Zn^{2+} ocorre também a RDH, o que resulta em uma contribuição dessa reação paralela na corrente medida. Este fato levou a valores de coeficientes de difusão bastante elevados, o que torna complicada uma discussão em torno da eletrocristalização do Zn, pois há uma grande discrepância entre os valores dos produtos $i_m^2 t_m$ teóricos e obtidos experimentalmente, embora haja uma coerência entre esses valores para o sistema sem o ácido tartárico.

Analisando os valores de AN_∞ obtidos a partir dos banhos contendo a mistura $Sn^{2+} + Zn^{2+}$, verifica-se que as taxas são bem próximas na ausência e na presença do ácido tartárico.

TABELA 3.4 – Valores de $i_m^2 t_m$ calculados pelos dados experimentais e de AN_∞ para as eletrocristalizações das ligas de Sn-Zn, considerando duas composições, 50:50 e 75:25.

	$-E_f / \text{V}$	$i_m^2 t_m / 10^{-5} \text{ A}^2 \text{ s cm}^{-4}$	50:50	75:25
			$AN_\infty / 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$AN_\infty / 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Sn-Zn sem AT	0,75	4,53	1,27	1,19
	0,80	3,82	1,63	1,53
	0,85	3,64	2,14	2,01
	0,90	4,12	2,74	2,57
	1,00	4,95	3,47	3,25
	1,10	6,28	5,02	4,71
Sn-Zn com AT	0,65	14,22	1,61	1,51
	0,70	18,86	1,92	1,80
	0,80	22,13	2,48	2,33
	0,90	26,76	2,92	2,74
	1,10	29,00	3,52	3,30
	1,25	29,98	3,84	3,60

TABELA 3.5 – Valores do produto $i_m^2 t_m$ calculados pela equação (1.31).

		$i_m^2 t_m / 10^{-5} \text{ A}^2 \text{ s cm}^{-4}$
sem AT	Sn	5,30
	Zn	41,45
	Sn-Zn	5,74
com AT	Sn	18,19
	Zn	48,46
	Sn-Zn	18,06

Para a eletrocristalização da liga, os valores dos produtos $i_m^2 t_m$ obtidos experimentalmente nos potenciais de salto mais positivos ficaram bem

próximos aos calculados pela equação (1.31) para a nucleação progressiva, tanto na ausência como na presença do ácido tartárico.

Pode-se ainda observar nas tabelas acima que os cálculos foram realizados supondo duas composições para a liga, 50:50 e 75:25 Sn:Zn. Essas suposições foram feitas com o propósito de calcular a densidade e a massa molar das ligas para o cálculo de k' , no entanto os valores obtidos foram bastante próximos, mostrando que a composição da liga não exerce grande influência sobre os parâmetros obtidos.

3.3 – Análises da Morfologia e Composição dos Eletrodepósitos

A morfologia dos depósitos de Sn, Zn e Sn-Zn foi analisada por MEV para filmes obtidos em diferentes potenciais de deposição (E_{dep}). No caso das ligas também foi avaliada por EDX a composição dos filmes obtidos. Os valores de E_{dep} foram escolhidos a partir de VCs, sendo que para os filmes dos metais individuais tomaram-se três potenciais, o primeiro referente ao início do processo de deposição, um no pico de deposição e outro logo após o pico. Para os depósitos da liga foram selecionados os potenciais de pico referentes à redução do Sn e do Zn, um entre os picos dos dois metais e outro mais negativo, na região da RDH. A Tabela 3.6 apresenta os E_{dep} escolhidos para a obtenção dos eletrodepósitos analisados por MEV e EDX.

TABELA 3.6 – Potenciais escolhidos para eletrodeposição potencioestática dos metais e das ligas para posteriores análises por MEV e EDX.

Material	$-E_{dep} / \text{V}$			
	0,50	0,65	0,80	–
Sn	0,50	0,65	0,80	–
Zn	1,15	1,20	1,50	–
Sn-Zn	0,70	0,95	1,20	1,50

As Figuras 3.8 e 3.9 correspondem, respectivamente, às micrografias dos depósitos de Sn e de Zn eletrodepositados nos E_{dep} definidos na Tabela 3.6, na ausência e na presença de ácido tartárico.

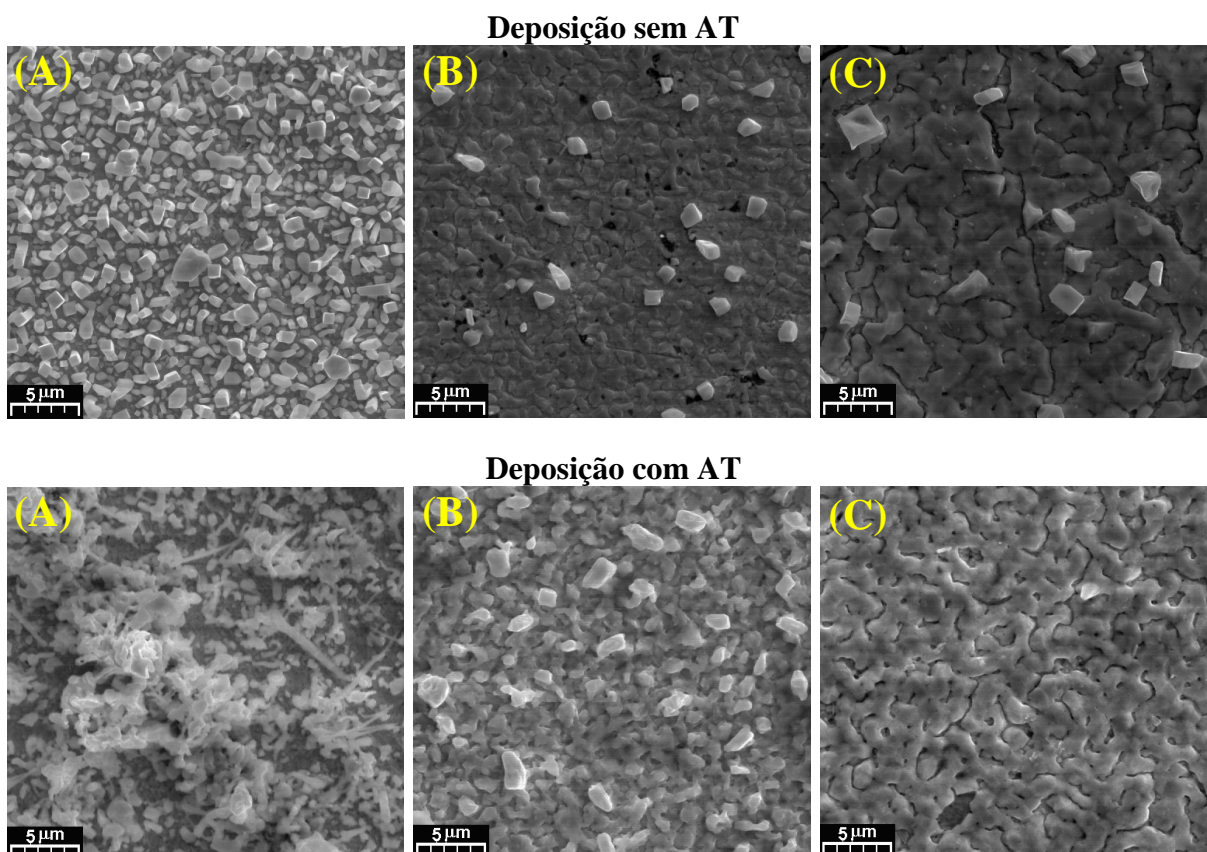


FIGURA 3.8 – Micrografias relativas aos depósitos de Sn obtidos em (A) -0,50; (B) -0,65 e (C) -0,80 V.

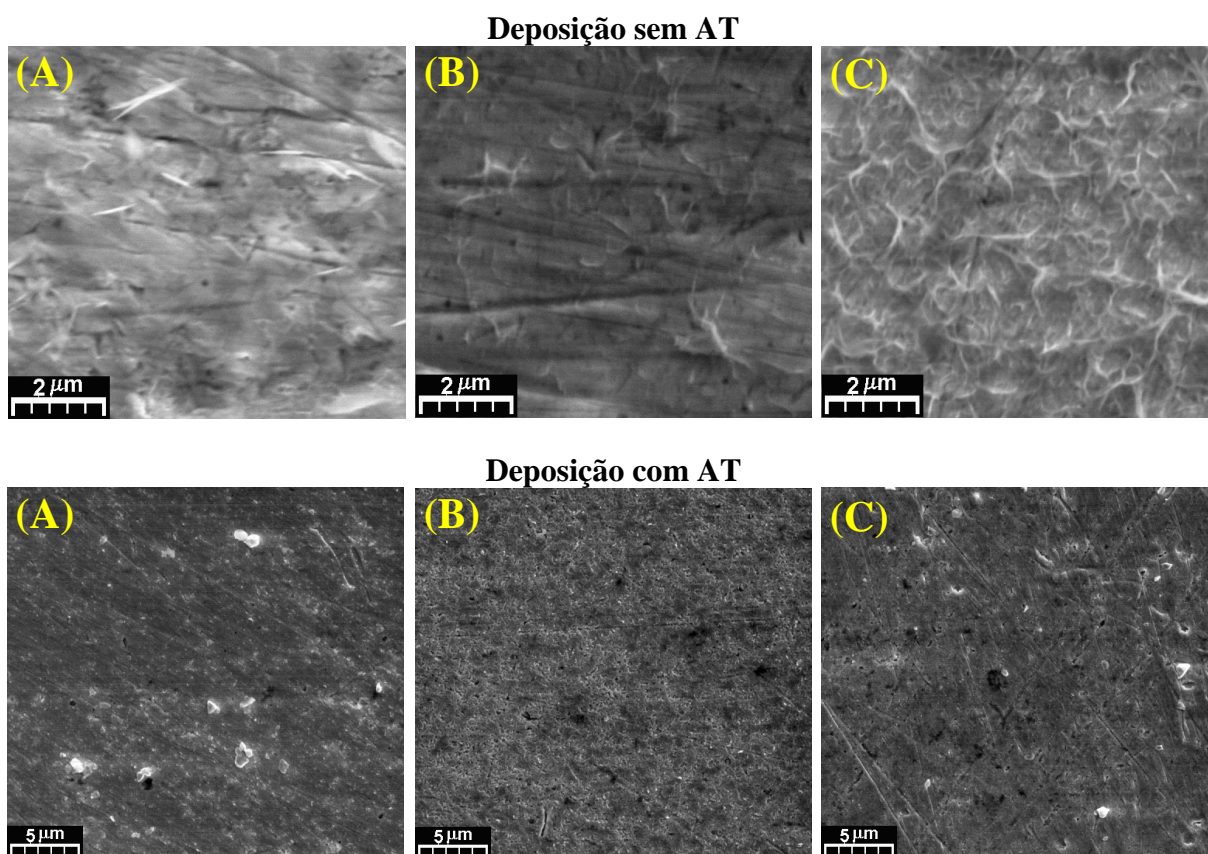


FIGURA 3.9 – Micrografias relativas aos depósitos de Zn obtidos em (A) -1,15; (B) -1,20 e (C) -1,50 V.

