

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

**DESENVOLVIMENTO DE BANHOS ALCALINOS PARA
ELETRODEPOSIÇÃO DE Pb-Sn E Pb-Cu, NA PRESENÇA DE ADITIVO
ORGÂNICO. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE
ELETRODEPOSIÇÃO E DOS FILMES**

Joana Luiza Pires Siqueira*

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

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Ivani Aparecida Carlos
Bolsista CNPq

SÃO CARLOS
2007

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

S618db

Siqueira, Joana Luiza Pires.

Desenvolvimento de banhos alcalinos para eletrodeposição de Pb-Sn e Pb-Cu, na presença de aditivo orgânico. Caracterização do processo de eletrodeposição e dos filmes / Joana Luiza Pires Siqueira. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

140 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas metálicas. 3. Aditivos. 4. Ligas de estanho-chumbo. 4. Ligas de cobre-chumbo. I. Título.

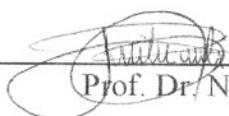
CDD: 543.0874 (20^a)

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

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata Joana Luiza Pires Siqueira realizado em 26 de outubro de 2007:



Prof. Dra. Ivani Aparecida Carlos



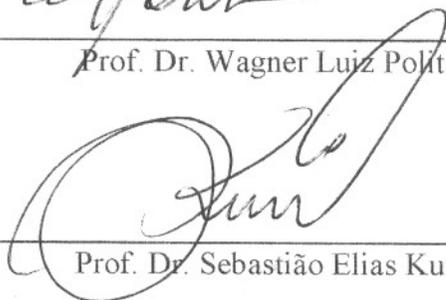
Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dra. Margaritã Ballester Cardona



Prof. Dr. Wagner Luiz Polito



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

Aos meus pais,

Elias e Luiza maiores riqueza que tenho nessa vida,
por todo apoio, incentivo e amor e em memória a
minha amada tia-mãe Maria do Carmo.

Alegria é vida — Não se deixe dominar pela tristeza, nem se aflijas com preocupações. Alegria do coração é vida para o homem e a satisfação lhe prolonga a vida. Anime-se console o coração e afaste a melancolia para longe. Pois a melancolia já arruinou muita gente e não serve para nada. Inveja e ira encurtam os anos e a preocupação faz envelhecer antes do tempo. Coração alegre mantém a vida.

(Eclo 30, 21-24)

Em minha aflição clamei ao Senhor e ele me respondeu.

(Sl 120, 1)

Assim também brilhe a vossa luz aos olhos dos homens, a fim de que, vendo as vossas boas obras, eles glorifiquem o vosso pai que está nos céus.

(Mt 5, 16)

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as maravilhas que fez em minha vida e por mais uma etapa vencida.

À Profa. Dra. Ivani aparecida Carlos, primeiramente pela confiança dedicada a mim, por todo conhecimento e orientação transmitido, e em especial pela amizade, carinho e paciência comigo.

Aos amigos que estiveram ou ainda estão fazendo parte do grupo de eletrodeposição : Moacyr Rodrigo, Guilherme Finazzi, Lúcio Leonel, Edcarlos, Reinaldo, Gildiberto, Ana Carolina, Meire, Elton, Stanley, Wesley.

À todos os meus queridos tios e tias que sempre torcem pelo meu sucesso.

Aos amigos Renata e Elias pela grande amizade e apoio aqui em São Carlos.

A todos os meus amigos de Belém que nunca se esquecem de mim e torcem sempre pelo meu sucesso.

Ao meu namorado Emerson, pela agradável companhia e pela força que tem me dado nos momentos difíceis.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1: Composição das soluções utilizadas neste trabalho.....	58
TABELA 5.2 – EDX dos filmes eletrodepositados obtidos potenciostaticamente. E _p : Potencial de deposição e q _d : densidade de carga do depósito.....	68
TABELA 5.3 – EDX dos filmes eletrodepositados obtidos potenciostaticamente. E _p : Potencial de deposição e q _d : densidade de carga do depósito.....	80
TABELA 5.4 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente, sem rotação do eletrodo de trabalho. E _p : Potencial de deposição e q _d : densidade de carga do depósito.....	90
TABELA 5.5 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente, com rotação do eletrodo de trabalho ($\omega = 10\text{Hz}$). E _p : Potencial de deposição e q _d : densidade de carga do depósito.....	90
TABELA 5.6 – Potencial de deposição dos metais e aditivo.....	97
TABELA 5.7 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente. E _p : Potencial de deposição e q _d : densidade de carga do depósito.....	106
TABELA 5.8 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente. E _p : Potencial de deposição e q _d : densidade de carga do depósito.....	115
TABELA 5.9 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente. E _p : Potencial de deposição e q _d : densidade de carga do depósito.....	123

TABELA 5.10 – Potencial de deposição dos metais e aditivo.....127

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Algumas das etapas envolvidas na eletrodeposição de um metal sobre em substrato metálico.....	6
FIGURA 2.2 Fórmula estrutural do D-sorbitol.....	11
FIGURA 2.3 Fórmula estrutural do EDTA.....	12
FIGURA 3.1 Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb-H ₂ O.....	18
FIGURA 3.2 Diagrama de Pourbaix para os sistemas Sn-H ₂ O, considerando as espécies (a) SnO e SnO ₂ e (b) Sn(OH) ₂ e Sn(OH) ₄	19
FIGURA 3.3 Diagrama de fases da liga Pb-Sn.....	20
FIGURA 3.4 Diagrama de Pourbaix para os sistemas Cu-H ₂ O, considerando as espécies (a) Cu, CuO e Cu ₂ O e (b) Cu, Cu ₂ O e Cu(OH) ₂	28
FIGURA 3.5 Diagrama de fases da liga Pb-Cu.....	29
FIGURA 4.1 Célula eletroquímica para três eletrodos.....	35
FIGURA 5.1: (a) Curva de titulação potenciométrica da solução de 0,05M Pb(NO ₃) ₂ + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....	38

FIGURA 5.2: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M SnCl ₂ + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1 ^a e 2 ^a derivadas.....	39
FIGURA 5.3: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M Pb(NO ₃) ₂ + 0,05M SnCl ₂ + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1 ^a e 2 ^a derivadas.....	41
FIGURA 5.4: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M Pb(NO ₃) ₂ + 0,05M SnCl ₂ com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1 ^a e 2 ^a derivadas.....	42
FIGURA 5.5: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M Pb(NO ₃) ₂ + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1 ^a e 2 ^a derivadas.....	43
FIGURA 5.6: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1 ^a e 2 ^a derivadas.....	44
FIGURA 5.7 (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M SnCl ₂ + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1 ^a e 2 ^a derivadas.....	45
FIGURA 5.8 (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M Pb(NO ₃) ₂ + 0,05M SnCl ₂ + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1 ^a e 2 ^a derivadas.....	46

FIGURA 5.9 (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....47

FIGURA 5.10: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M SnCl_2 + 0,1M de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....49

FIGURA 5.11: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,05M SnCl_2 + 0,1M de tartarato de Sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....50

FIGURA 5.12: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M CuSO_4 + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....51

FIGURA 5.13: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....52

FIGURA 5.14: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M CuSO_4 + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.54

FIGURA 5.15: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....55

FIGURA 5.16: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M CuSO_4 + 0,1M de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....56

FIGURA 5.17: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,05M CuSO_4 + 0,1M de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.....57

FIGURA 5.18: (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH e (b) curvas voltamétricas catódicas sobre Pt, Pb e Sn, obtidas a partir das soluções contendo 0,8M NaOH, $v = 10$ mV/s.....59

FIGURA 5.19: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em: (a) 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH (—) e 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH (----), (b) 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,4M sorbitol + 0,8M NaOH varrendo até $-0,9$ V, (c) 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,4M sorbitol + 0,8M NaOH varrendo até $-0,8$ V e (d) eletrodo de platina em 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$ 60

FIGURA 5.20: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em: (a) 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH (—) e 0,05M SnCl_2 +

0,4M sorbitol e 0,8M NaOH (----), (b) 0,05M SnCl₂ + 0,4M sorbitol + 0,8M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$62

FIGURA 5.21: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH; efeito do potencial limite: (a) -0,95 V, (b) -1,1 V e (c) -1,3 V. $v = 10\text{mV s}^{-1}$64

FIGURA 5.22. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$):(-----) 2,0 ; (.....) 5,0 ; (—) 10 ; (-.-.-) 20 ; (-.-.-) 50; (-.-.-) 100; (-.-.-) 200. (b) Gráfico de j_p com $v^{1/2}$ para: ▲ 1º pico e ■ 2º pico.....65

FIGURA 5.23. Análise de EDX para o filme de Pb-Sn, sobre substrato de Pt, obtido potenciostaticamente: (a) em -0,870 V, $q_d = 10 \text{ C cm}^{-2}$, (b) em -1,170 V, $q_d = 10\text{C.cm}^{-2}$ e (c) em -1,170 V, $q_d = 5\text{C.cm}^{-2}$. Solução de deposição: 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,4M sorbitol + 0,8M NaOH.....67

FIGURA 5.24. Difratoograma de Raio-X dos depósitos obtidos potenciostaticamente a -0,870 V (a) – (b) e a -1,170 V (c) – (d), com densidade de carga de 5,0C cm⁻² (a) , (c) e 10,0C cm⁻² (b) , (d). Solução de deposição: 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,4M sorbitol + 0,8M NaOH. (#, JCPDS -04-0686); (+, JCPDS -84-1257); (-, JCPDS -77-1971); (., JCPDS - 76-0564); (□, JCPDS - 06-0463); (&, JCPDS - 04-0744); (‘, JCPDS - 71-0652); (\$, JCPDS - 72-1012), (Δ, JCPDS - 17-0607); (@, JCPDS - 04-0673).....69

FIGURA 5.25 – Micrografia dos filmes de Pb-Sn, obtidos potenciostaticamente: (a) em -0,870 V, $q_d = 5 \text{ C/cm}^2$, (b) em -0,870V, $q_d = 10 \text{ C/cm}^2$, (c) e (d) em -1,170 V,

$q_d = 5 \text{ C/cm}^2$, (e) e (f) em $-1,170\text{V}$, $q_d = 10 \text{ C/cm}^2$. Solução de deposição: $0,05 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,05 \text{ M SnCl}_2 + 0,4 \text{ M sorbitol} + 0,8 \text{ M NaOH}$71

FIGURA 5.26. Análise de EDX da cristalita hexagonal do filme de Pb-Sn, sobre substrato de Pt, obtida potenciostaticamente a $-1,170 \text{ V}$, $q_d = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$. Solução de deposição: $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,4\text{M sorbitol} + 0,8\text{M NaOH}$72

FIGURA 5.27: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$, $v = 10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$73

FIGURA 5.28: Curvas voltamétricas: (a) do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$ (—) e $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$ (----), (b) do eletrodo de Pb em $0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$, $v = 10\text{mV s}^{-1}$74

FIGURA 5.29: Curvas voltamétricas: (a) do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$ (—) e $0,05\text{M SnCl}_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$ (----), (b) do eletrodo de Sn em $0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$, $v = 10\text{mV s}^{-1}$75

FIGURA 5.30: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$; efeito do potencial limite: (a) $-0,85 \text{ V}$, (b) $-1,15\text{V}$ e (c) $-1,30 \text{ V}$, $v = 10\text{mV s}^{-1}$77

FIGURA 5.31: Curvas voltamétricas: (a) dos eletrodos de Pt, Pb, Sn, Cu, em + 0,1M NaKC₄H₄O₆ e 0,4M NaOH e (b) dos eletrodos de Pb, Pt, Sn em 0,4M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$78

FIGURA 5.32. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0.1 M NaKC₄H₄O₆ e 0,4 M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$):(-----) 2,0 ; (.....) 5,0 ; (—) 10 ; (-.-.-) 20 ; (- - - -) 50; (-.-.-.-) 100;(-.-.-.-) 200. (b) Gráfico de j_p com $v^{1/2}$ para 1º pico.....79

FIGURA 5.33 – Difratoograma de Raio-X dos depósitos obtidos potenciostaticamente em -0,830 V (a) – (b) e em -1,150 V (c) – (d), com densidade de carga de 5,0C cm⁻² (a) , (c) e 10,0C cm⁻² (b) , (d). Solução de deposição: 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0.1 M NaKC₄H₄O₆ e 0,4 M NaOH. Pb(JCPDS-04-0686); Pb₂PtO₄(JCPDS-84-1257); PtSn₄(JCPDS-04-0744); PbSnO₃(JCPDS-17-0607).....81

FIGURA 5.34 – Micrografia dos filmes de Pb-Sn, obtidos potenciostaticamente: em -0,830 V, (a) com $q_d = 5 \text{ C/cm}^2$, (b) com $q_d = 10 \text{ C/cm}^2$, e em -1,150 V, (c) com $q_d = 2,5 \text{ C/cm}^2$, (d) com $q_d = 5,0 \text{ C/cm}^2$, (e) com $q_d = 7,5 \text{ C/cm}^2$ e (f) com $q_d = 10,0 \text{ C/cm}^2$. Solução de deposição: 0,05 M Pb(NO₃)₂ + 0,05 M SnCl₂ + 0,1 M NaKC₄H₄O₆ + 0,4 M NaOH.....83

FIGURA 5.35: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$84

FIGURA 5.36: Curvas voltamétricas: (a) dos eletrodos de Pt, Pb, Sn, Cu, em + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$85

FIGURA 5.37: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (—) e 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (—), $v = 10\text{mV s}^{-1}$ 86

FIGURA 5.38: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (—) e 0,05M SnCl₂ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (—), $v = 10\text{mV s}^{-1}$ 87

FIGURA 5.39: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH; efeito do potencial limite: (a) -0,60 V, (b) -0,90 V, (c) -1,0 V e (d) -1,30 V, $v = 10\text{mV s}^{-1}$ 88

FIGURA 5.40. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,1 M EDTA e 0,4 M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$): (—) 2,0 ; (—) 5,0 ; (—) 10 ; (—) 20 ; (—) 50; (—) 100; (—) 200. (b) Gráfico de j_p com $v^{1/2}$ para 2º pico89

FIGURA 5.41 – Difratoograma de Raio-X dos depósitos obtidos potenciostaticamente em -0,560 V (a) – (b) e em -1,10 V (c) – (d), com densidade de carga de 5,0C cm⁻² (a) , (c) e 10,0C cm⁻² (b), (d). Solução de deposição: 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,1 M EDTA e 0,4 M NaOH. Pb(JCPDS-04-0686) e SnO₂(JCPDS-33-1374)92

FIGURA 5.42 – Micrografia dos filmes de Pb-Sn, obtidos potenciostaticamente: (a) em -0,560 V, com $q_d = 5 \text{C.cm}^{-2}$, (b) em -1,10 V, $q_d = 5\text{C.cm}^{-2}$ e (c) em -1,10V, q_d

=10 C.cm⁻². Solução de deposição: 0,05 M Pb(NO₃)₂ + 0,05 M SnCl₂ + 0,1 M EDTA + 0,4 M NaOH.....94

FIGURA 5.43 – Micrografia dos filmes de Pb-Sn, obtidos potenciostaticamente, com rotação do eletrodo de trabalho: em -0,560 V, (a) com q_d = 5 C.cm⁻², (b) com q_d = 10 C.cm⁻²; em -1,10 V, (c) com q_d = 5 C.cm⁻² e (d) com q_d = 10 C.cm⁻². Solução de deposição: 0,05 M Pb(NO₃)₂ + 0,05 M SnCl₂ + 0,1 M EDTA + 0,4 M NaOH.....95

FIGURA 5.44: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH, v = 10mV s⁻¹.....99

FIGURA 5.45: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (—) e 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (—), v = 10mV s⁻¹.....100

FIGURA 5.46: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (—) e 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (—), v = 10mV s⁻¹.....101

FIGURA 5.47: Curvas voltamétricas: (a) dos eletrodos de Pt, Pb, Cu, em + 0,2 M sorbitol e 3,0M NaOH e (b) dos eletrodos de Pb, Pt, Sn em 3,0M NaOH, v = 10mV s⁻¹.....102

FIGURA 5.48: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH; efeito do potencial limite: (a) -0,80 V, (b) -0,90 V e (c) -1,0 V, v = 10mV s⁻¹.....103

FIGURA 5.49. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$): (—) 1,0; (—) 2,0 ; (—) 5,0 ; (—) 10 ; (—) 20 ; (—) 50; (—) 100; (—)200. (b) Gráfico de j_{p1} com $v^{1/2}$ para 1º pico e (c) Gráfico de j_{p2} com $v^{1/2}$ para 2º pico.....104

FIGURA 5.50 – Difratoograma de Raio-X dos depósitos obtidos potenciostaticamente em -0,760 V com densidade de carga de 5,0 C.cm⁻². Solução de deposição: 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH.....107

FIGURA 5.51: Comparação entre as curvas voltamétricas obtidas a partir das soluções: 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (linha preta), 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (linha verde) e 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (linha vermelha) $v = 10\text{mV s}^{-1}$ 108

FIGURA 5.52 – Micrografia dos filmes de Pb-Cu, obtidos potenciostaticamente em -0,760 V, $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$ (a) 1000X e (b)5000X; em -1,09 V, $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$ (c) 1000X e (d) 5000X. Solução de deposição: 0,1M Pb(NO₃)₂ + 0,1M CuSO₄ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH109

FIGURA 5.53: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M CuSO₄ + 0,1M NaKC₄H₄O₆ e 0,4M NaOH, $v = 10\text{mV.s}^{-1}$110

FIGURA 5.54: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (linha preta) e 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (linha azul), $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 111

FIGURA 5.55: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (linha preta) e 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (linha azul), $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 112

FIGURA 5.56: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH ; efeito do potencial limite: (a) -0,8 V, (b) -1,1 V, (c) -1,3 V e (d) -1,7 V, $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 113

FIGURA 5.57. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$): (—) 10 ; (—) 20 ; (—) 30; (—) 50; (—) 100; (—) 200 e (b) gráfico de j_p com $v^{1/2}$ 114

FIGURA 5.58 – Difratoograma de Raio-X do depósito obtido potenciostaticamente a -1,10 V, com densidade de carga de $5,0\text{C cm}^{-2}$. Solução de deposição: 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH . Pb (JCPDS-04-0686); PbO (JCPDS-38-1477); CuO (JCPDS-44-0706); Pb_3O_4 (JCPDS-41-1493).....116

FIGURA 5.59 – Micrografia dos filmes de Pb-Cu, obtidos potenciostaticamente a -0,780 V, $q_d = 5 \text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) 100X e (b)1000X; de -0,300 V para -1,0 V, $q_d = 5 \text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (c) 100X e (d) 1000X. Solução de deposição: 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH117

- FIGURA 5.60: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH, $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 118
- FIGURA 5.61: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (linha preta) e 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (linha azul), $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 119
- FIGURA 5.62: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (linha preta) e 0,05M CuSO_4 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (linha azul), $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 120
- FIGURA 5.63: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH; efeito do potencial limite: (a) -0,8 V, (b) -1,3 V, (c) -1,6 V e (d) -1,8 V, $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 121
- FIGURA 5.64. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1 EDTA e 0,4M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$): (—) 1,0; (—) 2,0 ; (—) 5,0 ; (—) 10 ; (—) 20 ; (—) 50; (—) 100;. (—)200; (—)500; (—)800. (b) Gráfico de j_{pl} com $v^{1/2}$ 122
- FIGURA 5.65 – Difratoograma de Raio-X dos depósitos obtidos potenciostaticamente: (a) em -0,780 V e (b) em -1,00 V, ambos com densidade de carga de $5,0 \text{ C cm}^{-2}$. Solução de deposição: 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH.....124

FIGURA 5.66 – Micrografia dos filmes de Pb-Cu, obtidos potenciostaticamente em $-0,780\text{ V}$, $q_d = 5\text{ C.cm}^{-2}$ (a) 100X e (b) 1000X; em $-1,0\text{ V}$, $q_d = 5\text{ C.cm}^{-2}$ (c) 100X e (d) 1000X. Solução de deposição: $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M EDTA}$ e $0,4\text{M NaOH}$125

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE BANHOS ALCALINOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE Pb-Sn E Pb-Cu, NA PRESENÇA DE ADITIVO ORGÂNICO. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E DOS FILMES. Banhos alcalinos contendo sorbitol, tartarato de sódio e potássio ou EDTA, foram desenvolvidos neste trabalho para eletrodeposição de Pb-Sn e Pb-Cu sobre substrato de platina. A caracterização dos banhos de deposição de Pb-Sn ou Pb-Cu por titulação potenciométrica mostrou em qual pH as espécies dos íons metálicos estariam solúveis e estáveis. As curvas voltamétricas, obtidas destes banhos, indicaram que a complexação dos íons metálicos pelo sorbitol, tartarato de sódio e potássio ou EDTA teve um efeito benéfico, pois aproximou o potencial de deposição destes íons metálicos, levando a co-deposição de Pb-Sn e Pb-Cu. A análise dos depósitos de Pb-Sn e Pb-Cu por espectroscopia de dispersão de raios X mostrou que co-deposição de Pb-Sn e Pb-Cu ocorreu. O tipo de co-deposição para Pb-Sn foi normal independente do aditivo no banho de deposição; a coloração dos filmes foi cinza claro e a morfologia foi constituída de cristalitos refinados. Para a liga Pb-Cu o tipo de co-deposição foi anômalo para os depósitos obtidos dos banhos contendo sorbitol ou tartarato e normal na presença de EDTA. Os depósitos de Pb-Cu obtidos na presença de sorbitol, EDTA ou tartarato, apresentaram colorações preta, ou coloração variando de marrom para avermelhado, ou amarelo dourado para avermelhado escuro, respectivamente. Espectroscopia de difração de raio-X dos co-depósitos de Pb-Sn e Pb-Cu indicou que estes eram constituídos de uma mistura de compostos.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ALKALINE BATH TO Pb-Sn AND Pb-Cu ELECTRODEPOSITION IN THE PRESENCE OF ORGANIC ADDITIVE. CHARACTERIZATION OF ELECTRODEPOSITION PROCESS AND FILMS. Alkaline baths containing sorbitol, tartrate or EDTA were developed in this work for Pb-Sn and Pb-Cu electrodeposition on platinum substrate. The characterization of Pb-Sn and Pb-Cu plating baths by potentiometric titration showed the pH when the species of metallic ions were soluble and stable. The voltammetric curves obtained from these baths indicated that the complexation of metallic ions by sorbitol, tartrate or EDTA, had a beneficial effect, since closed the deposition potential these metallic ions, leading to codeposition of Pb-Sn and Pb-Cu. The analysis of the Pb-Sn and Pb-Cu deposits by x-ray dispersive spectroscopy showed that codeposition of Pb-Sn or Pb-Cu occurred. The codeposition type of Pb-Sn was normal irrespective the additive in the plating bath; the coloration of the films was bright gray and the morphology was formed of refined crystallites. For Pb-Cu alloy the codeposition type was anomalous to the deposits obtained from baths containing sorbitol or tartrate and normal in the presence EDTA. The Pb-Cu deposits obtained in the presence of sorbitol, EDTA or tartrate showed black coloration; or coloration varying of brown to redish or golden to dark redish, respectively. X ray diffraction spectroscopy of the Pb-Sn and Pb-Cu codeposits indicated that these were to constitute a mixture of compounds.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2 – CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	3
2.1 Definição de liga.....	3
2.2 Classificação de ligas.....	3
2.3 Processo de obtenção de ligas.....	4
2.4 Etapas do processo de eletrodeposição.....	5
2.5 Mecanismo de transporte de massa.....	6
2.6 Variáveis que afetam o processo de eletrodeposição.....	7
2.6.1 Variáveis de composição do banho.....	7
2.6.1.1 Tipos de aditivos utilizados em banhos de eletrodeposição.....	9
2.6.1.2 Os aditivos utilizados neste trabalho.....	10
2.7 Eletrodeposição de ligas metálicas.....	13
2.8 Tipos de codeposição.....	14
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Ligas de Pb-Sn.....	17
3.1.1 Diagrama de Pourbaix do Pb e Sn.....	18
3.1.2 Diagrama de fases da liga Pb-Sn.....	19
3.2. Ligas de Pb-Cu.....	26
3.2.1 Diagrama de Pourbaix do Cu.....	27
3.2.2 Diagrama de fases da liga Pb-Cu.....	28
CAPÍTULO 4- MATERIAIS E MÉTODOS.....	33

4.1- Equipamentos.....	33
4.1.1- Potenciostato.....	33
4.1.2 – Registrador.....	33
4.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.1.4– pHmetro.....	33
4.1.5 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX).....	34
4.1.6 Difração de raios-X.....	34
4.2 – Célula eletroquímica e eletrodos.....	34
4.2.1 - Célula eletroquímica.....	34
4.2.2 – Eletrodos.....	35
4.2.2.1 - Eletrodo de trabalho.....	35
4.2.2.2 – Eletrodo auxiliar.....	35
4.2.2.3 – Eletrodo de referência.....	36
4.3 – Reagentes.....	36
4.3.1- Água.....	36
4.3.2 – Reagentes.....	36
4.4 – Metodologia.....	36
4.4.1 – Otimização do eletrodo de trabalho.....	36
CAPÍTULO 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 - Caracterização do banho de deposição para ligas Pb-Sn e Pb-Cu por meio de titulação potenciométrica.....	37
5.1.1 Sistema Pb-Sn.....	37
5.1.1.1 - Titulação potenciométrica da solução de $Pb(NO_3)_2$, na presença de sorbitol, com NaOH.....	37

5.1.1.2 - Titulação potenciométrica da solução de SnCl_2 , na presença de sorbitol, com NaOH.....	39
5.1.1.3 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{SnCl}_2$, na presença de sorbitol, com NaOH.....	40
5.1.1.4 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, na presença de EDTA, com NaOH.....	43
5.1.1.5 - Titulação potenciométrica da solução de SnCl_2 , na presença de EDTA, com NaOH.....	45
5.1.1.6 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{SnCl}_2$, na presença de EDTA, com NaOH.....	46
5.1.1.7 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ na presença de tartarato de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), com NaOH.....	47
5.1.1.8 - Titulação potenciométrica da solução de SnCl_2 , na presença de tartarato de Na e K, com NaOH.....	48
5.1.1.9 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{SnCl}_2$, na presença de tartarato de Na e K, com NaOH.....	50
5.1.2 Sistema Pb-Cu.....	51
5.1.2.1 - Titulação potenciométrica da solução de CuSO_4 , na presença de sorbitol, com NaOH.....	51
5.1.2.2 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuSO}_4$, na presença de sorbitol, com NaOH.....	52
5.1.2.3 - Titulação potenciométrica da solução de CuSO_4 , na presença de EDTA, com NaOH.....	53
5.1.2.4 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuSO}_4$, na presença de EDTA, com NaOH.....	54
5.1.2.5 - Titulação potenciométrica da solução de CuSO_4 , na presença de tartarato, com NaOH.....	55

5.1.2.6 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuSO}_4$, na presença de tartarato de Na e K, com NaOH.....	56
5.2 - Banho de deposição Pb-Sn na presença de sorbitol.....	58
5.2.1 - Caracterização do processo de deposição.....	58
5.2.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente.....	66
5.2.3 - Caracterização estrutural por raios-X do filme obtido potenciostaticamente.....	69
5.2.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente.....	70
5.3 - Banho de deposição Pb-Sn na presença de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	73
5.3.1 - Caracterização do processo de deposição.....	73
5.3.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente.....	80
5.3.3 - Caracterização estrutural por raios-X do filme obtido potenciostaticamente.....	81
5.3.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente.....	82
5.4 - Banho de deposição Pb-Sn na presença de EDTA.....	84
5.4.1 - Caracterização do processo de deposição.....	84
5.4.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente.....	89
5.4.3 - Caracterização estrutural por raios-X do filme obtido potenciostaticamente.....	91
5.4.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente.....	93
5.5 - O efeito dos aditivos no processo de deposição de Pb-Sn.....	96
5.6 - Banho de deposição Pb-Cu na presença de sorbitol.....	99
5.6.1 - Caracterização do processo de deposição.....	99
5.6.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente.....	105
5.6.3 - Caracterização estrutural por raios-X do filme obtido potenciostaticamente.....	106

5.6.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente.....	108
5.7 - Banho de deposição Pb-Cu na presença de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	109
5.7.1 - Caracterização do processo de deposição.....	109
5.7.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente...	114
5.7.3 - Caracterização estrutural por raios-X do filme obtido potenciostaticamente.....	115
5.7.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente.....	116
5.8 - Banho de deposição Pb-Cu na presença de EDTA.....	118
5.8.1 - Caracterização do processo de deposição.....	118
5.8.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente...	123
5.8.3 - Caracterização estrutural por raios-X do filme obtido potenciostaticamente.....	124
5.8.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente.....	125
5.9 - O efeito dos aditivos no processo de deposição de Pb-Cu.....	126
CAPÍTULO 6- CONCLUSÕES.....	129
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

CAPÍTULO 1

Apresentação e Objetivos

Os diversos banhos para deposição de ligas de chumbo que tem sido investigados são de diferentes tipos e para os mais variados fins, sendo também banhos muito tóxicos e corrosivos.

Neste contexto, no presente trabalho foram desenvolvidos banhos alcalinos para a eletrodeposição de ligas metálicas, no caso Pb-Sn e Pb-Cu, utilizando sorbitol, tartarato de sódio e potássio ou EDTA como aditivos com os objetivos de:

1. Aprofundar o conhecimento sobre o processo de eletrodeposição das ligas Pb-Cu e Pb-Sn sobre substrato de platina.
2. Caracterizar o banho de deposição potenciometricamente e eletroanaliticamente.
3. Fazer a caracterização morfológica, estrutural e química dos filmes obtidos utilizando os banhos propostos neste trabalho.
4. Verificar se as características morfológicas dos filmes das ligas de chumbo são aceitáveis e consistentes para serem aplicados.

Na primeira etapa, foram desenvolvidos e caracterizados os banhos para deposição das ligas, ou seja, fez-se a análise das soluções por meio de titulação potenciométrica, com o intuito de averiguar em que meio (alcalino ou ácido) as espécies estariam solúveis e identificar quando possível, o número de espécies complexadas dos íons Pb, Sn e Cu.

Na segunda etapa, foram feitos estudos voltamétricos com a finalidade de investigar o processo de eletrodeposição das ligas Pb-Sn e Pb-Cu, com respeito ao mecanismo de deposição, número de etapas envolvidas nos processos catódico e anódico e existência de processos de nucleação envolvidos na deposição.

Na terceira etapa, foram desenvolvidos estudos voltamétricos dos eletrodos de platina, chumbo, estanho e cobre, nas condições de eletrólito

suporte (sorbitol / NaOH, tartarato de sódio e potássio / NaOH e EDTA / NaOH) com o objetivo de verificar as reações paralelas ao processo de redução dos íons de Pb, Sn e Cu.

Na quarta etapa, os filmes de Pb-Sn e Pb-Cu foram caracterizados morfológica, química e estruturalmente por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de raios X e difração de raios X, respectivamente.

Para maior clareza e compreensão do leitor, o presente trabalho foi dividido em:

- CAPÍTULO 2. Apresenta os conceitos fundamentais sobre ligas metálicas e sua classificação, aditivos, eletrodeposição de ligas e tipos de co-deposição.
- CAPÍTULO 3. Revisão bibliográfica sobre as ligas Pb-Sn e Pb-Cu, bem como as aplicações, limitações e importância destas ligas e uma revisão dos trabalhos existentes na literatura acerca da eletrodeposição das ligas citadas acima.
- CAPÍTULO 4. São relatados os equipamentos, reagentes, materiais, procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.
- CAPÍTULO 5. Apresenta os principais resultados das medidas experimentais, bem como a discussão e análise dos mesmos.
- CAPÍTULO 6. Apresenta as principais conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais.
- CAPÍTULO 7. Apresenta as referências bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO 2

Conceitos Fundamentais

2.1 Definição de liga [1- 2]

Ligas são materiais com propriedades características dos metais e que contêm dois ou mais elementos químicos, sendo que ao menos um deles é metal, também possuem propriedades diferentes das dos elementos que as originam, como: diminuição ou aumento do ponto de fusão, aumento da dureza, aumento da resistência. Sendo que as ligas obtidas a partir de elementos metálicos e que possuem propriedades metálicas têm o nome de ligas metálicas.

2.2 Classificação de ligas [2]

As ligas podem ser classificadas de diversas maneiras: pelo metal predominante, como ligas de cobre, ligas de chumbo, ligas de alumínio, e assim por diante; pelo número de elementos constituintes, como liga binária, formada por dois elementos, liga ternária formada por três elementos e assim por diante; pela principal propriedade da liga, como liga leve, ligas de baixo ponto de fusão e assim por diante; pela estrutura, como ligas constituídas de misturas homogêneas e de compostos.

A estrutura de uma liga metálica é muito mais complexa do que a de um metal puro e depende da relação entre seus elementos constituintes. Quanto à estrutura, a liga pode ser:

1. Uma mistura: ocorre quando não há interação química entre as substâncias simples constituintes de uma liga no estado sólido, ou seja, os componentes são incapazes de se dissolverem um no outro e também não reagem um com o outro, nesse caso, a liga será constituída de diferentes partículas e grãos.

2. Um composto: que ocorre quando um componente da liga reage com outro resultando em combinações químicas.

3. Uma solução sólida: que ocorre quando os componentes de uma liga dissolvem-se um no outro no estado sólido, ou seja, quando um material cristalino que é uma mistura de dois ou mais componentes em que os íons, átomos ou moléculas de um componente substituem alguns dos íons, átomos ou moléculas do outro componente na sua rede cristalina normal. As soluções sólidas encontram-se em determinadas ligas e tem a aparência de um sólido.

2.3 Processos de obtenção de ligas

As ligas metálicas podem ser obtidas por diversos processos tais como:

1. Processos de fusão: ocorre quando se funde quantidade adequada dos constituintes da liga, afim de que estes se misturem perfeitamente no estado líquido, a massa fundida é resfriada lentamente e com precauções especiais, para evitar: separação dos componentes da liga, durante o resfriamento; a oxidação dos metais fundidos e minimizar perdas dos componentes. As ligas assim obtidas são denominadas de ligas metalúrgicas.

2. Compressão, que consiste em submeter misturas em proporções adequadas dos componentes da liga a altíssimas pressões. Esse processo é utilizado na preparação de ligas de alto ponto de fusão e naquelas cujos componentes são imiscíveis no estado líquido.

3. Eletrodeposição, que consiste na redução de íons metálicos por meio da transferência de elétrons da superfície de um eletrodo para os íons em questão, de modo a produzir um filme.

Dentre estes processos, destaca-se a eletrodeposição, pois é uma técnica eficiente e extremamente utilizada na produção de novos materiais com propriedades físicas e químicas específicas.

A eletrodeposição, para a obtenção de ligas, oferece um número muito grande de vantagens comparado às outras técnicas, como por exemplo, às técnicas metalúrgicas, pois por meio da eletrodeposição é fácil mudar a composição da liga e a microestrutura da camada depositada, que são parâmetros muito significantes para as propriedades da liga.

As propriedades mecânicas das ligas metalúrgicas podem variar consideravelmente com o tratamento térmico ou trabalho mecânico. As propriedades das ligas eletrodepositadas, principalmente as propriedades mecânicas, normalmente diferem das propriedades das ligas metalúrgicas, pois em geral, as ligas eletrodepositadas tendem a ser mais duras, menos dúcteis e com tamanho menor dos grãos.

Também, essas ligas podem ser obtidas sem dificuldade e possuem propriedades bem diferentes dos respectivos metais puros.

2.4 Etapas do processo de eletrodeposição[3-6]

O processo de deposição de dois ou mais metais consiste de várias etapas para formar uma liga, ou seja:

- I. Difusão dos íons em solução para a superfície do eletrodo;
- II. Transferência de elétrons;
- III. Perda parcial ou completa da camada de solvatação, resultando na formação de ad-átomos;
- IV. Difusão superficial dos ad-átomos;

V. Agrupamento dos ad-átomos para formar núcleos críticos sobre uma superfície lisa ou sobre um substrato com imperfeições;

VI. Incorporação de ad-átomos nos sítios do retículo

VII. Desenvolvimento das características cristalográficas e morfológicas do depósito;

A Figura 2.1 ilustra algumas das possíveis etapas envolvidas num processo de eletrodeposição de metais.

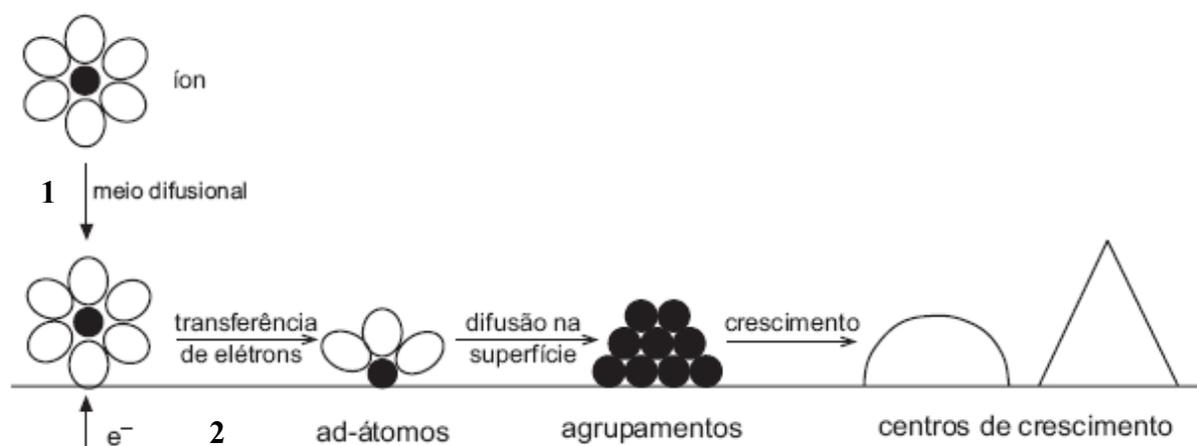


FIGURA 2.1 - Algumas das etapas envolvidas na eletrodeposição de um metal sobre em substrato metálico.

Quando a etapa 1 é limitante do processo de deposição, diz-se que o sistema é controlado por transporte de massa e quando a limitante é a etapa 2, o sistema é controlado por transferência de carga

2.5 Mecanismos de transporte de massa

1. Migração. Movimento de espécies químicas sob a influência de um campo elétrico (gradiente de potencial).

2. Difusão. Movimento de espécies químicas sob a influência de um gradiente de concentração, ou seja, quando existe uma diferença de concentração entre

duas regiões de uma solução, as espécies se movem da região mais concentrada para a mais diluída.

3. Convecção. Movimento de espécies químicas devido a forças mecânicas, ou seja, quando ocorre agitação ou transporte hidrodinâmico.

2.6 Variáveis que afetam o processo de eletrodeposição

A composição de uma liga eletrodepositada é função de um grande número de variáveis, tais como, variáveis externas (temperatura e tempo), variáveis de eletrodo (material, área superficial), variáveis de transferência de massa (difusão, convecção e migração), variáveis da solução (concentração das espécies, pH, aditivos).

2.6.1 Variáveis de composição do banho

Uma das primeiras etapas na investigação do processo de eletrodeposição é a elaboração das soluções que serão utilizadas no processo de eletrodeposição e isso requer um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos. No entanto, deve levar em consideração as variáveis que podem influenciar nesta etapa, que são:

I. Concentração dos metais:

Em geral, com o aumento da percentagem do metal no banho de eletrodeposição, aumenta a percentagem deste metal no depósito obtido. Analogamente, com a diminuição da concentração do metal no banho, diminui a percentagem deste metal no depósito.