Analisando-se as micrografias da Figura 3.8 observa-se que a morfologia dos filmes de Sn muda significativamente apenas quando o potencial de deposição varia de -0,50 para -0,65 V, tanto na ausência quanto na presença do complexante.

Os depósitos obtidos em -0,50 V na ausência do ácido tartárico apresentam uma estrutura com cristalitos de diferentes tamanhos e formas geométricas, sendo alguns com uma forma geométrica cúbica bem definida. Na presença do complexante, neste mesmo potencial, há formação de cristais na forma de bastonetes, pequenas agulhas e outros cristalitos como pequenas placas.

Nos potenciais mais negativos, na ausência e na presença do ácido tartárico, todos os depósitos apresentam uma camada mais interna compacta, homogênea e uniforme, não sendo possível observar a presença de cristalitos. Há ainda uma camada superior onde se observam alguns poucos cristais cúbicos, sendo estes em maior número para o potencial de -0,65 V na presença do complexante. Esses resultados mostram que o Sn irá se depositar de forma mais compacta e homogênea em potenciais mais negativos que o potencial de pico de deposição observado nas VCs, ou seja, na região onde se tem uma corrente controlada por difusão.

Para o Zn (Figura 3.9) na ausência de ácido tartárico observam-se filmes bastante finos e homogêneos e as ranhuras do substrato são visíveis. Nestes aumentos não se pode observar a presença de cristalitos, possivelmente porque os filmes têm uma estrutura com grânulos muito pequenos. No potencial de deposição mais negativo são observadas estruturas semelhantes a agulhas, o que é característico dos depósitos de Zn⁴⁸.

Na presença do complexante os filmes parecem mais espessos, pois não se observam as ranhuras do substrato. Os filmes também são homogêneos e bastante compactos em todos os potenciais de deposição e já apresentam pequenos cristalitos. Estes resultados indicam que a deposição de Zn é facilitada na presença do ácido tartárico, o que está de acordo com os dados de VC.

As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam as micrografias dos depósitos obtidos em solução contendo os sais de ambos os metais na ausência e na presença de ácido tartárico e nos E_{dep} apresentados na Tabela 3.6.

Deposição sem AT

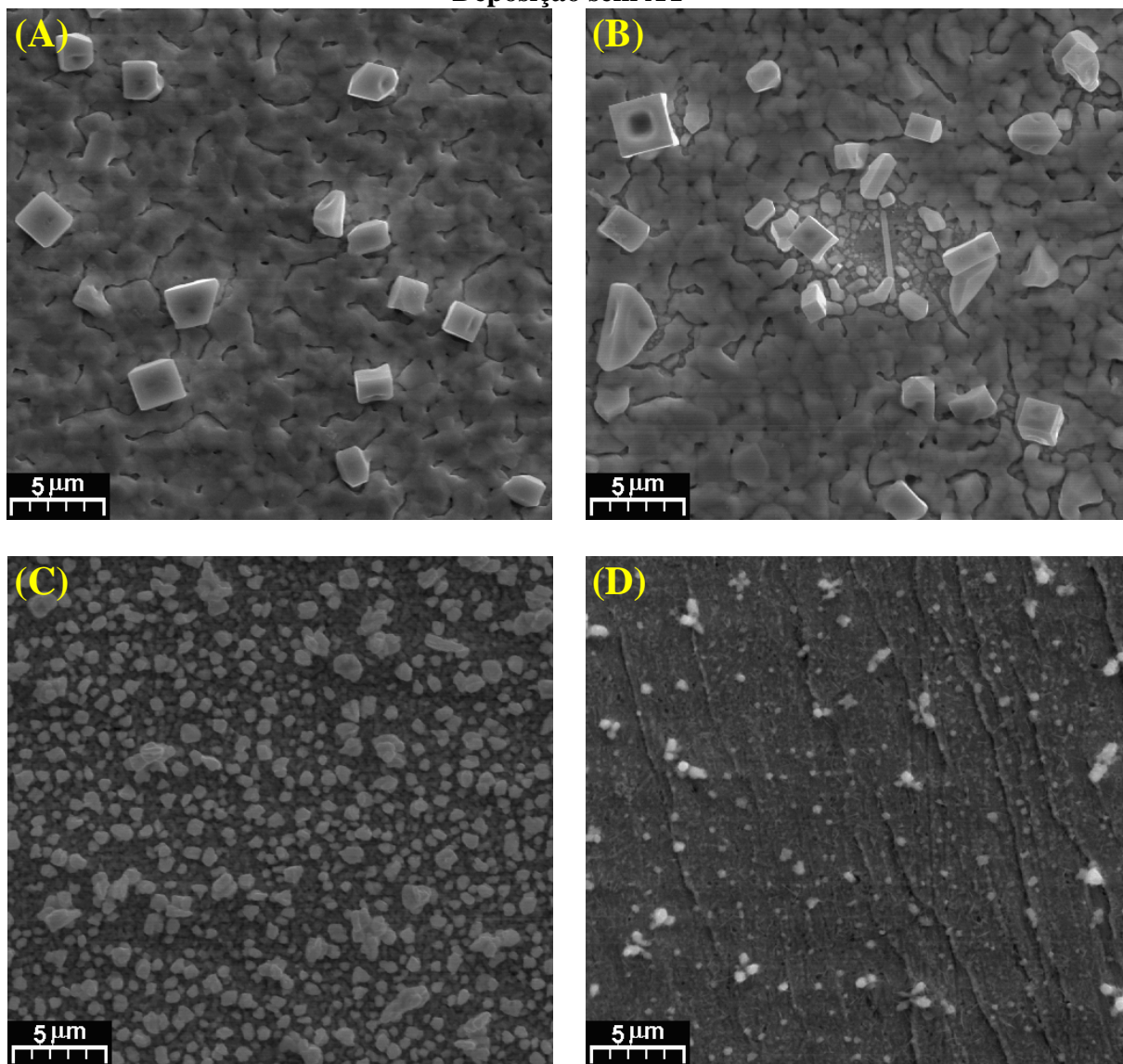


FIGURA 3.10 – Micrografias relativas aos depósitos obtidos para filmes de Sn-Zn na ausência de ácido tartárico em (A) -0,70; (B) -0,95; (C) -1,20 e (D) -1,50 V.

Deposição com AT

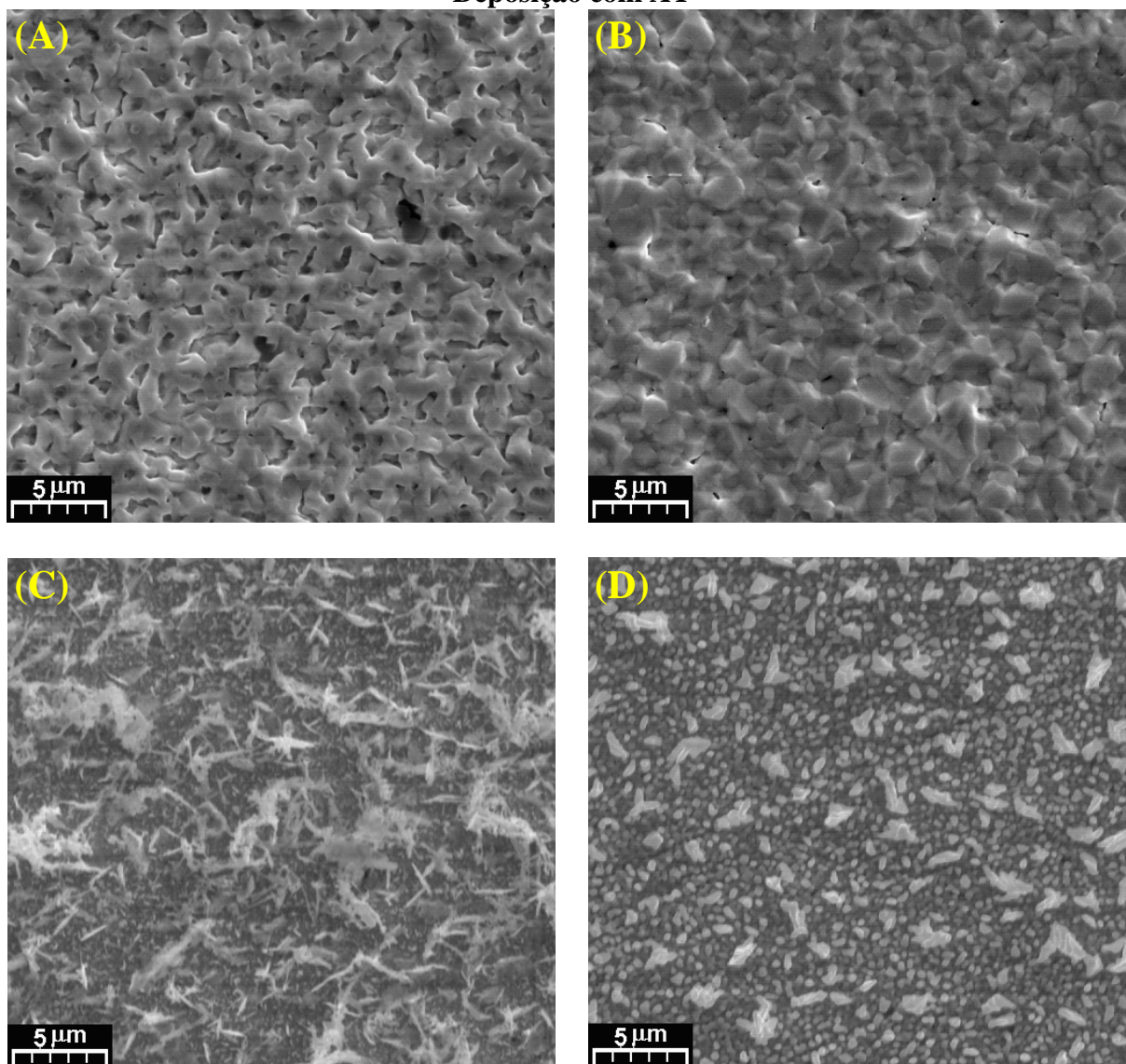


FIGURA 3.11 – Micrografias relativas aos depósitos obtidos para filmes de Sn-Zn na presença de ácido tartárico em (A) -0,70; (B) -0,95; (C) -1,20 e (D) -1,50 V.

Nas figuras acima se pode observar que os depósitos obtidos em potenciais mais positivos (-0,70 e -0,90 V) apresentam uma morfologia muito semelhante à dos filmes de Sn puro, independente da ausência ou presença do complexante. Estes resultados indicam que nesses potenciais ainda não ocorreu a codeposição do Zn. Quando se têm potenciais de deposição mais negativos e ocorre a incorporação de Zn ao filme, a morfologia varia tanto com o potencial de deposição quanto com a ausência e presença de ácido tartárico.

As micrografias que mais diferem, comparando a ausência e a presença do complexante, são as referentes aos depósitos com E_{dep} de -1,20 V, sendo que na presença do ácido tartárico o depósito apresenta uma primeira camada mais compacta e sobre esta aparecem estruturas sem forma definida (semelhantes às que aparecem no depósito de Zn na ausência do complexante).

Como visto nos voltamogramas cíclicos, percebeu-se também pelas imagens de MEV um favorecimento do processo de redução na presença do ácido tartárico, visto que aparentemente houve maior deposição nesta condição.

A Tabela 3.7 apresenta as composições destes depósitos nos diferentes potenciais de deposição obtidas pela análise por EDX.

TABELA 3.7 – Composições determinadas por EDX dos depósitos obtidos dos banhos contendo os sais de ambos os metais.

$-E_{dep} / V$	Deposição sem AT		Deposição com AT	
	Sn / % at	Zn / % at	Sn / % at	Zn / % at
-0,70	100	–	100	–
-0,95	100	–	100	–
-1,20	55	45	66	34
-1,50	70	30	60	40

Através das análises por EDX pode-se observar que, de acordo com o esperado pelos resultados dos voltamogramas cíclicos, nos potenciais menos negativos não houve deposição de Zn, o que explica a mudança drástica na morfologia dos depósitos obtidos em potenciais mais negativos, onde se inicia a codeposição do Zn. Nota-se também que o ácido tartárico favoreceu a deposição de Zn no potencial mais negativo.

3.4 – Estudos de Dissolução

As dissoluções dos depósitos foram realizadas pela técnica de dissolução anódica por varredura linear. Esta técnica pode auxiliar na identificação das espécies presentes nos depósitos, bem como na determinação de sua composição ou fases presentes. Esta técnica tem sido utilizada por diversos autores nos estudos de ligas eletrodepositadas de Zn-Ni^{49, 50}, Cu-Pb, Cu-Ni e Cu-Cd⁵¹, Cu-Zn^{51, 52}, Zn-Cd e Zn-Pb⁵³, Co-Ni⁵⁴, Cu-Sn⁵⁵, etc.

Nesta parte do trabalho os depósitos dos metais puros e das ligas na ausência e na presença do complexante foram obtidos em diferentes potenciais de deposição (E_{dep}) escolhidos de acordo com os resultados de voltametria cíclica. O objetivo era o de identificar as espécies ou fases de ligas formadas em cada um dos potenciais escolhidos e verificar se estes resultados poderiam corroborar com as análises realizadas a partir dos dados de VCs.

Os filmes foram preparados com uma densidade de carga (q_{dep}) de $1,0 \text{ C cm}^{-2}$ sobre o eletrodo de disco de Pt e a dissolução anódica realizada por voltametria linear a uma velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ no intervalo de potenciais de $-1,50$ a $0,00 \text{ V}$. A princípio foi escolhida uma solução aquosa de Na_2SO_4 de concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como meio de dissolução por este sal ser o eletrólito suporte utilizado para eletrodeposição.

A Figura 3.12 apresenta os voltamogramas de dissolução dos depósitos de Sn (A) e de Zn (B) obtidos na ausência e na presença de ácido tartárico. Os filmes de Sn cujos voltamogramas de dissolução são ilustrados na Figura 3.12 foram obtidos em $-0,80 \text{ V}$ e os de Zn em $-1,20 \text{ V}$ na presença e em $-1,60 \text{ V}$ na ausência do complexante. O potencial mais negativo foi escolhido neste último caso porque quando se fez a deposição do Zn em $-1,20 \text{ V}$ no banho sem complexante não se observou nenhuma corrente de dissolução nos voltamogramas, o que poderia indicar que não houve a formação do filme. Dessa forma, na Figura 3.12 (B) são apresentadas as dissoluções dos filmes de

Zn eletrodepositados com E_{dep} de -1,60 V na ausência e de -1,20 V na presença do ácido tartárico.

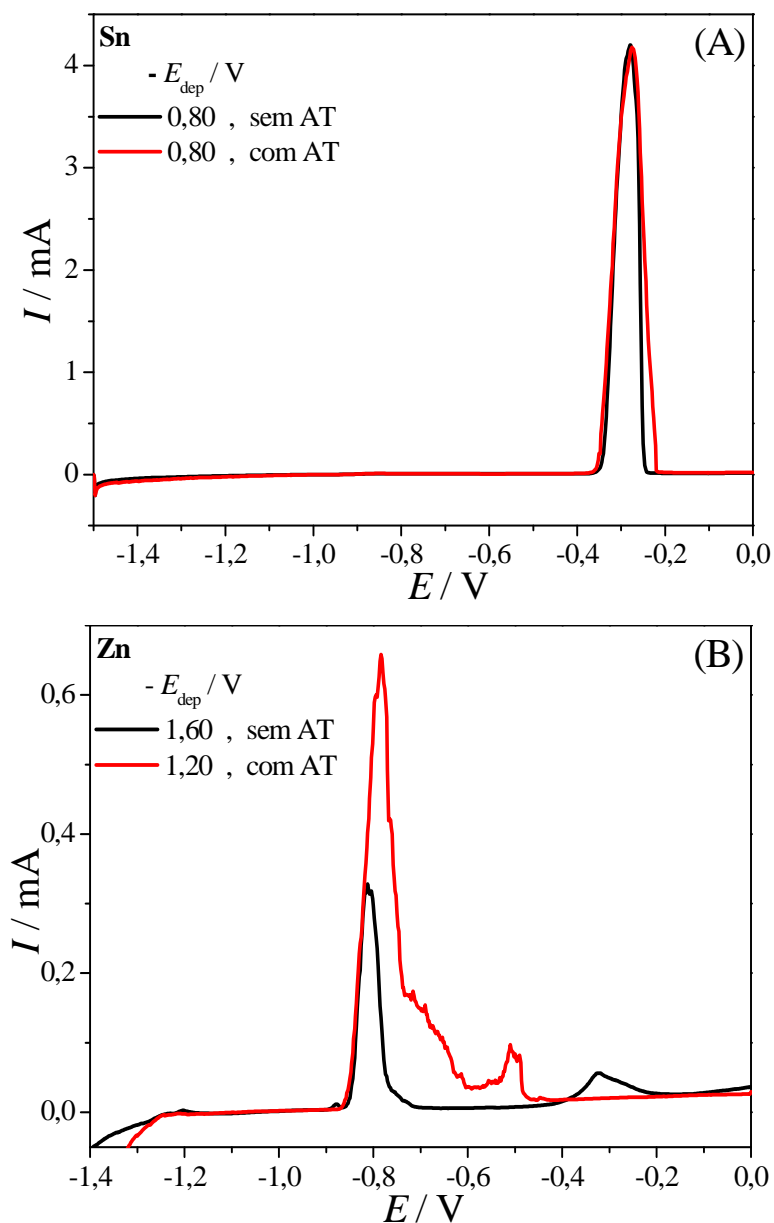


FIGURA 3.12 – Voltamogramas de dissolução referentes aos filmes de (A) Sn e (B) Zn eletrodepositados na ausência e na presença de ácido tartárico e dissolvidos anodicamente em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (aq).