II. Acidez do banho de deposição:

O principal efeito da acidez na obtenção de filmes metálicos é a natureza química destes íons no banho, pois a composição e estabilidade de muitos complexos metálicos dependem do valor da medida do pH da solução.

Também, a acidez do banho influencia o potencial de descarga do hidrogênio, sendo assim para soluções ácidas, ocorre maior desprendimento de hidrogênio e um aumento na taxa de incorporação de hidrogênio ao depósito, modificando a estrutura do mesmo. Já para soluções alcalinas, pode ocorrer a precipitação de compostos, tal como hidróxido do íon metálico, levando a formação de depósitos fragilizados.

III. Concentração dos agentes complexantes:

A concentração do agente complexante interfere significativamente a composição da liga depositada, pois um metal, na presença de um agente complexante, será depositado em potenciais mais negativos. Sendo assim, a percentagem do metal complexado no depósito será menor quanto maior for a concentração do agente complexante. Este efeito depende de dois fatores: (a) quando o complexo é a espécie que se reduz na superfície do eletrodo, a formação de complexos metálicos pode interferir no mecanismo de deposição, deslocando o potencial para valores mais negativos e possibilitando a co-deposição de metais não complexados; (b) quando o complexo não é a espécie que se reduz na superfície do eletrodo, ocorre deposição diferenciada do metal complexado, pois os íons metálicos livres acham-se em quantidade inferior na solução, quando comparados com banhos sem complexantes. Sendo assim o potencial para deposição desses íons é deslocado para valores mais negativos, possibilitando a co-deposição do metal não complexado. No caso do banho de deposição contendo apenas metais complexados, este deslocamento de potencial provoca um aumento na quantidade de núcleos formados, o que garante maior recobrimento do substrato, com produção de filmes mais homogêneos.

IV. Presença de aditivos:

Os aditivos, em banhos de eletrodeposição de ligas, são de grande importância, pois pequenas quantidades dessa substância podem influenciar, significativamente, a forma ou a estrutura dos depósitos formados e permitir a obtenção de depósitos mais uniformes, brilhantes e/ou aderentes, pois estes podem tanto ser adsorvidos na superfície do eletrodo como formar complexos com íons metálicos, dificultando a ocorrência de deposição maciça do metal, a qual leva à depósitos não aderentes, com trincas ou com dendritos.

2.6.1.1 Tipos de aditivos utilizados em banhos de eletrodeposição [7-8]

Os aditivos utilizados em soluções eletrolíticas para a deposição de ligas podem modificar profundamente as características dos depósitos. Dependendo do efeito causado, os aditivos recebem denominações diferentes, a saber:

1. Niveladores: são aditivos cuja função é atenuar as microirregularidades (rugosidades) presentes no substrato;
2. Abrilhantadores: são aditivos cuja função é dar brilho aos depósitos;
3. Agentes tensoativos: são aqueles cuja função é diminuir a tensão superficial na interface cátodo/banho de modo a evitar a formação de poros devido ao gás hidrogênio;
4. Refinadores de grãos: são aqueles que têm a função de diminuir o tamanho de grão do eletrodepósito;

5. Aliviadores de tensão: as camadas eletrodepositadas, a partir de banhos não aditivados, apresentam tensões de tração residuais. Os aditivos influenciam nestas tensões, alguns aumentam o nível de tensões enquanto outros diminuem.
6. Endurecedores: são aditivos que têm a propriedade de aumentar a dureza dos depósitos.
7. Agentes complexante: quando presentes no banho de deposição, os depósitos obtidos possuem melhor qualidade, devido ao aumento da polarização catódica.

Em geral, a ação de aditivos não é única, isto é, pode ter a função de diminuir a tensão superficial, mas também refinar o grão e/ou dar brilho ao eletrodepósito. Assim sendo, é muito difícil classificar e/ou indicar a função específica de um aditivo.

Os aditivos, como já dito, podem tanto ser adsorvidos no substrato como formar complexos com os íons metálicos. A adsorção dessas substâncias, ao substrato, impede que todos os sítios ativos do mesmo estejam livres para deposição do metal, e portanto, a deposição acontece em proporção menor que na ausência destes, sendo assim o tamanho dos cristais, que estão sendo formados, é reduzido, evitando a formação de dendritos, contribuindo para a obtenção de filmes mais uniformes.

No caso específico de adsorção sobre o metal mais nobre de uma liga, o aditivo pode dificultar a deposição desse metal no processo de deposição e facilitar a co-deposição de outros metais nesta liga, visto que pode aumentar a polarização catódica do metal mais nobre, aproximando os potenciais de redução dos metais constituintes da liga.

2.6.1.2 Os aditivos utilizados neste trabalho

Os aditivos utilizados neste trabalho foram: sorbitol, EDTA e tartarato de sódio e potássio.

a) Sorbitol.

D-sorbitol ou sorbitol 70% como ele é mais conhecido, é um poli-álcool muito estável, pois não se decompõe em altas temperaturas, com massa molar de 182,2, e sua fórmula empírica é $C_6H_{14}O_6$ e a estrutural está ilustrada na Figura 2.2. [9].

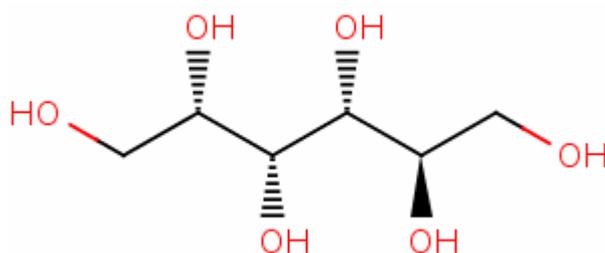


FIGURA 2.2 Fórmula estrutural do D-sorbitol.

Estudos relatam que os poli-álcoois complexam íons metálicos em solução, contribuindo na melhoria das propriedades dos banhos de deposição.

No processo de eletrodeposição de chumbo [10-12] verificou-se que na presença do sorbitol a concentração da base (NaOH) foi reduzida até 0,4M, obtendo assim um banho menos agressivo. Quanto à morfologia dos filmes obtidos, houve uma redução do crescimento de dendritos, quando comparado ao banho contendo glicerol.

O estudo do processo de deposição do cobre [13-14], na presença de sorbitol mostrou que este aditivo agiu com um abrillantador, pois os depósitos obtidos eram dourados, brilhantes e claros e também impediu a queima do depósito.

Para o processo de eletrodeposição de estanho [15-16], além da obtenção de depósitos brilhantes, verificou-se que na presença de sorbitol o banho foi estável.

No caso de ligas metálicas, foi observado para deposição da liga Cu-Zn e Cu-Sn [17-18] que a presença do sorbitol no banho de deposição foi bastante benéfica pois aproximou o potencial de deposição dos dois metais, facilitando a co-deposição e obtiveram depósitos de boa qualidade.

b) EDTA

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um ácido de Lewis, com seis sítios de ligação, fornecendo seis pares de elétrons e é também um composto orgânico que age como ligante polidentado, forma complexos muito estáveis com diversos íons metálicos e possui fórmula empírica $C_{10}H_{16}N_2O_8$ e a estrutural pode ser vista na Figura 2.3.

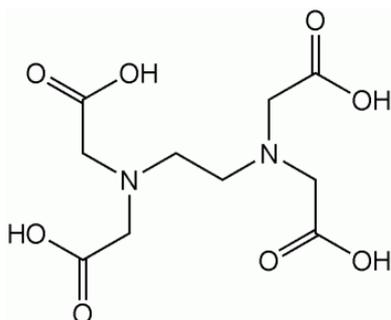


FIGURA 2.3 Fórmula estrutural do EDTA

O uso de EDTA como agente complexante ou como aditivo em banhos de eletrodeposição tem mostrado resultados bastante promissores.

No estudo da deposição de Fe, a partir de banhos à base de sulfato ferroso, utilizando EDTA como agente complexante [19] observou-se que os filmes obtidos foram aderentes e com eficiência eletroquímica (ϕ_e) > 40%.

Também, no processo de eletrodeposição da prata [20] constatou-se que a presença deste complexante, no banho de deposição, modificou a densidade de corrente do processo e teve um efeito benéfico sobre a morfologia dos filmes obtidos, pois estes foram aderentes ao substrato e uniformes.

Para liga Cu-Zn [21] a utilização de EDTA em banho alcalino fez com que os eletrodepósitos obtidos fossem de modo geral dourados e brilhantes, sendo verificado também que a velocidade do processo de deposição aumentou.

O EDTA também teve um efeito benéfico no processo de deposição de cobre sobre alumínio [22], pois foi verificado que o EDTA forma complexo com o íon Cu^{2+} e o processo de deposição apresenta alta eficiência, para baixas densidades de corrente de deposição, sendo que sob estas condições, o filme de cobre é bastante aderente.

c) Tartarato de sódio e potássio

Sal do ácido tartárico forma complexos com alguns metais, é um sólido cristalino, facilmente solúvel em água, com PM 282,23, fórmula empírica $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Estudos sobre o efeito do tartarato na eletrodeposição de Cu-Sn [23] mostraram que na presença deste aditivo a cinética foi modificada, houve redução de tensão e rachaduras do filme e o depósito foi uniforme.

O efeito do tartarato de potássio e antimônio, sobre a superfície de filmes fino de prata, obtidos a partir de um banho contendo ferrocianeto-tiocianato e tartarato também foi investigado [24] tendo como conclusão que na presença deste aditivo, os eletrodepósitos foram brilhantes e a superfície lisa.

Estes compostos foram escolhidos como aditivos neste trabalho, baseado, não apenas no relato acima, mas também devido a grande vantagem de utilização destes aditivos, como abrillantador e nivelador em estudos de eletrodeposição de metais e ligas.

2.7 Eletrodeposição de ligas metálicas

Para co-depositar dois metais é necessário que os potenciais de deposição de ambos estejam próximos, pois caso contrário, o metal mais nobre depositará preferencialmente e o metal menos nobre não será depositado.

Para aproximar os potenciais de deposição dos metais, a polarização do metal mais nobre deve ser aumentada muito mais que a polarização do metal menos nobre, o que pode ser conseguido por:

- (a) aumento na densidade de corrente;
- (b) diminuição da concentração do metal mais nobre;
- (c) complexação de um ou de ambos os metais com diferentes ligantes;
- (d) uso de determinado aditivo no banho de deposição.

2.8 Tipos de co-deposição[1]

O processo de eletrodeposição de ligas pode ser classificado em cinco tipos:

I. Co-deposição regular

Ocorre quando o processo é controlado por difusão. O efeito das variáveis do processo, na composição dos depósitos, é determinado pelas mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica e são conseqüentemente, previstos pela teoria de difusão. A percentagem do metal mais nobre no eletrodepósito é aumentada pela diminuição da densidade de corrente, elevação da temperatura, aumento da concentração total do metal no banho e agitação. Esse tipo de co-deposição ocorre geralmente em banhos contendo íons metálicos livres, mas pode ocorrer também com íons metálicos complexados. Nesta classe pode-se encontrar ligas de Pb-Sn, Bi-Cu, etc.

II. Co-deposição irregular

Caracteriza-se por ser controlada, em maior extensão, pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno da difusão. Os efeitos de algumas variáveis do processo influem na composição dos eletrodepósitos de acordo com a teoria da difusão, entretanto outras variáveis podem ter comportamento contrário a esta teoria. Também observa-se um efeito menor das variáveis do processo na composição dos eletrodepósitos em relação a um sistema regular. A co-deposição ocorre geralmente em soluções contendo íons complexos. Nesta classe podem ser incluídas ligas de Cu-Zn e Cu-Sn em soluções de cianeto.

III. Co-deposição de equilíbrio

Caracteriza-se pela deposição a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com os metais eletrodepositados. Este sistema é o único em que a razão molar dos íons metálicos no banho é igual à razão dos metais eletrodepositados.

IV. Co-deposição normal

É o termo usado para indicar os três tipos de sistemas de deposição de ligas: regular, irregular e de equilíbrio. A característica da co-deposição normal é que as proporções relativas de metais nas ligas eletrodepositadas são qualitativamente aquelas esperadas com base nos potenciais de equilíbrio dos metais na solução. A discussão do parágrafo precedente mostra que a co-deposição de equilíbrio possui características de co-deposição normal, pois a razão dos metais no depósito é a mesma do banho. Por outro lado, em co-deposição do tipo regular e irregular, o metal mais nobre deposita-se preferencialmente, assim o eletrodepósito e o banho não apresentam a mesma relação entre os metais.

V. Co-deposição anômala

Caracteriza-se pela anomalia de que o metal menos nobre deposita preferencialmente. Esta característica ocorre somente sob condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação. Pode ocorrer com íons livres ou complexados e esta frequentemente, associada à eletrodeposição de ligas contendo um dos três metais do grupo do ferro (Co, Ni, Fe).

VI. Co-deposição induzida

Caracteriza-se pela deposição de ligas contendo os metais molibdênio, tungstênio e germânio, os quais não podem ser depositados individualmente, necessitam da presença de outros metais para estimular a co-deposição, ou seja, esses metais são facilmente co-depositados na presença de metais do grupo do ferro.

Os dois últimos tipos de co-deposição referem-se à co-deposição anormal, pois com base nas considerações elementares, este tipo de co-deposição não seria esperado.

CAPÍTULO 3

Revisão Bibliográfica

3.1 Ligas de Pb-Sn

As ligas de chumbo-estanho ou estanho-chumbo formam uma série de ligas bifásicas, constituindo um sistema com formação de eutético; o ponto de fusão mais baixo é de 183 °C. A resistência mecânica atinge também um ponto máximo com adição de estanho (61,9%) correspondente à composição eutética.

O processo de eletrodeposição dessas ligas é realizado de modo geral, a partir de banhos alcalinos e ácidos [1,4-5] sendo as soluções ácidas à base de nitrato, fluoreto, fluoroborato, fluorossilicato, perclorato, pirofosfato, acetato, sulfamato, tiocianato, oxalato, cloreto, citrato, etc.

A obtenção de soluções eletrolíticas estáveis e límpidas, em pH alcalino contendo Pb e Sn não é um processo muito fácil de ser obtido, pois ao ser adicionado NaOH à solução de íons Pb^{2+} , este precipitará como $Pb(OH)_2$, que é dissolvido em excesso de base, formando o complexo $[Pb(OH)_4]^{2-}$ [25]. No entanto, no caso do Sn, as soluções aquosas de sais de Sn^{2+} sofrem hidrólise. Além disso, os compostos de Sn^{2+} são menos estáveis do que os de Sn^{4+} e em meio a NaOH, o Sn^{2+} desproporciona em Sn^{4+} e Sn e por isso as soluções de estanho devem ser preparadas recentemente [25-26].

Os banhos para deposição da liga Pb-Sn normalmente são turvos devido à formação de compostos insolúveis de Sn. A causa dessa turbidez tem sido normalmente atribuída à oxidação de Sn^{2+} para Sn^{4+} . De acordo com Beliaev [27], a turbidez pode ser impedida utilizando aditivos, tais como fenol ou cresol.

Baseados nesses fatos acreditou-se que poderia ser obtido banhos estáveis e possivelmente soluções límpidas, utilizando o sorbitol ou EDTA ou tartarato de sódio e potássio para deposição de Pb-Sn.

3.1.1 Diagrama de Pourbaix do Pb e Sn[28]

Os diagramas de Pourbaix sumarizam os potenciais de equilíbrio para os diferentes pares redox do metal como uma função do pH e também para as várias reações de hidrólise de cada estado de oxidação, de modo a conhecer as regiões de inatividade, atividade e passivação dos metais em estudo.

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram os diagramas de Pourbaix para os metais Pb e Sn.

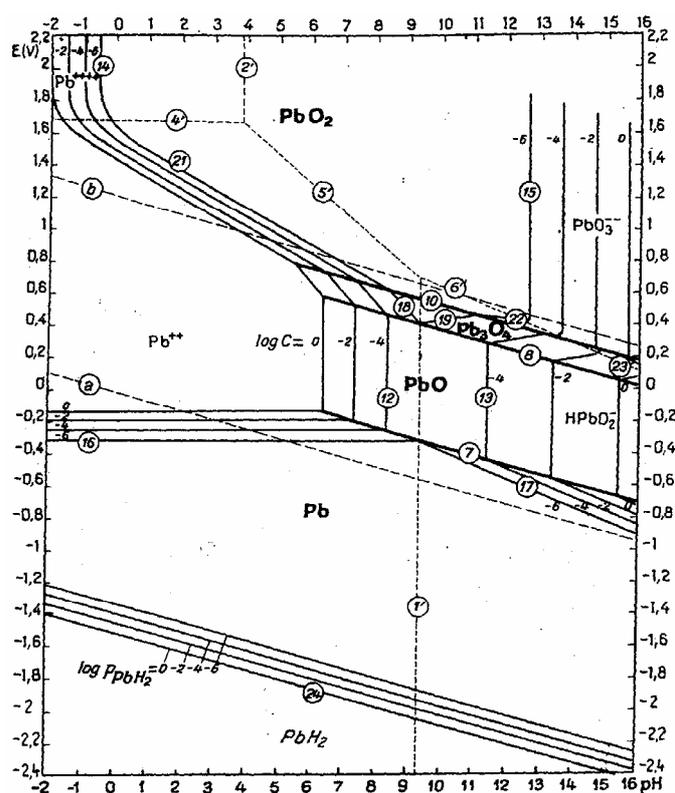


FIGURA 3.1 Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb-H₂O

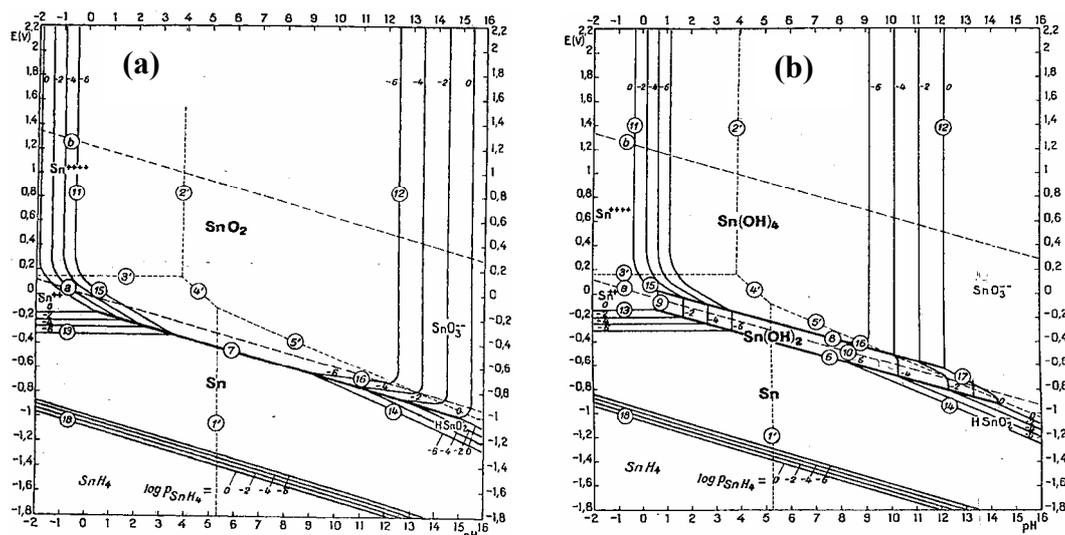


FIGURA 3.2 Diagrama de Pourbaix para os sistemas Sn-H₂O, considerando as espécies (a) SnO e SnO₂ e (b) Sn(OH)₂ e Sn(OH)₄.

Esses diagramas foram muito importantes na escolha do meio (alcalino ou ácido) e da solução a ser utilizada para deposição de Pb-Sn, pois mostram em que pH o Pb e o Sn estão solúveis.

3.1.2 Diagrama de fases da liga Pb-Sn [29]

Muito da informação sobre o controle da microestrutura ou estrutura de fase de um particular sistema de liga é exposto no que é chamado de diagrama de fases, também às vezes denominado um diagrama de equilíbrio.

Microestruturas se desenvolvem a partir de transformações de fase e as mudanças, que ocorrem entre fases, são originadas quando a temperatura é alterada (ordinariamente no resfriamento). Isto pode envolver a transição a partir de uma fase para uma outra, ou o aparecimento ou desaparecimento de uma fase.

Diagramas de fases são úteis na previsão de transformações e das microestruturas resultantes, que podem ter caráter de equilíbrio ou de não-

equilíbrio. Diagramas de fase de equilíbrio representam a correlação entre temperatura e as composições e de fases em equilíbrio [30].

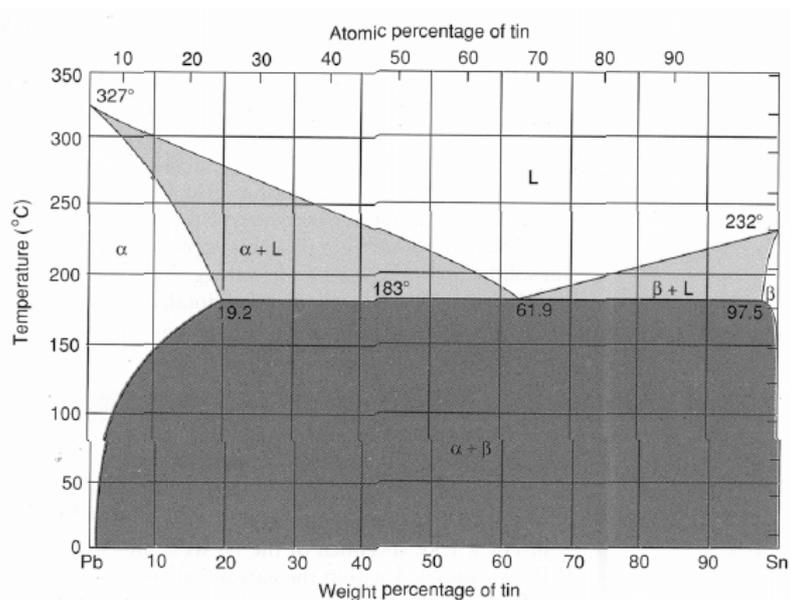


FIGURA 3.3 Diagrama de fases da liga Pb-Sn

O diagrama de fases da liga Pb-Sn é um sistema eutético comum, em que são encontradas, no diagrama, três regiões monofásicas: α , β , e líquido. A fase α é uma solução sólida rica em chumbo. A fase β é uma solução rica em Sn. Tecnicamente, Pb puro e Sn puro são considerados como sendo fases α e β , respectivamente. O ponto invariante eutético está localizado em 61,9 %Sn, em peso, e 183°C (361°F).

No caso de ligas eletrodepositadas, como a eletrodeposição não é um processo de equilíbrio químico, é possível obter uma liga que normalmente não é estável à temperatura ambiente.

A eletrodeposição de ligas Pb-Sn tem várias características interessantes. O potencial de eletrodo padrão dos dois metais difere por somente 10mv, portanto estão bem próximos e tal proximidade produz deposição de ligas a partir de processos de deposição mais simples.

As ligas de Pb-Sn estão entre um pequeno número de ligas eletrodepositadas que tem extensiva aplicação industrial, pois estas ligas são

mais resistentes à corrosão e possuem grãos mais refinados, tendo algumas vantagens sobre os depósitos dos metais individuais.

As principais aplicações desta ligas são:

(1) produção de circuitos impressos e interconexões, que são muito utilizados em indústrias eletrônicas.

(2) como camada protetora para aço, devido à sua resistência a corrosão, em que as camadas normalmente contêm 4-10% de Sn.

(3) camada superficial sobre suporte, consistindo de uma liga contendo de 7 a 10% de estanho.

(4) como camada soldável, para montagem de equipamentos eletrônicos sendo, neste caso, preferidas ligas contendo 10-60% de Sn. Além do mais, o Sn é frequentemente usado como elemento ligante na grade positiva de bateria de chumbo ácido, devido sua habilidade para inibir a formação de uma camada passiva entre a grade positiva e o material ativo da bateria [4, 31].

Ligas de Pb-Sn são depositadas de numerosos banhos, porém é evidente que depósitos obtidos a partir de soluções de sais simples são de qualidades inferiores aos obtidos por soluções de sais complexos, pois o processo de deposição a partir de soluções de sais complexos contém vários aditivos orgânicos, que são necessários para obtenção de camada mais lisas e uniformes. Por isso um banho para eletrodeposição de liga Pb-Sn a partir de uma solução menos agressiva e na presença de aditivos orgânicos mostrou-se bastante promissor.

Os banhos mais utilizados pelas industriais são de fluossilicato, fluoborato e sulfamato. O banho de fluoborato é muito usado em processos de deposição de ligas de chumbo, embora sendo mais caro do que banhos de fluossilicato, porque este é mais estável e o excesso de ácido fluobórico promove um depósito de grãos mais refinados com menos tendência para formação de dendritos [4].

Ligas de Pb-Sn podem ser obtidas por adição de Sn como fluoborato e/ou por uso de anodos de Sn solúvel, onde uma quantidade adicional de H_3BO_3 é recomendada para prevenir oxidação e hidrólise de Sn^{2+} [32].

Em banhos ácidos, o processo de deposição de ligas Pb-Sn fornece um exemplo de fenômeno raro de codeposição de equilíbrio, onde o Pb e Sn estão em equilíbrio químico com a solução de seus sais simples, em que 70% do metal total é Sn e 30% Pb, sendo que as ligas depositadas destas soluções têm a mesma razão-metal do banho, embora a maioria das ligas que são comercialmente depositadas contém menos do que 60% de estanho e o sistema de deposição que são usados pertencem ao tipo regular com o Sn, como o metal menos nobre [4].

Kim et al. [33] verificaram o efeito das condições de deposição sobre a microestrutura do eletrodepósito 80Sn-20Pb a partir de um banho contendo 11 g / l de Pb^{2+} , 28 g / l de Sn^{2+} e 103 g / l de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ na ausência de aditivo e 7,4 g / l de Pb^{2+} , 28 g / l de Sn^{2+} e 103 g / l de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ e 60 ml / l de aditivo (TALIN HSM 96) e concluíram que a adição de um aditivo refinador de grão ao banho, aumenta a polarização catódica da deposição de 80Sn-20Pb para 500 mV, sendo esta maior do que aquela obtida para o banho sem aditivo, produzindo assim, um depósito extremamente fino. A morfologia do grão do depósito obtido por correntes de pulso também foi extremamente fina em baixo ciclo ativo (10%) e baixa frequência (25 Hz) e mais espessa com o aumento do ciclo ativo e/ou frequência, aproximando a morfologia obtida por corrente direta.

A oxidação de ligas de Pb-Sn eletrodepositadas em 5M de ácido sulfúrico foi estudada [34]. A solução foi preparada a partir da adição de diferentes quantidades de PbO e SnO à solução de 1M HBF_4 , sendo que a solução de 1M de HBF_4 foi preparada de 50 wt% HBF_4 . Na solução contendo Sn foi adicionado Sn granulado puro para evitar oxidação de Sn^{2+} durante o experimento. Neste estudo foi observado que a oxidação da fase sólida

supersaturada, com até 12% de Sn em meio ácido, leva a formação de uma fase PbO com o aumento da condutividade, comparado ao PbO puro. Isto é evidente devido ao fato do pico correspondente à redução de PbO deslocar-se na direção positiva, como uma função do aumento do conteúdo de estanho na liga. Observou-se também, que a evolução de oxigênio é um tanto retardada e a quantidade de PbO₂ formado, decresce com o aumento da quantidade de estanho na liga, sendo assim, foi concluído que as ligas eletrodepositadas de Pb-Sn mostram ser boas candidatas para o uso em baterias de chumbo ácidas, pois uma fina camada da liga pode ser depositada sobre um material inerte para assegurar bom contato entre o material ativo e a grade.

Petersson e Ahlberg [35] estudaram a cinética da eletrodeposição de ligas Pb-Sn sobre eletrodo de carbono vítreo. A solução utilizada foi preparada a partir da adição de diferentes quantidades de PbO e SnO à solução de 1M HBF₄, sendo que a solução de 1M de HBF₄ foi preparada de 50 wt% HBF₄. Na solução contendo Sn foi adicionado Sn granulado puro para evitar oxidação de Sn²⁺ durante o experimento. Verificou-se neste estudo que o processo de deposição é controlado por difusão, com um mecanismo de crescimento 3D, a nucleação é instantânea e o número de sítios aumenta com o aumento do sobrepotencial. Ainda neste estudo eles verificaram que a deposição de estanho resulta em cristais bem definidos com forma tetragonal, os cristalitos têm diferentes tamanhos, o que indica difusão superficial rápida de pequenas unidades. Na presença de chumbo a microestrutura do estanho eletrodepositado muda drasticamente tornando-se semelhante à microestrutura do Pb puro. Pequena quantidade de chumbo inibiu a deposição de estanho sobre estanho e previniu a formação de dendritos, o número de sítios de nucleação é maior para deposição de chumbo e quase toda a superfície é recoberta por cristalitos 3D de tamanhos similares.

A cinética da eletrodeposição de ligas de Pb-Sn sobre eletrodo de ouro policristalino também foi estudada por Petersson e Ahlberg [36], onde a

solução utilizada foi mesma descrita anteriormente. Sendo concluído por meio deste estudo que novamente o chumbo inibiu a deposição de Sn sobre Sn e previne a formação de dendritos e o depósito obtido parece com a microestrutura do Pb puro. A principal diferença entre a deposição sobre eletrodo de carbono vítreo e ouro, está na existência de interações superficiais mais fortes para o substrato de ouro, produzindo uma camada bidimensional sobre a superfície resultando em novo crescimento sobre a superfície desta camada.

Rama [37] estudou o processo de eletrodeposição de várias ligas (Sn-Zn, Sn-Pb, Sn-Ni, Sn-Cu, Zn-Cu, Ni-Cu) a partir de um banho de pirofosfato e verificou que foi possível para todos os casos, obter depósito de ligas bastante satisfatório de alguma desejada composição, incluindo aquelas de importância industrial, por meio de variações das condições de operação. As ligas obtidas foram em geral de grãos mais refinados do que o correspondente ao metal individualmente, a eficiência catódica foi próxima a 100% no caso da liga Sn-Pb.

Roehl [38] verificou que camadas de ligas de Pb-Sn sobre lâmina de aço melhoram a aplicabilidades da mesma e que a composição da solução de deposição é um fator importante para o sucesso do processo.

Seabright [39] padronizou métodos de operação e condições para depositar ligas de Pb-Sn com um alcance de 3% até 60% de Sn, com auto grau de uniformidade e com um mínimo de controle de medidas. Para obter uma liga 7% Sn e 93% Pb a composição será 7,0 g / L Sn total, 6,0 g / L Sn^{2+} , 88,0 g / L Pb, 40,0 g / L de ácido fluobórico livre, 25 g / L de ácido fluobórico, 0,5 g / L de cola, para uma temperatura de 60-100° F, pH 0,5 ou menos. Para obter uma liga de 60% Sn e 40% Pb a composição é 60 g / L Sn total, 55 g / L Sn^{2+} , 25 g / L Pb, 80 g / L de ácido fluobórico livre, 25 g / L de ácido fluobórico, 5 g / L de cola, para uma temperatura de 60-100° F.

Clifton [40] patenteou banhos em que os metais estão presentes como compostos de ácido sulfâmico, que fornecem operações mais satisfatórias

e depósitos melhores. Neste estudo foi usado um banho de sulfamato, onde foi utilizada uma solução de sulfamato de chumbo, já existente na literatura, a qual foi adicionada sulfamato de estanho. O sulfamato de estanho foi produzido por ação eletrolítica em um banho contendo ácido sulfâmico e anodos de estanho.

Com o propósito de obter ligas de Pb-Sn homogêneas, não porosas e mais densas com uma superfície lisa, uniforme e também controlar a razão dos metais co-depositados com respeito à razão da concentração destes metais no banho de deposição, Roehl [41] patenteou o uso de uma classe especial de compostos orgânicos, como aditivo orgânico em banho de fluoborato, que são produzidos por reação de óxido etileno com um fenol ou fenol substituído. Utilizando assim um banho contendo fluoborato de chumbo, fluoborato de estanho, ácido fluobórico 100%, ácido bórico, aditivo (produto da reação óxido etileno-beta nafitol), obteve uma liga de Pb-Sn nova, em relação as já obtidas, a qual apresentou ótimas qualidades.

Devido à importância desta liga estudos de sua caracterização física e processos de oxidação têm sido realizados como:

Wong e Andricacos [42] utilizaram a voltametria, em eletrodo de disco rotatório, para determinar a composição de ligas Pb-Sn. A liga foi obtida por meio de um banho contendo 0,25 mol/L de ácido fluobórico, 0,25 mol/L de ácido bórico, 0,15 mol/L de fluoborato de chumbo, 0,17-0,36 mol/L de fluoborato de estanho e 0,5 g/L de Triton X-100, sendo verificado que a técnica da voltametria combinada com um eletrodo de disco rotatório permite a determinação da composição desta liga.

Castro et al. [43] estudaram a microestrutura de ligas Pb-Sn em composição hipoeutética, hipereutética e eutética sobre processo de resfriamento e observaram que para ligas hipereutéticas a mudança na morfologia ocorre com o aumento do processo de resfriamento de 26° até 20° e está acompanhado por um refinamento de dendrito primário da fase β -Sn. Para as ligas estudadas, o eutético tem exibido morfologia irregular com o aumento do processo de

resfriamento. Os resultados indicam que existe um processo de resfriamento crítico que causa a transição de eutético laminar para eutético irregular no sistema Pb-Sn, sendo que a morfologia do eutético é laminar se $\Delta T_e \leq 6K$ e irregular se $\Delta T_e \geq 6K$.

3.2 Ligas de Pb-Cu

As ligas de Pb-Cu são manufaturadas por fusão ou processos metalúrgicos, no entanto o processo de eletrodeposição oferece vantagens definidas sobre estes métodos, pois por meio desta técnica é possível ter um maior controle sobre as variáveis do processo, bem como da morfologia dos eletrodepósitos.

Certas dificuldades no processo de eletrodeposição da liga Pb-Cu são facilmente observadas, como: (a) a solubilidade dos dois metais no estado sólido não é favorável, ou seja, a liga será principalmente do tipo mistura, (b) muitos dos sais destes metais, especialmente os de Pb, são insolúveis limitando assim os ânions que podem estar presentes na solução, (c) depósitos relativamente espessos são requeridos para propósitos práticos, neste caso o processo deve ter uma velocidade de deposição apropriada e deve conter uma grande quantidade (reserva) dos dois íons metálicos na solução.

As ligas Pb-Cu são depositadas a partir de banhos de íons simples e complexos, sendo que os banhos de íons simples são ácidos e de íons complexos básicos, em que o principal estímulo para a investigação desta liga é devido a possibilidade de utilização em revestimentos de buchas e mancais, também essas ligas constituem a grande família das ligas para fabricação de mancais de deslizamento.

O potencial entre o eletrodo padrão de cobre e chumbo difere de aproximadamente 0,45 V, que está dentro do limite permitido para obter codeposição de metais com sucesso, a partir de soluções de sais simples tais

como: fluoborato, fluosilicato, perclorato, nitrato e disulfonato benzeno. Contudo os depósitos obtidos dessas soluções não possuem qualidades adequadas para aplicação, ou seja, são dentríticos ou rugosos, sendo assim vários compostos têm sido adicionados às soluções contendo os dois metais, com intuito de aproximar os valores de potencial dos mesmos, porém os depósitos obtidos não se comparam em qualidade com os obtidos a partir de banhos de cianeto-tartarato.

O cobre, na presença de OH^- , forma um precipitado azul correspondente ao hidróxido de cobre (II), que é insolúvel em excesso de reagente [25].

No caso do banho para eletrodeposição Pb-Cu o grande desafio foi preparar um banho alcalino de Pb-Cu, em que principalmente o Cu deveria estar complexado, caso contrário este precipitaria como $\text{Cu}(\text{OH})_2$, assim como aproximar o potencial de deposição dos dois metais para que ocorra co-deposição.

3.2.1 Diagrama de Pourbaix do Cu [28]

As Figuras 3.4 (a) e (b) mostram os diagramas de Pourbaix para o Cu.

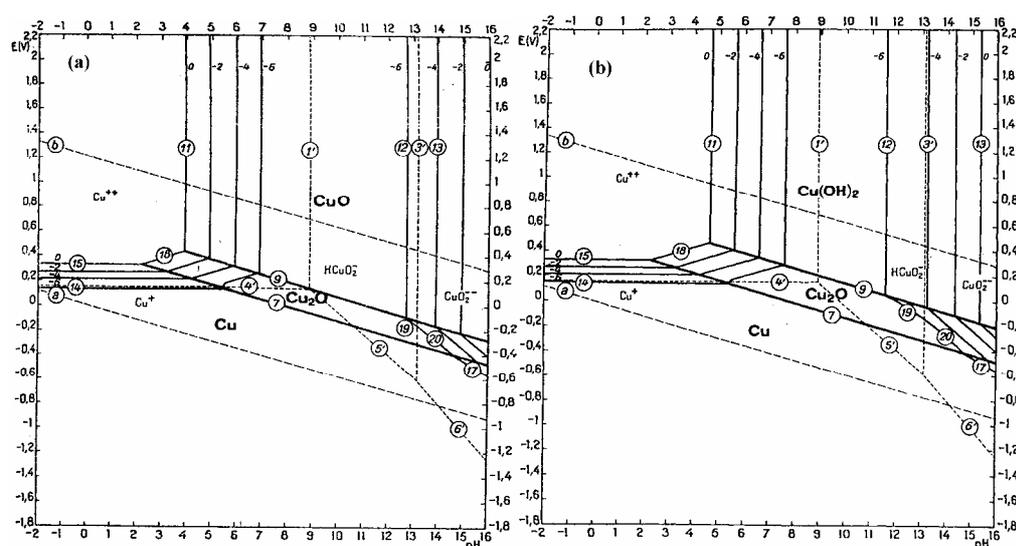


FIGURA 3.4 Diagrama de Pourbaix para os sistemas Cu-H₂O, considerando as espécies (a) Cu, CuO e Cu₂O e (b) Cu, Cu₂O e Cu(OH)₂.

Esses diagramas foram importantes na escolha do pH e da solução a ser utilizada para deposição de Pb-Cu.

3.2.2 Diagrama de fases da liga Pb-Cu [29]

Na Figura 3.5 é apresentado o diagrama de equilíbrio da liga Pb-Cu.

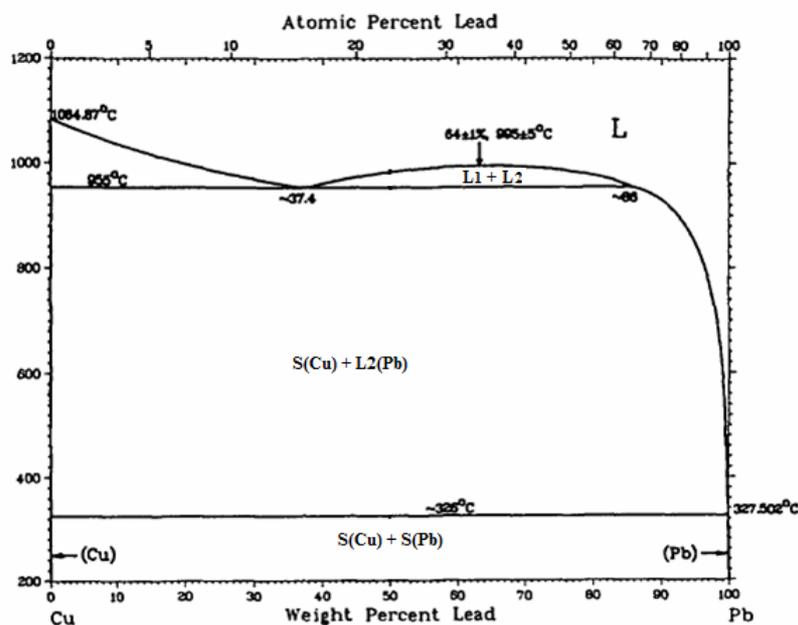


FIGURA 3.5 Diagrama de fases da liga Pb-Cu

O diagrama de fases da liga Pb-Cu é um sistema monotético, pois possui uma fase semi-sólida entre 326 e 955 °C e a principal informação tirada deste diagrama é que nos estado sólido o Pb e o Cu são imiscíveis.