Quando se analisam as curvas de dissolução do Sn observa-se que praticamente não há diferença entre as curvas de dissolução dos depósitos obtidos na ausência e na presença do complexante, sendo que ambos os picos

aparecem na região entre -0,40 e -0,20 V e apresentam cargas de dissolução bastante semelhantes. Pois, como pode ser verificado na Figura 3.1 (A), neste potencial a corrente catódica apresenta praticamente o mesmo valor tanto na ausência como na presença do ácido tartárico, indicando que a mesma quantidade de material deve ser depositada em ambos os casos.

Com relação aos voltamogramas referentes à dissolução do Zn observa-se que as curvas de dissolução obtidas são muito diferentes para os filmes depositados na ausência e na presença do complexante. Para o depósito obtido a partir do banho na ausência de ácido tartárico se tem um pico de dissolução principal em -0,80 V e um segundo pico menor em -0,30 V que pode ser devido à oxidação do substrato ou de alguma impureza presente no substrato. Para o filme obtido na presença do complexante a curva de dissolução apresenta um pico na mesma região de potencial do filme anterior e outros dois picos, com menor intensidade e não muito bem definidos, em potenciais mais positivos. Estes picos poderiam ser atribuídos a diferentes fases de cristais de Zn ou mesmo da dissolução de alguma liga formada com o substrato.

Outro ponto a ser analisado na figura acima é que a carga de dissolução do Zn é bem maior para o depósito obtido na presença de ácido tartárico e com o E_{dep} de -1,20 V, mostrando que uma maior quantidade de depósito é obtida na presença do complexante, como observado nas micrografias apresentadas na Figura 3.9.

Na Figura 3.13 são apresentados os voltamogramas de dissolução dos depósitos de Sn-Zn obtidos em -1,20 V na ausência e de -1,00 V na presença do ácido tartárico.

No caso da liga eletrodepositada na ausência do complexante verifica-se a presença de quatro picos anódicos principais em -1,00 (a1), -0,90 (a2), -0,55 (a3) e -0,35 V (a4). Estes picos não coincidem com os potenciais de dissolução dos metais puros e, portanto, poderiam ser atribuídos à dissolução do

Zn e do Sn em diferentes fases da liga e/ou a diferentes composições da mesma
12, 56.

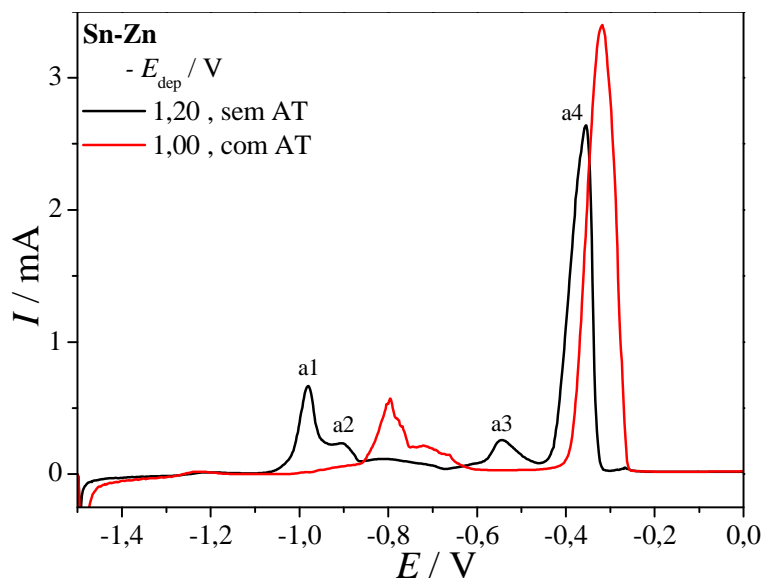


FIGURA 3.13 – Voltamogramas de dissolução referentes aos filmes de Sn-Zn eletrodepositados na ausência e na presença de ácido tartárico e dissolvidos anodicamente em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (aq).

Para as ligas eletrodepositadas na presença de ácido tartárico observam-se apenas três picos, os dois primeiros picos ($-0,80$ e $-0,70 \text{ V}$) têm um perfil muito semelhante àqueles obtidos para a liga na ausência de ácido tartárico, mas deslocados de 200 mV para potenciais mais positivos. Este comportamento poderia indicar que o filme obtido na presença do complexante é mais difícil de dissolver e, portanto, mais protetor. O pico em $-0,55 \text{ V}$ não é observado neste caso e, desse modo, pode-se concluir que esta fase e/ou composição não é formada no processo de deposição na presença do complexante.

O último pico de dissolução em $-0,30 \text{ V}$ é similar àquele observado em $-0,35 \text{ V}$ na ausência de ácido tartárico, indicando mais uma vez que o filme formado na presença do complexante é mais protetor.

No presente trabalho os voltamogramas de dissolução não apresentaram boa reprodutibilidade, tanto para os metais individuais como para as ligas. Essa irreprodutibilidade nos resultados voltamétricos também foi observada por GUAUS e TORRENT-BURGUÉS¹⁰ trabalhando em um eletrólito sem a presença dos sais dos metais.

A Tabela 3.8 apresenta os valores de q_{diss} para os metais individuais e para as ligas.

TABELA 3.8 – Densidades de carga de dissolução (q_{diss}) relativas aos depósitos cujos voltamogramas de dissolução são representados pelas Figuras 3.12 e 3.13.

Material	Deposição sem AT		Deposição com AT	
	$-E_{dep} / V$	$q_{diss} / C\ cm^{-2}$	$-E_{dep} / V$	$q_{diss} / C\ cm^{-2}$
Sn	0,80	0,71	0,80	0,90
Zn	1,60	0,09	1,20	0,21
Sn-Zn	1,20	0,72	1,00	0,92

Apesar da irreprodutibilidade nas curvas voltamétricas, foi possível perceber, mesmo comparando depósitos obtidos com diferentes potenciais de deposição, que na presença do complexante o processo de redução foi favorecido, principalmente nos casos do Sn e da liga, para os quais as eficiências de corrente (calculada pela razão entre as cargas anódica e catódica) atingiram valores em torno de 90 %. No caso do Zn a eficiência também foi maior para a dissolução do depósito obtido na presença do complexante, porém continua muito baixa devido à contribuição da RDH. Esses resultados estão de acordo com os observados anteriormente por VC e MEV.

Outro meio para a dissolução dos depósitos foi avaliado com o intuito de complementar os resultados anteriores, para isso foi utilizada uma solução de KCl com concentração de 1,00 mol L⁻¹. O KCl foi escolhido como eletrólito devido à importância dos íons Cl⁻ nos processos de corrosão.

A Figura 3.14 apresenta os voltamogramas de dissolução em meio de KCl de ligas de Sn-Zn eletrodepositadas em -1,30 e em -1,40 V, na ausência e na presença de ácido tartárico.

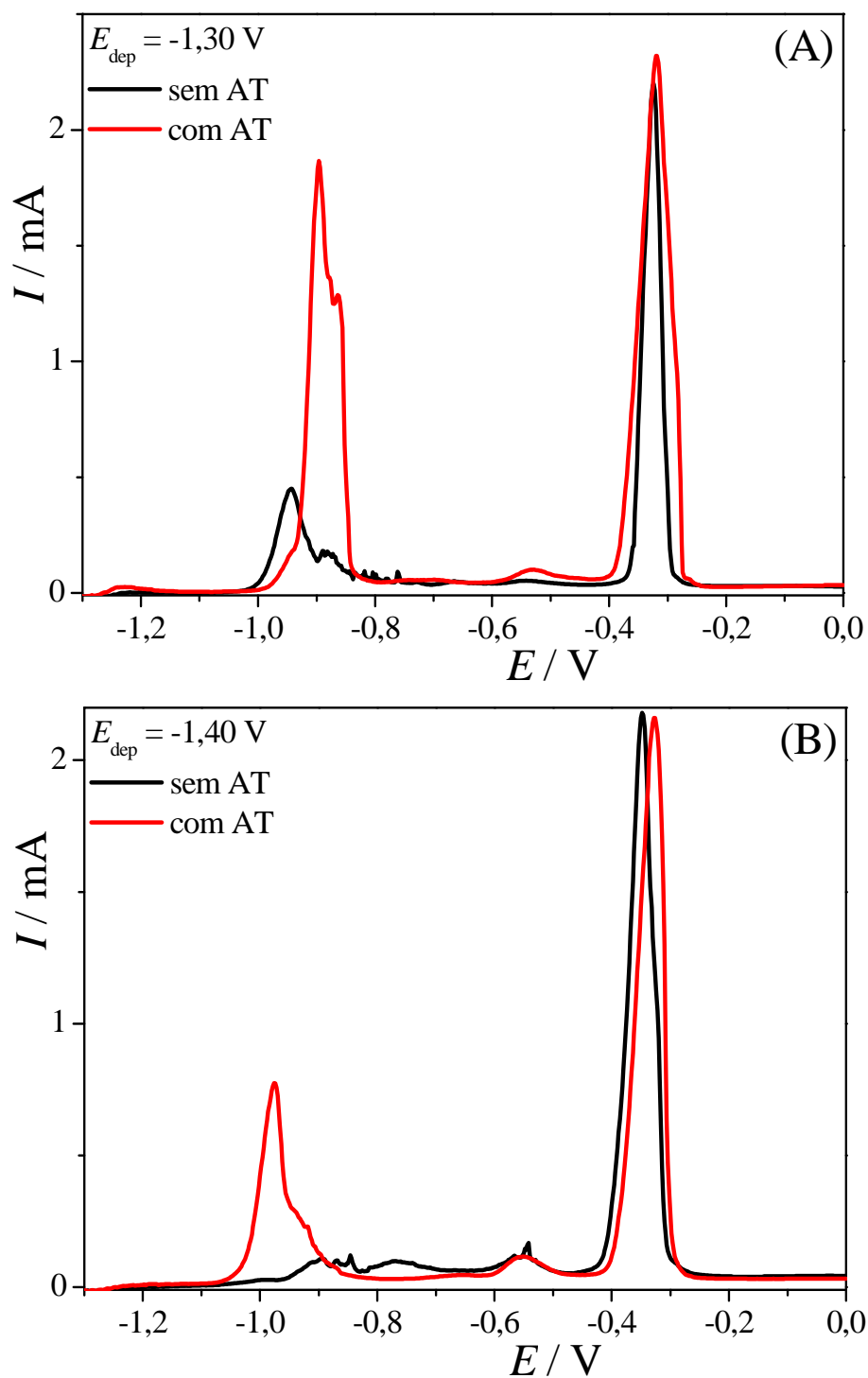


FIGURA 3.14 – Voltamogramas de dissolução referentes aos filmes de Sn-Zn eletrodepositados com E_{dep} de (A) -1,30 e (B) -1,40 V na ausência e na presença de ácido tartárico e dissolvidos anodicamente em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{KCl}_{(\text{aq})}$.

Pela Figura 3.14 claramente se verifica que os voltamogramas referentes às dissoluções dos filmes depositados na presença do ácido tartárico apresentam um pico na região de dissolução próxima à do Zn bem maior que os dos depositados na ausência do complexante, quando este pico praticamente não aparece, o que pode indicar uma baixa quantidade de Zn neste depósito ou uma dissolução parcial deste metal por um processo de passivação. Quanto ao pico que aparece na região de dissolução do Sn se observa que ele não sofre variações significativas. Na Tabela 3.9 são apresentadas as densidades de carga de dissolução de cada voltamograma.

TABELA 3.9 – Densidades de carga de dissolução (q_{diss}) relativas aos depósitos cujos voltamogramas de dissolução são representados pela Figuras 3.14.

$q_{diss} / C\ cm^{-2}$		
$-E_{dep} / V$	Deposição sem AT	Deposição com AT
1,30	0,42	0,82
1,40	0,49	0,57

Conforme visto na Tabela 3.9, a maior eficiência de corrente (82%) foi obtida na dissolução do filme eletrodepositado com E_{dep} de -1,30 V na presença de ácido tartárico.

3.5 – Eletrodeposição Galvanostática

3.5.1 – Análises da Morfologia e Composição dos Eletrodepósitos

Com o intuito de se obter depósitos em condições próximas às utilizadas em processos industriais também foram obtidos depósitos pela técnica galvanostática, a partir das soluções contendo os sais de ambos os metais com a utilização de dois agentes complexantes, tartarato de sódio e potássio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ou gluconato de sódio ($\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$). Nesse caso foram utilizadas as densidades de corrente de deposição de $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 minutos ou de $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 10 minutos, de forma que a q_{dep} utilizada fosse a mesma para todos os depósitos, que foi de $18,0 \text{ C cm}^{-2}$ e, portanto, mais espessos do que os filmes obtidos potenciostaticamente nesse estudo. Nas Figuras 3.15 e 3.16 são mostradas micrografias dos filmes obtidos com diferentes q_{dep} e complexantes.

Observa-se nas micrografias da Figura 3.15 que em todas as condições avaliadas os depósitos apresentam uma estrutura semelhante, onde se tem a presença de cristalitos de diferentes tamanhos e dendritas. Para o filme obtido na presença de tartarato de sódio e potássio e $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ – Figura 3.15 (D) – os cristais são mais finos e há a formação de dendritas com uma estrutura que se assemelha a folhas de samambaia. Estas estruturas foram observadas com maior frequência nas bordas do substrato.

Em uma ampliação da camada inferior dos depósitos das Figuras 3.16 (A) e (B) verifica-se que há cristalitos menores quando se aumenta a densidade de corrente de deposição, o que indica uma maior velocidade de nucleação neste caso.

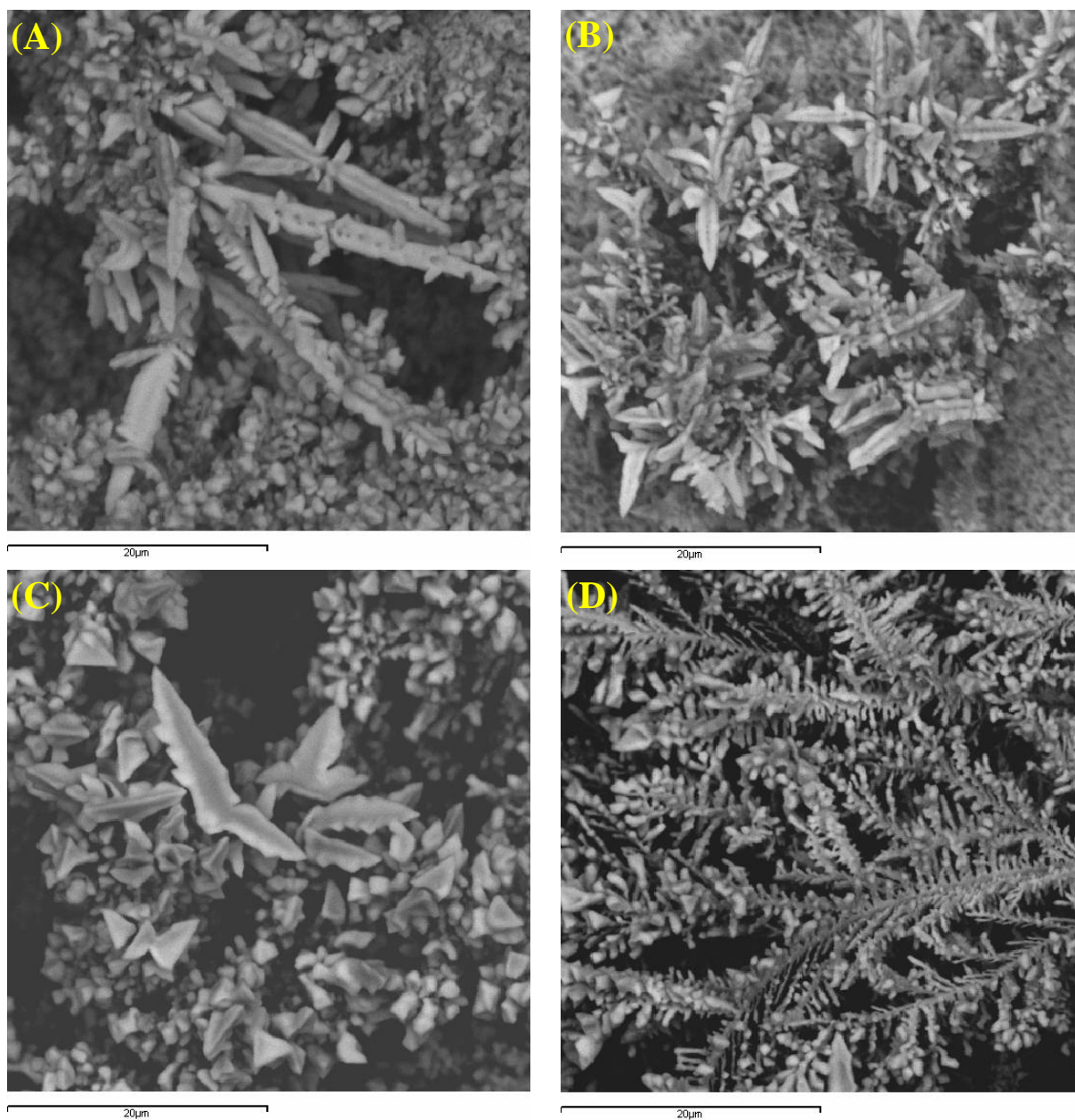


FIGURA 3.15 – Micrografias dos filmes de Sn-Zn obtidos na presença de $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ a (A) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e (B) $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e na presença de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a (C) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e (D) $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

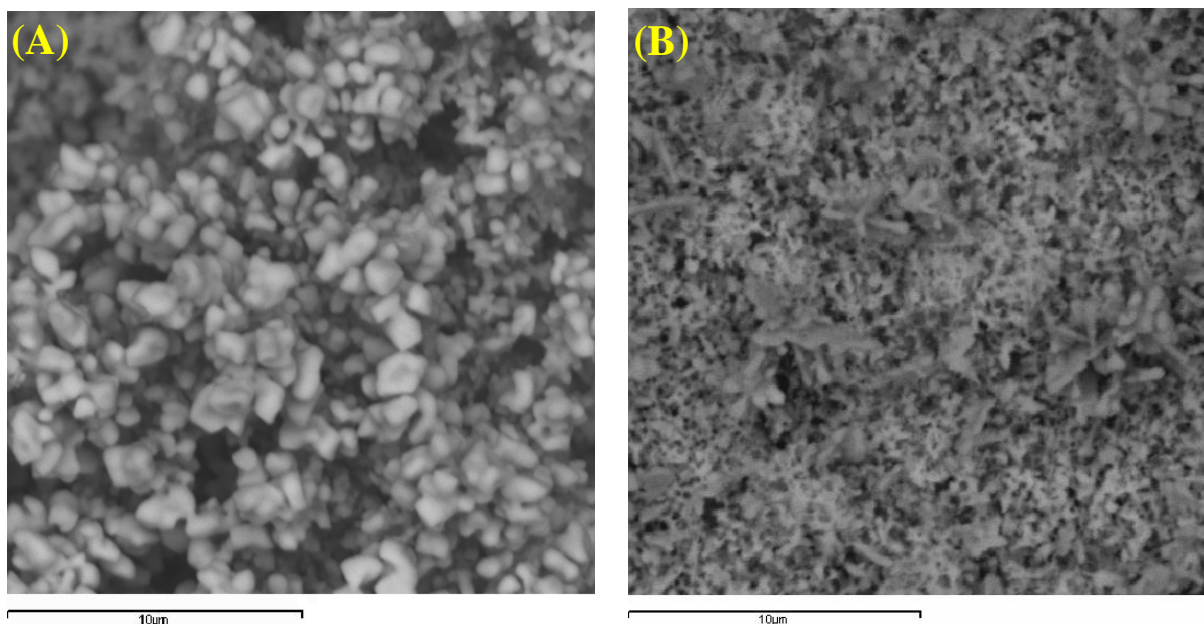


FIGURA 3.16 – Micrografias dos filmes de Sn-Zn obtidos na presença de $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ a (A) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e (B) $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

De modo geral, os depósitos obtidos em i_{dep} de $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ apresentaram maior uniformidade em ambos os meios, enquanto que os obtidos em i_{dep} de $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ apresentaram estruturas com maior crescimento (“ilhas”) em determinadas regiões do substrato, o que pode estar relacionado à possível não-homogeneidade das linhas difusionais nessas condições. Aparentemente, com a utilização do tartarato ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) as “ilhas” cresceram mais que com o gluconato ($\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$) e apresentaram estruturas com cristais mais finos, o que pode ser um indício de que em tartarato a velocidade de nucleação é maior que em gluconato.