Como dito anteriormente as ligas de Pb-Cu podem ser obtidas tanto de soluções de íons simples ou complexados.

Em geral, as ligas de Pb-Cu produzidas a partir de soluções de íons simples, só são obtidas quando a densidade de corrente limite para o cobre é excedida, sendo assim a maioria dos depósitos produzidos, sob determinadas condições, foram de qualidade inferior.

Na presença de aditivos é possível obter a liga em densidades de corrente limite inferiores para o cobre, obtendo-se depósitos de boa qualidade, quando há um determinado controle das condições de deposição, pois foi verificado que depósitos mais densos tornaram-se áspero e irregular.

Banhos a base de fluoboratos, para deposição destas ligas, apresentaram codeposição satisfatória somente na presença de aditivos, onde os mais efetivos foram gelatina, tiouréia e proteína processada.

Neste contexto verifica-se quão promissora é a criação de novos banhos para eletrodeposição desta liga, pois sabe-se que na presença de aditivos pode-se obter um depósito de boa qualidade a partir de um banho menos agressivo, devido aos bons resultados obtidos com os estudos destes metais na presença de alguns aditivos orgânicos.

Beliaev et al. [44] estudaram a deposição de ligas Pb-Cu a partir de soluções de ácido benzeno disulfônico e verificaram que o banho de deposição deve conter 1 g/L de cola para a codeposição ocorrer, obtendo-se assim depósitos de grãos refinados, liso, não poroso e que foram aderentes ao aço, sendo que as camadas depositadas não devem ultrapassar uma espessura de 10 μ , porque camadas mais espessas tornam-se pulverulentas.

Skirstymonskaia [45] realizou um estudo sobre o processo de deposição de ligas de Pb-Cu a partir de um banho contendo 300g/L de Pb(NO₃)₂, 12g/L de Cu(NO₃)₃.3H₂O, 50g/L de KNO₃, 10g/L de NH₄Cl, 20g/L de ácido tartárico e 5mL/L de HNO₃. As principais conclusões deste trabalho foram: depósitos densos da liga são obtidos somente se o conteúdo de chumbo do depósito for maior que 50% e para obter tal densidade o conteúdo de chumbo no banho tem que ser aproximadamente 1mol/L ou utilizando-se alta densidade de corrente e uma concentração de chumbo menor, sendo que nesta condição os depósitos foram porosos.

Raub [46] obteve depósitos de ligas Pb-Cu brilhantes, lisos e uniformes, contendo 12% de Pb e uma espessura acima de 6mm, a partir de um banho ácido de perclorato contendo tiouréia.

Os mais importantes banhos alcalinos, encontrado na literatura para deposição de ligas Pb-Cu, são constituído de cianeto-tartarato e tartarato-citrato, onde os banhos cianetados são mais utilizados pelas indústrias devido a obtenção de melhores depósitos.

No processo de deposição de ligas Pb-Cu a função do íon cianeto é complexar o cobre pois é sabido que o cianeto não forma complexo com o chumbo, sendo este complexado por íons citrato ou tartarato em solução alcalina. Estes íons que complexam o chumbo não reagem com os complexos cianetados de cobre, já os íons hidróxidos são necessários no banho porque ajudam na formação de íons complexos de chumbo.

Ferguson et al. [47] estudaram um banho alcalino cianeto-tartarato para deposição de ligas Pb-Cu e verificaram que o chumbo é depositado mais facilmente do que o cobre mesmo tendo potencial estático mais negativo. Observou ainda, que aumentando o conteúdo de cianeto no banho, há uma diminuição do conteúdo de cobre e aumento do conteúdo de chumbo no depósito, este resultado é devido ao efeito do cianeto livre no banho que faz com que os potenciais dos metais fiquem mais próximos favorecendo assim a deposição do metal menos nobre, no caso o chumbo. Já para um aumento da concentração do íon tartarato, aumenta o conteúdo de cobre na liga, o que indica que o íon tartarato complexa o chumbo efetivamente reduzindo assim, sua facilidade de deposição.

Visto que, neste caso o chumbo é menos nobre do que o cobre no banho alcalino cianeto-tartarato e ainda deposita preferencialmente, tal tipo de codeposição é dita anômala.

Os depósitos obtidos a partir de banhos citrato-tartarato foram menos satisfatórios do que os obtidos por meio de cianeto-tartarato. No banho

citrato-tartarato o chumbo foi menos nobre do que o cobre, sendo menos depositado, fato evidente na pequena percentagem de chumbo no depósito e esta tendência mostrou que a deposição do banho citrato-tartarato é do tipo regular.

Roszkowski et al. [48] investigaram a deposição de ligas Pb-Cu de uma solução contendo 7% de etilenodiamina, em que óxido de cobre e hidróxido de chumbo foram dissolvido. Porém este banho não foi viável porque o depósito obtido não possuía boa qualidade. Adicionando-se a este banho matéria orgânica, obteve-se depósitos de aproximadamente 0,08mm de espessura, liso e satisfatoriamente aderente ao aço, no entanto eram depósitos quebradiços.

Young et al. [49] estudaram a eletrodeposição de ligas Pb-Cu a partir de soluções de fluoborato, variando-se a razão da concentração de metal no banho, pH da solução, temperatura, densidade de corrente aplicada e verificaram que sob condições normais de concentração do metal na solução, acidez, temperatura e densidade de corrente, o chumbo não deve ser co-depositado de soluções de fluoborato com cobre, sendo assim um número de aditivos, tais como gelatina, fluoborato de sódio, fluoborato de amônia, resorcinol, melão, proteína processada, β -naftol, uréia, tiouréia, etc, que são comumente utilizados em banhos para deposição de cobre e também de chumbo foram também investigados, sendo observado que alguns desses aditivos como a gelatina, proteína processada e tiouréia, permitiram a co-deposição de chumbo com cobre, porém os depósitos obtidos foram quebradiços e não sendo recomendada sua utilização.

Mohamed et al. [50] estudaram o processo de eletrodeposição de Pb-Cu a partir de um banho contendo um mistura de nitrato de chumbo, nitrato de cobre e gluconato de sódio e obtiveram uma liga do tipo regular, em que o Cu é o metal mais nobre e concluíram que o conteúdo de Pb, no depósito, aumentou com o aumento na densidade de corrente e o depósito obtido era constituído de uma mistura de cristais dos dois metais e a morfologia continha dendritos dispersos sobre a superfície do substrato.

Jovic et al. [51] fizeram a caracterização de finas camadas de ligas binárias produzidas eletroquimicamente por meio da voltametria de varredura linear e verificaram que o voltamograma da liga Pb-Cu, apresentou dois picos separados de dissolução, aos quais foi atribuído a dissolução de cada metal individualmente.

CAPÍTULO 4

Materiais e Métodos

4.1 – Equipamentos

4.1.1 Potenciostato

Utilizou-se nesse trabalho um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 173, com um conversor de corrente-tensão módulo PAR 179(coulômetro para medida de cargas), acoplado a um programador universal de sinais módulo PAR 175 e um Potenciostato / Galvanostato GAMRY PCI-4 750mA.

4.1.2 Registrador

O registro das curvas voltamétricas foi obtido pelo uso de um registrador x-y-t ECB-RB 400.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise morfológica dos depósitos de Pb-Sn e Pb-Cu eletrodepositados sobre platina, foi utilizado um microscópio eletrônico XL 30 FEG.

Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente sobre eletrodo de platina removível, que eram encaixados em um suporte e logo após eram recobertos com ouro.

4.1.4 pHmetro

Para análise da estequiometria das espécies complexas de chumbo, cobre e estanho, presentes no banho de deposição foi utilizado um pH-metro B474 da Micronal.

4.1.5 Espectroscopia por dispersão de energia de raio-X (EDX)

Para análise morfológica dos eletrodepósitos, quanto à percentagem dos elementos presentes nos depósitos, foi utilizado um eLX Oxford, EDS Si/Li, Be ultrathin window.

4.1.6 Difração de raio-X

As análises de difração de raio X foram feitas a partir da radiação $\text{CuK}\alpha$ (1.54051\AA), com incidência rasante e varredura de 2θ fixando $\omega = 2^\circ$, usando um X-ray goniometer Rigaku Rotaflex RU 200B.

4.2 – Célula eletroquímica e eletrodos

4.2.1 Célula eletroquímica

Nas eletrodeposições com eletrodo estacionário foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro do tipo Methron, com tampa de teflon para 3 eletrodos, conforme a Figura 4.1.

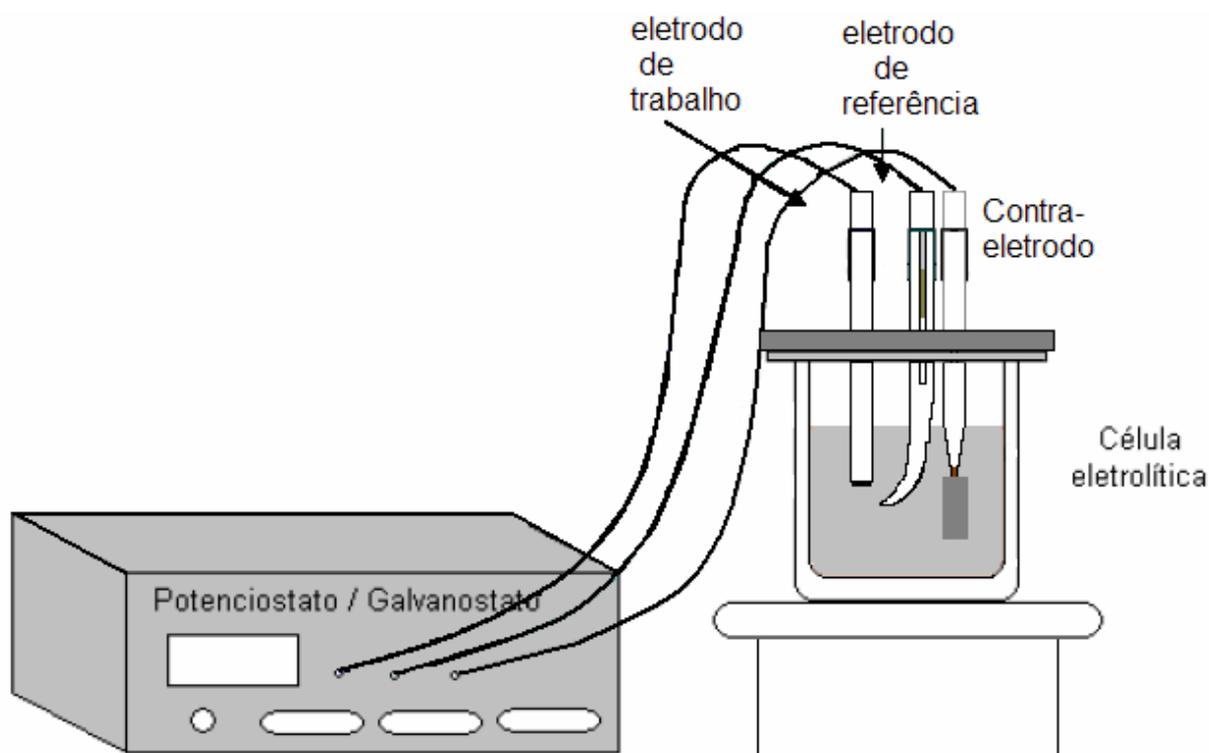


FIGURA 4.1 Célula eletroquímica para três eletrodos

4.2.2 Eletrodos

4.2.2.1 Eletrodo de trabalho

Foram utilizados quatro tipos de eletrodos para a investigação do processo de eletrodeposição: um eletrodo de disco de platina embutido em teflon com $0,2 \text{ cm}^2$ de área geométrica, um eletrodo de chumbo embutido em resina epóxi com área geométrica de $0,2 \text{ cm}^2$, um eletrodo de cobre e um eletrodo de estanho, ambos embutidos em teflon, com área de $0,3 \text{ cm}^2$ e $0,4 \text{ cm}^2$, respectivamente, para a verificação da reação de desprendimento de hidrogênio e processos catódicos envolvidos no processo de eletrodeposição.

4.2.2.2 Eletrodo auxiliar

Como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi utilizado uma placa de platina, a qual era posicionada um pouco abaixo do eletrodo de trabalho e paralelo ao mesmo.

4.2.2.3 Eletrodo de referência

Todos os potenciais são referidos contra o eletrodo de Hg/HgO 1M NaOH. Este eletrodo foi sempre utilizado dentro de uma camisa contendo 1M de NaOH a qual tinha em sua parte inferior um fio de platina.

4.3 Reagentes

4.3.1 Água

Na preparação das soluções e lavagem dos materiais, utilizou-se água desionizada.

4.3.2 Reagentes

No preparo das soluções foram utilizados reagentes de grau P.A., da marca Merck. As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir dos seguintes reagentes: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tartarato de sódio e potássio, sorbitol, e EDTA.

4.4 - Metodologia

4.4.1 Otimização do eletrodo de trabalho

O eletrodo de platina foi inicialmente polido na politriz, com um pano de feltro umedecido com água e alumina 1,0 μm e 0,3 μm , lavado com água destilada e, em seguida, colocado em uma solução sulfonítrica para remover as impurezas adsorvidas.

Os eletrodos de Cu, Pb e Sn, foram polidos com lixa 600 e lavados com água destilada previamente às medidas eletroquímicas.

Para as análises de MEV, EDX e difração de raios X os eletrodos de platina, foram previamente lixados com lixa 600 e 1200 e logo após com alumina 1,0 μm e 0,3 μm .

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

5.1 - Caracterização do banho de deposição para ligas Pb-Sn e Pb-Cu por meio de titulação potenciométrica

Foram realizados estudos por meio da titulação potenciométrica dos sistemas: Pb-Sn e Pb-Cu, assim como também dos metais individualmente, na presença de sorbitol, EDTA e tartarato de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) com o intuito de entender a química do banho de deposição.

5.1.1 Sistema Pb-Sn

5.1.1.1 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ na presença de sorbitol com NaOH

A Figura 5.1(a) mostra a titulação potenciométrica de 50,0 mL de solução 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M.

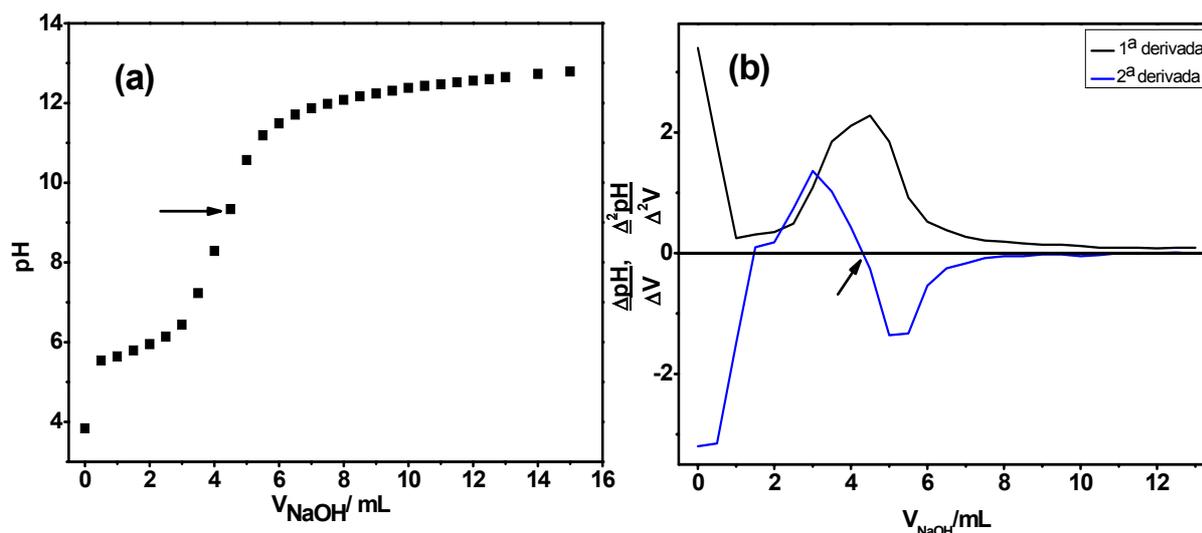


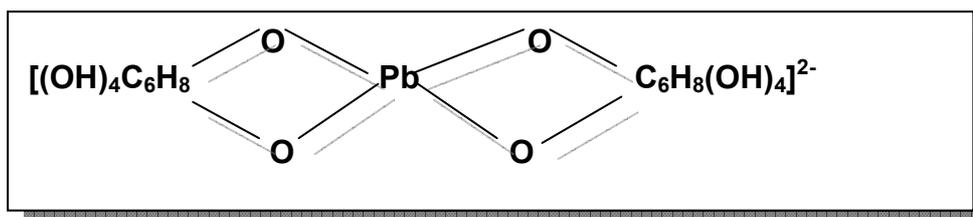
FIGURA 5.1: (a) Curva de titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

Verificou-se, durante a titulação potenciométrica, que ao adicionar NaOH à solução contendo íons chumbo e sorbitol, esta se mantém límpida até o $\text{pH} \sim 7,74$, a partir do qual, a solução torna-se leitosa, pois um composto de chumbo começa a precipitar.

Na Figura 5.1(a), observa-se um ponto de equivalência ($\text{pH} \sim 9$), em que a relação estequiométrica encontrada foi $[\text{OH}^-] / [\text{Pb}^{2+}] = 3 : 2$, a qual foi determinada a partir de cálculos utilizando o volume de equivalência ($V_{\text{eq}} = 4,3 \text{ mL}$, encontrado por meio da 1ª e 2ª derivada (Fig. 5.1(b)).

Este resultado leva a inferir que o precipitado branco deve-se ao composto $[\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb} \leftarrow : \text{OC}_6\text{H}_8(\text{OH})_5]^+$, corroborando com o resultado já encontrado na literatura [58]. Também, segundo Pourbaix [28] a partir de $\text{pH} \sim 7$ os íons Pb^{2+} precipitam como PbO (anidro, amarelo).

A partir do $\text{pH} \sim 9$, o precipitado vai se dissolvendo, sendo que em $\text{pH} = 12,7$ está totalmente dissolvido e o composto formado de acordo com a literatura [58] é:



Deve-se lembrar que o sorbitol presente na solução eletrolítica estabiliza o ânion formado, dificultando sua precipitação como PbO . Além disso, pode-se observar que a presença deste aditivo retardou a precipitação de íons chumbo, a qual, de acordo com Pourbaix [28], ocorre a partir de $\text{pH} \sim 7$ e no presente caso iniciou-se em $\text{pH} = 7,74$.

5.1.1.2 - Titulação potenciométrica da solução de SnCl_2 na presença de sorbitol com NaOH

É apresentado na Figura 5.2(a) a curva de titulação potenciométrica de 50,0 mL de solução 0,05M de SnCl_2 + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M.

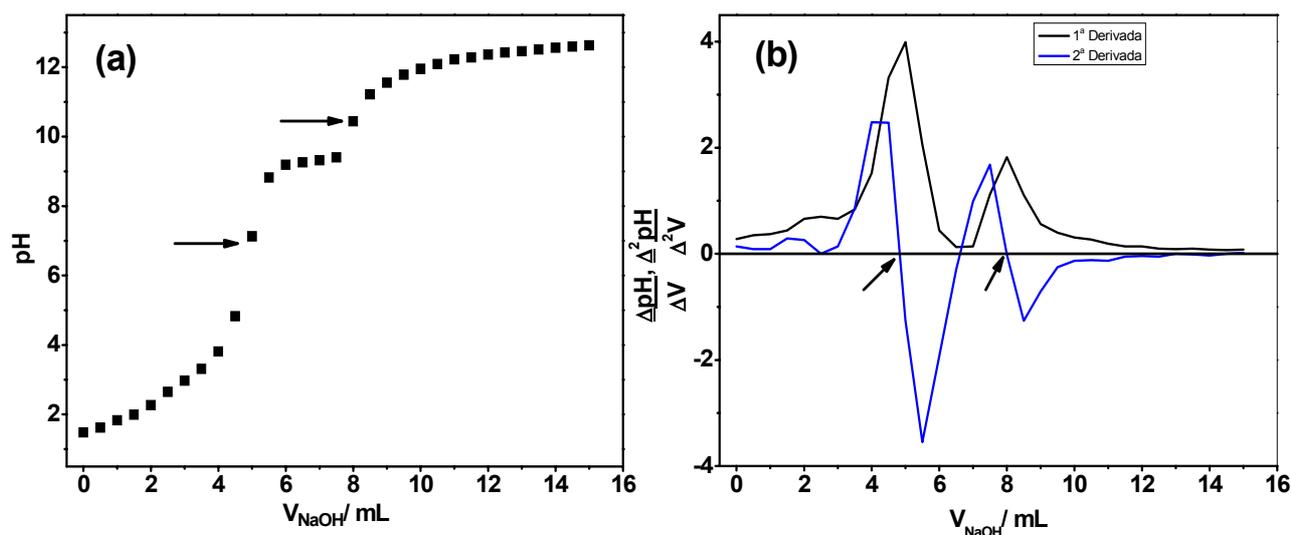
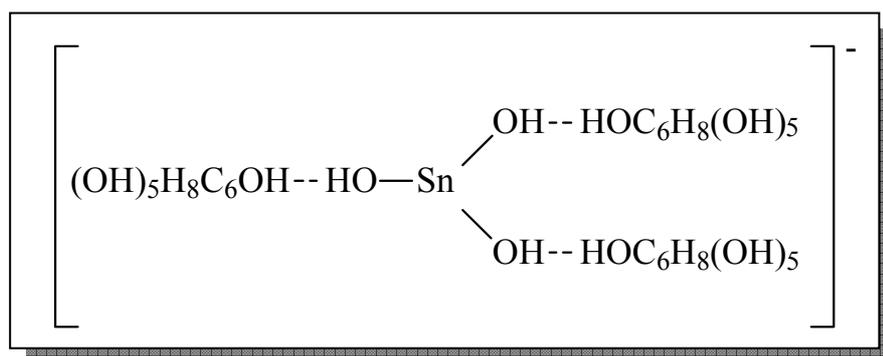


FIGURA 5.2: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M SnCl_2 + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

Antes do início do processo de titulação, a solução (pH ~ 1,7) apresenta-se levemente turva (coloração esbranquiçada) e à medida que foi adicionado NaOH, a precipitação tornou-se mais significativa até o pH ~ 7. Novas adições de base, a partir deste ponto, solubilizam muito lentamente o precipitado e em pH ~ 13 a solução torna-se límpida.

Dois pontos de equivalência foram obtidos para o sistema Sn^{2+} e sorbitol. No 1º ponto, a relação estequiométrica foi $[\text{OH}^-] / [\text{Sn}^{2+}] = 2 : 1$ (pH ~ 7, $V_{\text{eq}} = 4,8$ mL) e conforme a literatura [25, 28, 59], refere-se ao $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e para o 2º ponto de equivalência, obteve-se a seguinte estequiometria $[\text{OH}^-] / [\text{Sn}^{2+}] = 1 : 1$ (pH ~ 10, $V_{\text{eq}} = 8,0$ mL). Neste caso começa a solubilizar $\text{Sn}(\text{OH})_2$ formando, como já encontrado na literatura [60], o seguinte complexo:



É importante observar que em pH = 10 apenas 10^{-4} M de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ é transformado em íon estanito $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ [28]. Como já mencionado anteriormente, a dissolução total do precipitado ocorre em pH ~ 13 e o composto formado é o $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ [28, 59-60].

5.1.1.3 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ na presença de sorbitol com NaOH

A partir dos resultados obtidos para os metais individualmente, foi realizada titulação potenciométrica para o banho contendo Pb^{2+} , Sn^{2+} e sorbitol, como pode ser visto na Figura 5.3(a).

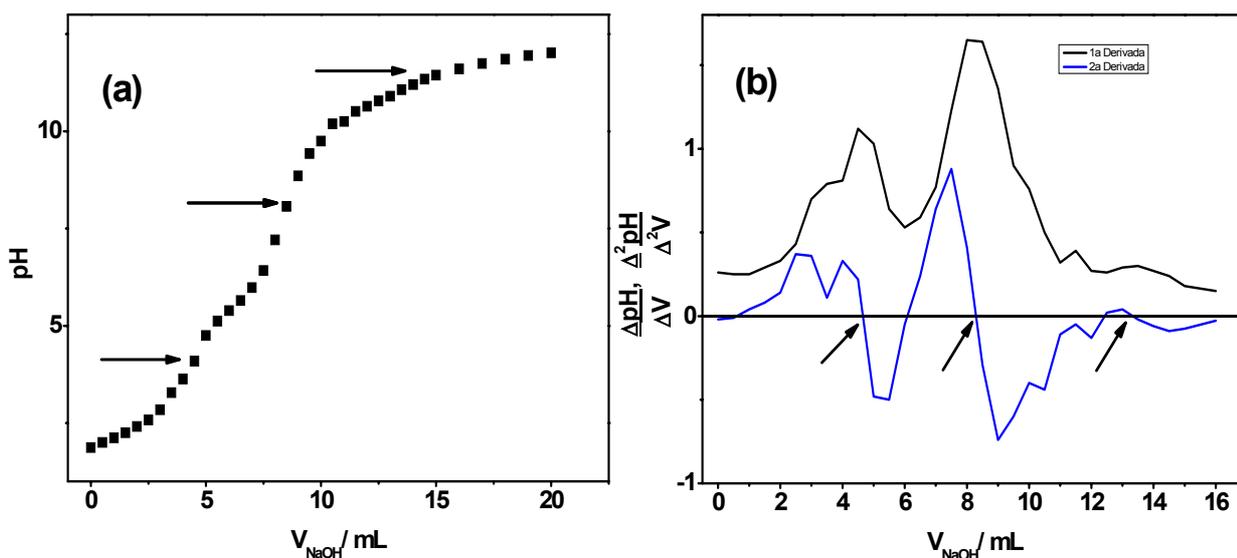


FIGURA 5.3: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,4\text{M}$ de sorbitol com solução de NaOH $0,9706\text{M}$, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

A solução inicial apresentou-se levemente turva (precipitado branco, $\text{pH} \sim 1,87$). Ao adicionar NaOH, a precipitação foi ficando muito mais significativa e a partir do 2º ponto de equivalência, a turbidez diminui sendo que em $\text{pH} \sim 12$ a solução está límpida.

Foram considerados três pontos de equivalência conforme as figuras 5.3(a) e 5.3(b). No 1º ponto de equivalência a relação estequiométrica encontrada foi de 2 : 1 ($\text{pH} \sim 4,5$, $V_{\text{eq.}} = 4,6$ mL), onde ocorre provavelmente a formação de Sn(OH)_2 , pois neste pH o Pb está solúvel e para o 2º ponto de equivalência, a relação estequiométrica encontrada foi de 1 : 1 ($\text{pH} \sim 8$, $V_{\text{eq.}} = 8,3$ mL), propondo-se neste caso que parte de Sn(OH)_2 dissolve-se formando $[\text{Sn(OH)}_3]^-$.

No 3º ponto de equivalência a relação estequiométrica encontrada foi de 3:1 ($\text{pH} \sim 12$, $V_{\text{eq.}} = 13,8$ mL), onde ocorre a formação de um composto de chumbo solúvel.

Estes resultados nos levam a inferir que para obter uma solução alcalina límpida dos íons Pb^{2+} e Sn^{2+} na presença de sorbitol, o pH do meio deve ser maior ou igual a 12.

Para melhor entender como o sorbitol estava afetando a solução, foi realizada a titulação potenciométrica da solução contendo Pb e Sn na ausência do aditivo, como pode ser verificado na Figura 5.4.

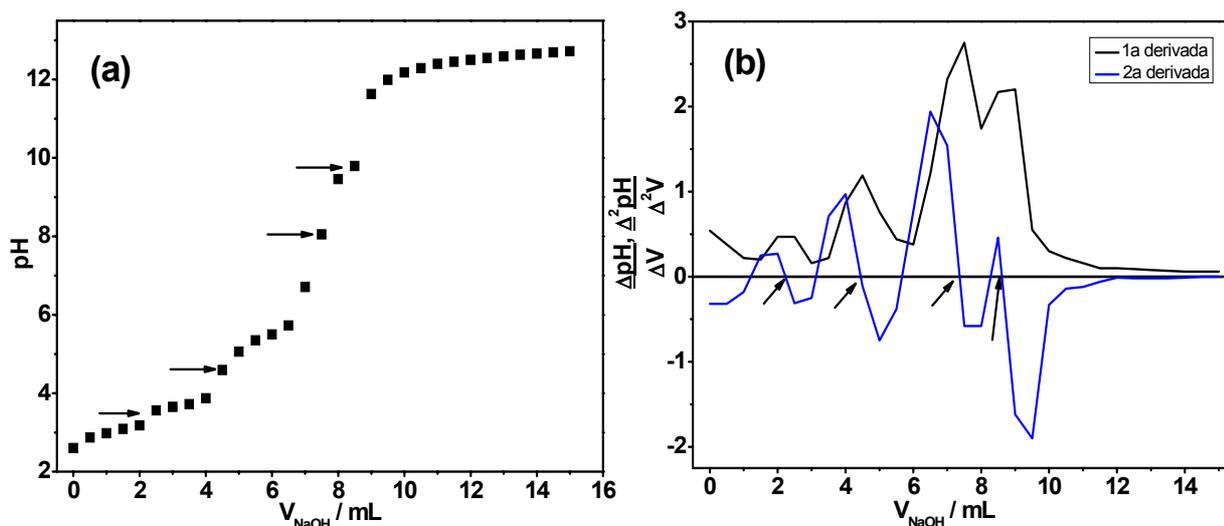


FIGURA 5.4: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2$ com solução de $\text{NaOH } 0,9706\text{M}$, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

A solução era inicialmente turva ($\text{pH} \sim 2,4$), continha um precipitado branco, provavelmente de $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [59] e a medida que foi sendo adicionado base, aumentava a precipitação. A partir de $\text{pH} \sim 6$ começa também a formar um precipitado amarelo, PbO [59], neste momento o pH começa a variar muito e até o final da titulação ($\text{pH} \sim 13$) não foi possível a solubilização dos precipitados. No entanto, na presença do sorbitol houve solubilização em $\text{pH} \sim 12$.

Comparando-se os resultados de titulação potenciométrica dos íons Pb^{2+} e Sn^{2+} na ausência e presença de sorbitol, pode-se verificar que na ausência deste aditivo, não foi possível preparar o banho, pois ocorre uma mistura de precipitados.

5.1.1.4 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ na presença de EDTA com NaOH

A Figura 5.5 mostra a titulação potenciométrica de 50,0 mL de solução 0,05M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M.

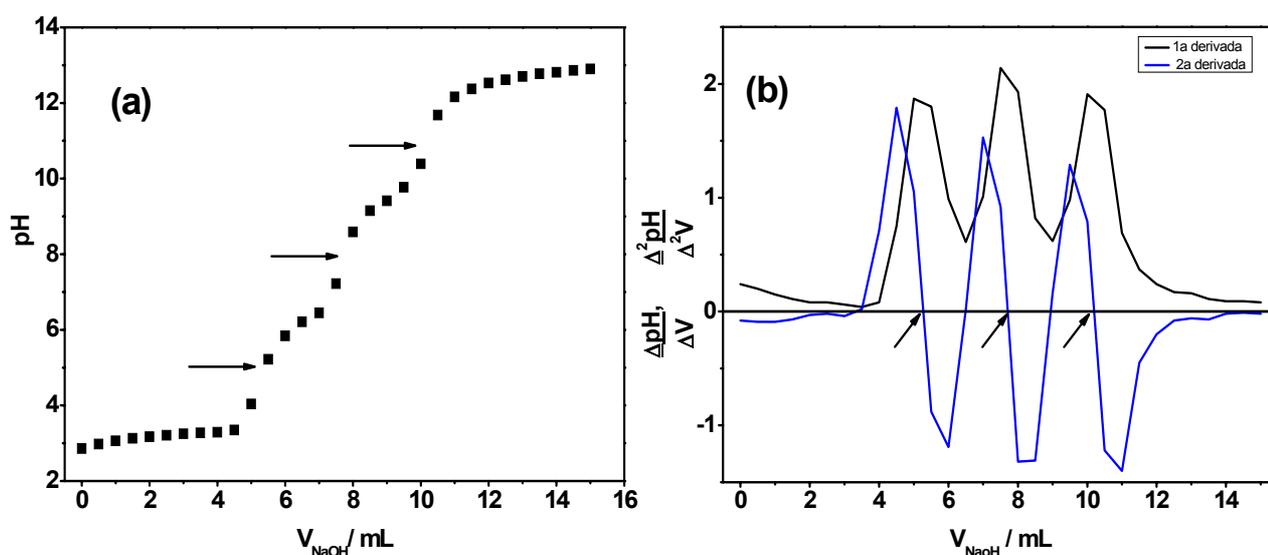


FIGURA 5.5: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

Inicialmente, a solução apresentou um precipitado branco; ao adicionar NaOH, o precipitado foi sendo dissolvido e em pH ~ 3,5 a solução torna-se completamente límpida.

Pode-se verificar nas Figuras 5.5(a) e 5.5(b), três pontos de equivalência, em que o 1º ponto de equivalência possui a relação estequiométrica $[\text{OH}^-] / [\text{H}^+] = 1 : 1$ (pH ~ 5, $V_{\text{eq}} = 5,15$ mL), que refere-se a neutralização dos íons H^+ do EDTA, resultante da reação 1 : 1 dos íons Pb^{2+} com EDTA formando $[\text{PbY}]^{2-} + 2\text{H}^+$, onde Y^{4-} é a fração de todo o EDTA livre e segundo Harris[54], o mínimo pH para formação do complexo $[\text{Pb}(\text{EDTA})]$ é

~ 3. O 2º ponto de equivalência, relação estequiométrica $[\text{OH}^-] / [\text{H}^+] = 1 : 1$ (pH ~ 8, $V_{\text{eq}} = 7,7$ mL), refere-se a neutralização parcial do EDTA que está em excesso e o 3º ponto de equivalência, relação estequiométrica $[\text{OH}^-] / [\text{H}^+] = 1 : 1$ (pH ~ 10,5, $V_{\text{eq}} = 10,2$ mL), neutralização total do EDTA.

Para confirmar estes resultados, foi realizada a titulação potenciométrica da solução contendo somente EDTA, como pode ser visto na Figura 5.6.

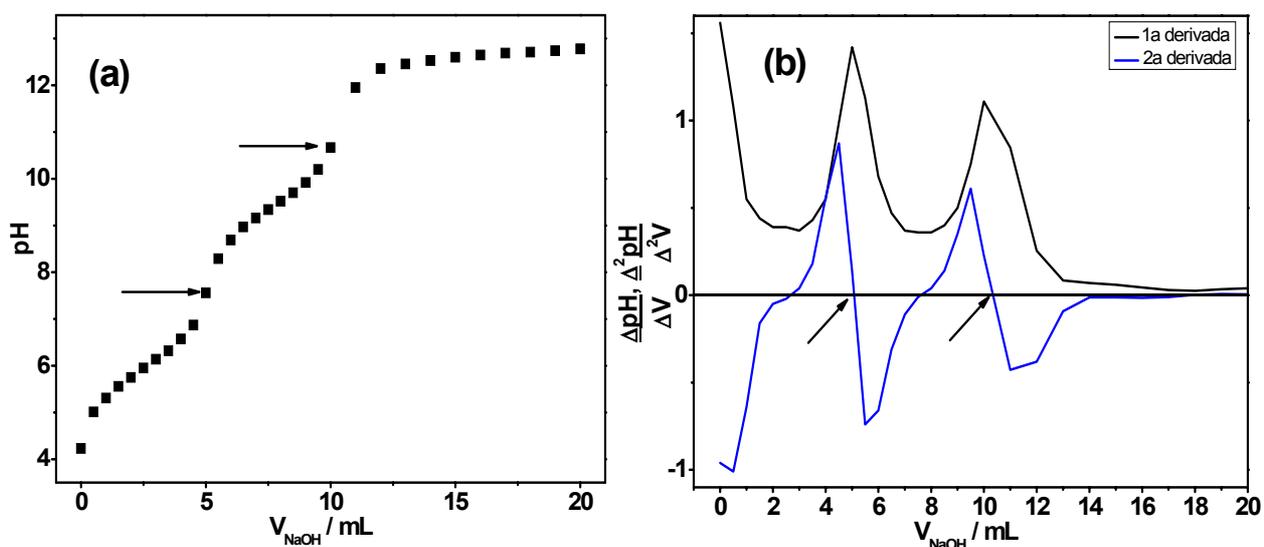


FIGURA 5.6: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

A solução em momento algum apresentou precipitado.

Como pode ser notado na Figura 5.6(a) e 5.6(b), 2 pontos de equivalência podem ser observados. Para o 1º ponto de equivalência (pH ~ 7,6, $V_{\text{eq}} = 5,07$ mL), a relação estequiométrica encontrada foi $[\text{OH}^-] / [\text{H}^+] = 1 : 1$, para a qual é atribuída a neutralização parcial do EDTA e para o 2º ponto de equivalência, cuja relação estequiométrica foi $[\text{OH}^-] / [\text{H}^+] = 1 : 1$ (pH ~ 10,6, $V_{\text{eq}} = 10,28$ mL), refere-se a neutralização total do EDTA, ou seja, neutralização de dois H^+ .

5.1.1.5 - Titulação potenciométrica da solução de SnCl_2 na presença de EDTA com NaOH

É apresentado na Figura 5.7 a curva de titulação potenciométrica de 50,0 mL de solução 0,05M de SnCl_2 + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M.

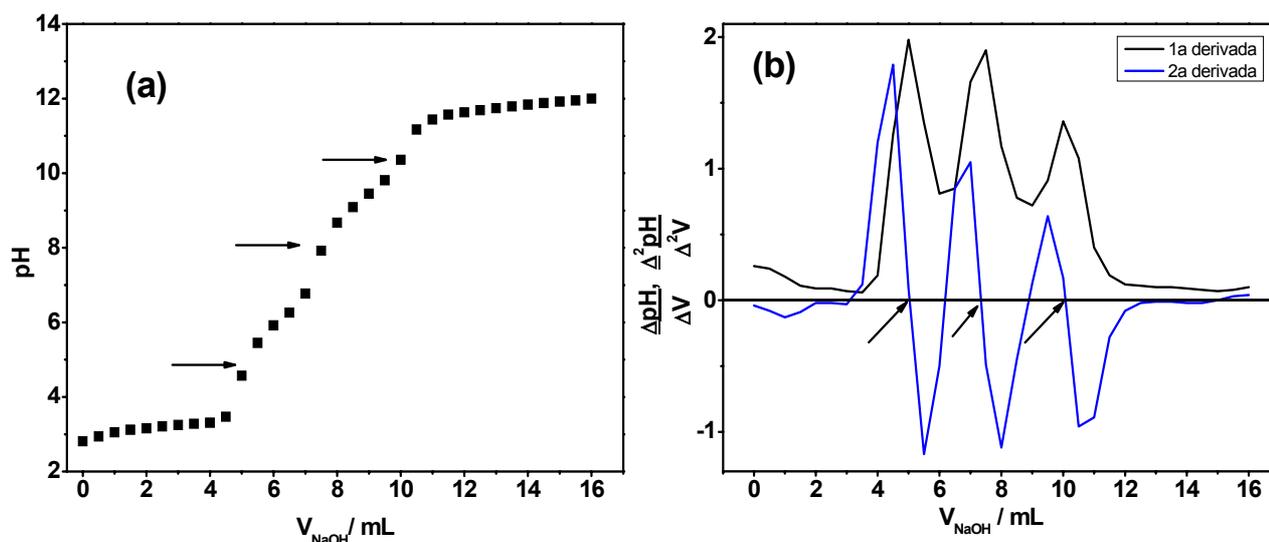


FIGURA 5.7 (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M SnCl_2 + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

Tal como a solução contendo Pb, a solução contendo Sn, apresentou um precipitado branco ($\text{pH} \sim 2,81$), antes da adição de base, e na medida em que era adicionada base, o precipitado foi sendo dissolvido e quando alcançou $\text{pH} \sim 3,5$, tornou-se límpida até $\text{pH} \sim 12$, quando adquiriu uma coloração escura (formação de um precipitado preto), provavelmente formação de óxido de Sn[28].