Foram realizadas análises de composição pela técnica de EDX também para os filmes depositados galvanostaticamente, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.10.

TABELA 3.10 – Composições determinadas por EDX dos depósitos obtidos galvanostaticamente.*

$i_{dep} / \text{mA cm}^{-2}$	Deposição com Gluconato			Deposição com Tartarato		
	Sn / % at	Zn / % at	O / % at	Sn / % at)	Zn / % at	O / % at
5,0	49,6 (55,6)	39,7 (44,4)	10,7 (-)	52,3	47,7	-
30,0	60,1 (76,7)	18,2 (23,3)	21,7 (-)	67,3 (74,7)	22,7 (25,3)	10,0 (-)

*Os valores entre parênteses desconsideram a presença de oxigênio no cálculo da composição.

Pode-se observar pelos resultados obtidos por EDX que a utilização do tartarato como complexante leva a uma diminuição do conteúdo de oxigênio nos depósitos, o mesmo ocorrendo quando se diminui a densidade de corrente de deposição. Esse aumento no conteúdo de oxigênio pode estar relacionado à RDH que irá ocorrer em maior proporção quando se aumenta a i_{dep} , o que leva a um aumento do pH local e à possível formação de óxi-hidróxidos dos metais, principalmente de Sn. Esses resultados estão de acordo com os dados de voltametria cíclica.

Nota-se também na Tabela 3.10 que, para a mesma densidade de corrente de deposição, as composições dos depósitos são bem semelhantes e o conteúdo de Sn aumenta com a densidade de corrente, o que novamente pode ser devido à formação de óxi-hidróxido deste metal. O conteúdo de Zn nos filmes aumenta levemente com a utilização do tartarato como agente complexante, concordando com resultados obtidos por GUAUS e TORRENT-BURGUÉS¹⁰.

Devido à complexidade das formas apresentadas por estes depósitos, foram feitas micrografias com melhor resolução dos mesmos através da utilização de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG). Algumas destas micrografias estão representadas pela Figuras 3.17.

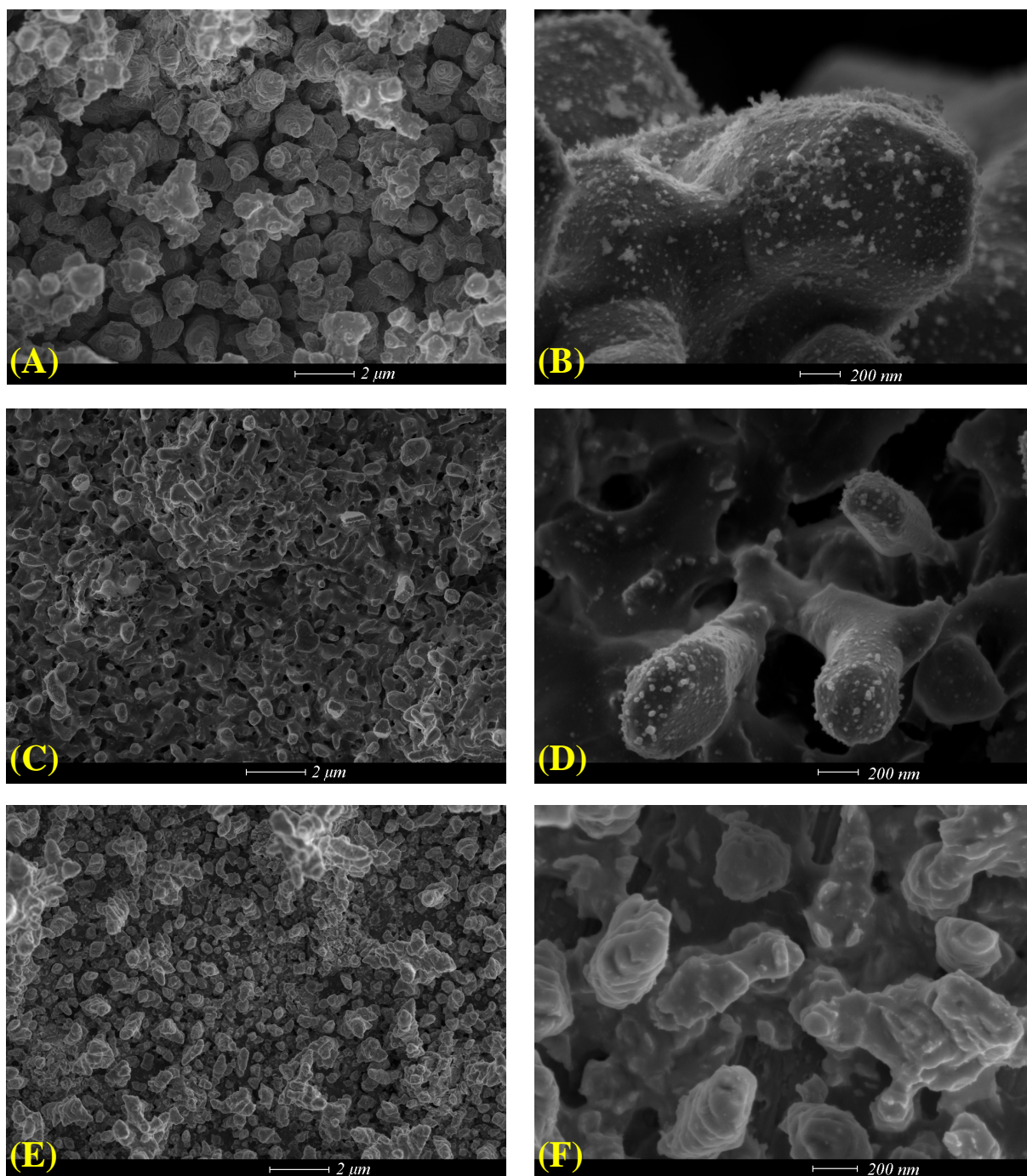


FIGURA 3.17 – Micrografias com alta resolução dos depósitos de Sn-Zn obtidos na presença de NaC₆H₁₁O₇ a (A) e (B) 5,0 mA cm⁻², (C) e (D) 30,0 mA cm⁻² e (E) e (F) na presença de KNaC₄H₄O₆·4H₂O a 30,0 mA cm⁻².

As Figuras 3.17 (B) e (D) correspondem à camada mais superior, enquanto em (A), (C), (E) e (F) é retratada uma camada inferior dos respectivos depósitos. Comparando as Figuras 3.17 (A), (C) e (E) nota-se o menor tamanho

dos cristais com a corrente de $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ devido a uma maior velocidade de nucleação neste caso, como já discutido para os resultados anteriores obtidos por MEV. Nas Figuras 3.17 (B) e (D) observam-se pequenas partículas sobre os depósitos crescidos, as quais sugerem que voltam a ocorrer etapas de nucleação e crescimento sobre estes depósitos, que se tornam o substrato para a nova fase em crescimento.

Também foram realizadas análises por DRX com amostras, eletrodepositadas galvanostaticamente sob as mesmas condições das anteriores. Para as análises foi utilizada a rotina Rietveld, a fim de verificar se era possível a determinação das fases cristalinas dos depósitos. A Figura 3.18 dá os difratogramas resultantes das análises.

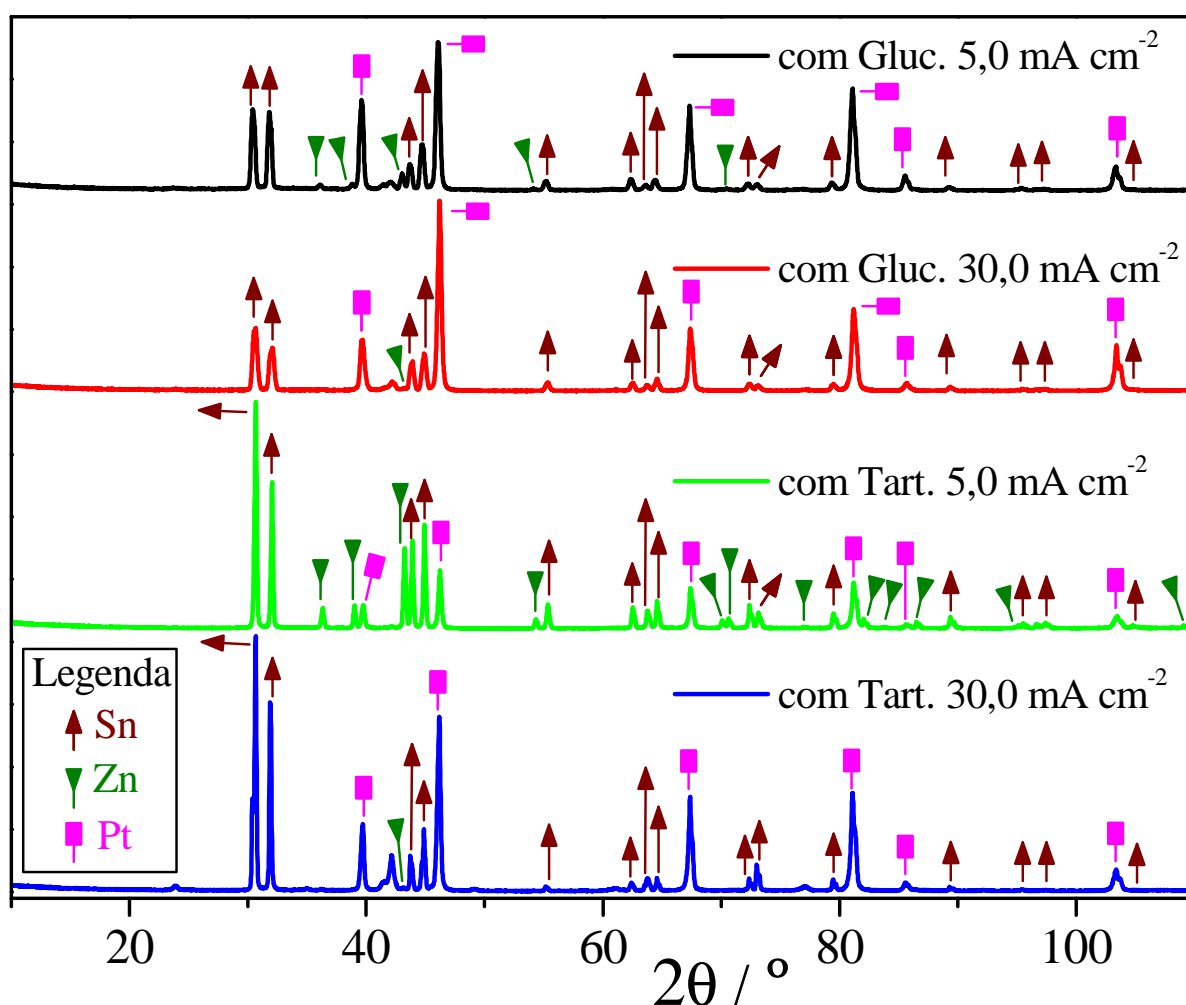


FIGURA 3.18 – Difratogramas de raios-X correspondentes aos filmes de Sn-Zn eletrodepositados galvanostaticamente com diferentes complexantes e densidades de corrente.

As análises dos depósitos por DRX mostram, de um modo geral, que estes são constituídos de fases separadas de Sn e de Zn, não formando nenhum composto intermetálico, o que de acordo com o observado na literatura^{10, 11}, onde é citado que os depósitos são uma mistura de fases de β Sn e de Zn e que o diagrama de fases para ligas de Sn-Zn mostra que estes metais têm uma solubilidade mútua muito baixa.

Os picos referentes ao Sn são os mesmos para todos os depósitos, variando apenas a intensidade destes. Quanto ao Zn, os depósitos obtidos com a maior densidade de corrente apresentam apenas um pequeno pico, quase que imperceptível para este metal, enquanto que os obtidos com i_{dep} de $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ apresentam mais picos e com maior intensidade. Os filmes depositados em meio de tartarato ainda apresentam mais alguns picos para o Zn em valores de 2θ superiores a 70° que não apareceram para os depositados em meio de gluconato, o que pode ser uma indicação de que o tartarato favoreceu a deposição de Zn, estando de acordo com os resultados de EDX (vide Tabela 3.10) e com GUAUS e TORRENT-BURGUÉS¹⁰.

Outra observação interessante, desta vez com relação aos sinais referentes à Pt (substrato), é que estes têm uma intensidade muito menor para os filmes depositados com i_{dep} de $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ em meio de tartarato que para os outros, indicando que neste caso o filme recobriu melhor o substrato.

4 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pela técnica de cronoamperometria foram analisados utilizando o modelo de Scharifker e Hills ¹⁹, com critérios de diagnóstico para os instantes iniciais e para o tempo total do cronoamperograma. Para o critério de tempos iniciais foi verificado que os processos de eletrocristalização ocorrem por nucleação progressiva em todos os casos (Sn, Zn, Sn-Zn, ausência e presença do complexante). Pela curva normalizada (tempo total), verificou-se que para a liga Sn-Zn na ausência de ácido tartárico e para o Zn, tanto na ausência como na presença do complexante, os processos ocorrem por nucleação mista. Para os outros casos, eletrodeposição da liga Sn-Zn na presença de ácido tartárico e do Sn tanto na ausência como na presença do complexante, o diagnóstico de nucleação progressiva foi confirmado.

Pelos resultados obtidos pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear (redissolução anódica), observaram-se cargas de deposição e de dissolução mais elevadas quando os metais eram eletrodepositados na presença do ácido tartárico, indicando que o agente complexante favorece o processo de deposição. Este fato também foi observado nas micrografias dos metais eletrodepositados potenciostaticamente.

Pela análise morfológica (MEV) dos filmes obtidos galvanostaticamente observou-se uma maior uniformidade nos depósitos obtidos a $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$, enquanto que a $30,0 \text{ mA cm}^{-2}$ algumas regiões dos depósitos apresentaram maior crescimento. Pela análise de composição (EDX) ficou claro que a menor densidade de corrente favoreceu a deposição de Zn em ambos os meios. Com relação aos diferentes agentes complexantes utilizados, em tartarato o conteúdo de Zn obtido foi ligeiramente maior que em gluconato, já o conteúdo de oxigênio foi muito menor nos filmes obtidos em tartarato. Os difratogramas de raios-X também foram coerentes com estes resultados, apresentando uma maior quantidade de sinais referentes ao Zn para os depósitos obtidos a $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$, principalmente para o obtido em tartarato. O depósito obtido em tartarato a

5,0 mA cm⁻² também apresentou as menores intensidades para os sinais referentes à Pt, indicando um melhor recobrimento do substrato neste caso. Dessa forma, pode-se concluir que o tartarato, além de favorecer a deposição de Zn, favorece também o processo de redução como um todo.

Como a redução do Zn ocorre em uma faixa de potenciais muito próxima àquela onde ocorre a RDH, uma melhor alternativa para o estudo do processo de nucleação, nas condições em que este trabalho foi realizado, pode ser a aplicação de um modelo que utilize estudos por EQCM (Microbalança Eletroquímica com Cristal de Quartzo), tendo em vista que as variações de massa não sejam afetadas pela RDH, de forma que os mecanismos de nucleação e crescimento possam ser determinados por transientes de Δm versus t , onde Δm é a variação de massa ²⁴.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G. & LORENZ, W. J. “Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena”. *Electrochim. Acta*, 45 : 2559, 2000.
- ² PAUNOVIC, M. & SCHLESINGER, M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Nova Iorque, Wiley-Interscience, 1998.
- ³ LANDOLT, D. “Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition”. *Electrochim. Acta*, 39 : 1075, 1994.
- ⁴ DESPIĆ, A. R. “*Deposition and Dissolution of Metals and Alloys. Part B: Mechanisms, Kinetics, Texture and Morphology*”. IN: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, BOCKRIS, J. O’M.; CONWAY, B. E.; YEAGER, E. & WHITE, R. E., Nova Iorque, Plenum Press, 7 : 485-515, 1983.
- ⁵ DESPIĆ, A. R. & JOVIĆ, V. D. “*Electrochemical Deposition and Dissolution of Alloys and Metal Composites – Fundamental Aspects*”. IN: *Modern Aspects of Electrochemistry*, WHITE, R. E.; BOCKRIS, J. O’M. & CONWAY, B. E., Nova Iorque, Plenum Press, 27 : 143-232, 1995.
- ⁶ RODRIGUES, R. M. B. *Estudos de Eletrodepósitos de Cupro-Níquel por Técnicas de Dissolução Eletroquímica*, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos – USP, 1991. Tese de doutorado, 269 p.
- ⁷ CORREIA, A. N. *Estudo dos Estágios Iniciais da Eletrodeposição de Níquel, Cobalto e suas Ligas sobre Substrato de Carbono Vítreo*, São Carlos, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1998. Tese de doutorado, 240 p.
- ⁸ LIN, W. O. & BRITO NETO, J. T. X. “Agentes Complexantes: Podante, Coronante e Criptante Classificação e Nomenclatura”. *Quím. Nova*, 21 (5) : 630, 1998.
- ⁹ MASCARO, L. H. *Estudo da Eletrodeposição de Ligas de Estanho-Chumbo*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1988. Dissertação de mestrado, 152 p.
- ¹⁰ GUAUS, E. & TORRENT-BURGUÉS, J. “Tin-Zinc Electrodeposition from Sulphate-Tartrate Baths”. *J. Electroanal. Chem.*, 575 : 301, 2005.
- ¹¹ WANG, K.; PICKERING, H. W. & WEIL, K. G. “EQCM Studies of the Electrodeposition and Corrosion of Tin-Zinc Coatings”. *Electrochim. Acta*, 46 : 3835, 2001.
- ¹² SWATHIRAJAN, S. “Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product”. *J. Electrochem. Soc.*, 133 (4) : 671, 1986.
- ¹³ LOWENHEIM, F. A. *Modern Electroplating*. Nova Iorque, Wiley-Interscience, 1974.
- ¹⁴ AVRAMI, M. “Kinetics of Phase Change. I – General Theory”. *J. Chem. Phys.*, 7 : 1103, 1939.