Verificou-se certa semelhança dos resultados da titulação potenciométrica da solução de Sn, com os obtidos para a solução de Pb, ambos na presença de EDTA, ou seja, três pontos de equivalência são observados: 1º ponto ($\text{pH} \sim 5$, $V_{\text{eq}} = 5,03 \text{ mL}$), 2º ponto ($\text{pH} \sim 8$, $V_{\text{eq}} = 7,35 \text{ mL}$) e 3º ponto (pH

$\sim 10,5$, $V_{eq} = 10,09$ mL), como pode ser analisado nas figuras 5.7(a) e 5.7(b). Também, igualmente ao Pb, o mínimo pH para formação do complexo [Sn(EDTA)] é ~ 3 . Logo, os três pontos referem-se a neutralização dos H^+ do EDTA.

5.1.1.6 - Titulação potenciométrica da solução de $Pb(NO_3)_2 + SnCl_2$, na presença de EDTA com NaOH

A partir dos resultados obtidos para os metais individualmente, foram realizadas titulações para o banho contendo Pb^{2+} , Sn^{2+} e EDTA, como pode ser visto na Figura 5.8.

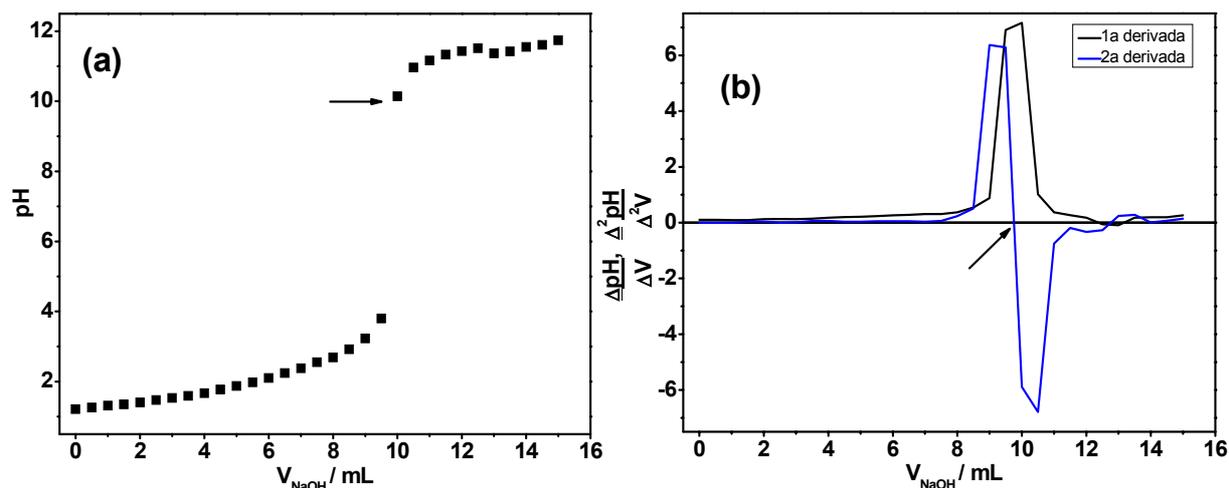


FIGURA 5.8 (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de $0,05M Pb(NO_3)_2 + 0,05M SnCl_2 + 0,1M$ de EDTA com solução de NaOH $0,9706M$, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

Também neste caso, antes da adição de base, $pH \sim 1,2$, a solução continha um precipitado branco, sendo este totalmente dissolvido quando a solução alcançou $pH \sim 2$ (solução límpida) e ao atingir $pH \sim 11$, começa a formação de um precipitado preto.

Apenas um ponto de equivalência foi encontrado para titulação de Pb e Sn na presença de EDTA, cuja relação estequiométrica encontrada foi de $[\text{OH}^-] / [\text{H}^+] = 1 : 1$ ($\text{pH} \sim 10$, $V_{\text{eq}} = 9,8 \text{ mL}$), neste caso, não há excesso de EDTA na solução, pois todo EDTA reagiu com os íons Pb^{2+} e Sn^{2+} liberando H^+ . Logo, toda base adicionada seria para neutralizar o H^+ liberado pelo EDTA.

Tais resultados nos levam a inferir que, para obter uma solução límpida de Pb e Sn na presença de EDTA, é necessário que o pH seja maior ou igual a 2 e menor que 11.

5.1.1.7 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ na presença de tartarato de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) com NaOH

É ilustrado na Figura 5.9, a titulação potenciométrica de 50,0mL de solução 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ com solução de NaOH 0,9706M.

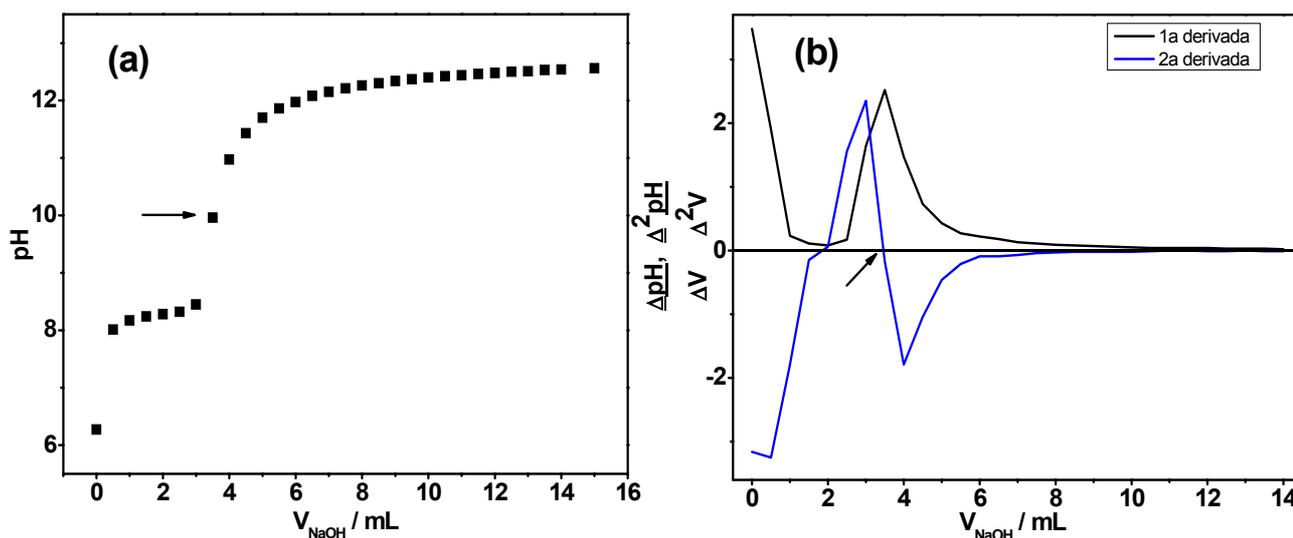


FIGURA 5.9 (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

A solução apresentou um precipitado branco, pH \sim 6,27, que foi sendo dissolvido à medida que o NaOH era adicionado. Quando atingiu pH \sim 9, a solução estava completamente límpida.

Nas Figuras 5.9(a) e 5.9(b) é observado apenas um ponto de equivalência para o sistema Pb-tartarato. A relação estequiométrica encontrada foi $[\text{OH}^-] / [\text{Pb}^{2+}] = 3 : 2$ (pH \sim 10, $V_{\text{eq}} = 3,46$ mL), para a qual supõe-se a formação de uma mistura de complexos $\{\text{Pb}(\text{OH})_3^- \cdot [\text{Pb}(\text{tart})_2]^{2-}\}^{3-}$. Pressupõe-se, neste caso, que na solução continha um complexo $[\text{Pb}(\text{tart})_2]^{2-}$, ou seja, não havia excesso de tartarato na solução. Ao ser adicionado base, estaria ocorrendo uma substituição de ligante, formando $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, uma vez que o complexo de tartarato formado ($[\text{Pb}(\text{tart})_2]^{2-}$, $\beta_2 = 4$), não é mais estável do que o íon plumbito ($[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $\beta_3 = 13,9$) [26,59].

5.1.1.8 - Titulação potenciométrica da solução de SnCl_2 na presença de tartarato de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) com NaOH

A Figura 5.10 mostra a curva de titulação potenciométrica de 50,0 mL de solução 0,05M de SnCl_2 + 0,1M de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M.

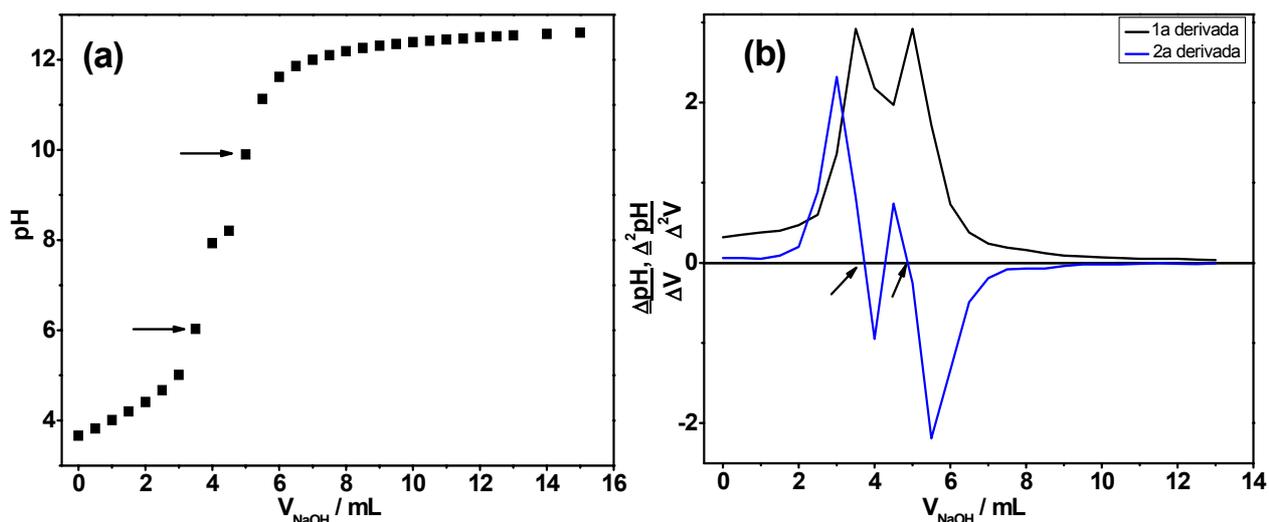


FIGURA 5.10: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M SnCl_2 + 0,1M de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

O pH inicial desta solução foi 3,66 e a solução apresentava um precipitado branco. Quando a solução atingiu pH ~ 5, solução estava levemente turva e ao atingir pH ~ 8 solução tornou-se leitosa.

Dois pontos de equivalência foram encontrados para o sistema Sn-tartarato. O 1º ponto de equivalência, em pH ~ 6 ($V_{\text{eq}} = 3,7$ mL), a relação estequiométrica foi $[\text{OH}^-] / [\text{Sn}^{2+}] = 3 : 2$.

O tartarato forma complexos com o Sn na razão 1 : 1 ($\beta_1 = 5,2$) e 1 : 2 ($\beta_2 = 9,91$) e o íon hidroxila na razão 1 : 1 ($\beta_1 = 10,6$), 1 : 2 ($\beta_2 = 20,93$) e 1 : 3 ($\beta_3 = 25,38$). Neste caso, é sugerido que a solução contenha inicialmente $[\text{Sn}(\text{tart})_2]^{2-}$. Partindo desta suposição, no 1º ponto de equivalência é sugerida, provavelmente, a formação de uma mistura de complexos, ou seja, $\text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot [\text{Sn}(\text{tart})_2]^{3-}$. Para o 2º ponto de equivalência, cuja relação estequiométrica foi $[\text{OH}^-] / [\text{Sn}^{2+}] = 1 : 2$ (pH ~ 10, $V_{\text{eq}} = 4,87$ mL), supõe-se a dissolução do $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e provável formação de $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, pois, tal como o Pb, este complexo é mais estável que o com tartarato.

5.1.1.9 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{SnCl}_2$, na presença de tartarato de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) com NaOH

A partir dos resultados obtidos para os metais individualmente, foram realizadas titulações para o banho contendo Pb^{2+} , Sn^{2+} e tartarato de sódio e potássio, como pode ser visto na Figura 5.11.

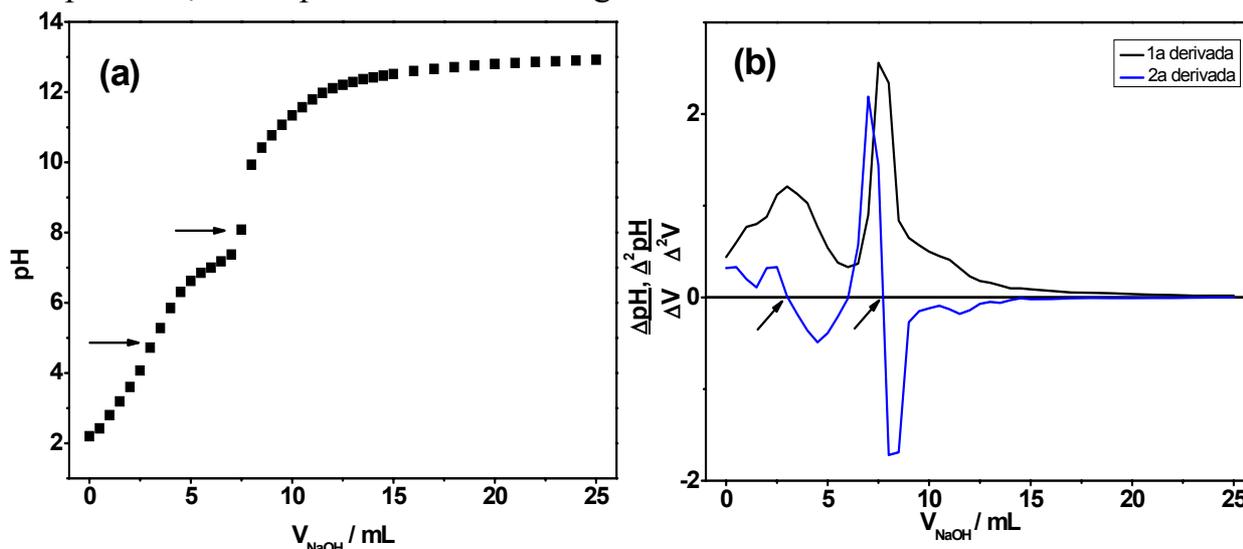


FIGURA 5.11: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,05M $\text{SnCl}_2 + 0,1\text{M}$ de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas

A solução continha um precipitado branco ($\text{pH} \sim 2,17$) e à medida que era adicionado NaOH , a solução foi ficando leitosa e ao atingir um $\text{pH} \sim 12,6$, torna-se límpida.

Foram considerados dois pontos de equivalência de acordo com as Figuras 5.11(a) e 5.11(b). Neste caso, acredita-se que na solução havia $\text{Pb}(\text{tart})$, cujo $\beta_1 = 2,6$ e $\text{Sn}(\text{tart})$, $\beta_1 = 5,2$. No 1º ponto ($\text{pH} \sim 5$, $V_{\text{eq}} = 3,0$ mL), a relação estequiométrica encontrada foi 1 : 1, para a qual sugere-se a formação de $[\text{Sn}(\text{OH})]^+$ $\beta_1 = 10,6$, que é mais estável que os complexos de tartarato e que o $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ $\beta_1 = 6,3$. Para o 2º ponto ($\text{pH} \sim 8$, $V_{\text{eq}} = 7,7$ mL), a relação encontrada

foi 2 : 1. Como a constante de formação do Sn^{2+} com OH^- ($\beta_3 = 25,38$) é maior que a dos íons Pb^{2+} ($\beta_3 = 13,9$), sugere-se a formação de $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$.

A partir destes resultados, foi possível concluir que, na presença de tartarato de sódio e potássio, é possível obter uma solução límpida de Pb e Sn. Para isso é necessário que o pH esteja bastante alcalino, ou seja, acima de 12,6.

5.1.2 Sistema Pb-Cu

5.1.2.1 - Titulação potenciométrica da solução de CuSO_4 na presença de sorbitol com NaOH

Na Figura 5.12 é mostrado a curva de titulação potenciométrica de 50,0 mL de solução 0,05M de CuSO_4 + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M.

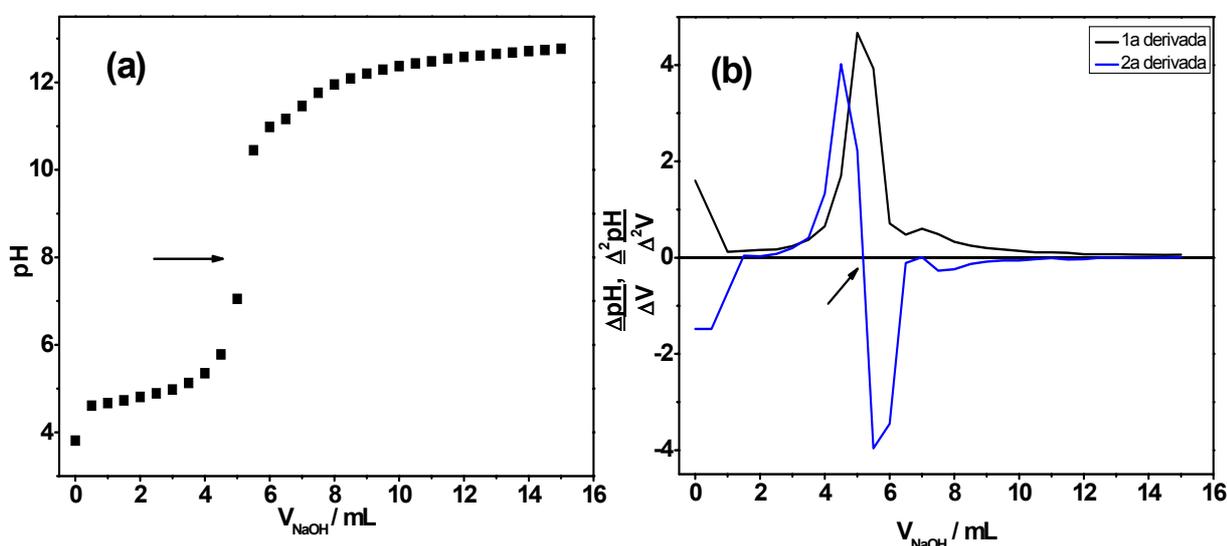


FIGURA 5.12: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M CuSO_4 + 0,4M de sorbitol com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

A solução era límpida e apresentava coloração azul claro, antes do início do processo de titulação (pH ~ 3,8) e ao adicionar NaOH, a solução foi ficando esbranquiçada, ou seja, formação de um precipitado branco. Após o ponto de equivalência a solução adquiriu coloração azul escuro.

Como pode ser observado nas Figuras 5.12(a) e 5.12(b), apenas um ponto de equivalência ocorre para o sistema Cu^{2+} / sorbitol, cuja relação estequiométrica encontrada foi de $[\text{OH}^-] / [\text{Cu}^{2+}] = 2 : 1$ (pH ~ 8, $V_{\text{eq}} = 5,17 \text{ mL}$), a qual se refere ao composto $[(\text{OH})_5\text{C}_6\text{H}_8\text{O} \rightarrow \text{Cu} \leftarrow \text{OC}_6\text{H}_8(\text{OH})_5]$ ($[\text{Cu}(\text{sorb})_2]$) [61]. Ao ser adicionado excesso de base ocorre a formação do complexo $[(\text{OH})_4\text{C}_6\text{H}_8\text{O} \rightarrow \text{Cu} \leftarrow \text{:OC}_6\text{H}_8(\text{OH})_4]^{2-}$.

5.1.2.2 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuSO}_4$ na presença de sorbitol com NaOH

Três pontos de equivalência foram encontrados para o sistema Pb^{2+} , Cu^{2+} e Sorbitol, como podem ser observados na Figura 5.13.

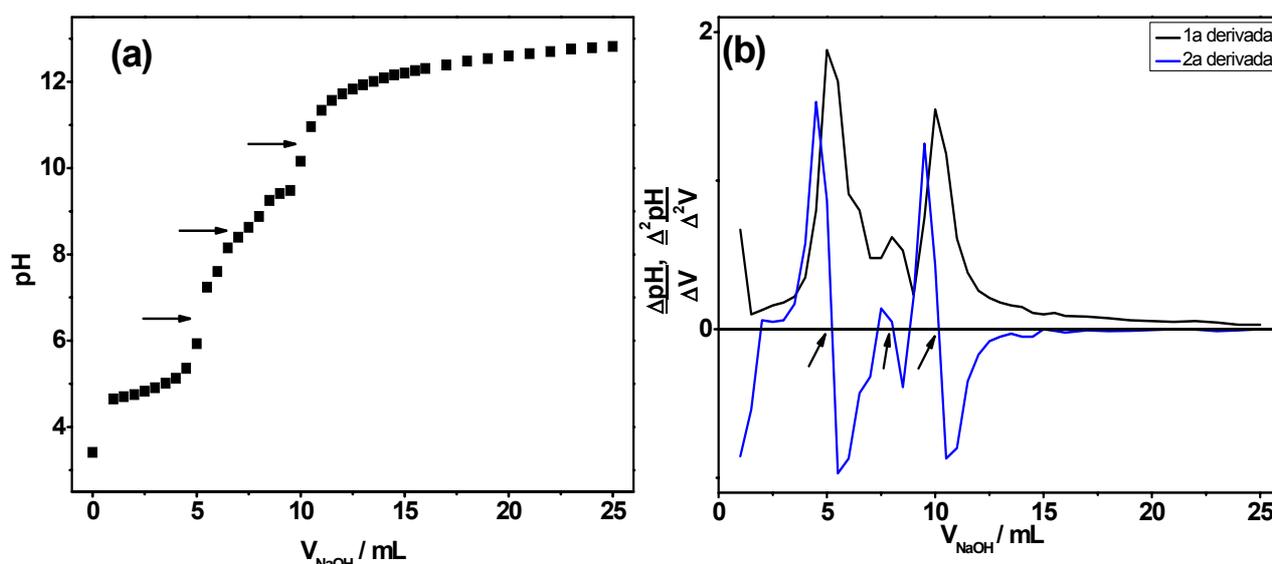


FIGURA 5.13: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,4\text{M}$ de sorbitol com solução de NaOH $0,9706\text{M}$, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

Observou-se que o aspecto inicial da solução (pH \sim 4,5) foi coloração azul claro com precipitado branco e em pH \sim 11,7 a solução foi adquirindo coloração verde escuro e no final do processo de titulação a solução era azul escuro (pH \sim 12,6).

O 1º ponto de equivalência, relação estequiométrica 2 : 1 (pH \sim 6,5, $V_{eq} = 5,2$ mL), refere-se ao complexo $[(OH)_5C_6H_8O \rightarrow Cu \leftarrow OC_6H_8(OH)_5]$ [61], no 2º ponto a relação estequiométrica encontrada foi de 1 : 1 (pH \sim 8,5, $V_{eq} = 8,12$ mL), neste pH provavelmente está ocorrendo a formação de $Pb(OH)^+$ e para o 3º ponto de equivalência, também a relação estequiométrica encontrada foi de 1 : 1 (pH \sim 10,5, $V_{eq} = 10,2$ mL), e refere-se a formação de $Pb(OH)_2$. Após o 3º ponto de equivalência, a solução fica totalmente límpida e adquire no final da titulação coloração azul intenso devido ao complexo solúvel de cobre.

5.1.2.3 - Titulação potenciométrica da solução de $CuSO_4$ na presença de EDTA com NaOH

Na Figura 5.14 é mostrado a curva de titulação potenciométrica de 50,0 mL de solução 0,05M de $CuSO_4$ + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M.

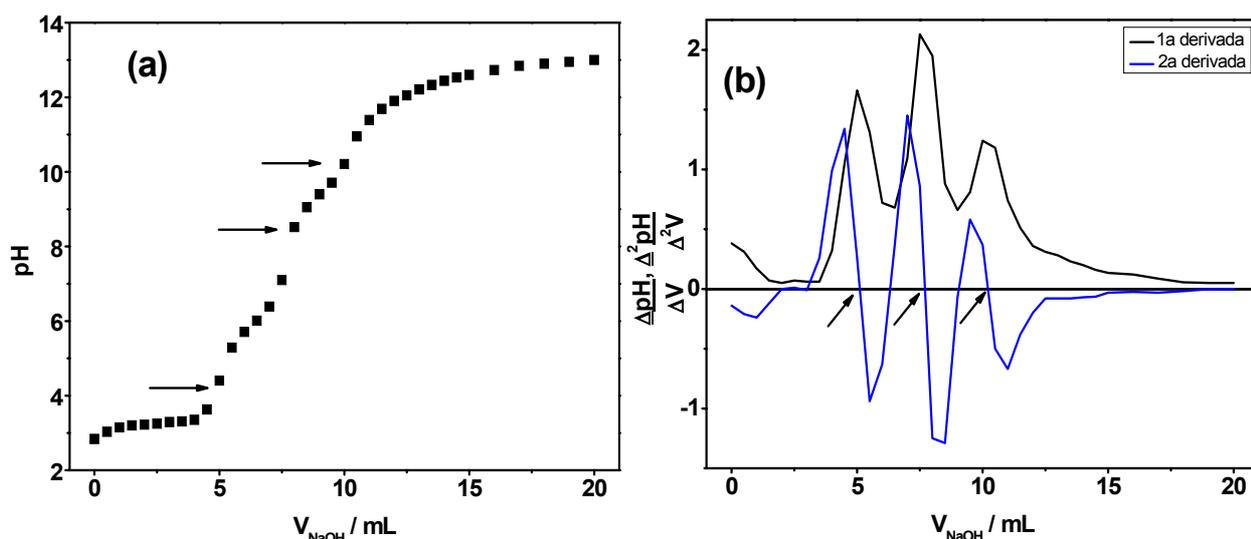


FIGURA 5.14: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M CuSO_4 + 0,1M de EDTA com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

Antes da titulação com NaOH, a solução de coloração azul claro continha um precipitado branco (solução azul esbranquiçada, $\text{pH} \sim 2,9$), ao ser adicionado OH^- a solução torna-se límpida de coloração azul escuro em $\text{pH} \sim 4$.

Verifica-se na Figura 5.14(a) e 5.14(b) a presença de três pontos de equivalência: 1º ponto de equivalência ($\text{pH} \sim 4,3$, $V_{\text{eq}} = 5,10 \text{ mL}$), relação estequiométrica $[\text{OH}^-] / [\text{Cu}^{2+}] = 2 : 1$, 2º ponto de equivalência, relação estequiométrica $[\text{OH}^-] / [\text{Cu}^{2+}] = 3 : 1$ ($\text{pH} \sim 8,5$, $V_{\text{eq}} = 7,71 \text{ mL}$) e 3º ponto de equivalência, relação estequiométrica $[\text{OH}^-] / [\text{Cu}^{2+}] = 4 : 1$ ($\text{pH} \sim 10,2$, $V_{\text{eq}} = 10,20 \text{ mL}$). De acordo com Harris [54], o mínimo pH para formação do complexo $[\text{Cu}(\text{EDTA})]$ é $\sim 2,7$. Logo, também como para o Pb e Sn, há um excesso de EDTA e o Cu^{2+} estaria na solução como um complexo $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ e a base adicionada estaria neutralizando os H^+ do EDTA.

5.1.2.4 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + CuSO_4 , na presença de EDTA com NaOH

Um ponto de equivalência foi encontrado para o sistema Pb^{2+} , Cu^{2+} , EDTA, como pode-se observar na Figura 5.15.

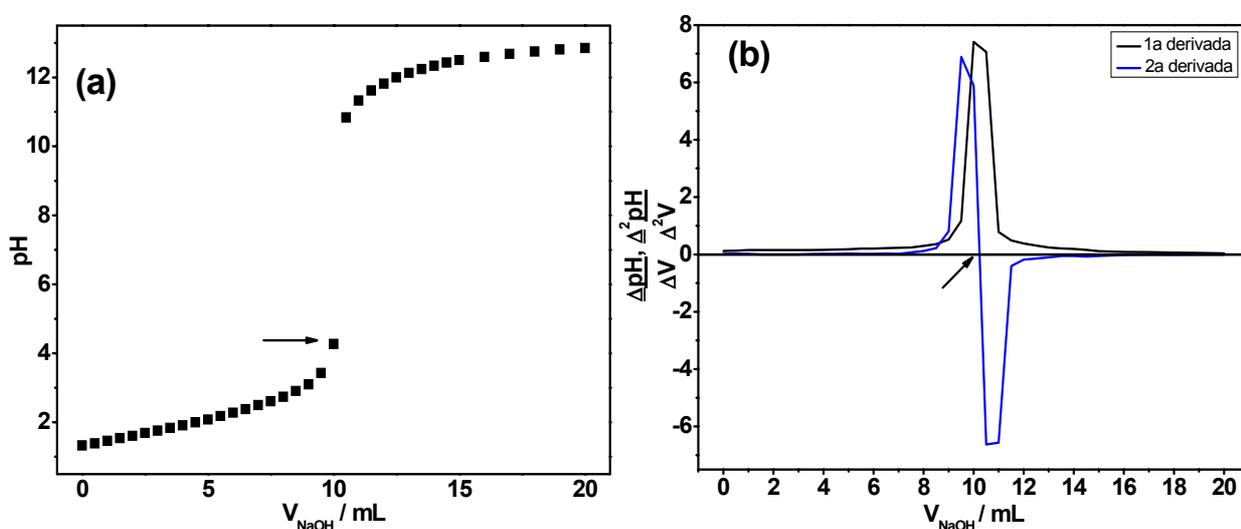


FIGURA 5.15: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M}$ de EDTA com solução de NaOH $0,9706\text{M}$, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

Inicialmente a solução apresentou um precipitado branco $\text{pH} \sim 1,2$ que, ao ser adicionado NaOH, foi dissolvido. Quando a solução alcançou $\text{pH} \sim 2,3$ o precipitado foi totalmente dissolvido (solução azul claro).

A relação estequiométrica encontrada foi de $2 : 1$ ($\text{pH} \sim 4,3$, $V_{\text{eq}} = 10,21 \text{ mL}$). Neste caso, não há excesso de EDTA, pois este está formando complexo com o Pb^{2+} e Cu^{2+} e a base adicionada está apenas neutralizando os íons H^+ provenientes do EDTA.

5.1.2.5 - Titulação potenciométrica da solução de CuSO_4 na presença de tartarato ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) com NaOH

Na Figura 5.16 é mostrado a curva de titulação potenciométrica de 50,0 mL de solução 0,05M de CuSO_4 + 0,1M de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M.

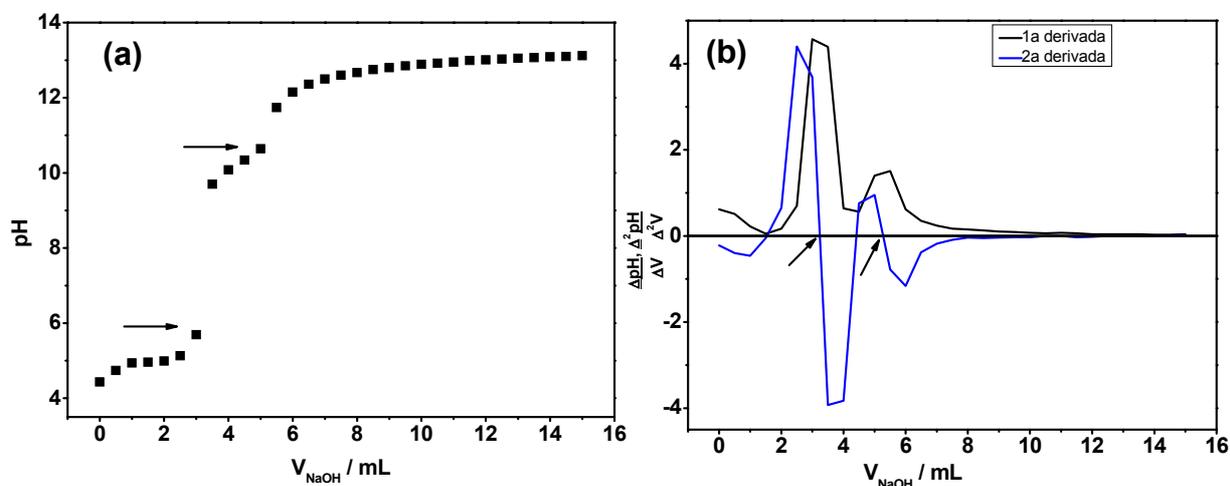


FIGURA 5.16: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M CuSO_4 + 0,1M de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

O pH da solução inicial foi $\sim 4,22$ a qual tinha coloração azul claro, ao ser adicionado OH^- a solução tornou-se levemente leitosa até pH $\sim 5,3$ quando a solução fica límpida com a coloração azul escuro.

Nas Figuras 5.16(a) e 5.16(b) foi verificada a presença de dois pontos de equivalência para o sistema Cu-tartarato. O 1º ponto de equivalência, relação estequiométrica $[\text{OH}^-] / [\text{Cu}^{2+}] = 1 : 1$ (pH $\sim 5,7$, $V_{\text{eq}} = 3,2$ mL). Neste caso, é sugerido que ao adicionar OH^- formaria o complexo $[\text{Cu}(\text{tart})]^-$ e o 2º ponto de equivalência, relação estequiométrica $[\text{OH}^-] / [\text{Cu}^{2+}] = 1 : 1$ (pH $\sim 10,6$, $V_{\text{eq}} = 5,3$ mL) formação de um complexo $[\text{Cu}(\text{tart})]^{2-}$. Este resultado corrobora a literatura [25-26]. Com posterior adição de base os ânions tartaratos livres no meio continuam a ser neutralizados.

5.1.2.6 - Titulação potenciométrica da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + CuSO_4 , na presença de tartarato de sódio e potássio com NaOH

A partir dos resultados obtidos para os metais individualmente, foram realizadas titulações para o banho contendo Pb^{2+} , Cu^{2+} e tartarato de sódio e potássio, como pode ser visto na Figura 5.17.

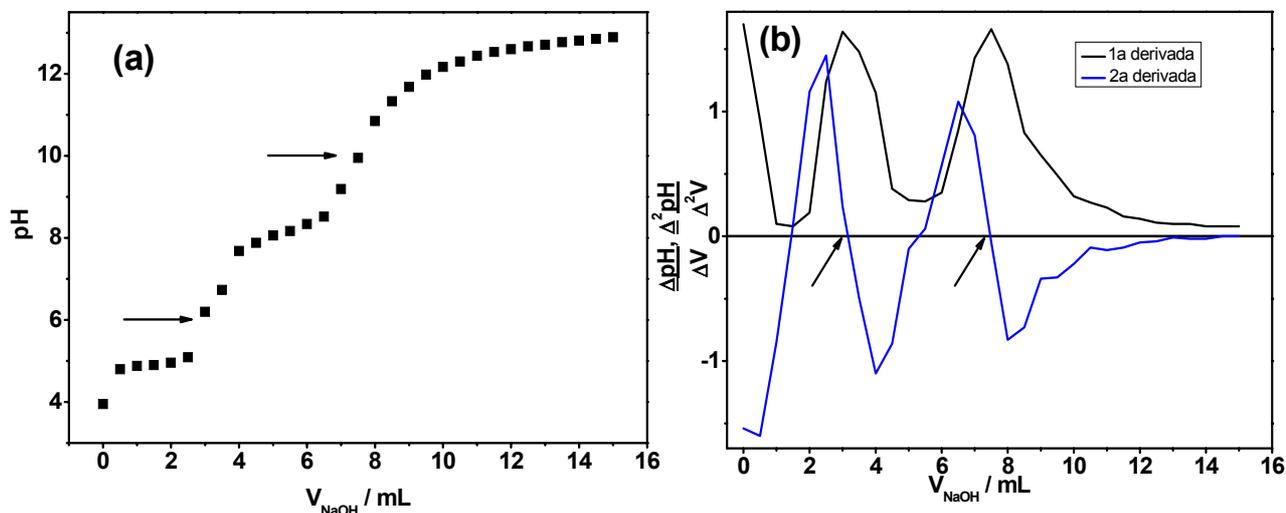


FIGURA 5.17: (a) Curva de pH para a titulação potenciométrica da solução de 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,05M CuSO_4 + 0,1M de tartarato de sódio e potássio com solução de NaOH 0,9706M, (b) Curvas da 1ª e 2ª derivadas.

O pH inicial da solução azulada com precipitado branco era $\text{pH} \sim 4$. Ao ser adicionado OH^- , o precipitado foi dissolvendo-se e em $\text{pH} \sim 10$ a solução está límpida de coloração azul.

Pode ser verificado, na Figura 5.17(a) e 5.17(b), dois pontos de equivalência. No 1º ponto ($\text{pH} \sim 6$, $V_{\text{eq}} = 3,2$ mL) a relação estequiométrica encontrada foi 1 : 1. Neste caso os íons Cu^{2+} estariam livres e os Pb^{2+} como $[\text{Pb}(\text{tart})_2]^{2-}$ ($\beta_2 = 4$). No 2º ponto ($\text{pH} \sim 10$, $V_{\text{eq}} = 7,5$ mL) a relação encontrada foi 2 : 1, sendo sugerido $[\text{Cu}(\text{tart})]^{2-}$ e neutralização de um hidrogênio do ânion tartarato do complexo $[\text{Pb}(\text{tart})]$ e formação de $[\text{Pb}(\text{tart})]^{3-}$.

Pode-se concluir destes resultados que para o sistema Pb-Cu é possível obter soluções alcalinas estáveis na presença de sorbitol, EDTA e tartarato de sódio e potássio.

Baseado nos resultados obtidos por meio da titulação potenciométrica, na literatura e em estudos prévios as concentrações dos metais, utilizadas neste trabalho, foram sempre na razão 1 : 1 e as soluções usadas em todos os estudos, encontram-se listadas na Tabela 5.1.

TABELA 5.1: Composição das soluções utilizadas neste trabalho.

solução	Pb(NO ₃) ₂	SnCl ₂	CuSO ₄	NaOH	sorbitol	KNaC ₄ H ₄ O ₆	EDTA	pH
1	0,05M	0,05M		0,8M	0,4M			13,2
2	0,05M	0,05M		0,4M		0,1M		13,4
3	0,05M	0,05M		0,4M			0,1M	13,7
4	0,1M		0,1M	3,0M	0,2M			13,0
5	0,05M		0,05M	0,4M		0,1M		13,0
6	0,05M		0,05M	0,4M			0,1M	13,0

Estes estudos foram realizados para se verificar qual é o melhor pH em que as espécies de interesse estariam solúveis e quando possível tentar propor qual seria estas espécies.