-
- ¹⁵ AVRAMI, M. "Kinetics of Phase Change. II – Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei". *J. Chem. Phys.*, 8 : 212, 1940.
- ¹⁶ AVRAMI, M. "Kinetics of Phase Change. III – Granulation, Phase Change and Microstructure". *J. Chem. Phys.*, 9 : 177, 1941.
- ¹⁷ FLEISCHMANN, M. & THIRSK, H. R. "Metal Deposition and Electrocrystallization". IN: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, DELAHAY, P., Nova Iorque, Wiley-Interscience, 3 : 123-210, 1963.
- ¹⁸ ARMSTRONG, R. D. & HARRISON, J. A. "Two-Dimensional Nucleation in Electrocrystallization". *J. Electrochem. Soc.*, 116 (3) : 328, 1969.
- ¹⁹ SCHARIFKER, B. R. & HILLS, G. J. "Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation". *Electrochim. Acta*, 28 : 879, 1983.
- ²⁰ HYDE, M. E. & COMPTON, R. G. "Theoretical and Experimental Aspects of Electrodeposition Under Hydrodynamic Conditions". *J. Electroanal. Chem.*, 581 : 224, 2005.
- ²¹ SLUYTERS-REHBACH, M.; WIJENBERG, J. H. O. J.; BOSCO, E. & SLUYTERS, J. H. "The Theory of Chronoamperometry for the Investigation of Electrocrystallization – Mathematical Description and Analysis in the Case of Diffusion-Controlled Growth". *J. Electroanal. Chem.*, 236 : 1, 1987.
- ²² MIRKIN, M. V. & NILOV, A. P. "Three-Dimensional Nucleation and Growth under Controlled Potential". *Electrochim. Acta*, 283 : 35, 1990.
- ²³ ABYANEH, M. Y. "Calculation of Overlap for Nucleation and Three-Dimensional Growth of Centres". *Electrochim. Acta*, 27 (9) : 1329, 1982.
- ²⁴ SCHREBLER, R.; CURY, P.; ORELLANA, M.; GÓMEZ, H.; CÓRDOVA, R. & DALCHIELE, E. A. "Electrochemical and Nanoelectrogravimetric Studies of and Characterisation of the Nucleation and Growth Mechanisms of Rhenium on Polycrystalline Gold Electrode". *Electrochim. Acta*, 46 : 4309, 2001.
- ²⁵ GUNAWARDENA, G. A.; HILLS, G. J.; MONTENEGRO, I. & SCHARIFKER, B. R. "Electrochemical Nucleation – Part I. General Considerations". *J. Electroanal. Chem.*, 138 : 225, 1982.
- ²⁶ FLETCHER, S. & MATTHEWS, D. B. "A New Model for the Nucleation and Growth of Thick Polycrystal Films. I. Calculation of Volume Transforms". *J. Appl. Electrochem.*, 11 : 1, 1981.
- ²⁷ BUDMAN, E. & McCOY, M. "Tin-Zinc Plating". *Met. Finish.*, 93 : 10, 1995.
- ²⁸ GUAUS, E. & TORRENT-BURGUÉS, J. "Tin-Zinc Electrodeposition from Sulphate-Gluconate Baths". *J. Electroanal. Chem.*, 549 : 25, 2003.
- ²⁹ ASHIRU, O. A. & SHIROKOFF, J. "Electrodeposition and Characterization of Tin-Zinc Alloy Coatings". *Appl. Surf. Sci.*, 103 : 159, 1996.

-
- ³⁰ VITKOVA, St.; IVANOVA, V. & RAICHEVSKY, G. "Electrodeposition of Low Tin Content Zinc-Tin Alloys". *Surf. Coat. Technol.*, 82 : 226, 1996.
- ³¹ KOHL, P. A. "The High Speed Electrodeposition of Sn/Pb Alloys". *J. Electrochem. Soc.*, 129 : 1196, 1982.
- ³² ARAI, S.; AKATSUKA, H. & KANEKO, N. "Sn-Ag Solder Bump for Flip-Chip Bonding by Electroplating". *J. Electrochem. Soc.*, 150 (10) : C730, 2003.
- ³³ KHASELEV, O.; ZAVARINE, I. S.; VYSOTSKAYA, A.; FAN, C.; ZHANG, Y. & ABYS, J. "Electroplating and Properties of Sn-Bi and Sn-Cu for Lead-Free Finishes". *Trans. Inst. Met. Finish.*, 80 : 200, 2002.
- ³⁴ BENTLEY, A. K.; TRETHERWEY, J. S.; ELLIS, A. B. & CRONEW, W. C. "Magnetic Manipulation of Copper-Tin Nanowires Capped With Nickel Ends". *Nano Lett.*, 4 : 487, 2004.
- ³⁵ ARAI, S. & WATANABE, T. "Electrodeposition of Pb-Free Sn Alloys in Pulsed Current". *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.*, 39 : 439, 1998.
- ³⁶ BEATTIE, S. D. & DAHN, J.R. "Single-Bath Electrodeposition of a Combinatorial Library of Binary $Cu_{1-x}Sn_x$ Alloys". *J. Electrochem. Soc.*, 150 : C457, 2003.
- ³⁷ KANG, S. K.; BUCHWALTER, S. & TSANG, C. "Characterization of Electroplated Bismuth-Tin Alloys for Electrically Conducting Materials". *J. Electron. Matter.*, 29 : 1278, 2000.
- ³⁸ VASANTHA, V. S.; PUSHPAVANAM, M. & MURALIDHARAN, V. S. "A Noncyanide Bath for the Electrodeposition of Tin-Zinc Alloys". *Met. Finish.*, 94 : 60, 1996.
- ³⁹ LIN, K. L. & SUN, L. M. "Electrodeposition of Eutectic Sn-Zn Alloy by Pulse Plating". *J. Mater. Res.*, 18 : 2203, 2003.
- ⁴⁰ ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; MCKENZIE, K. J. & RYDER, K. S. "Electrodeposition of Zinc-Tin Alloys From Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride". *J. Electroanal. Chem.*, 599 : 288, 2007.
- ⁴¹ HU, C.-C.; WANG, C.-K. & LEE, G.-L. "Composition Control of Tin-Zinc Deposits Using Experimental Strategies". *Electrochim. Acta*, 51 : 3692, 2006.
- ⁴² POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*. Texas, National Association of Corrosion Engineers – Cebelcor, 1974.
- ⁴³ RAJALAKSHMI, N.; DHATHATHREYAN, K. S. & RAMAPRABHU, S. "Electrochemical Investigations of $ZrCr_mFe_nCo_pV_o$ ($m + n + o + p = 2$) Electrode for Ni-MH Battery Applications". *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 : 1097, 2001.
- ⁴⁴ FLETCHER, S. "Some New Formulae Applicable to Electrochemical Nucleation/Growth/Collision". *Electrochim. Acta*, 28 : 917, 1983.

-
- ⁴⁵ CORREIA, A. N. & MACHADO, S. A. S. "Electrodeposition and Characterisation of Thin Layers of Ni-Co Alloys Obtained from Dilute Chloride Baths". *Electrochim. Acta*, 45 : 1733, 2000.
- ⁴⁶ KARIUKI, S. & DEWALD, H. D. "Evaluation of Diffusion Coefficients of Metallic Ions in Aqueous Solutions". *Electroanalysis*, 8 (4) : 307, 1996.
- ⁴⁷ BAGOTSKY, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*. 2a ed. Nova Jersey, Wiley-Interscience, 2006.
- ⁴⁸ BALLESTEROS, J. C.; DÍAZ-ARISTA, P.; MEAS, Y.; ORTEGA, R. & TREJO, G. "Zinc Electrodeposition in the Presence of Polyethylene Glycol 20000". *Electrochim. Acta*, 52 : 3686, 2007.
- ⁴⁹ SWATHIRAJAN, S. "Electrodeposition of Zinc + Nickel Alloy Phases and Electrochemical Stripping Studies of the Anomalous Codeposition of Zinc". *J. Electroanal. Chem.*, 221 : 211, 1987.
- ⁵⁰ HU, C.-C. & BAI, A. "The Inhibition of Anomalous Codeposition of Iron-Group Alloys Using Cyclic Voltammetry". *J. Electrochem. Soc.*, 149 (11) : C615, 2002.
- ⁵¹ JOVIĆ, V. D.; ZEJNILOVIĆ, R. M.; DESPIĆ, A. R. & STEVANOVIĆ, R. M. "Characterization of Electrochemically Formed Thin Layers of Binary Alloys by Linear Sweep Voltammetry". *J. Appl. Electrochem.*, 18 : 511, 1988.
- ⁵² JUŠKĖNAS, R.; KARPAVIČIENĖ, V.; PAKŠTAS, V.; SELSKIS, A. & KAPOČIUS, V. "Electrochemical and XRD Studies of Cu-Zn Coatings Electrodeposited in Solution with D-Mannitol". *J. Electroanal. Chem.*, 602 : 237, 2007.
- ⁵³ ZEJNILOVIĆ, R. M.; BLAGOJEVIĆ, N.; JOVIĆ, V. D. & DESPIĆ, A. R. "Direct Stripping Voltammetric Method for the Determination of Small Concentrations of One Component in Binary Alloys". *Anal. Chim. Acta*, 327 : 107, 1996.
- ⁵⁴ JOVIĆ, V. D.; TOŠIĆ, N. & STOJANOVIĆ, M. "Characterization of Electrodeposited Co + Ni Alloys by Application of the ALSV Technique". *J. Electroanal. Chem.*, 420 : 43, 1997.
- ⁵⁵ 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". *J. Appl. Electrochem.*, 30 : 987, 2000.
- ⁵⁶ BENTO, F. R. & MASCARO, L. H. "Electrocrystallisation of Fe-Ni Alloys from Chloride Electrolytes". *Surf. Coat. Technol.*, 201 : 1752, 2006.