Deve-se lembrar que quando dois íons estão presentes na mesma solução ocorre interferência nas constantes de formação de um íon complexo com relação ao outro. Deste modo, muitas vezes fica difícil estabelecer a relação entre as espécies no ponto de equivalência e conseqüentemente propor qual espécie é realmente responsável pelo ponto de equivalência.

5.2 - Banho de deposição Pb-Sn na presença de sorbitol

5.2.1 - Caracterização do processo de deposição

A Figura 5.18 mostra o voltamograma do eletrodo de platina no banho de deposição de Pb-Sn, na presença de sorbitol, obtido a partir da solução 1 (Tabela 5.1).

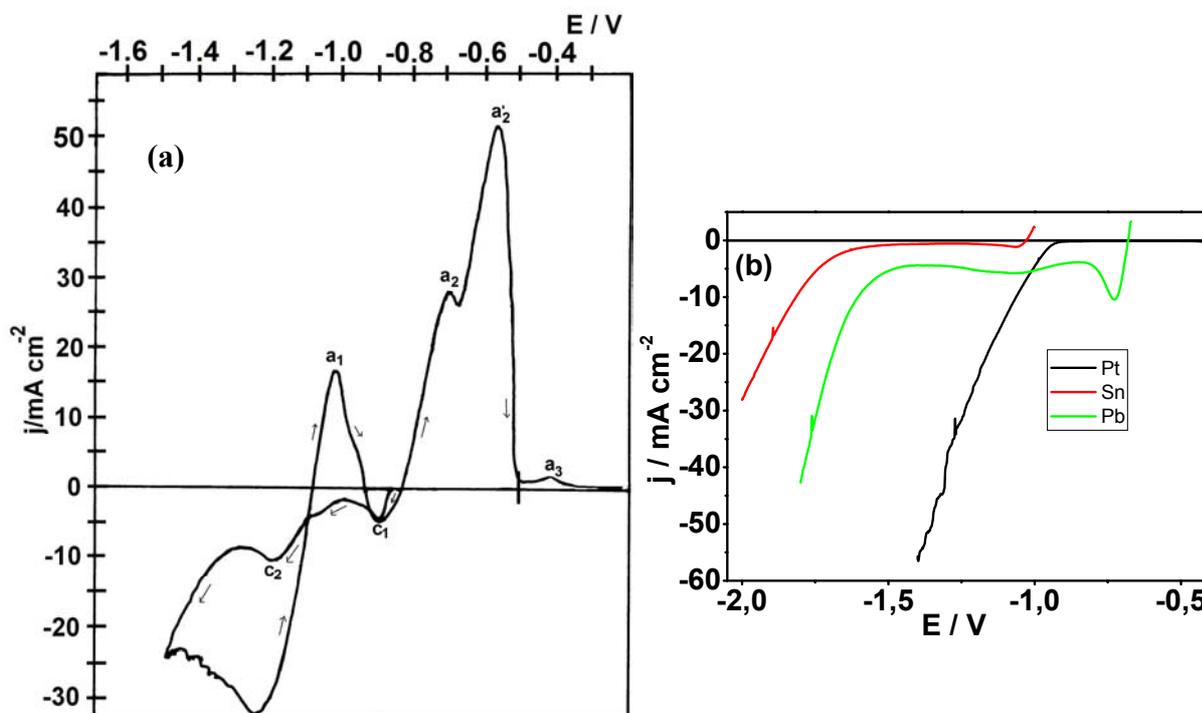


FIGURA 5.18: (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH e (b) curvas voltamétricas catódicas sobre Pt, Pb e Sn, obtidas a partir das soluções contendo 0,8M NaOH, $v = 10 \text{ mV/s}$.

As principais características deste voltamograma são dois picos catódicos, c_1 ($E_p \sim -0,87 \text{ V}$) e c_2 ($E_p \sim -1,17 \text{ V}$), e quatro picos anódicos a_1 ($E_p \sim -1,0 \text{ V}$), a_2 ($E_p \sim -0,70 \text{ V}$), a_2' ($E_p \sim -0,60 \text{ V}$) e a_3 ($E_p \sim -0,40 \text{ V}$). Após os picos catódicos ($\sim -1,35 \text{ V}$), há um aumento na densidade de corrente devido à reação de desprendimento de hidrogênio paralela ao processo de deposição.

Na Figura 5.18 (b), observa-se que a reação de redução de hidrogênio, ocorre a partir de: $\sim -0,91 \text{ V}$ sobre eletrodo de Pt, $\sim -1,45 \text{ V}$ sobre eletrodo de Pb e $\sim -1,55 \text{ V}$ sobre eletrodo de Sn. Verificou-se que o potencial de redução de hidrogênio sobre eletrodo de platina é menos negativo que sobre os eletrodos Pb e Sn. Pode-se inferir destes resultados que a reação de

desprendimento de hidrogênio não é significativa no início do processo de redução dos íons Pb^{2+} e Sn^{2+} .

As reações que ocorrem em cada processo catódico foram identificadas por meio das curvas voltamétricas obtidas a partir de cada íon metálico individualmente, nas mesmas condições da liga Pb-Sn (Figuras 5.19 e 5.20).

A Figura 5.19 (a) apresenta os voltamogramas obtidos para o substrato de platina em solução contendo somente sal de Pb (linha tracejada) e junto com sal de estanho (linha sólida).

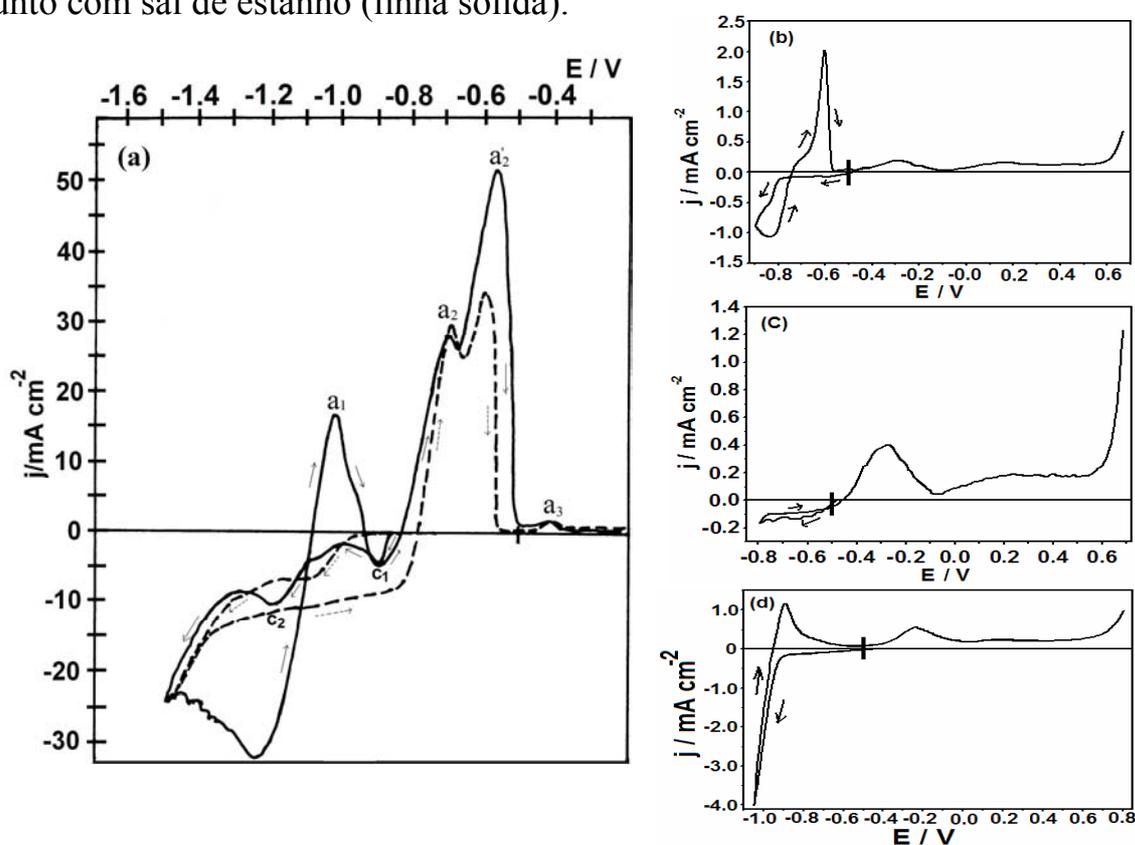


FIGURA 5.19: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em: (a) 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH (—) e 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH (----), (b) 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,4M sorbitol + 0,8M NaOH varrendo até $-0,9$ V, (c) 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,4M sorbitol + 0,8M NaOH varrendo até $-0,8$ V e (d) eletrodo de platina em 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Como pode ser verificado, na Figura 5.19 (b), a deposição de Pb inicia-se em aproximadamente - 0,8 V. Nesta figura, (voltamograma da solução contendo somente Pb, varrendo até um potencial de -0,9 V), verifica-se que além do pico anódico, em aproximadamente -0,30 V, e onda em 0,20 V, existe um pico em $\sim -0,6$ V, o qual refere-se a dissolução de Pb.

A Figura 5.19 (c) mostra que antes de $\sim -0,8$ V, não ocorre deposição de chumbo, pois na região anódica, não é observado um pico de dissolução deste metal.

O pico anódico em aproximadamente -0,30 V e onda em 0,20 V, correspondem à oxidação do sorbitol como pode ser constatado na Figura 5.19(d).

Esta figura apresenta a curva potenciodinâmica do substrato de platina na solução 0,4 M sorbitol e 0,8 M NaOH. Analisando a varredura catódica, verifica-se que há um aumento na densidade de corrente em $\sim -0,9$ V, devido a reação de desprendimento de hidrogênio, como já visto na Figura 5.18 (b). Na varredura anódica, observa-se dois picos anódicos e uma onda. O primeiro pico anódico corresponde a um típico pico de oxidação de hidrogênio e o outro pico anódico e onda, em potenciais mais positivos, à oxidação de sorbitol

Comparando a curva potenciodinâmica do Pb (linha tracejada) com a curva obtida para o sistema Pb-Sn (linha sólida), verifica-se que o pico c_1 (-0,87 V) aparece em potencial próximo ao potencial de deposição de Pb (Fig. 5.19(b)), sendo, este pico, associado à deposição deste metal.

Voltamogramas para o substrato de platina usando somente o sal de Sn (linha tracejada) ou ambos os sais de Pb e Sn (linha sólida) na solução de deposição pode ser visualizado na Figura 5.20(a).

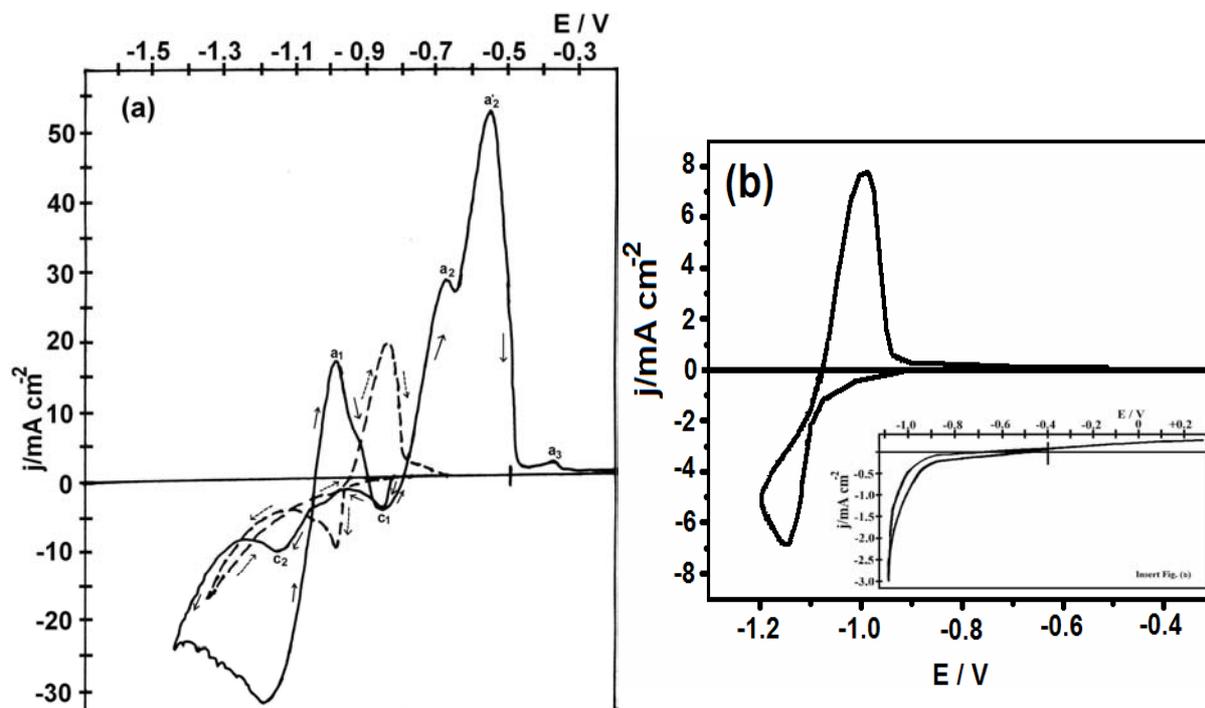


FIGURA 5.20: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em: (a) 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH (—) e 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH (----), (b) 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol + 0,8M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

No caso da deposição de Sn, foi observado que antes de -1,1 V, o Sn não deposita, o que pode ser constatado no inserto da Figura 5.20(b). No entanto, quando a varredura catódica foi revertida em -1,20 V (Figura 5.20(b)), observa-se um pico de dissolução de Sn na varredura anódica.

Comparando o voltamograma obtido para deposição de Sn (Figura 5.20(a), linha tracejada) com a curva potenciodinâmica de Pb-Sn (Figura 5.20(a), linha sólida), pode-se sugerir que o pico c_2 (-1,17 V) provavelmente está associado com a co-deposição de Pb e Sn.

Analisando o processo de dissolução para Pb-Sn, pode ser verificado que o pico a_1 ($E_p = -1,0$ V, Figura 5.18) provavelmente é referente à dissolução de uma liga Pb-Sn [62], enquanto que a_2 ($E_p = -0,70$ V) e a_2' ($E_p = -0,60$ V) correspondem à dissolução de Pb puro, sendo que o pico a_2 , somente

se forma devido ao deslocamento do filme durante o processo de dissolução. O pico a_3 ($E_p = -0,40$ V) corresponde à formação de óxido de chumbo [58], fato este que pode ser constatado no final da varredura anódica, pois é visto uma camada preta no eletrodo ao final da varredura.

Embora para liga Pb-Sn, não exista uma energia química de mistura[29], a qual poderia mudar os potenciais padrão de cada fase, dos valores de potencial padrão correspondente ao metal individualmente, uma energia física de dispersão dos metais nos grãos pode existir. Segundo Jovic e Despic[62], quando isto ocorre, o potencial de dissolução será deslocado para valores mais negativos.

Comparando o potencial do pico a_1 ($\sim -1,0$ V), com o potencial de dissolução do Sn ($\sim -0,85$ V, Fig. 20(a)) e do Pb ($\sim -0,70$ V, Fig. 19(a)), verifica-se que o potencial de pico a_1 é mais negativo do que o potencial dos dois metais, corroborando com a afirmação acima citada [62].

Petersson e Ahlberg [36] observaram dois picos catódicos e dois picos anódicos, durante a eletrodeposição voltamétrica de Pb-Sn sobre substrato de ouro, a partir de um banho a base de flouoroborato, contendo $0,01\text{M Pb}^{2+}$ e $0,01\text{M Sn}^{2+}$. Os autores relataram que o pico catódico em potencial mais negativo, contém contribuição da deposição de ambos metais e o pico em potencial mais positivo é relacionado a interação da camada de Sn com o substrato.

Para melhor caracterizar o processo catódico de eletrodeposição da liga Pb-Sn, nas regiões dos picos c_1 e c_2 , a varredura foi revertida em vários potenciais limites (E_f), como pode ser observado na Figura 5.21.

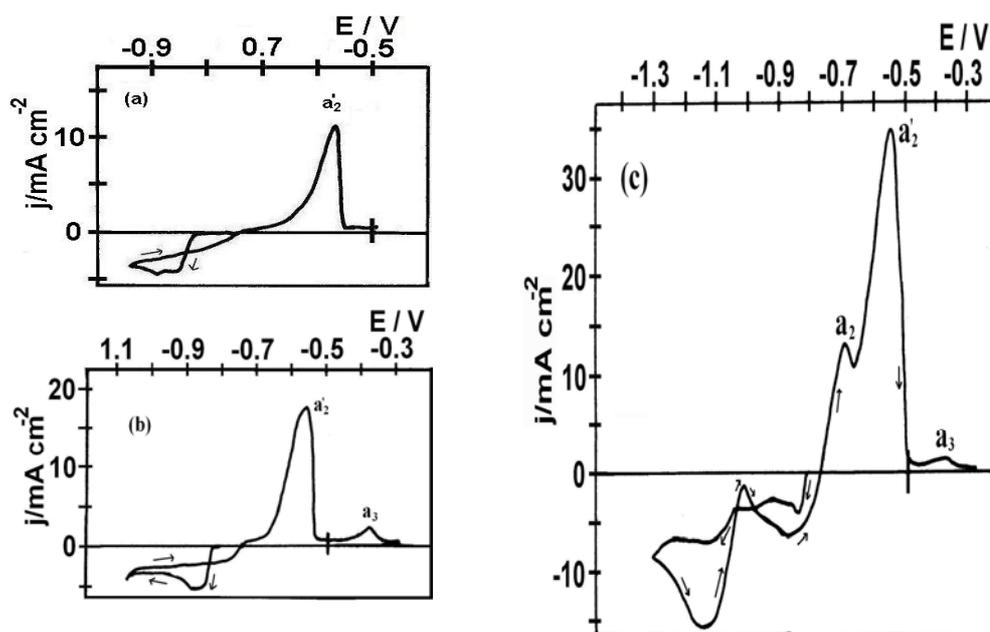


FIGURA 5.21: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,4M sorbitol e 0,8M NaOH ; efeito do potencial limite: (a) -0,95 V, (b) -1,1 V e (c) -1,3 V. $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Durante o processo de dissolução (Figura 5.21), os picos a_2 , a_2' e a_3 foram observados.

Observa-se nas três figuras que quando a varredura é revertida em potenciais mais negativos o pico a_2' aumenta de intensidade devido ao aumento na quantidade de metal depositado. Os perfis do processo anódico, quando a varredura foi revertida em $E_f = -0,95$ V (Figura 5.21(a)), -1,10 V (Figura 5.21(b)) e -1,30 V (Figura 5.21(c)), são similares ao da Figura 5.20(a) (linha sólida), especialmente para $E_f = -1,30$ V. Para esse potencial limite, a quantidade de filme resulta em um pequeno deslocamento do filme, durante a varredura anódica, formando o pico a_2 . Além disso, nos voltamogramas da Figura 5.21, distintos processos catódicos podem ser verificados com diferentes valores de E_f .

Quando a varredura foi revertida em -0,95 V (Figura 5.21(a)) e -1,10 V (Figura 5.21(b)), um platô de corrente foi observado, indicando que o processo de deposição é controlado por difusão [3] e também, um entrecruzamento pode ser verificado, sugerindo que a deposição ocorreu por

nucleação [63]. Finalmente, quando a varredura foi revertida em $-1,30$ V (Figura 5.21(c)), a corrente aumentou e um “loop” de nucleação foi observado, indicando um segundo processo de nucleação ou um aumento de área do depósito.

Foi observado que o valor $E_c \sim -0,75$ V (potencial de entrecruzamento), para a liga Pb-Sn, permaneceu constante. Esse valor corrobora com o potencial de redução do Pb ($E_{Pb^{2+}/Pb} \sim -0,75$ V, ver Figura 5.19(b)).

A Figura 5.22(a) mostra os voltamogramas de deposição para Pb-Sn em diferentes velocidades de varredura (v).

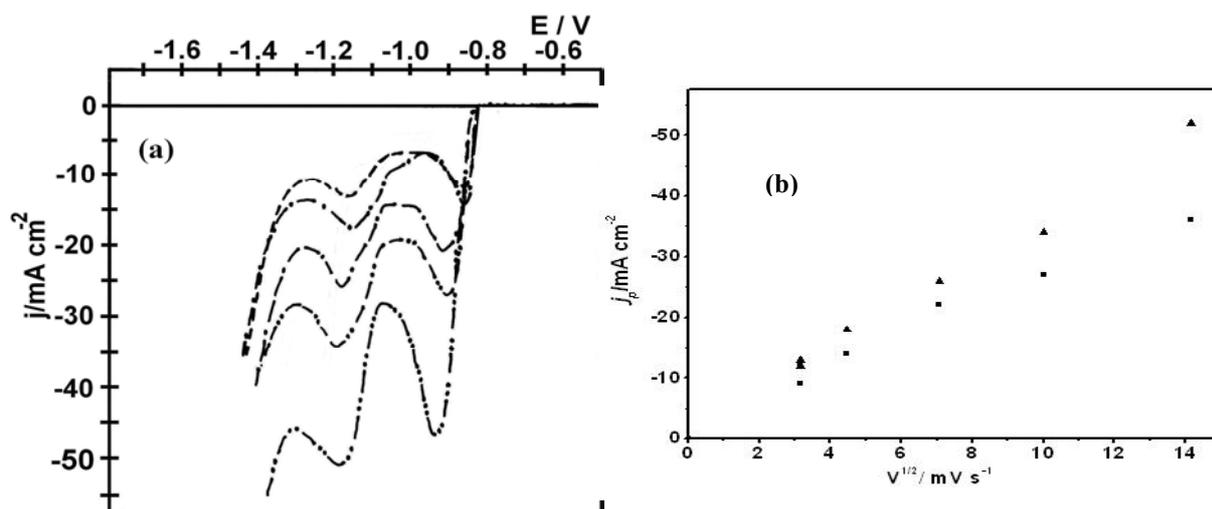


FIGURA 5.22. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em $0,05M$ $Pb(NO_3)_2$ + $0,05M$ $SnCl_2$ + $0,4M$ sorbitol e $0,8M$ $NaOH$ em várias velocidades de varredura ($v / mV s^{-1}$):(-----) 2,0 ; (.....) 5,0 ; (—) 10 ; (-.-.-) 20 ; (-.-.-) 50; (-.-.-) 100;(-.-.-) 200. (b) Gráfico de j_p com $v^{1/2}$ para: ▲ 1º pico e ■ 2º pico.

Pode ser observado que a densidade de corrente de pico aumentou com o aumento da velocidade de varredura do eletrodo estacionário, sugerindo que o processo de deposição está sendo controlado por transporte de massa.

A Figura 5.22(b) mostra que a densidade de corrente de pico (j_p), para os picos c_1 e c_2 , aumentou linearmente com $v^{1/2}$.

A corrente de pico da redução de espécies complexas de Pb^{2+} e Sn^{2+} é descrita pela equação abaixo (1), a qual inclui a redução de espécies solúveis, para formar espécies insolúveis[64-65]:

$$j_p = 367n^{3/2}AC_0D^{1/2}v^{1/2} \quad (1)$$

Em que n é o número de elétrons, A é a área do eletrodo em cm^2 , C_0 é a concentração das espécies eletroativas em mol/L, D é o coeficiente de difusão em cm^2/s , v é a velocidade de varredura em V/s.

Considerando que na região do pico c_1 , somente espécies complexas de Pb^{2+} é reduzida, o coeficiente de difusão (D), para essas espécies, foi calculado utilizando a equação 1 na região desse pico, dando um valor $2,37 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$. Este valor, como esperado, é menor do que o valor do D_0 para o íon Pb hidratado ($D_0 = 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$)[26], pois o complexo $[\text{Pb}^{2+}(\text{sorbitol})]$ [58] é maior que o complexo $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e, conseqüentemente, possui uma menor velocidade de difusão.

5.2.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente

Para verificar a composição do depósito nos picos c_1 e c_2 (Figura 5.18), foram realizadas análises por meio de espectroscopia de dispersão de raios X (EDX), como pode ser observado nas Figuras 5.23(a) - (c) e Tabela 5.2.

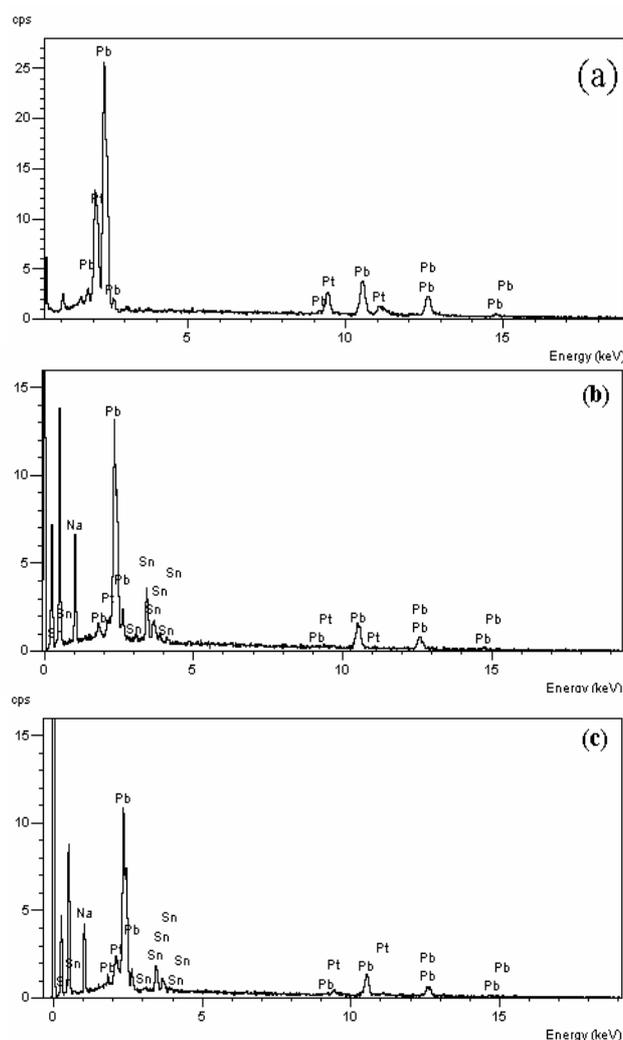


FIGURA 5.23. Análise de EDX para o filme de Pb-Sn, sobre substrato de Pt, obtida potenciostaticamente: (a) de $-0,500$ V para $-0,870$ V, $q_d = 10$ C cm^{-2} , (b) de $-0,500$ V para $-1,170$ V, $q_d = 10$ C. cm^{-2} e (c) de $-0,500$ V para $-1,170$ V, $q_d = 5$ C. cm^{-2} . Solução de deposição: $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,4\text{M sorbitol} + 0,8\text{M NaOH}$.

A Figura 5.23 (a) mostra a ocorrência somente de Pb no filme obtido no potencial de deposição (E_d) $-0,87$ V, com densidade de carga (q_d) $= 5,0$ C cm^{-2} e um resultado similar, foi obtido com $q_d = 10,0$ C cm^{-2} . No entanto, as Figuras 5.23 (b) e 5.23 (c), indicam a ocorrência de ambos Pb e Sn no filme obtido em $-1,17$ V com $q_d = 5,0$ C cm^{-2} e $10,0$ C cm^{-2} .

Pode ser constatado na Tabela 5.2, que quando a densidade de carga foi mudada de $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ para $10,0 \text{ C cm}^{-2}$, o conteúdo de Sn no filme, em $-1,17 \text{ V}$, aumentou de aproximadamente 19 % (em massa para) 26 %, ou seja, a composição do filme obtida no potencial de $-1,17 \text{ V}$, depende da quantidade de filme depositada. Também, pode ser verificado que Pb é dominante na liga obtida em $-0,86 \text{ V}$ e $-1,17 \text{ V}$.

TABELA 5.2 – EDX dos filmes eletrodepositados obtidos potenciostaticamente. E_p : Potencial de pico e q_d : densidade de carga do depósito.

E_p / V	$q_d / \text{C cm}^{-2}$	Pb		Sn	
		% atômica	% massa	% atômica	% massa
-0,87	5	100	100	0	0
-0,87	10	100	100	0	0
-1,17	5	70,82	80,90	29,18	19,10
-1,17	10	61,56	73,65	38,44	26,35

O diagrama de equilíbrio para Pb-Sn[65] mostra que a solubilidade de Sn em Pb é 19,1 % em massa em 183 °C . Sadana e Zhang [66], relataram que a solubilidade de Sn em Pb, para ligas eletrodepositadas de um banho de deposição ácido ($\text{pH} \sim 4$), em temperatura ambiente foi de 6,8 % massa.

Já Petersson e Ahlberg [35-36] encontraram que, para igual quantidade de Pb^{2+} e Sn^{2+} (10 mM) no banho de deposição de fluorborato, o conteúdo de Sn no filme de Pb-Sn eletrodepositado sobre substrato de ouro foi $\sim 2,9 \text{ %}$ em massa [36] e sobre substrato de carbono vítreo foi $\sim 12 \text{ %}$ em massa[35].

No presente caso, a solubilidade de Sn em Pb, em $-1,17 \text{ V}$ com carga de deposição de $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ e 10 C cm^{-2} , foi igual (19 % massa) ou maior

(26 % massa) do que o valor de 19 % em massa de Sn atribuído para ligas térmicas[29] e também maior do que para ligas eletrodepositadas[36, 66].

Pode-se deduzir destes resultados que em -1,17 V, para ambas q_d , o tipo de co-deposição de Pb e Sn foi normal[1], pois o Pb é predominante no filme.

Finalmente, pode ser concluído das curvas potenciodinâmicas, para banhos de deposição contendo Pb, Sn e Pb-Sn, e das análises de EDX dos depósitos de Pb-Sn, que o pico c_1 pode estar associado à deposição de Pb e o pico c_2 , com deposição de Pb e Sn, sendo que o Pb prevalece no depósito.

5.2.3 - Caracterização estrutural por difração de raios X do filme obtido potenciostaticamente

As Figuras 5.24(a) - (d) mostram padrões de difração de raios X dos depósitos obtidos a partir da solução de sais de Pb e Sn em -0,87 V e -1,17 V com $q_d = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ para ambos E_d .

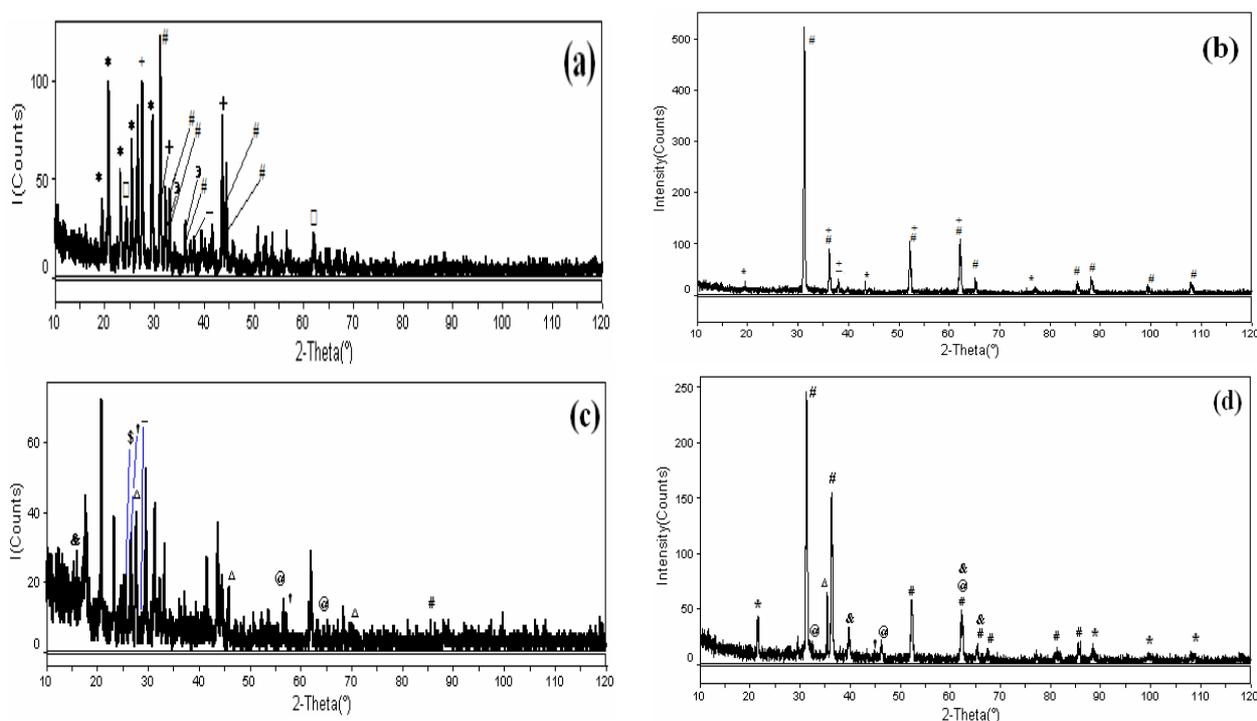


FIGURA 5.24 – Difratoograma de raios X dos depósitos obtidos potenciostaticamente de -0,500 V para -0,870 V (a) – (b) e -0,500 V para 1,170

V (c) – (d), com densidade de carga de $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ (a) , (c) e $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ (b) , (d). Solução de deposição: $0,05 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,05 \text{ M SnCl}_2 + 0,4 \text{ M sorbitol} + 0,8 \text{ M NaOH}$. Pb(#, JCPDS -04-0686); $\text{Pb}_2\text{PtO}_4(+, \text{ JCPDS -84-1257})$; $\text{PbPt}_4(\square, \text{ JCPDS - 06-0463})$; $\text{PtSn}_4(\spadesuit, \text{ JCPDS - 04-0744})$; $\text{SnO}_2(\$, \text{ JCPDS - 71-0652})$; $\text{SnO}(@, \text{ JCPDS - 72-1012})$, $\text{PbSnO}_3(\Delta, \text{ JCPDS - 17-0607})$; $\text{Sn}(\blacklozenge, \text{ JCPDS - 04-0673})$.

Os difratogramas dos depósitos obtidos em $-0,87 \text{ V}$ com $q_d = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ (Figura 5.25(a)) ou $q_d = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ (Figura 5.25(b)), indicaram a presença de Pb, Pb_2PtO_4 e PbPt_4 e ausência de Sn [67]. E os resultados obtidos em $-1,17 \text{ V}$ com $q_d = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ (Figura 5.25(c)) ou $q_d = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ (Figura 5.25(d)) indicaram a presença de Pb, $\beta\text{-Sn}$, e PbSnO_3 [67]. Estes resultados são consistentes com os obtidos por meio de EDX, onde foi averiguado que em $-0,87 \text{ V}$ somente Pb deposita e em $-1,17 \text{ V}$ Pb e Sn.

5.2.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente

A caracterização física, realizada por MEV, para os filmes de Pb-Sn, obtidos a partir de solução contendo Pb e Sn em $-0,87 \text{ V}$ e $-1,17 \text{ V}$, com $5,0 \text{ C.cm}^{-2}$ e $10,0 \text{ C.cm}^{-2}$, para ambos E_d , pode ser vista nas Figuras 5.25(a) – (f).

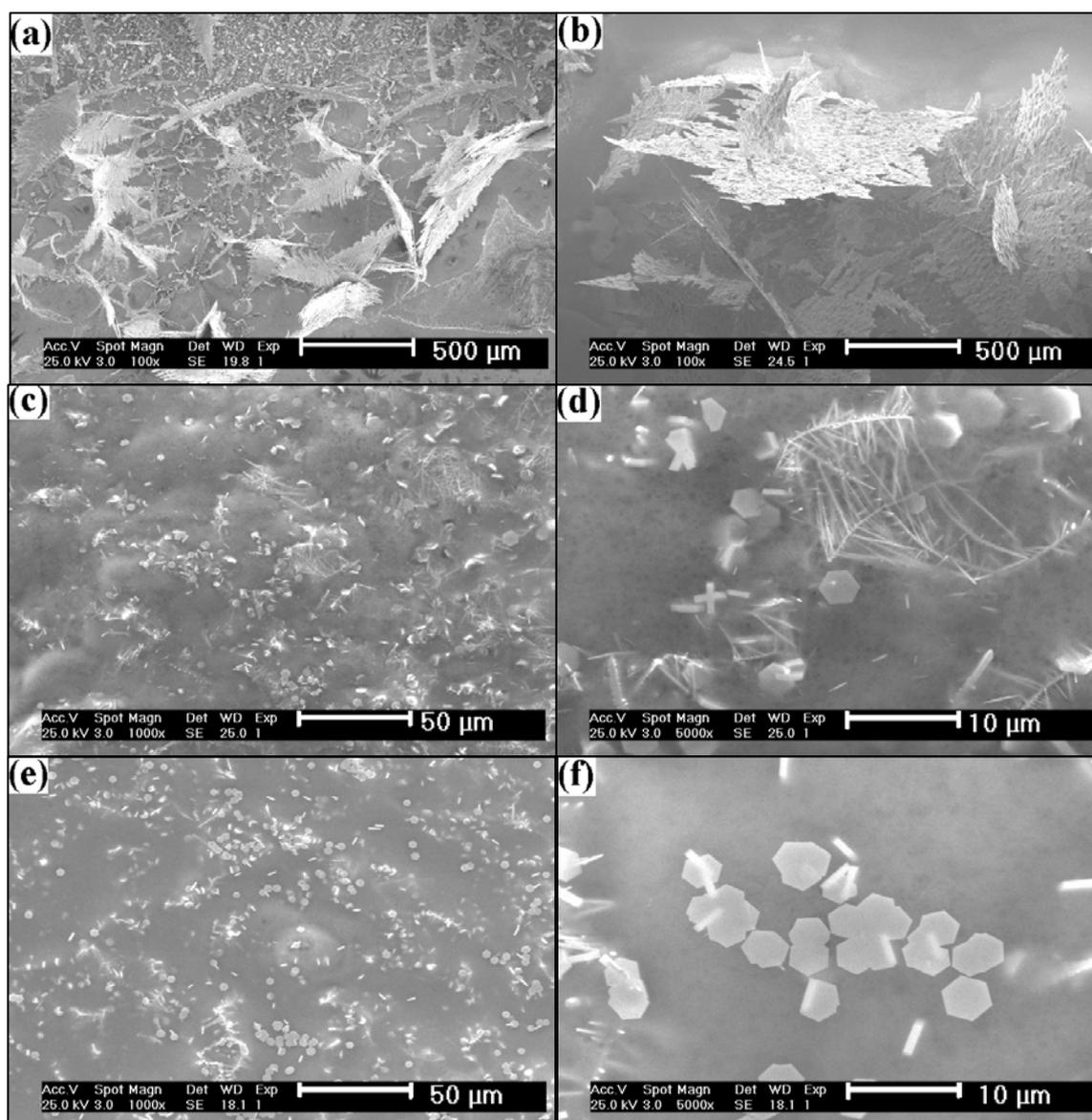


FIGURA 5.25 – MEV dos filmes de Pb-Sn, obtidos cronamperometricamente: (a) de $-0,500$ V para $-0,870$ V, $q_d = 5$ C/cm², (b) de $-0,500$ V para $-0,870$ V, $q_d = 10$ C/cm², (c) e (d) de $-0,500$ V para $-1,170$ V, $q_d = 5$ C/cm², (e) e (f) de $-0,500$ V para $-1,170$ V, $q_d = 10$ C/cm². Solução de deposição: $0,05$ M Pb(NO₃)₂ + $0,05$ M SnCl₂ + $0,4$ M sorbitol + $0,8$ M NaOH.

Comparando estas micrografias, observa-se que os filmes de Pb-Sn não têm morfologias similares. Pode ser notado em $-0,87$ V, para ambas q_d , (Figuras 5.25(a) e 5.25(b)), a presença de dendritas espalhadas, sobre uma camada inicial depositada sobre o eletrodo. Estes resultados estão de acordo com

o fato de que o processo de deposição está sendo limitado por difusão e conseqüentemente regiões protuberantes da superfície crescem mais rápido, resultando em depósitos dendríticos. No entanto, esta estrutura foi alterada quando o Sn co-deposita com Pb (Figuras 5.25(c) – (f)). Na Figura 5.25(c) e 5.25(d), os filmes de Pb-Sn obtidos em $-1,17$ V com $5,0$ C cm⁻², são compostos principalmente por cristalitos hexagonais e alguns dendritos, ambos dispersos sobre uma camada inicial do depósito. Contudo para $10,0$ C cm⁻² (Figuras 5.25(e) e 5.25(f)), dendritos não foram observadas. Isto provavelmente é devido a maior quantidade de Sn no filme.

Para verificar qual seria a composição do cristalito hexagonal, uma vez que suspeitava-se que contivesse maior quantidade de Sn, foi realizada análise de EDX pontual, exatamente sobre um cristalito hexagonal, para verificar sua composição, como pode-se observar na Figura 5.26.

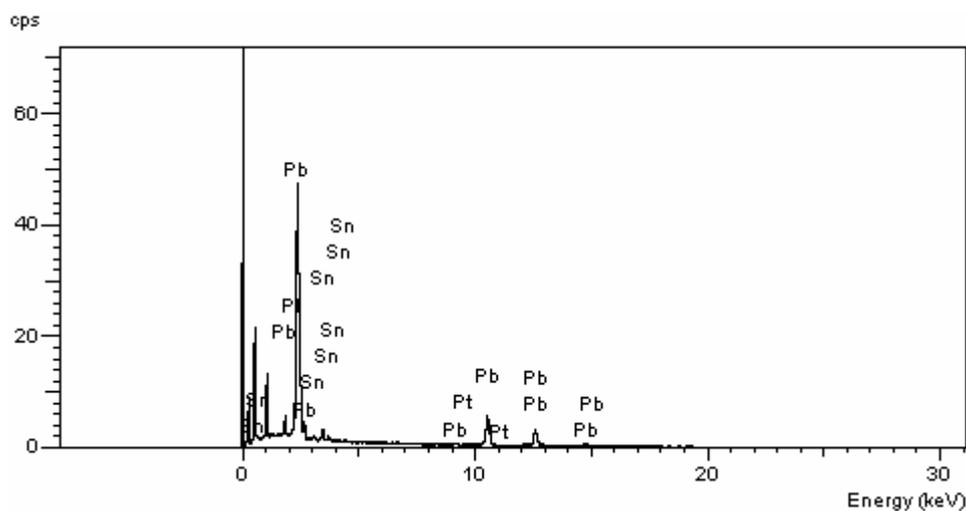


FIGURA 5.26. Análise de EDX da cristallita hexagonal do filme de Pb-Sn, sobre substrato de Pt, obtida potenciostaticamente de $-0,500$ V para $-1,170$ V, $q_d = 10,0$ C cm⁻². Solução de deposição: $0,05$ M Pb(NO₃)₂ + $0,05$ M SnCl₂ + $0,4$ M sorbitol + $0,8$ M NaOH.

Foi determinado que o conteúdo de Sn no cristalito hexagonal foi $\sim 6,28$ % massa e o de Pb $\sim 93,72$ % massa, mostrando que também neste caso o Pb é predominante.

Enfim, estes resultados foram significantes, pois mostraram que quando o Sn está presente na camada, o crescimento de dendritos no depósito diminui. No entanto, Petersson e Ahlberg[35-36] observaram por MEV que na presença de Pb, a deposição de Sn sobre Sn é inibida e a formação de dendritos é dificultada.

5.3 - Banho de deposição Pb-Sn na presença de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

5.3.1 - Caracterização do processo de deposição

A Figura 5.27 (a) apresenta o voltamograma do eletrodo de platina no banho de deposição de Pb-Sn na presença de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, obtido a partir da solução 2 (Tabela 5.1).

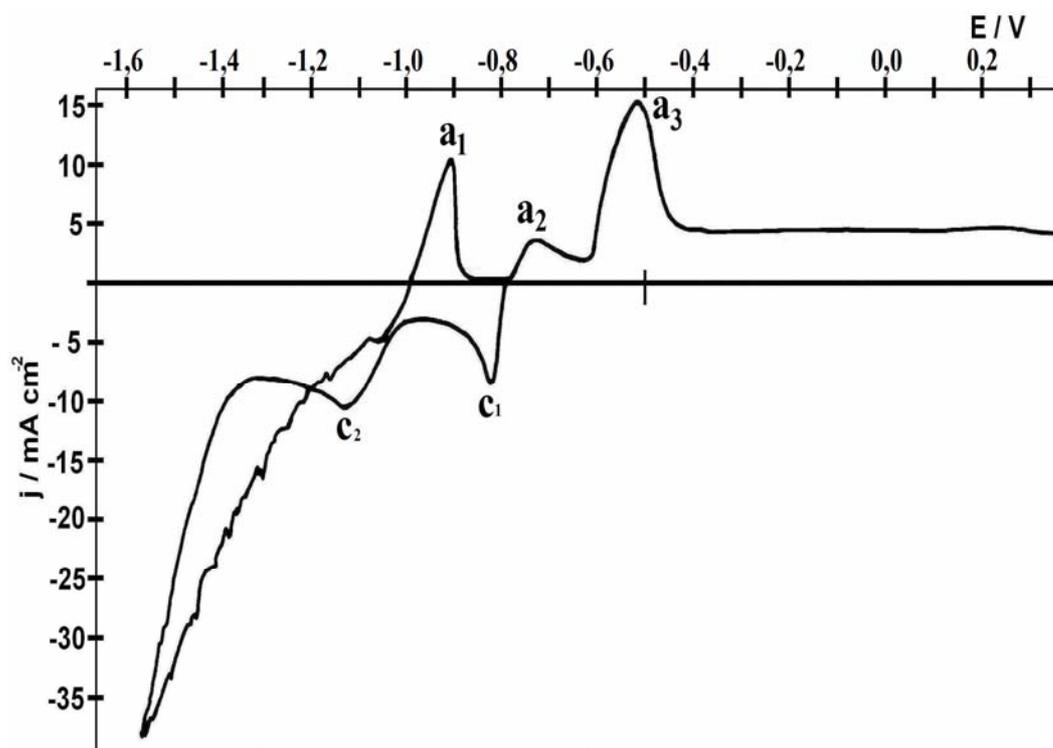


FIGURA 5.27: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Pode-se observar, na Figura 5.27, dois picos catódicos: c_1 ($E_p \sim -0,83\text{ V}$) e c_2 ($E_p \sim -1,15\text{ V}$). Após este pico, ou seja, a partir de $-1,35\text{ V}$, a

densidade de corrente aumenta significativamente, devido à reação de evolução de H_2 . Na região anódica três picos são observados: a_1 ($E_p \sim -0,92$ V), a_2 ($E_p \sim -0,74$ V) e a_3 ($E_p \sim -0,52$ V).

Para verificar o que está ocorrendo em cada processo catódico, foi feita uma comparação entre a curva voltamétrica, obtida para cada íon metálico individualmente, com o voltamograma da Figura 5.27, nas mesmas condições.

A Figura 5.28 apresenta os voltamogramas registrados para o substrato de Pt, obtidos a partir da solução contendo somente sal de Pb (linha tracejada) e da solução contendo sais de Pb e Sn.

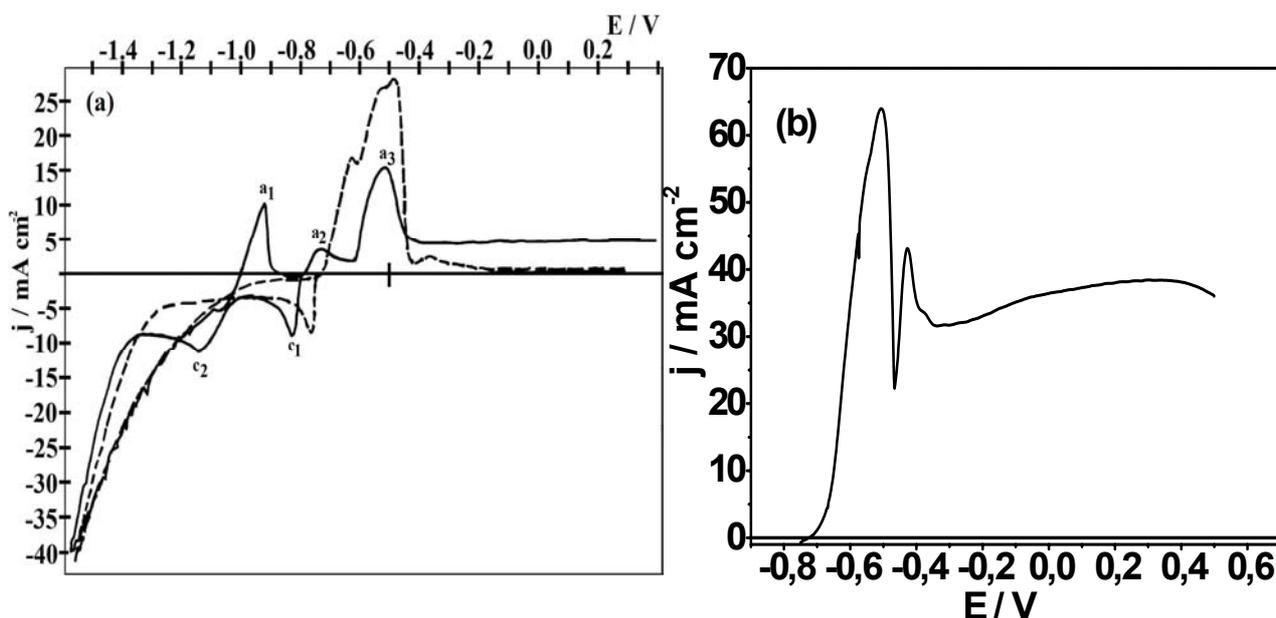


FIGURA 5.28: Curvas voltamétricas: (a) do eletrodo de platina em $0,05M$ $Pb(NO_3)_2$ + $0,05M$ $SnCl_2$ + $0,1M$ $NaKC_4H_4O_6$ e $0,4M$ $NaOH$ (—) e $0,05M$ $Pb(NO_3)_2$ + $0,1M$ $NaKC_4H_4O_6$ e $0,4M$ $NaOH$ (----), (b) do eletrodo de Pb em $0,1M$ $NaKC_4H_4O_6$ e $0,4M$ $NaOH$, $v = 10mV s^{-1}$.

Verificou-se que para a solução contendo somente sal de Pb, a deposição inicia-se em $\sim -0,75$ V (Figura 5.28(a), linha tracejada), após o pico catódico ($E_p \sim -0,78$ V) a densidade de corrente diminui, até alcançar um platô de corrente de ~ 5 $mA cm^{-1}$, devido à limitação por transporte de massa. Acima

de $\sim -1,30$ V a densidade de corrente aumenta, devido a reação de evolução de H_2 .

O processo de dissolução de Pb, sobre substrato de Pt (Fig. 5.28(a), linha tracejada), mostra três picos anódicos ($E_p = \sim -0,63$ V, $\sim -0,50$ V, $\sim -0,35$ V) e uma onda ou ombro ($\sim -0,52$ V), os quais correspondem a passivação do Pb, que pode ser é melhor constatado na Figura 5.28 (b). Esta figura apresenta a curva voltamétrica para o eletrodo de Pb em 0,4 M NaOH + 0,1M NaKC₄H₄O₆, onde observa-se dois picos anódicos em $E_p \sim -0,51$ V e $E_p \sim -0,42$ V.

Fazendo uma comparação entre os voltamogramas obtidos a partir da solução contendo sais de Pb e Sn (Fig. 5.28(a), linha sólida), com o da solução contendo somente sal de Pb (Fig. 5.28(a), linha tracejada), pode-se constatar que o pico c_1 ($E_p \sim -0,83$ V), aparece próximo ao potencial de pico do Pb ($E_p \sim -0,78$ V), sendo então, o pico c_1 associado com a deposição de Pb.

Voltamogramas registrados para o substrato de Pt, na solução contendo somente sal de Sn e ambos os sais de Pb e Sn, são mostrados na Figura 5.29.

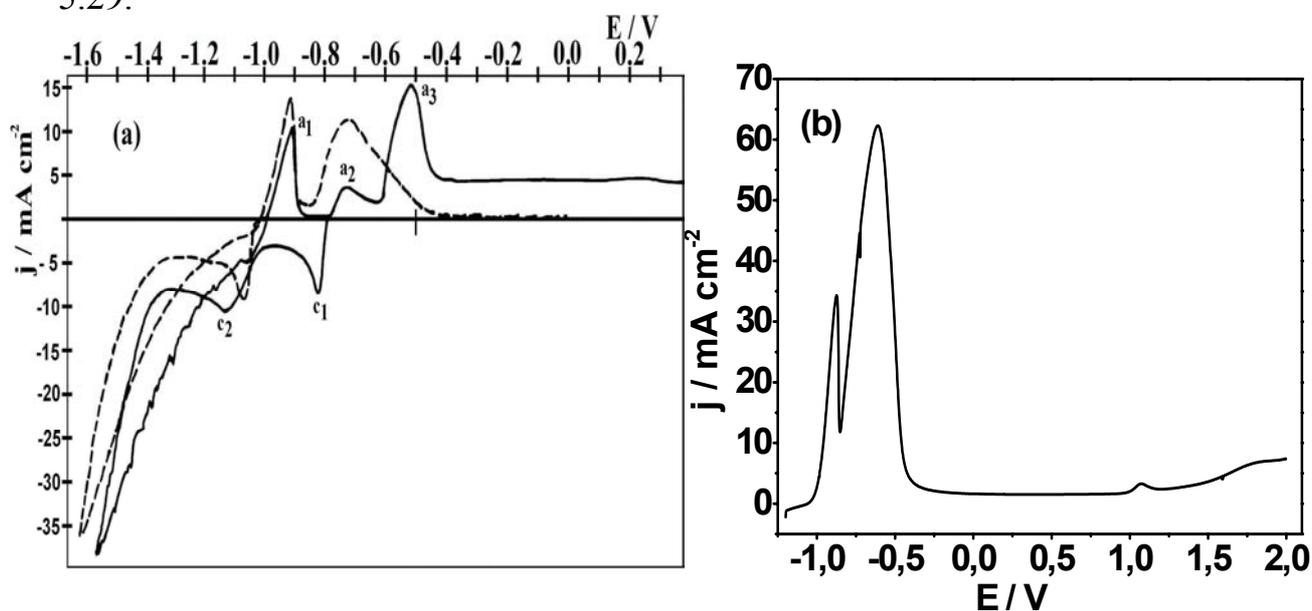


FIGURA 5.29: Curvas voltamétricas: (a) do eletrodo de platina em 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0,1M NaKC₄H₄O₆ e 0,4M NaOH (—) e 0,05M SnCl₂ + 0,1M NaKC₄H₄O₆ e 0,4M NaOH (----), (b) do eletrodo de Sn em 0,1M NaKC₄H₄O₆ e 0,4M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Comparando a curva voltamétrica da solução de somente sal Sn (Fig. 5.29, linha tracejada) com a contendo sais de Pb e Sn (Fig. 5.29, linha sólida), verifica-se que o pico c_2 ($E_p \sim -1,15$ V) pode ser associado com a co-deposição de Pb e Sn, pois o Sn começa a depositar a partir de $\sim -1,0$ V e no potencial do pico c_2 o Pb está sobre controle difusional (Fig. 5.28(a) linha tracejada).

Analisando a curva voltamétrica, na região anódica, são observados dois picos em $E_p \sim -0,91$ V e $E_p \sim -0,72$ V de passivação/dissolução de Sn, os quais estão de acordo com a Figura 5.29(b). Esta figura apresenta a curva voltamétrica do eletrodo de Sn em 0,4M NaOH + 0,1M NaKC₄H₄O₆M, onde pode-se observar dois picos anódicos em $\sim -0,88$ V e $-0,61$ V.

Analisando o processo de dissolução de Pb e Sn (Fig.5.29(a), linha sólida), o pico a_1 , provavelmente corresponde à dissolução/passivação de Sn e os picos a_2 e a_3 a passivação/dissolução de Pb e Sn.

Para compreender melhor os processos que estão ocorrendo em diferentes regiões da curva voltamétrica, a técnica da varredura reversa foi utilizada (Figura 5.30). A varredura foi revertida em vários potenciais: $-0,85$ V (Fig. 5.30(a)), $-1,15$ V (Fig. 5.30(b)) e $-1,3$ V (Fig. 5.30(c)) como pode ser visto na figura a seguir.

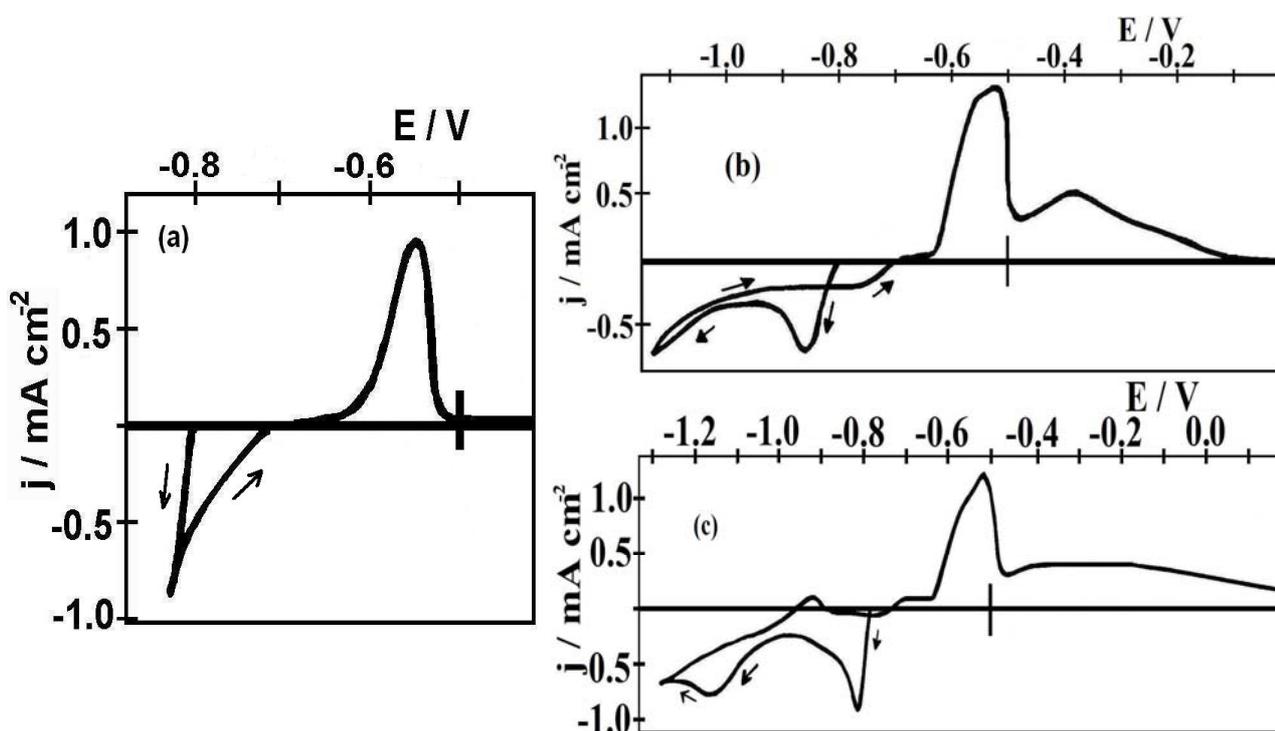


FIGURA 5.30: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH ; efeito do potencial limite: (a) -0,85 V, (b) -1,15V e (c) -1,30 V, $\nu = 10\text{mV s}^{-1}$.

Quando a varredura foi revertida no potencial de -0,85 V (Fig. 5.31(a)), um aumento na densidade de corrente foi observado, sugerindo que a deposição de Pb ocorre por nucleação [3]. Um platô de corrente pode ser visto quando a varredura foi revertida em -1,15 V, indicando que o processo está sendo controlado por difusão [63]. Revertendo a varredura em $\sim -1,30$ V (Fig. 30 (c)), observa-se que o pico a_1 (Fig. 5.27) o qual corresponde a dissolução de Sn, aparece na região anódica. Finalmente, quando a varredura foi revertida em -1,60 V (Fig. 5.27), a densidade de corrente aumenta, provavelmente devido a reação de evolução de H_2 ou um aumento na área do depósito de Pb-Sn.

Para verificar se há contribuição de reações paralelas ao processo de deposição da liga Pb-Sn, foram realizadas voltametrias catódicas para os eletrodos de Pb, Sn e Pt em solução contendo: 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (Figura 5.31(a)), contendo somente 0,4M NaOH (Figura 5.31(b)).

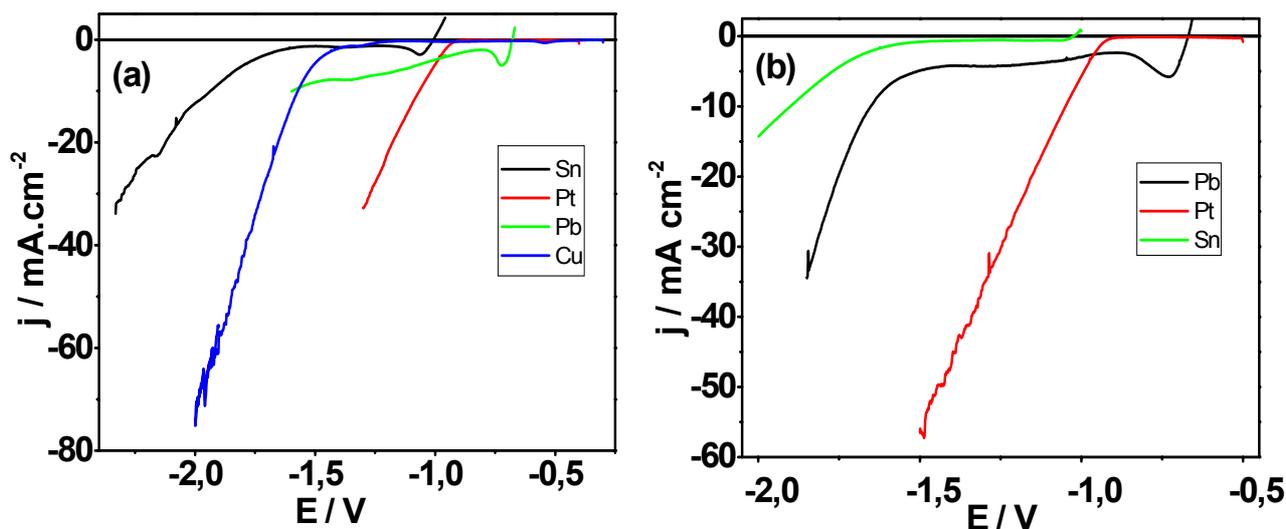
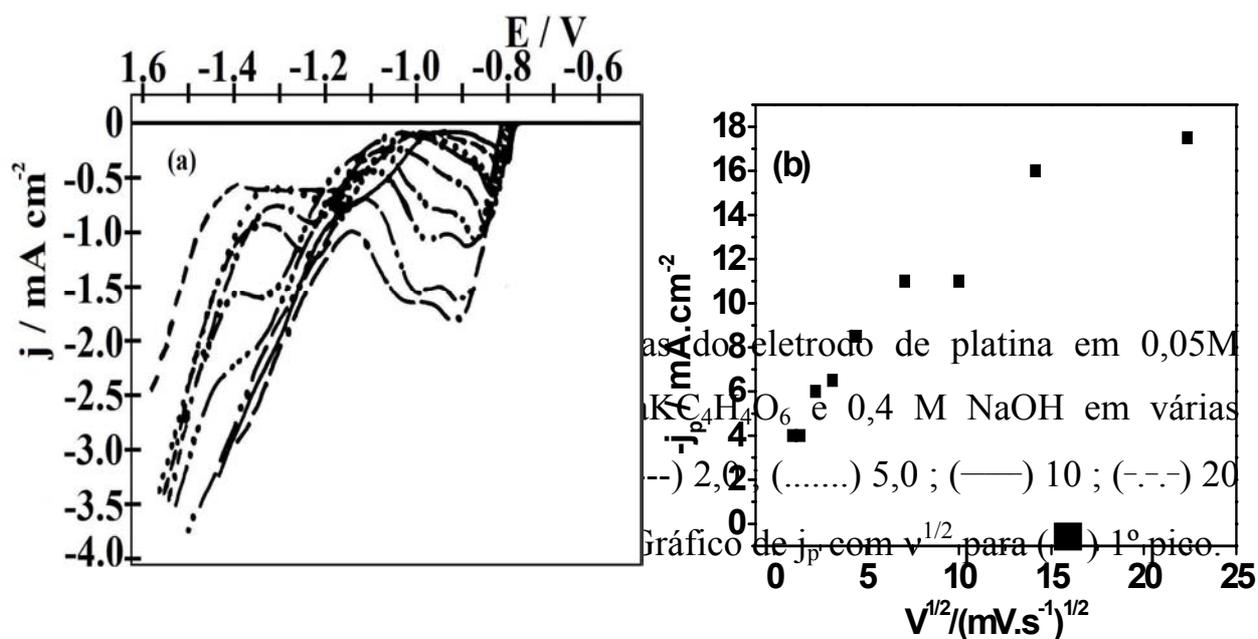


FIGURA 5.31: Curvas voltamétricas: (a) dos eletrodos de Pt, Pb, Sn, Cu, em + 0,1M NaKC₄H₄O₆ e 0,4M NaOH e (b) dos eletrodos de Pb, Pt, Sn em 0,4M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Analisando os voltamogramas catódicos para os eletrodos de Pt, Pb e Sn nas soluções de NaOH, com e sem tartarato, verifica-se que a reação de redução de hidrogênio é significativa a partir de $\sim -0,92\text{ V}$ para Pt, $\sim -1,6\text{ V}$ para o Pb e $\sim -1,6\text{ V}$ para o Sn, ou seja, nos momentos iniciais do processo de deposição de Pb-Sn e esses valores não são alterados quando o tartarato está presente na solução de NaOH.

A Figura 5.32 (a) mostra os voltamogramas para deposição da liga Pb-Sn variando a velocidade de varredura de potenciais.



Pode ser observado na Figura 5.32(a) que a densidade de corrente, para o primeiro pico, aumentou com o aumento da velocidade de varredura, sugerindo então, que o processo é controlado por transporte de massa. Também, estes resultados mostram que a reação de desprendimento de H_2 foi polarizada com o aumento na velocidade de varredura de $-1,4 \text{ V}$ ($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$) para $\sim -1,1 \text{ V}$ ($v = 200 \text{ mV.s}^{-1}$). A corrente de pico para a redução de espécies Pb^{2+} é descrita pela equação 1 (ver pág. 70), que inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis.[64-65].

A Figura 5.32(b) mostra a dependência da corrente de pico, com a velocidade de varredura. Pode-se constatar nesta figura que a densidade de corrente do pico c_1 aumenta não linearmente com $v^{1/2}$, o que leva a sugerir que a cinética do processo de deposição de Pb é quase-reversível.

5.3.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente

Análises por EDX foram realizadas na região dos picos c_1 e c_2 (Tabela 5.3). Essa tabela mostra que somente Pb está presente no filme obtido a um potencial de deposição (E_d) de $-0,83$ V, com $q_d = 5,0$ C.cm⁻² e $10,0$ C.cm⁻², enquanto que ambos os metais Pb e Sn são encontrados no filme obtidos no $E_d = -1,15$ V, com q_d variando de $5,0$ C. cm⁻² até $10,0$ C. cm⁻².

TABELA 5.3 – EDX dos filmes eletrodepositados obtidos potenciostaticamente. E_p : Potencial de pico e q_d : densidade de carga do depósito.

E_p/V	$q_d /C\ cm^{-2}$	Pb % massa	Sn % massa
-0,83	5	100,00	0,0
-0,83	10	100,00	0,0
-1,15	2,5	95,92	4,08
-1,15	5	79,30	20,70
-1,15	7,5	87,92	12,07
-1,15	10	92,48	7,52

A percentagem de Sn no depósito de Pb-Sn obtida em $\sim -1,15$ V aumentou de 4,08 % massa para 20,7 % massa com o aumento da densidade de carga de $2,5$ C.cm⁻² para $5,0$ C.cm⁻² e diminuiu para 12,07 % massa e 7,52 % massa para $q_d = 7,5$ C. cm⁻² e $10,0$ C. cm⁻², respectivamente (ver Tabela 5.3).

A solubilidade de Sn em Pb na liga eletrodepositada obtida em $-1,15$ V, foi de modo geral, menor do que o valor de equilíbrio (19 % wt) encontrado para ligas térmicas[29] e também menor do que para ligas eletrodepositadas 6,8 % massa [66,68], quando q_d foi igual a $2,5$ C. cm⁻².

Portanto pode-se concluir, por meio destes resultados, que a composição do filme em $-1,15$ V depende da carga depositada. Também, foi verificado que o Pb é predominante na liga, em ambos os potenciais de deposição e tal como para o banho contendo sorbitol, na presença de tartarato, o tipo de co-deposição é normal.

5.3.3 - Caracterização estrutural por raios X do filme obtido potenciostaticamente

As Figuras 5.33 (a) – (d), apresentam os difratogramas dos depósitos obtidos da solução de Pb e Sn, na presença de tartarato, em $-0,83$ V e $-1,15$ V com $q_d = 5,0$ C.cm⁻² e $10,0$ C.cm⁻².

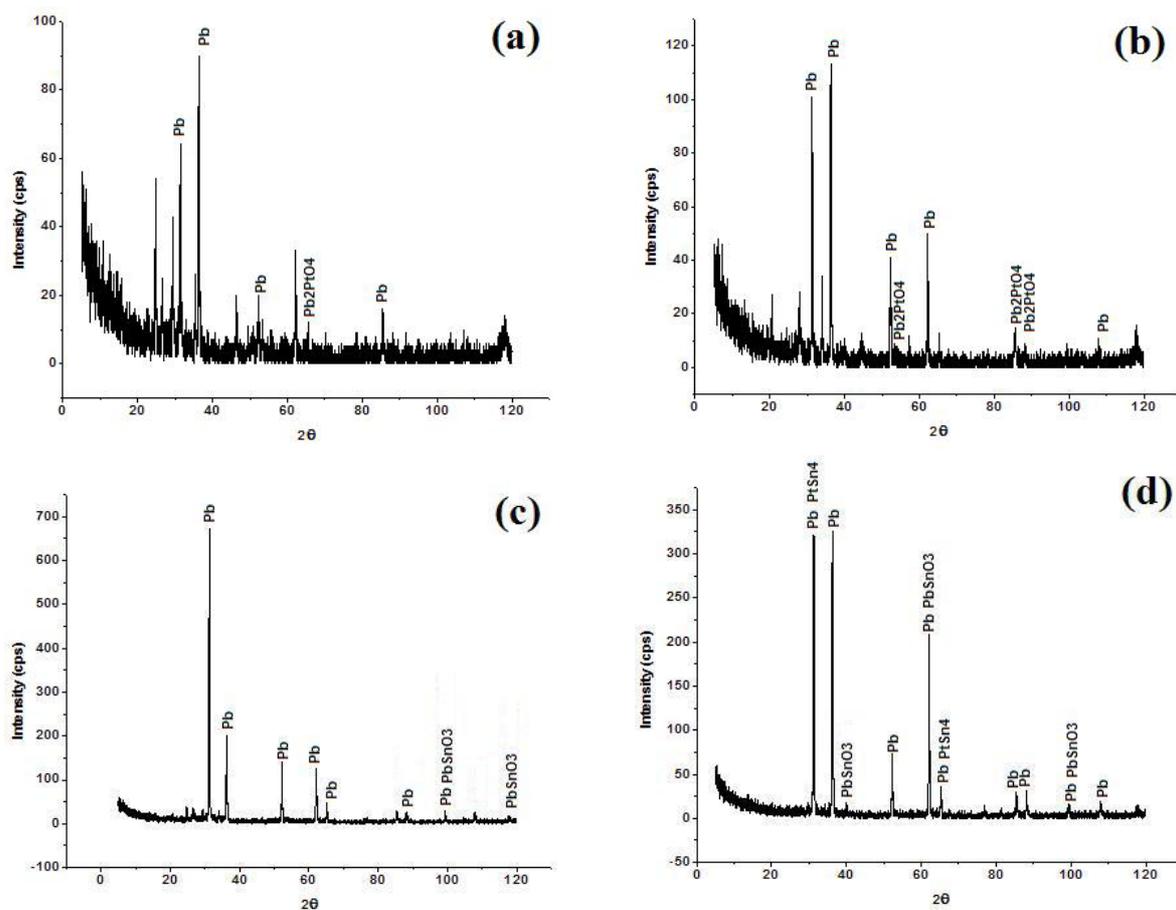


FIGURA 5.33 – Difratograma de Raio-X dos depósitos obtidos potenciostaticamente de $-0,500$ V para $-0,830$ V (a) – (b) e $-0,500$ V para -

1,150 V (c) – (d), com densidade de carga de 5,0C cm⁻² (a) , (c) e 10,0C cm⁻² (b) , (d). Solução de deposição: 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M SnCl₂ + 0.1 M NaKC₄H₄O₆ e 0,4 M NaOH. Pb(JCPDS-04-0686); Pb₂PtO₄(JCPDS-84-1257); PtSn₄(JCPDS-04-0744); PbSnO₃(JCPDS-17-0607).

Os difratogramas dos depósitos obtidos em -0,83 V com q_d = 5,0 C.cm⁻² (Fig. 5.33 (a)) ou q_d = 10,0 C.cm⁻² (Fig. 5.33 (b)), indicaram a presença de Pb e Pb₂PtO₄ e ausência de Sn [67]. No entanto, os depósitos obtidos em -1,15 V com q_d = 5,0 C.cm⁻² (Fig. 5.33 (c)) e 10,0 C.cm⁻² (Fig. 5.33 (d)), mostraram alguns picos que podem ser atribuídos a Pb, PbSnO₃ e PtSn₄ [67].

Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por EDX, sendo, portanto, confirmado que no potencial de -0,83 V somente Pb deposita e em -1,15V Pb e Sn.

5.3.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente

Foram realizadas análises por MEV, para os filmes de Pb-Sn, obtidos a partir de solução contendo Pb e Sn em – 0,83 V com q_d = 5,0 C.cm⁻² e 10,0 C.cm⁻² e – 1,15 V, com q_d variando de 5,0 C.cm⁻² até 10,0 C.cm⁻², como pode ser visto nas Figuras 5.34(a) – (f).

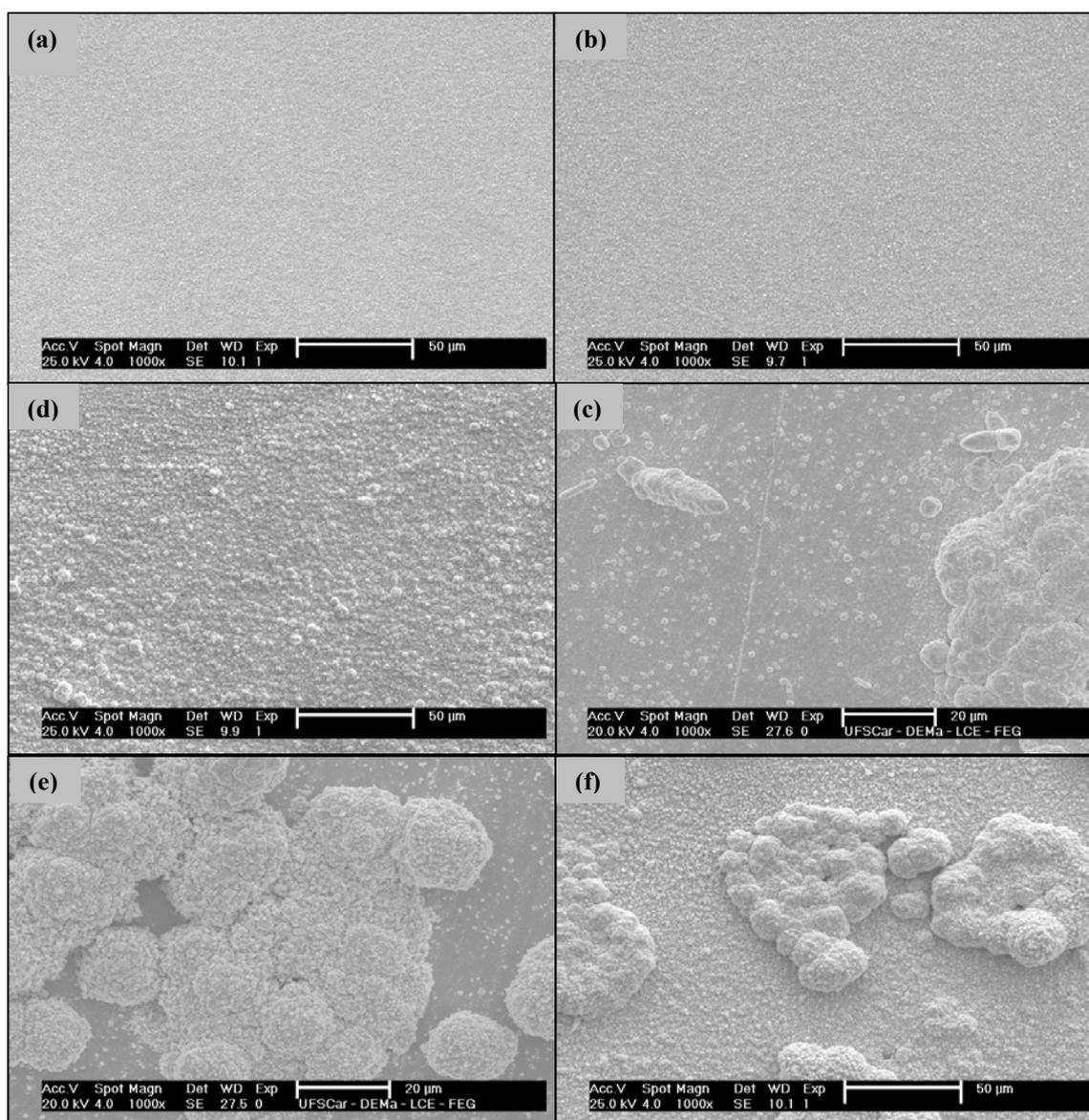


FIGURA 5.34 – MEV dos filmes de Pb-Sn, obtidos cronamaperometricamente: de $-0,500$ V para $-0,830$ V, (a) com $q_d = 5$ C/cm², (b) com $q_d = 10$ C/cm², e de $-0,500$ V para $-1,150$ V, (c) com $q_d = 2,5$ C/cm², (d) com $q_d = 5,0$ C/cm², (e) com $q_d = 7,5$ C/cm² e (f) com $q_d = 10,0$ C/cm². Solução de deposição: $0,05$ M Pb(NO₃)₂ + $0,05$ M SnCl₂ + $0,1$ M NaKC₄H₄O₆ + $0,4$ M NaOH.

Comparando estas micrografias, pode-se verificar que os filmes de Pb obtidos em $-0,83$ V com $q_d = 5,0$ C.cm⁻² e $10,0$ C.cm⁻² foram uniformes e lisos. Contudo, verifica-se que em $-1,15$ V com $q_d = 2,5$ C.cm⁻², $7,5$ C.cm⁻² e $10,0$ C.cm⁻², cristalitos irregulares e “clusters” de cristalitos, recobrem

totalmente o substrato e quando q_d foi de $5,0 \text{ C.cm}^{-2}$ verifica-se que o depósito foi uniforme e compacto. Analisando este último resultado, pode-se inferir que o maior conteúdo de Sn (20,7 % massa, $q_d = 5.0 \text{ C cm}^{-2}$) no depósito fez com o mesmo ficasse mais uniforme.

Estes resultados corroboram com os resultados obtidos para o banho alcalino na presença de sorbitol, pois novamente verifica-se que na presença de Sn o crescimento de cristalitos dendríticos é inibido.

5.4 - Banho de deposição Pb-Sn na presença de EDTA

5.4.1 - Caracterização do processo de deposição

A Figura 5.35 mostra o voltamograma do eletrodo de platina no banho de deposição de Pb-Sn na presença de EDTA, obtido a partir da solução 3 (Tabela 5.1).

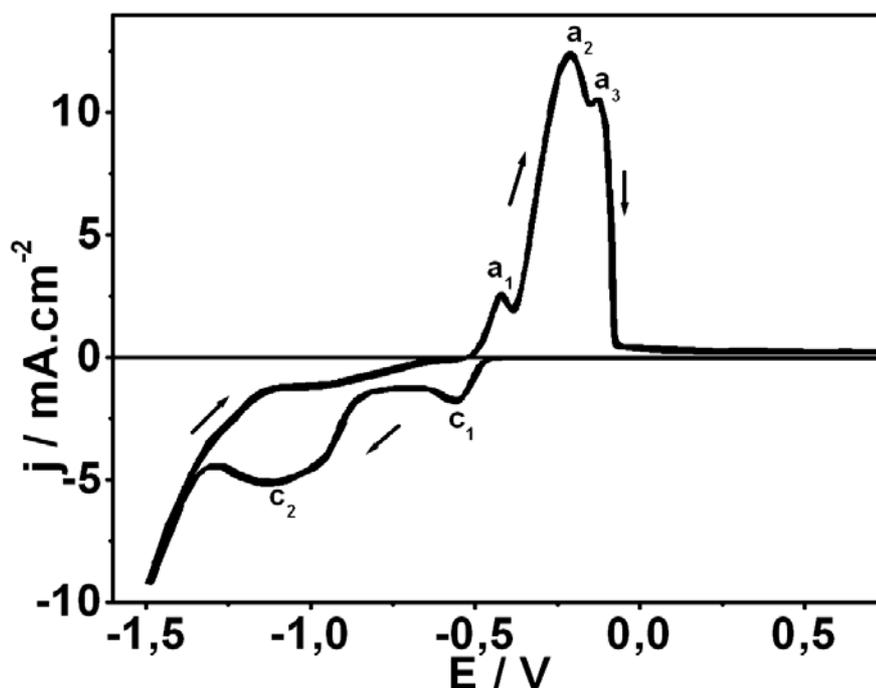


FIGURA 5.35: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2$ + $0,05\text{M SnCl}_2$ + $0,1\text{M EDTA}$ e $0,4\text{M NaOH}$, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

As principais características deste voltamograma são dois picos catódicos, c_1 ($E_p \sim -0,56$ V) e c_2 ($E_p \sim -1,10$ V), e três picos anódicos a_1 ($E_p \sim -0,42$ V), a_2 ($E_p \sim -0,21$ V) e a_3 ($E_p \sim -0,13$ V). Após os picos catódicos ($\sim -1,35$ V), há um aumento na densidade de corrente devido à reação de desprendimento de hidrogênio paralela ao processo de deposição.

Pode-se verificar nas Figuras 5.36, a qual mostra as varreduras catódicas dos eletrodos de disco de Pt, Pb, Cu e Sn em solução de NaOH + EDTA, que a reação de desprendimento de hidrogênio provavelmente não tem influência significativa no início do processo de eletrodeposição de Pb-Sn, ou seja, a reação de evolução de hidrogênio é significativa a partir de $\sim -0,91$ V para a Pt, $\sim -1,7$ V para o Sn e $\sim -1,65$ V para o Pb. E que, tal como na presença de tartarato de sódio e potássio, não ocorre mudanças no valor destes potenciais quando a varredura é feita em solução contendo somente NaOH (ver Figura 5.31(b)).

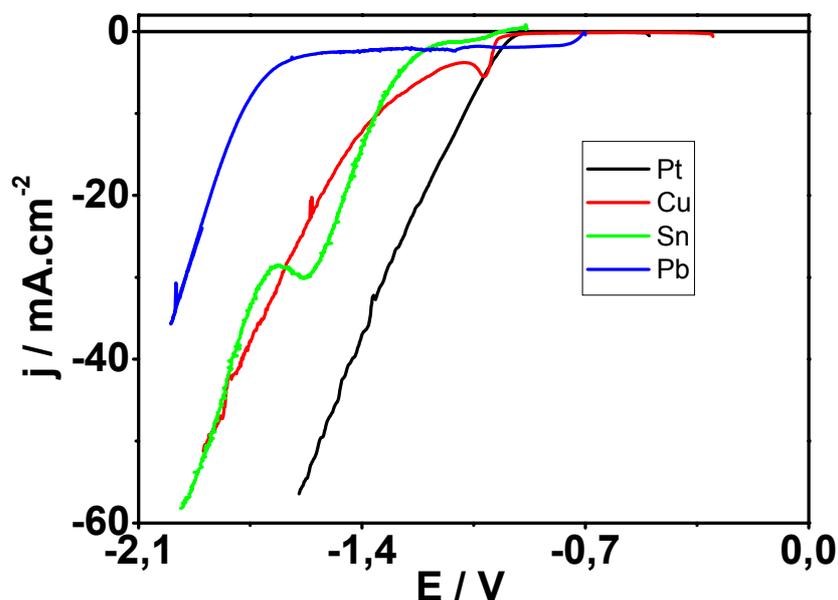


FIGURA 5.36: Curvas voltamétricas: (a) dos eletrodos de Pt, Pb, Sn, Cu, em 0,1M EDTA e 0,4M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Para verificar as reações que estão ocorrendo em cada processo catódico, foi feita uma comparação, entre a curva voltamétrica obtida para cada

íon metálico individualmente, sobre as mesmas condições da liga Pb-Sn (Figuras 5.37 e 5.38).

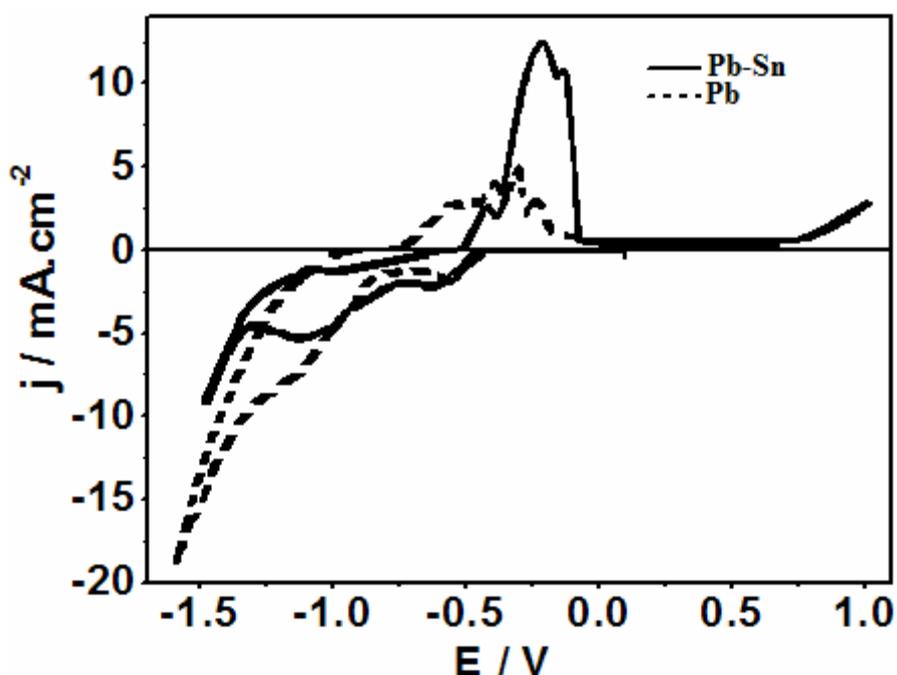


FIGURA 5.37: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (—) e 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (-----), $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Observa-se na Figura 5.37(linha azul), que a deposição de Pb inicia-se em potencial $\sim -0,43\text{ V}$ e verifica-se a presença de dois picos catódicos, o primeiro em potencial $\sim 0,64\text{ V}$ e o segundo $\sim 1,13\text{ V}$, logo após, a corrente aumenta, devido a reação de desprendimento de H_2 . Os dois picos catódicos são referentes à redução de diferentes complexos de Pb, provavelmente $[\text{PbY}]^{2-}$ e $[\text{Pb}(\text{OH})\text{Y}]^{3-}$. Na região anódica, uma onda e três picos são observados no intervalo de potencial de $-0,72\text{ V}$ até $-0,05\text{ V}$.

Fazendo uma comparação entre os voltamogramas obtidos a partir da solução contendo Pb-Sn (Fig. 5.37, linha preta), com o da solução contendo somente Pb (Fig. 5.37, linha azul), pode-se averiguar que o pico c_1 ($E_p \sim -0,56\text{ V}$), aparece próximo ao potencial de pico do Pb ($E_p \sim -0,64\text{ V}$), sendo então, suposto que o pico c_1 está associado com a deposição de Pb.

Já para a deposição de Sn (Fig. 5.38, linha azul), verifica-se, na varredura catódica, dois picos catódicos, sendo o primeiro pico em $E_p \sim -0,6$ V e o segundo em $E_p \sim -0,87$ V, devido a redução de diferentes complexos de Sn^{2+} , isto é, $[\text{SnY}]^{2-}$ e $[\text{Sn}(\text{OH})\text{Y}]^{3-}$. Na varredura anódica apenas um pico anódico ($E_p \sim -0,08$ V). Ainda nesta figura pode-se observar que a deposição de Sn inicia-se em $\sim -0,37$ V, que está próximo ao potencial de deposição de Pb.

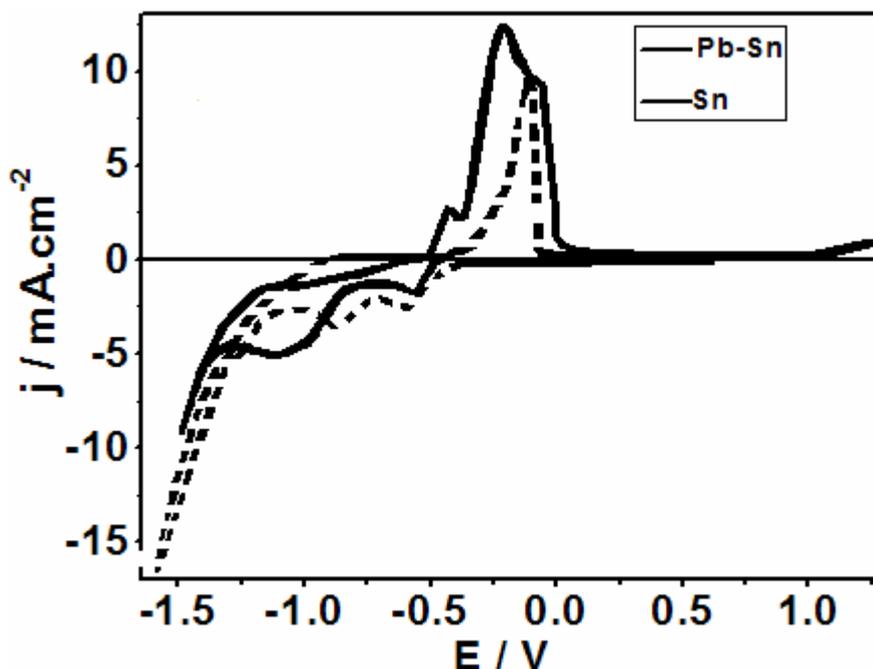


FIGURA 5.38: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (—) e 0,05M SnCl_2 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH (-----), $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Analisando estes resultados pode-se supor que tanto o pico c_1 quanto o pico c_2 (Fig. 5.35), estão associados a co-deposição de Pb e Sn. Também, na varredura anódica (Fig. 5.35), observou-se que o pico de dissolução do depósito de Pb-Sn, está compreendido entre o pico de dissolução de Pb e o de Sn, o que leva a inferir que o co-deposição de Pb e Sn está ocorrendo a partir deste banho.

As Figuras 5.39 (a) – (d) mostram as curvas voltamétricas de deposição da liga Pb-Sn para os diferentes potenciais finais de corte durante a aplicação da técnica da varredura reversa.

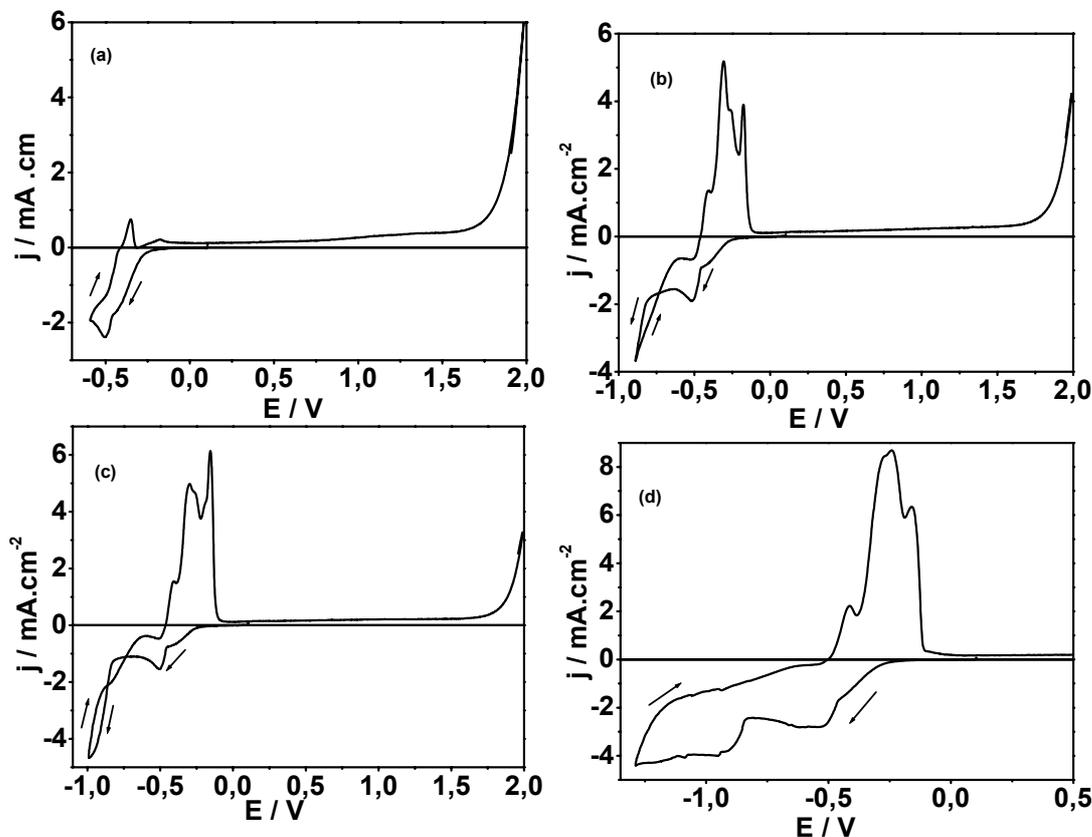


FIGURA 5.39: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,1\text{M EDTA} + 0,4\text{M NaOH}$; efeito do potencial limite: (a) $-0,60\text{ V}$, (b) $-0,90\text{ V}$, (c) $-1,0\text{ V}$ e (d) $-1,30\text{ V}$, $\nu = 10\text{mV s}^{-1}$.

Pode-se averiguar, nas Figuras 5.39 (a) e (d), que quando a varredura catódica foi revertida nos potenciais de corte $-0,6\text{ V}$ e $-1,30\text{ V}$, não foi observado “loop” de nucleação ou entrecruzamento, que são características de um processo de deposição por nucleação [3], mas sim um decréscimo da densidade de corrente de deposição, que supõe que o processo de deposição está sobre controle difusional [63]. Entretanto, quando a varredura foi revertida nos potenciais $-0,9\text{ V}$ e $-1,0\text{ V}$ (Figs.5.39 (b) e (c), respectivamente), entrecruzamento pode ser observado, indicando que o processo de deposição ocorre por nucleação.

A Figura 5.40 (a) mostra os voltamogramas para deposição da liga Pb-Sn a diferentes velocidades de varredura (v). E a Figura 5.40(b) mostra a dependência de j_p com $v^{1/2}$.

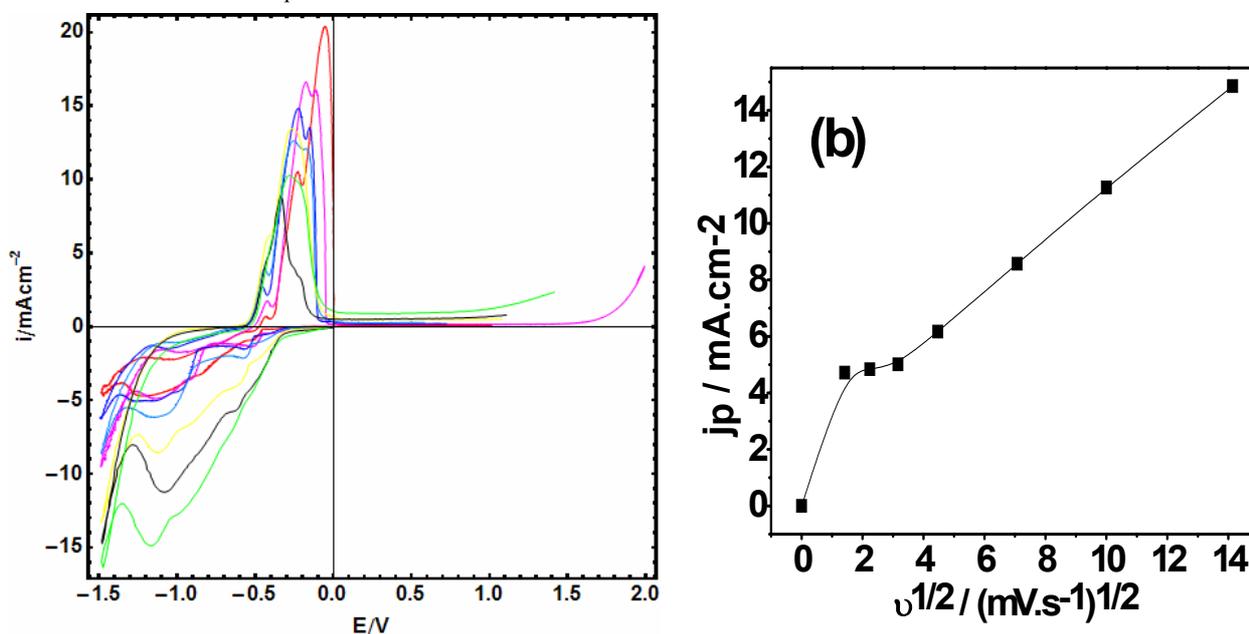


FIGURA 5.40. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M SnCl_2 + 0.1 M EDTA e 0,4 M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$): (—) 2,0 ; (—) 5,0 ; (—) 10 ; (—) 20 ; (—) 50; (—) 100; (—) 200. (b) Gráfico de j_p com $v^{1/2}$ para (■) 2º pico.

Pode-se verificar na Figura 5.40(a), que a densidade de corrente de deposição aumenta com o aumento da velocidade de varredura, o que indica que o processo está sendo controlado por transporte de massa, nesta região.

Analisando o gráfico de j_p (densidade de corrente do pico c_2) versus $v^{1/2}$ (Fig. 5.40 (b)), pode-se notar que j_p aumenta com $v^{1/2}$, mais não é linear, sugerindo que o processo é quase reversível nesta região.

5.4.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente

Análises por EDX foram realizadas na região do pico c_1 e c_2 , sem e com rotação do eletrodo de trabalho (Tabela 5.4 e 5.5).

Os filmes de Pb-Sn foram feitos com agitação porque sem agitação do eletrodo de trabalho, a qualidade dos filmes não era boa, pois estes apresentavam falhas, manchas e protuberâncias, quando visto a olho nu e a cinética era muito lenta.

Provavelmente, isto acontece devido à liberação do ligante EDTA, durante a descarga dos íons Pb^{2+} e Sn^{2+} , que faz com que a concentração desse ligante, na interface metal/solução, aumente e até forme complexos, com número maiores de ligantes, com os íons Pb^{2+} e Sn^{2+} que descarregariam a potenciais mais negativos.

TABELA 5.4 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente, sem rotação do eletrodo de trabalho. E_p : Potencial de pico e q_d : densidade de carga do depósito.

E_p/V	$q / C cm^{-2}$	Pb - % massa	Sn - % massa
-0,560	5	100,04	0,0
-1,10	5	74,06	25,94
-1,10	10	80,09	19,91

TABELA 5.5 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente, com rotação do eletrodo de trabalho ($\omega = 10Hz$). E_p : Potencial de pico e q_d : densidade de carga do depósito.

E_p/V	$Q / C cm^{-2}$	Pb - % massa	Sn - % massa
-0,560	5	96,27	3,73
-0,560	10	99,38	-0,62*
-1,10	5	97,03	2,97
-1,10	10	97,81	2,19

Pode-se verificar na Tabela 5.4 que no pico c_1 ocorre apenas deposição de Pb e no pico c_2 , deposição de Pb e Sn, sendo verificado que, com o aumento da carga, a quantidade de Sn depositada decresce, ou seja, a deposição de Pb é favorecida. Vale ressaltar que não foi possível obter um depósito no pico c_1 com carga 10 C.cm^{-2} , pois a cinética era muito lenta.

Devido à cinética de deposição de Pb-Sn ser lenta e sendo verificado que os depósitos não possuíam características morfológicas adequadas, quando vistos a olho nu, foram realizadas análises de EDX nas mesmas condições acima, ou seja, nos potenciais dos picos c_1 e c_2 com cargas de 5 e 10 C.cm^{-2} e com agitação do eletrodo de trabalho

Pode-se observar na Tabela 5.5 que tanto no primeiro pico como no segundo, ocorre deposição de Pb e Sn, no entanto verifica-se novamente que o aumento da carga favorece a deposição de Pb.

Pode-se concluir destes resultados que a deposição de Pb prevalece em todos os casos e que o tipo de co-deposição é do tipo normal.

5.4.3 - Caracterização estrutural por raios X do filme obtido potenciostaticamente

As Figuras 5.41(a) - (d) mostram padrões de difração de raios X dos depósitos obtidos da solução de sais de Pb e Sn em $-0,56 \text{ V}$ e $-1,10 \text{ V}$ com $q_d = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ e $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ para ambos E_d , com rotação do eletrodo de trabalho = 10 rpm.

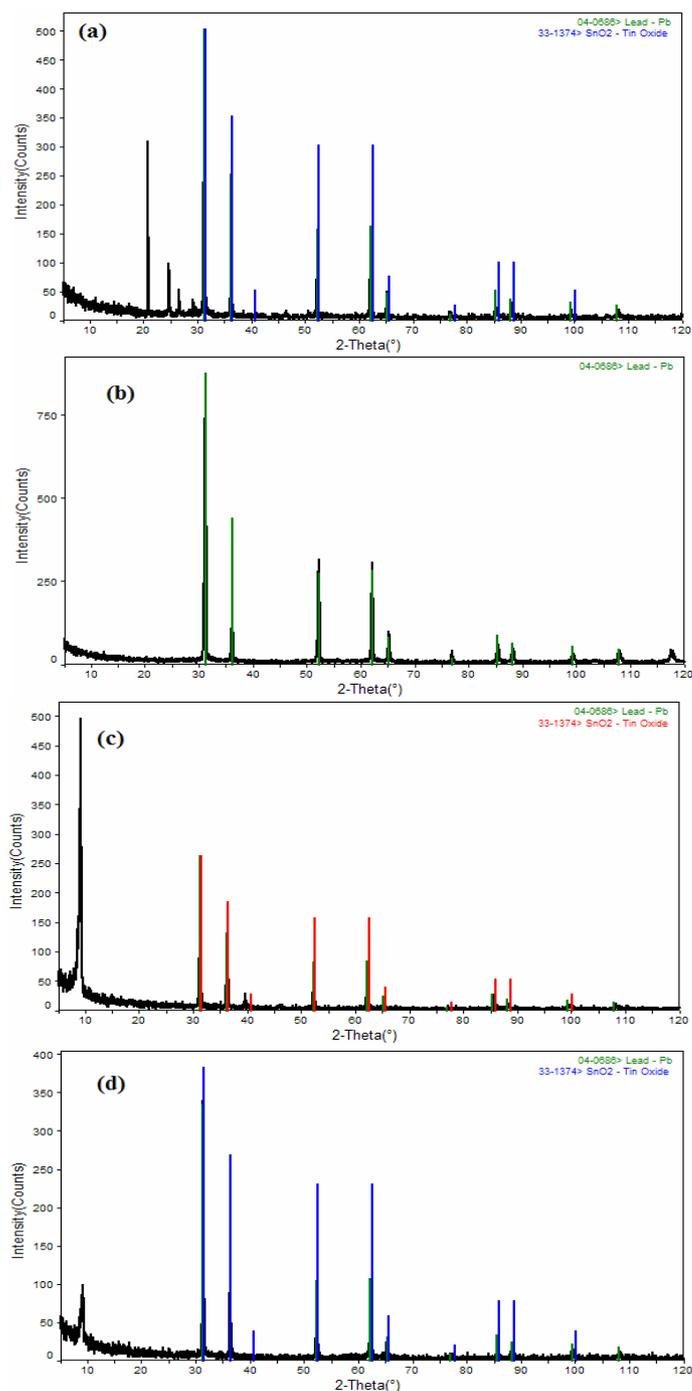


FIGURA 5.41 – Difratoograma de raios X dos depósitos obtidos potenciostaticamente de 0,0 V para -0,560 V (a) – (b) e 0,0 V para -1,10 V (c) – (d), com densidade de carga de $5,0\text{C cm}^{-2}$ (a), (c) e $10,0\text{C cm}^{-2}$ (b), (d). Solução de deposição: $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M SnCl}_2 + 0,1\text{ M EDTA}$ e $0,4\text{ M NaOH}$. Pb(JCPDS-04-0686) e SnO_2 (JCPDS-33-1374).

O difratograma do depósito obtido em -0,560 V com $q_d = 5,0\text{ C.cm}^{-2}$ (Fig. 5.41 (a)), indica a presença de Pb e SnO_2 , no entanto quando a

carga foi aumentada para $q_d = 10,0 \text{ C.cm}^{-2}$ (Fig. 5.41 (b)), observa-se é indicado apenas a presença de Pb[67]. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por EDX, pois verificou-se que o aumento da carga diminui a quantidade de Sn depositado.

Já para os depósitos obtidos em $-1,10 \text{ V}$ com $q_d = 5,0 \text{ C.cm}^{-2}$ (Fig. 5.42 (c)) e $10,0 \text{ C.cm}^{-2}$ (Fig. 5.42 (d)), mostraram picos que podem ser atribuídos a Pb e SnO_2 [67].

5.4.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente

As amostras foram obtidas utilizando a técnica cronoamperométrica tanto dos filmes obtidos sem rotação (Fig. 5.42) e com rotação (Fig. 5.43) de 10 Hz .

As análises foram realizadas por MEV, para os filmes de Pb-Sn, obtidos a partir de solução contendo Pb e Sn em $-0,560 \text{ V}$ com $q_d = 5,0 \text{ C.cm}^{-2}$ (Fig. 5.43 (a)) e em $-1,10 \text{ V}$, com q_d de $5,0 \text{ C.cm}^{-2}$ e $10,0 \text{ C.cm}^{-2}$, como pode ser visto nas Figuras 5.42(b) e (c).

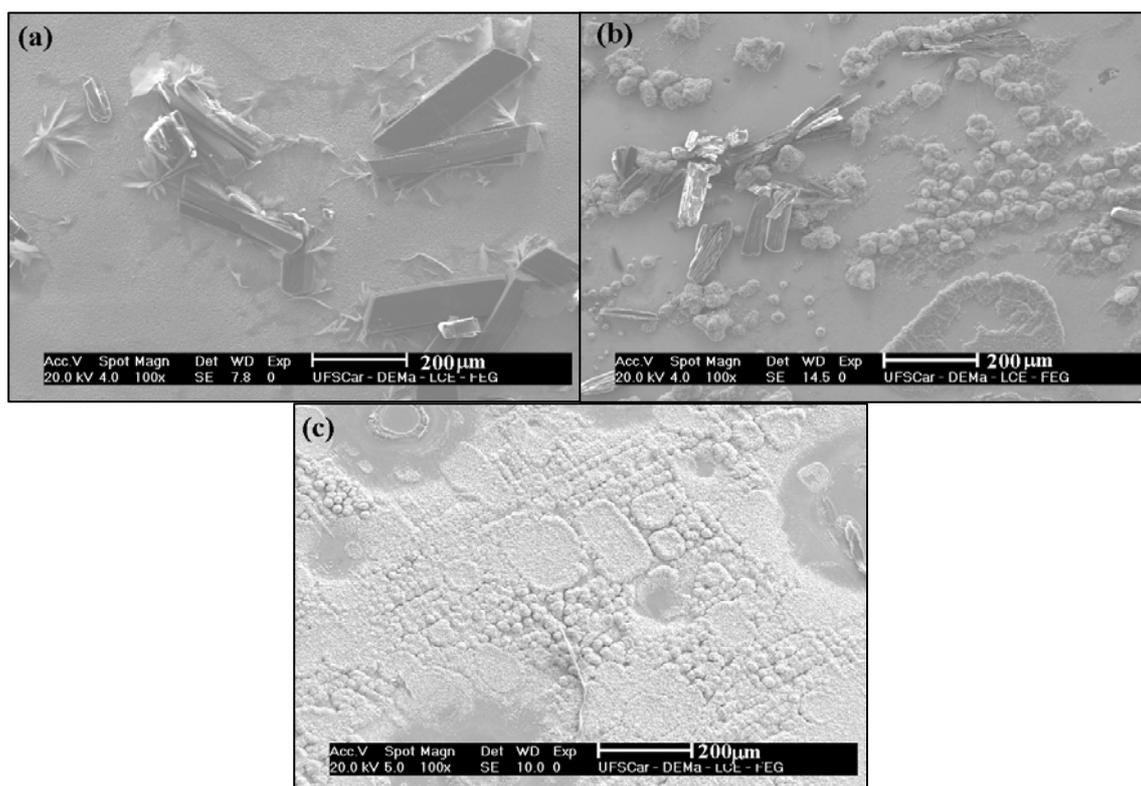


FIGURA 5.42 – MEV dos filmes de Pb-Sn, obtidos cronamperometricamente: (a) de 0,0 V para $-0,560$ V, com $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$, de $-0,0$ V para $-1,10$ V, (b) com $q_d = 1 \text{ C.cm}^{-2}$ e (c) com $q_d = 10 \text{ C.cm}^{-2}$. Solução de deposição: $0,05 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,05 \text{ M SnCl}_2 + 0,1 \text{ M EDTA} + 0,4 \text{ M NaOH}$.

Comparando estas micrografias, pode ser observado que o filme obtido em $-0,56$ V (Fig. 5.42(a)), contém uma camada compacta de cristalitos globulares coalescidos e acima desta, alguns dendritos e cristalitos retangulares. Na Figura 5.42 (b), observa-se aglomerados de cristalitos globulares e alguns cristalitos, com forma retangular, espalhados sobre a superfície do eletrodo e na Figura 5.42 (c), observa-se que o depósito é mais uniforme do que os anteriores, apesar de algumas falhas, (áreas arredondadas, mais escuras), provavelmente devido a maior quantidade de Pb depositada.

Já os filmes, obtidos com rotação do eletrodo de trabalho, foram muito mais uniformes, como pode ser verificado na Figura 5.43.

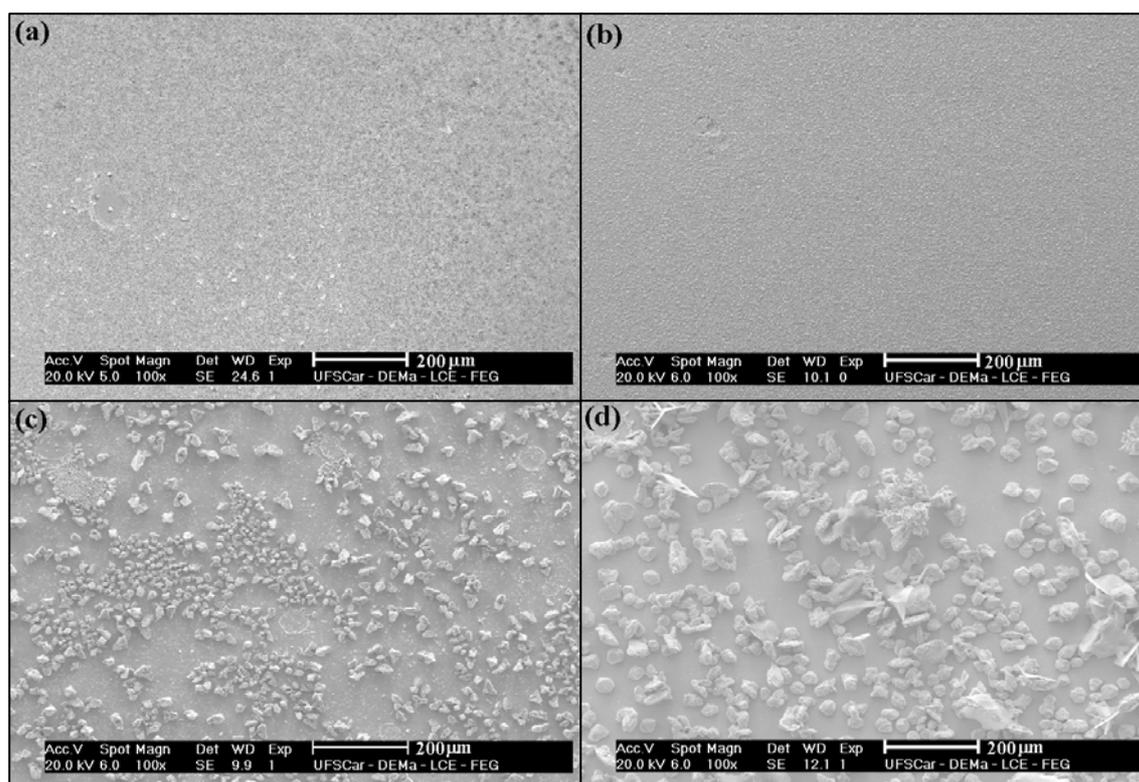


FIGURA 5.43 – MEV dos filmes de Pb-Sn, obtidos potenciostaticamente com rotação do eletrodo de trabalho: de 0,0 V para $-0,560$ V, (a) com $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$, (a) com $q_d = 10 \text{ C.cm}^{-2}$; de $-0,0$ V para $-1,10$ V, (c) com $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$ e (d) com $q_d = 10 \text{ C.cm}^{-2}$. Solução de deposição: $0,05 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,05 \text{ M SnCl}_2 + 0,1 \text{ M EDTA} + 0,4 \text{ M NaOH}$.

Pode-se notar que os depósitos obtidos no primeiro pico (Figs. 5.43(a) e (b)), onde praticamente só deposita Pb, possui morfologia homogênea e uniforme, no entanto para o segundo pico (Figs 5.43(c) e (d)), o depósito é mais rugoso, pois a os cristalitos são de forma irregular e estão dispersos pela superfície do eletrodo. Nota-se também, que a morfologia não varia muito com o aumento de carga, isso corrobora com os resultados de EDX, pois foi verificado que mesmo aumentando a carga de 5 C.cm^{-2} para 10 C.cm^{-2} , a quantidade de Sn depositada praticamente não varia.

Pode-se concluir destes resultados, que a presença do Sn no depósito, faz com que o filme se torne mais rugoso.

5.5 O efeito dos aditivos no processo de deposição de Pb-Sn

Os banhos mais utilizados para deposição de ligas de Pb-Sn são a base de fluoroborato e fluorossilicato, que são tóxicos. Esses banhos são normalmente turvos, por causa da formação de compostos insolúveis de Sn. A causa dessa turbidez não está bem definida, mas pressupõe-se que é devido a oxidação de Sn^{2+} a Sn^{4+} .

Os banhos alcalinos para eletrodeposição de Pb-Sn desenvolvidos no âmbito deste trabalho continham, como foi verificado anteriormente, agentes complexantes (sorbitol, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e EDTA), pois na ausência desses os íons Pb^{2+} e Sn^{2+} precipitariam como hidróxidos.

O banho de Pb-Sn contendo sorbitol como aditivo (pH ~ 13,2) foi o mais estável, pois observou-se formação de precipitado amarelo somente depois de 6 meses. Para os banhos contendo $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ou EDTA, as soluções estavam límpidas quando foram preparadas, no entanto, a partir de 4 meses ocorreu precipitação.

Estes agentes complexantes foram importantes para o sucesso do banho de deposição de ligas de Pb-Sn, não somente por aproximar o potencial de deposição dos metais, mas também porque permitiram a co-deposição de Pb e Sn e melhoraram a qualidade dos depósitos obtidos.

Na Tabela 5.6 verifica-se que na presença do EDTA a diferença entre o potencial de deposição de Pb^{2+} e de do Sn^{2+} foi de 0,060 V, ou seja, na presença desse aditivo, os potenciais de redução dos íons complexos de Pb^{2+} e Sn^{2+} foram mais aproximados, quando comparado aos potenciais de deposição desses metais na presença de sorbitol ou $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

TABELA 5.6 – Potencial de deposição dos metais e aditivo.

	E_d do Pb	E_d do Sn	Diferença entre o E_d do Pb e o E_d do Sn
Padrão	-0,126 V	-0,136 V	0,01 V
Sorbitol	-0,800 V	-1,100 V	0,30 V
NaKC ₄ H ₄ O ₆	-0,750 V	-1,000 V	0,25 V
EDTA	-0,430 V	-0,370 V	0,06 V

Pode-se verificar, também nesta tabela, que todos os aditivos deslocaram o potencial do Pb²⁺ e Sn²⁺ para valor mais negativo do que o valor de potencial padrão destes metais.

Com relação ao efeito do aditivo na velocidade de deposição da liga Pb-Sn, verifica-se que, na presença de sorbitol ou NaKC₄H₄O₆, a velocidade de deposição é semelhante para o 1º (~ 5 mA.cm⁻²) e para o 2º (~ 10 mA.cm⁻²) picos catódicos. No entanto, na presença de EDTA, a velocidade de deposição foi diminuída para o 1º (~ 2,5 mA.cm⁻²) e para o 2º (~ 5 mA.cm⁻²) picos catódicos.

Da análise da morfologia dos depósitos, verificou-se, para o 1º pico catódico, que na presença de EDTA ou tartarato os depósitos de Pb são nivelados, enquanto que na presença de sorbitol são dendríticos. Já para o 2º pico catódico, todos os aditivos refinaram os grãos do filme Pb-Sn obtido, quando comparados aos banhos de fluoroborato encontrados na literatura [34-36].

Os depósitos de Pb-Sn obtidos na presença de sorbitol, EDTA e NaKC₄H₄O₆ apresentaram coloração cinza claro e recobrem todo o substrato. No caso do EDTA, quando o depósito foi obtido com rotação do eletrodo a qualidade do filme de Pb-Sn melhorou.

A curva voltamétrica de deposição de Pb-Sn sempre mostrou dois picos catódicos. Na presença de sorbitol ou NaKC₄H₄O₆, no primeiro pico catódico a composição do filme foi de somente Pb. No entanto, na presença de EDTA, ocorre deposição de Sn somente quando a carga de deposição foi de 5

C.cm⁻². No segundo pico verifica-se a co-deposição de Pb e Sn, sendo que foi verificado que o conteúdo de Sn varia de acordo com a carga utilizada e o aditivo no banho.

Com relação à composição, as ligas de Pb-Sn podem ser obtidas na composição desejada, por meio de eletrólitos específicos, onde pode-se adquirir variações nos teores de Pb e Sn, no sentido de obedecer à especificação desejada. Este trabalho não tinha como objetivo obter uma composição específica para determinada aplicação; no entanto, pode-se sugerir algumas finalidades para os filmes obtidos.

Na literatura é reportado que ligas de Pb-Sn tem substituído as tradicionais ligas de Pb-Sb, em bateria de chumbo ácido, para superar problemas de passivação [69]. Acredita-se que a passivação de Pb e ligas de chumbo ocorre devido a formação de uma fase αPbO , na interface entre a grade e o material ativo, durante a oxidação do Pb a PbO_2 , passivando o contato elétrico [70-74]. Uma solução para este problema, tem sido a utilização de ligas Pb-Sn.

Estudos indicam que a presença de Sn, no filme de Pb-Sn em determinada percentagem, faz com que a camada de PbO seja reduzida [8-9], pois promove a oxidação de αPbO a PbO_n , sendo que $1 < n < 2$ [75-76]. Esta camada (PbO_n) aumenta a condutividade.

De acordo com a literatura, a concentração de Sn na liga tem que ser alta o suficiente para reduzir a formação de αPbO na interface da grade da bateria e baixa o suficiente para não impedir a formação de PbO_2

Tem sido constatado que, para um ótimo desempenho da bateria, o conteúdo de estanho deve estar entre 1,0 e 2,5 % em massa.

Petersson e Ahlberg [34] mencionaram que quando a quantidade de Sn no filme de Pb-Sn for maior que 12 % em massa, a quantidade de PbO_2 formado decresce e o sobrepotencial de despreendimento de oxigênio aumenta. E que a liga obtida com 12% de Sn mostrou efeito desejado, ou seja, reduziu a formação de αPbO e não impediu a formação de PbO_2 .

Sendo assim, os filmes obtidos na presença de sorbitol e nas condições de E_d e q_d deste trabalho, provavelmente não podem ser utilizados em baterias chumbo ácido. No entanto, levando em consideração somente a composição do depósito, os filmes obtidos em $-1,15$ V com $q_d = 2,5$ C.cm⁻²; $7,5$ C.cm⁻² e $10,0$ C.cm⁻², na presença de NaKC₄H₄O₆ e os obtidos em $-0,560$ V com $q_d = 5,0$ C.cm⁻²; $-1,10$ com $q_d = 5,0$ C.cm⁻² e $q_d = 10,0$ C.cm⁻² na presença de EDTA, provavelmente podem ser utilizados em bateria chumbo ácida.

5.6 - Banho de deposição Pb-Cu na presença de sorbitol

5.6.1 - Caracterização do processo de deposição

Foram realizados estudos do processo de eletrodeposição da liga Pb-Cu, como pode ser visualizado na Figura 5.44.

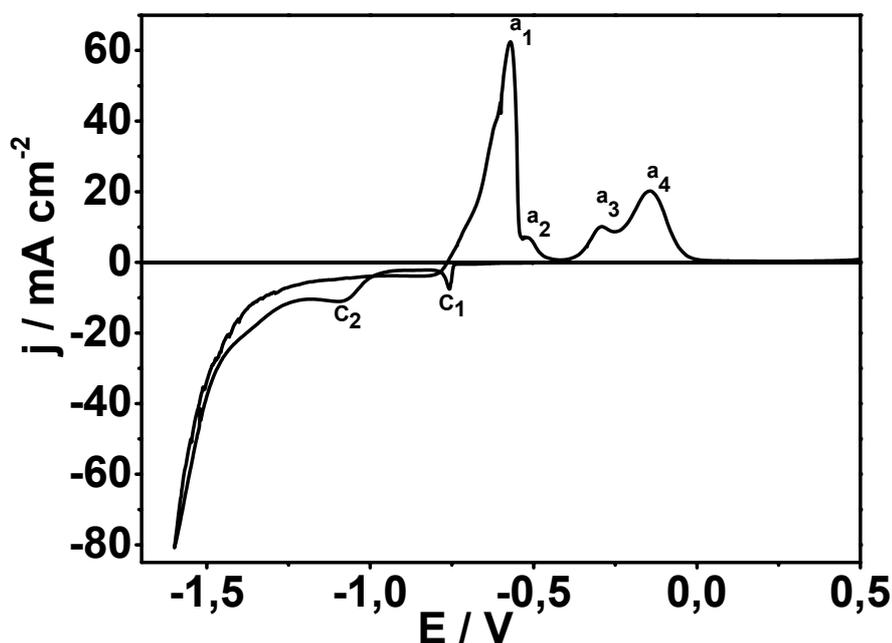


FIGURA 5.44: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em $0,1\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1\text{M CuSO}_4 + 0,2\text{M sorbitol}$ e $3,0\text{M NaOH}$, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

A Figura 5.44 apresenta o perfil voltamétrico do processo de eletrodeposição da liga Pb-Cu, sobre substrato de Pt, na presença de sorbitol. As

principais características deste voltamograma são dois picos catódicos, ou seja, c_1 com $E_p \sim -0,76$ V e c_2 com $E_p \sim -1,09$ V e quatro picos anódicos: a_1 com $E_p \sim -0,57$ V, a_2 com $E_p \sim -0,51$ V, a_3 com $E_p \sim -0,3$ V e a_4 com $E_p \sim -0,14$ V.

As reações que ocorrem em cada processo catódico foram identificadas por meio das curvas voltamétricas obtidas a partir de cada íon metálico individualmente, sobre as mesmas condições da liga Pb-Cu (Figuras 5.45 e 5.46).

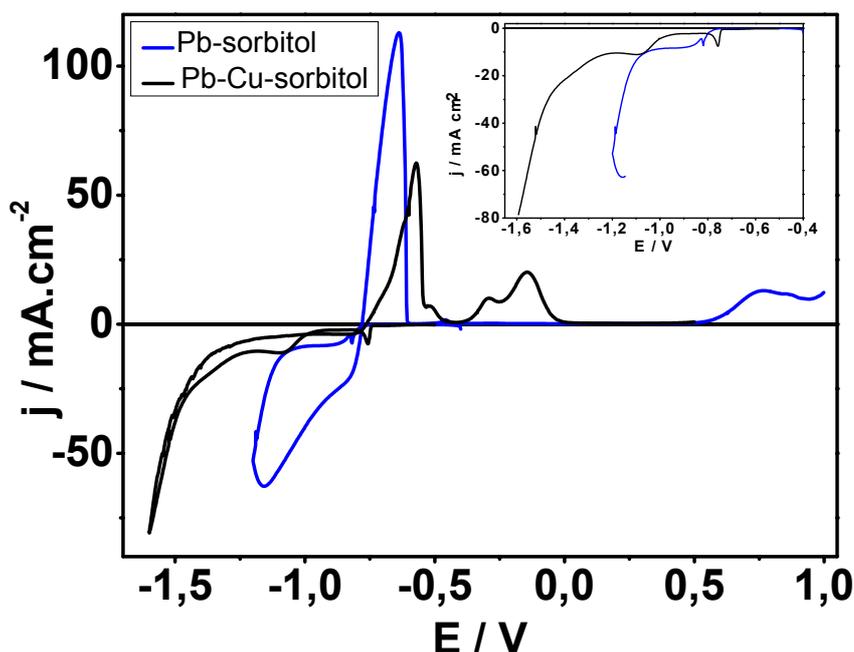


FIGURA 5.45: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,1M $Pb(NO_3)_2$ + 0,1M $CuSO_4$ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (—) e 0,1M $Pb(NO_3)_2$ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (—), $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Fazendo uma comparação entre os voltamogramas obtidos a partir da solução contendo Pb-Cu (Fig. 5.45, linha preta), com o da solução contendo somente Pb (Fig. 5.45, linha azul). Pode-se constatar que o pico c_1 ($E_p \sim -0,76$ V), aparece próximo ao potencial de pico do Pb ($E_p \sim -0,82$ V), sendo suposto então, que o pico c_1 está associado com a deposição de Pb. Na região anódica, verifica-se somente um pico de dissolução de Pb ($E_p \sim -0,64$ V), o qual

está próximo ao pico a_1 . Sendo sugerido que o pico a_1 está provavelmente correlacionado à dissolução de Pb.

Realizando a mesma comparação, mas agora entre os voltamogramas obtidos a partir da solução contendo Pb-Cu (Fig. 5.45 linha preta), com o da solução contendo somente Cu (Fig. 5.46, linha azul), observa-se que o potencial de pico do Cu ($E_p \sim -1,07$ V) está mais próximo do pico c_2 ($E_p \sim -1,09$ V), sendo inferido, que provavelmente, na região do pico c_2 , tanto Pb quanto o Cu estão sendo depositados. Também para o Cu, observa-se apenas um pico de dissolução ($E_p \sim -0,1$ V), que está próximo ao pico a_4 , o qual pode estar relacionado a dissolução de Cu.

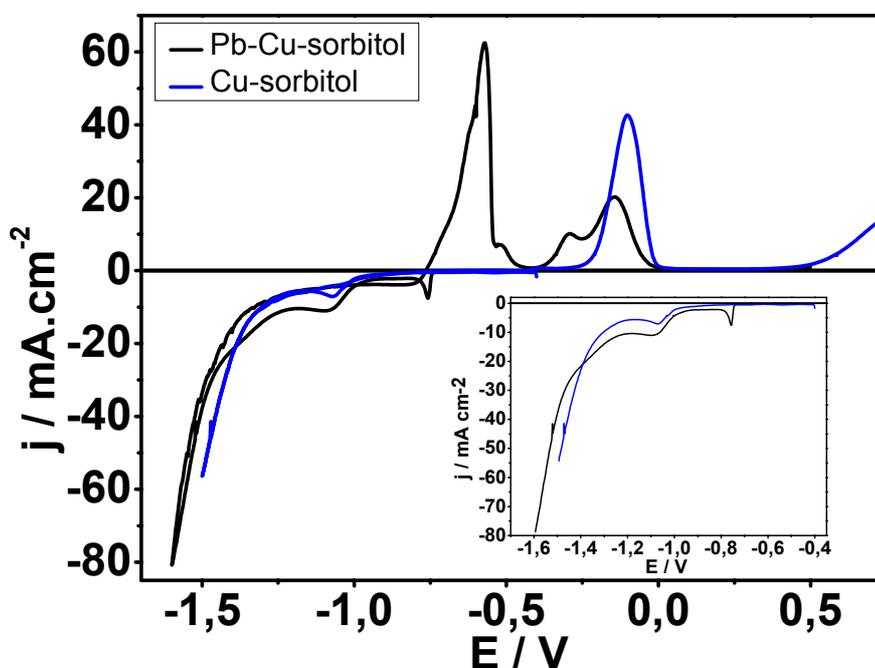


FIGURA 5.46: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,1M $Pb(NO_3)_2$ + 0,1M $CuSO_4$ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (—) e 0,1M $CuSO_4$ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (—), $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

É importante lembrar que para que haja co-deposição dos metais, é necessário que os potenciais de deposição dos metais estejam próximos. No caso de Pb e Cu, a diferença entre o potencial de eletrodo padrão do Pb ($\sim -0,126$ V) e do Cu ($\sim 0,344$ V) é aproximadamente 0,460 V. No entanto, na presença de sorbitol, esta diferença foi reduzida para 0,090 V, o que nos leva a inferir que a

presença deste aditivo no banho foi benéfica, uma vez que aproximou o potencial de deposição dos metais envolvidos no processo de deposição. Também, pode-se observar que o potencial inicial de deposição do Cu, na presença de sorbitol, foi deslocado para valor mais negativo ($E_d \sim -0,86$ V), sendo considerado que neste caso o Cu é menos nobre que o Pb ($E_d \sim -0,77$ V), o que leva a sugerir que o processo de deposição é do tipo anômalo.

Para verificar se há contribuição de reações paralelas ao processo de deposição da liga Pb-Cu, foram realizadas voltametrias catódicas para os eletrodos de Pb, Cu e Pt em solução contendo: 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (Figura 5.47(a)), contendo somente 3,0M NaOH (Figura 5.47(b)).

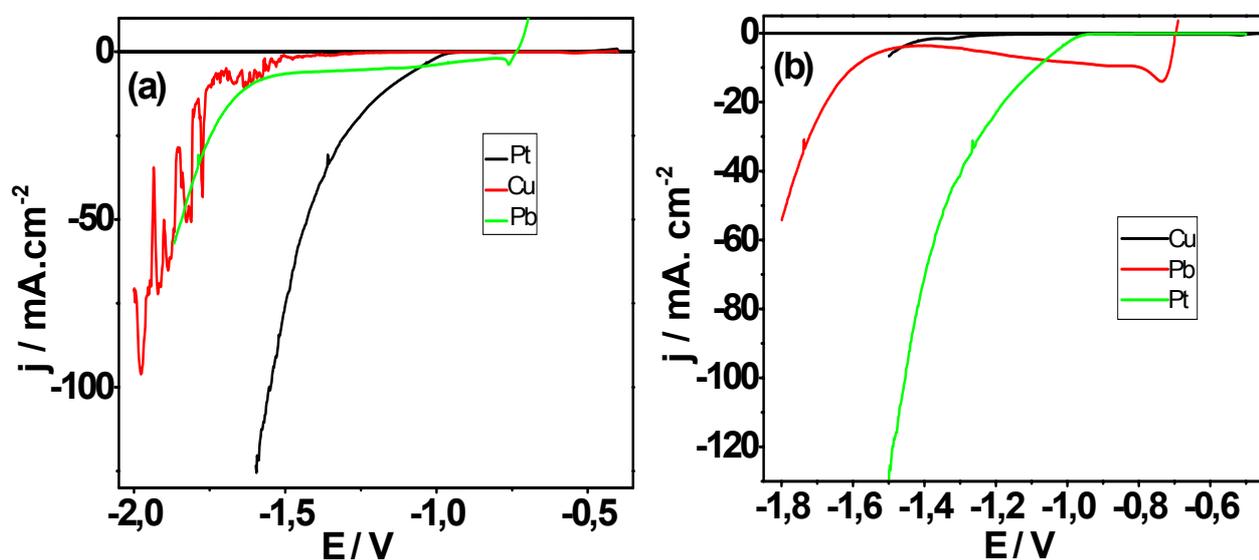


FIGURA 5.47: Curvas voltamétricas: (a) dos eletrodos de Pt, Pb, Cu, em 0,2 M sorbitol e 3,0M NaOH e (b) dos eletrodos de Pb, Pt, Sn em 3,0M NaOH, $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

Analisando os voltamogramas catódicos para os eletrodos de Pt, Pb e Cu nas soluções de NaOH, com e sem sorbitol, verifica-se que a reação de redução de hidrogênio é significativa a partir de $\sim -0,96$ V para Pt, $\sim -1,5$ V para o Pb e $\sim -1,4$ V para o Cu, ou seja, nos momentos iniciais do processo deposição de Pb-Cu, essa reação não é significativa e esses valores não são alterados quando o sorbitol está presente na solução de NaOH.

Para compreender melhor os processos que estão ocorrendo em diferentes regiões da curva voltamétrica, a técnica da varredura reversa foi utilizada (Figura 5.48).

A varredura foi revertida em vários potenciais: -0,80 V (Fig. 5.48(a)), -0,90 V (Fig. 5.48(b)) e -1,0 V (Fig. 5.48(c)) como pode ser visto na figura a seguir.

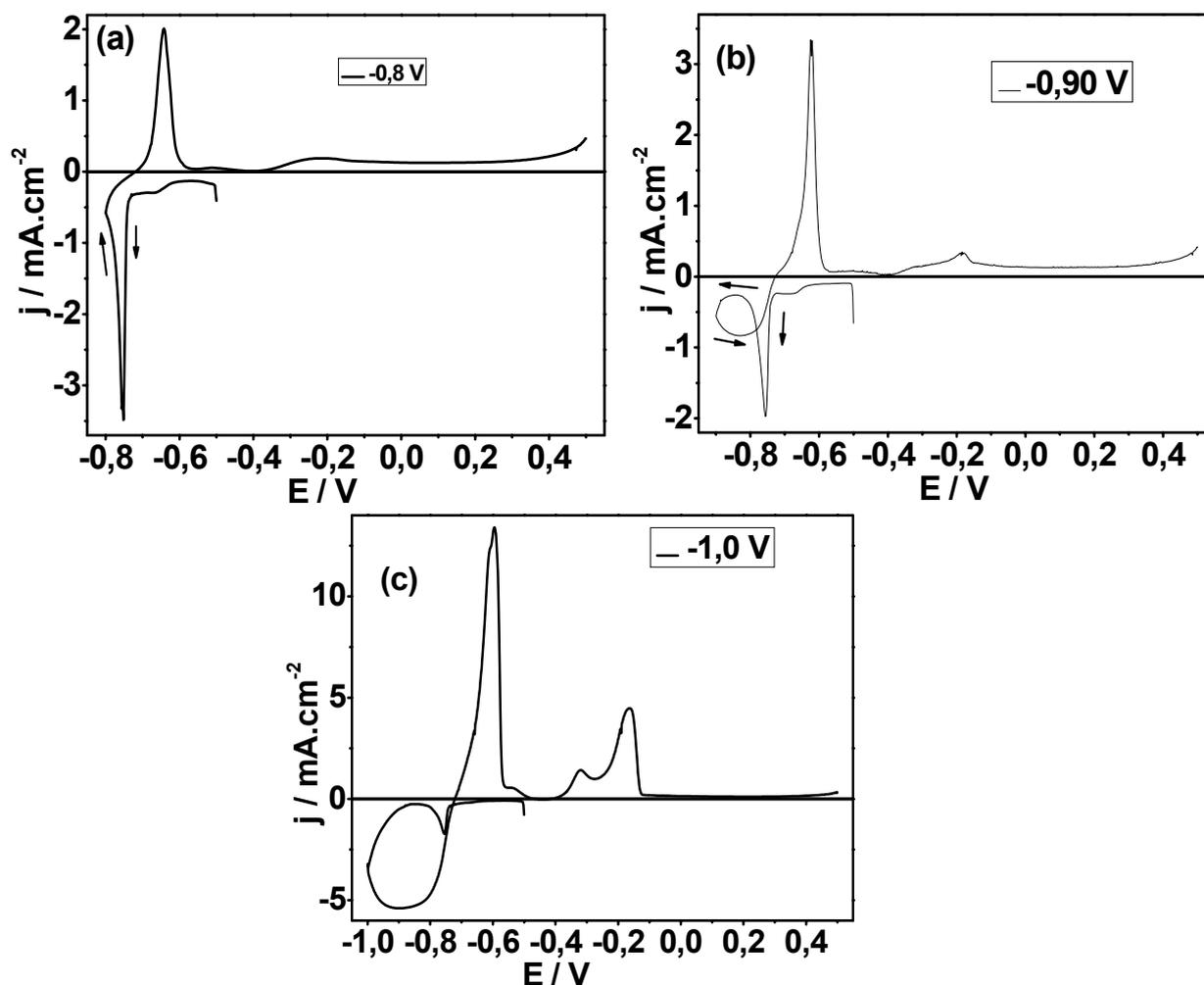


FIGURA 5.48: Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em $0,1\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1\text{M CuSO}_4 + 0,2\text{M sorbitol} + 3,0\text{M NaOH}$; efeito do potencial limite: (a) $-0,80 \text{ V}$, (b) $-0,90 \text{ V}$ e (c) $-1,0 \text{ V}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se observar na Figura 5.48(a) que quando a varredura foi revertida no potencial de $-0,80\text{V}$, a densidade de corrente de deposição diminui, o que indica que o processo de deposição está sendo controlado por transporte

de massa nesta região. No entanto, quando a varredura foi revertida nos potenciais $-0,9$ V e $-1,0$ V (Figs.5.48 (b) e (c), respectivamente), entrecruzamento e “loop” são observados, indicando um processo de deposição por nucleação ou aumento significativo na área do depósito [3].

A Figura 5.49 (a) mostra os voltamogramas de deposição do banho de Pb e Cu na presença de sorbitol obtidos em diferentes velocidades de varredura.

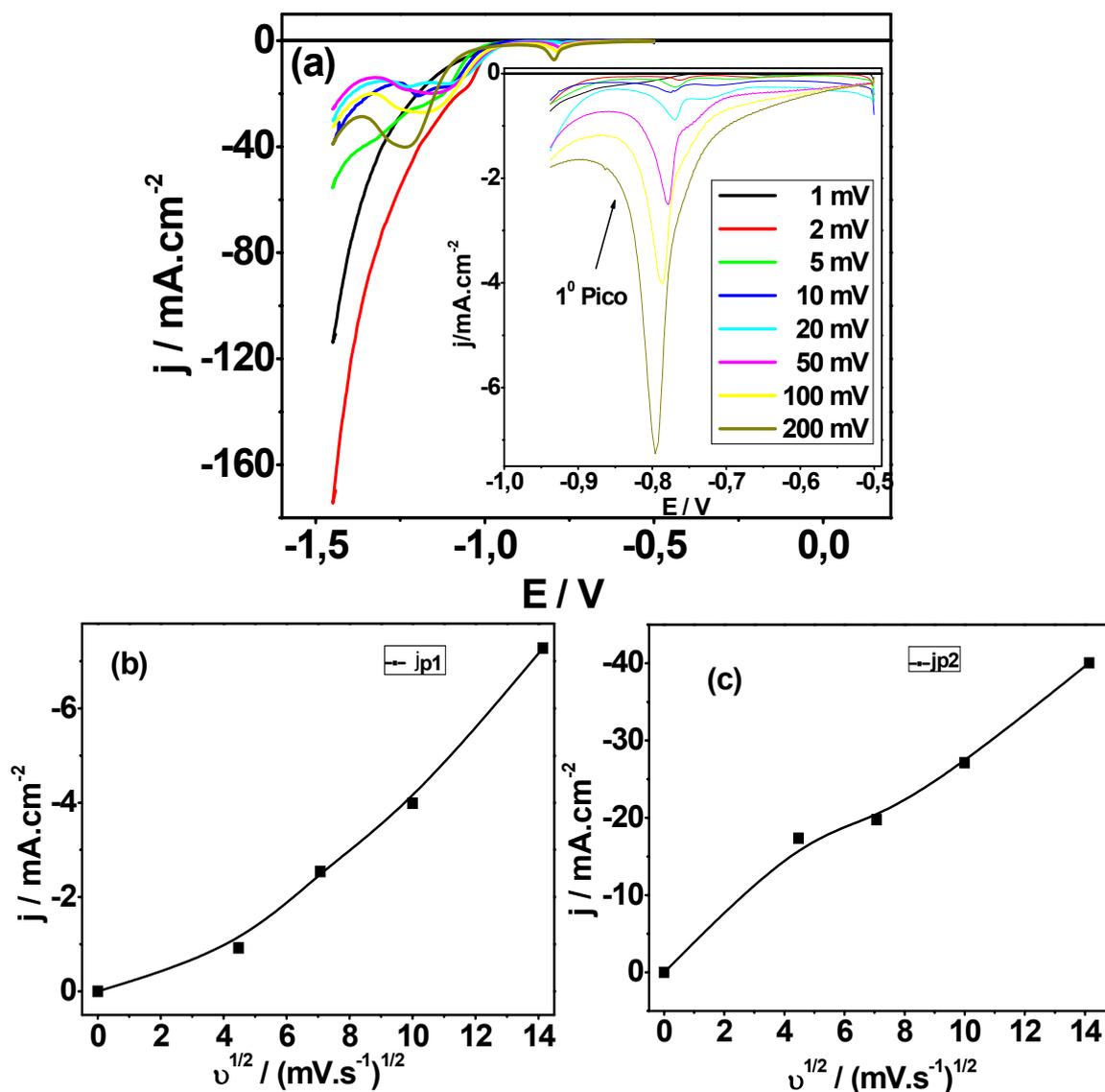


FIGURA 5.49. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em $0,1\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1\text{M CuSO}_4 + 0,2\text{M sorbitol}$ e $3,0\text{M NaOH}$ em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$): (—) $1,0$; (—) $2,0$; (—) $5,0$; (—) 10 ; (—) 20 ;

(—) 50; (—) 100; (—) 200. (b) Gráfico de j_{p1} com $v^{1/2}$ para (■) 1º pico e (c) Gráfico de j_{p2} com $v^{1/2}$ para (■) 2º pico.

Pode-se observar nesta figura (Fig. 5.49(a)), que a densidade de corrente, no potencial do primeiro pico catódico, aumenta com o aumento da velocidade de varredura e na região do segundo pico catódico, para velocidades menores que 10 mV/s, não se consegue definir o pico catódico. Estes resultados indicam, que a deposição de Pb-Cu está sendo controlada por transporte de massa nas regiões dos picos catódicos.

As Figuras 5.49 (b) e (c), mostram a variação da densidade de corrente de pico, referente aos picos c_1 e c_2 respectivamente, com a velocidade de varredura. Analisando os gráficos de j_p (densidade de corrente do pico) versus $v^{1/2}$ (Fig. 5.49 (b) e (c)), pode-se notar que j_p aumenta com $v^{1/2}$, mas não é linear, sugerindo que o processo é quase reversível nestas regiões.

5.6.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente

Para verificar a composição química do depósito nos picos c_1 e c_2 (Figura 5.44), foram realizadas análises por meio de espectroscopia de dispersão de raios X (EDX), como pode ser observado na Tabela 5.7.

TABELA 5.7 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente. E_p : Potencial de pico e q_d : densidade de carga do depósito.

E_p/V	$q / C\ cm^{-2}$	Pb - % massa	Cu - % massa
-0,76	5	89,85	10,15
-1,09	5	66,55	33,45

Pode-se verificar que ocorre co-deposição, de Pb e de Cu, nos dois picos catódicos, sendo que, como já esperado, o Pb deposita preferencialmente e o processo de deposição da liga é do tipo anômalo.

Na literatura é relatado que para o banho contendo cianeto e tartarato, utilizado na deposição da liga Pb-Cu[1], o Pb também deposita preferencialmente e a deposição da liga é do tipo anômala. Sendo explicado que esta anomalia é explicada como sendo devida a sensibilidade do cobre aos íons cianetos livres no banho de deposição, o que faz com que o potencial do cobre mude para valores mais próximos aos do chumbo podendo atingir valores até mais negativos que o do chumbo.

5.6.3 - Caracterização estrutural por raios X do filme obtido potenciostaticamente

A Figura 5.50, mostra o difratograma do depósito obtido da solução de Pb e Cu, na presença de sorbitol, em -0,76 V com $q_d = 5,0\ C.cm^{-2}$.

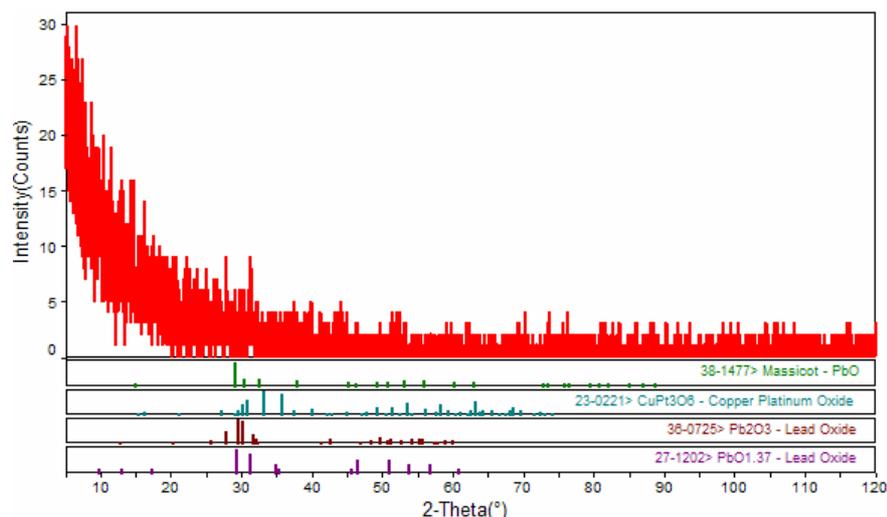


FIGURA 5.50 – Difratoograma de raios X dos depósitos obtidos potenciostaticamente de $-0,400$ V para $-0,760$ V com densidade de carga de $5,0\text{C cm}^{-2}$. Solução de deposição: $0,1\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1\text{M CuSO}_4 + 0,2\text{M sorbitol}$ e $3,0\text{M NaOH}$.

A partir deste difratograma, nada se pode concluir sobre a composição do depósito de Pb-Cu, ou seja, se Pb e Cu depositam independentemente um do outro, como indicado pelo diagrama de fases [65]. O diagrama de fases mostra que Pb e Cu, não são miscíveis em todas as proporções. Então, se a interação entre os dois componentes Pb e Cu na fase sólida é insignificante, a energia livre de cada componente não deveria mudar e o potencial reversível de cada componente na liga deve ser o mesmo que o E_{rev} do componente puro. Neste caso, a curva voltamétrica de dissolução do depósito de Pb-Cu, deveria apresentar somente dois picos de dissolução de cada componentes separados.

Como pode-se observar na Figura 5.51, o intervalo de dissolução do depósito de Pb-Cu ($-0,77$ V a $-0,01$ V), está compreendido entre os dois metais puros Pb ($E_p \sim -0,64$ V) e Cu ($-0,1$ V), ou seja, não foi obtido dois picos anódicos separados, referentes a cada componente da liga. Neste caso, pode-se supor que talvez estivesse ocorrendo uma pequena interação entre o Pb e o Cu.

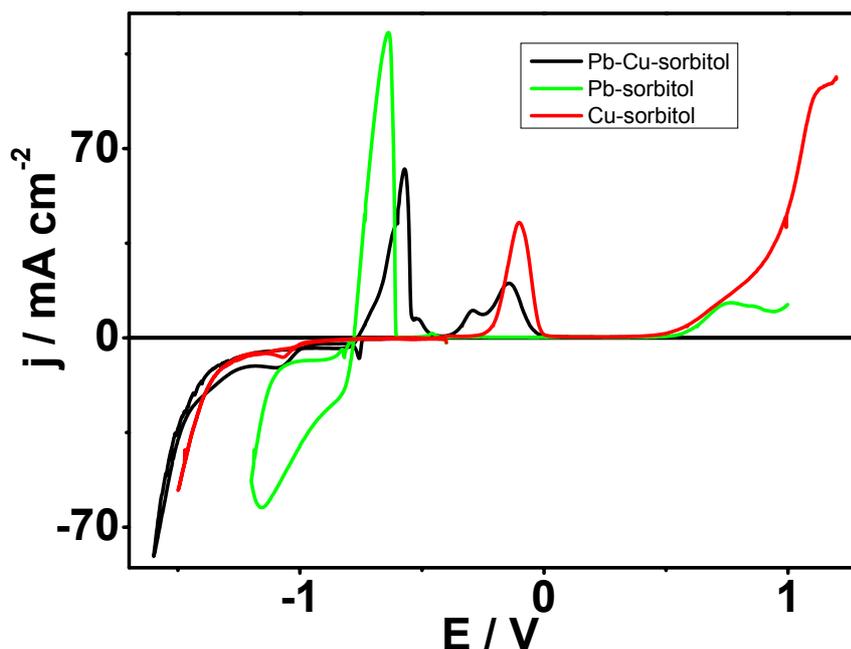


FIGURA 5.51: Comparação entre as curvas voltamétricas obtidas a partir das soluções: 0,1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1M CuSO_4 + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (linha preta), 0,1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (linha verde) e 0,1M CuSO_4 + 0,2M sorbitol e 3,0M NaOH (linha vermelha) $v = 10\text{mV s}^{-1}$.

5.6.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente

Foram realizadas análises por MEV para os filmes de Pb-Cu obtidos a partir de solução contendo Pb, Cu e sorbitol em $-0,76\text{ V}$ com $q_d = 5,0\text{ C.cm}^{-2}$ (Figs. 5.52 (a) e (b)) e $-1,09\text{ V}$, com $q_d = 5,0\text{ C.cm}^{-2}$ (Figs. 5.52 (c) e (d)).

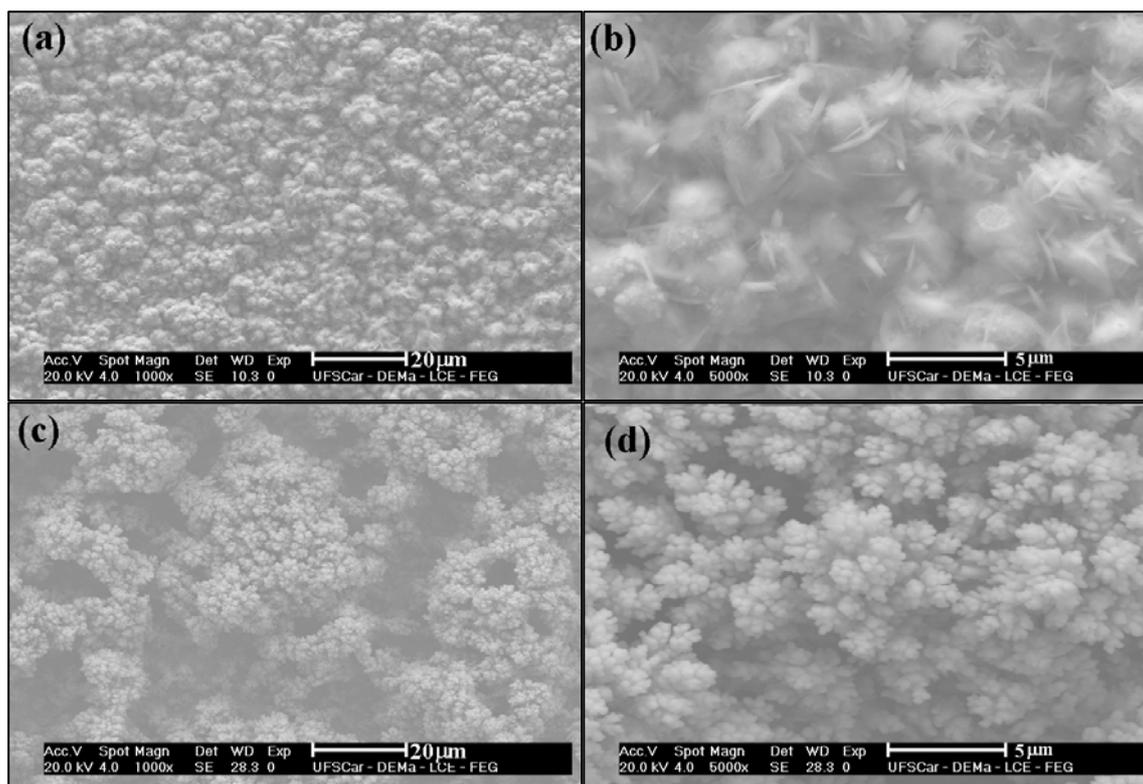


FIGURA 5.52 – MEV dos filmes de Pb-Cu, obtidos potenciostaticamente de $-0,400\text{ V}$ para $-0,760\text{ V}$, $q_d = 5\text{ C.cm}^{-2}$ (a) 1000X e (b) 5000X; de $-0,400\text{ V}$ para $-1,09\text{ V}$, $q_d = 5\text{ C.cm}^{-2}$ (c) 1000X e (d) 5000X. Solução de deposição: $0,1\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,1\text{M CuSO}_4 + 0,2\text{M sorbitol}$ e $3,0\text{M NaOH}$.

Pode-se observar, nas micrografias, que os filmes obtidos potenciostaticamente, a partir do banho contendo Pb, Cu e Sorbitol, com carga de deposição $= 5\text{C.cm}^{-2}$, nos potenciais de $-0,76\text{ V}$ (Figs. 5.52 (a) e (b)) e $-1,09\text{ V}$ (Figs.5.52 (c) e (d)), recobrem totalmente o substrato e são formados de cristalitos globulares, sendo que apenas quando obtidos em $-0,76\text{ V}$ estão coalescidos.

5.7 - Banho de deposição Pb-Cu na presença de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

5.7.1 - Caracterização do processo de deposição

A Figura 5.53 mostra o voltamograma de deposição de Pb-Cu, sobre eletrodo estacionário de platina na presença de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, obtido a partir da solução 5 (Ver Tabela 5.1).

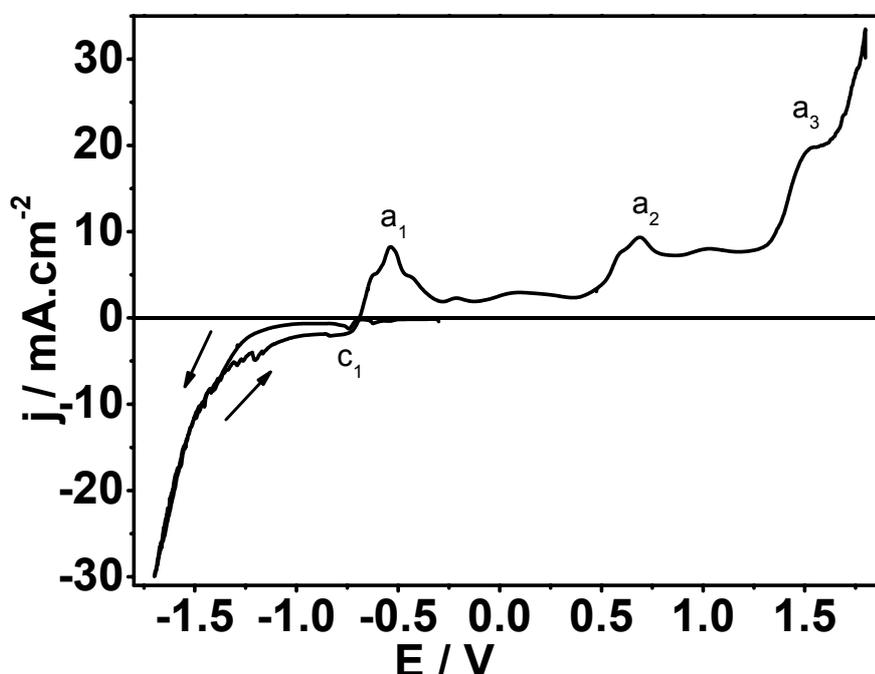


FIGURA 5.53: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$, $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

As principais características desse voltamograma são: na varredura catódica, observa-se a presença de uma onda ($E \sim -0,62\text{ V}$ $j \sim -0,53\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e de um pico catódico ($E_p \sim -0,74\text{ V}$ e $j_p \sim 1,2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) de magnitudes muito pequena. Na varredura anódica, verifica-se a ocorrência vários processos anódicos, em que alguns são denominados como, $a_1 \sim -0,53\text{ V}$, $a_2 \sim 0,69\text{ V}$ e $a_3 \sim 1,52\text{ V}$.

Na Figura 5.54, observa-se a curva voltamétrica obtida a partir da solução contendo Pb e Cu (linha preta), com a curva obtida a partir da solução contendo somente Pb (linha azul).

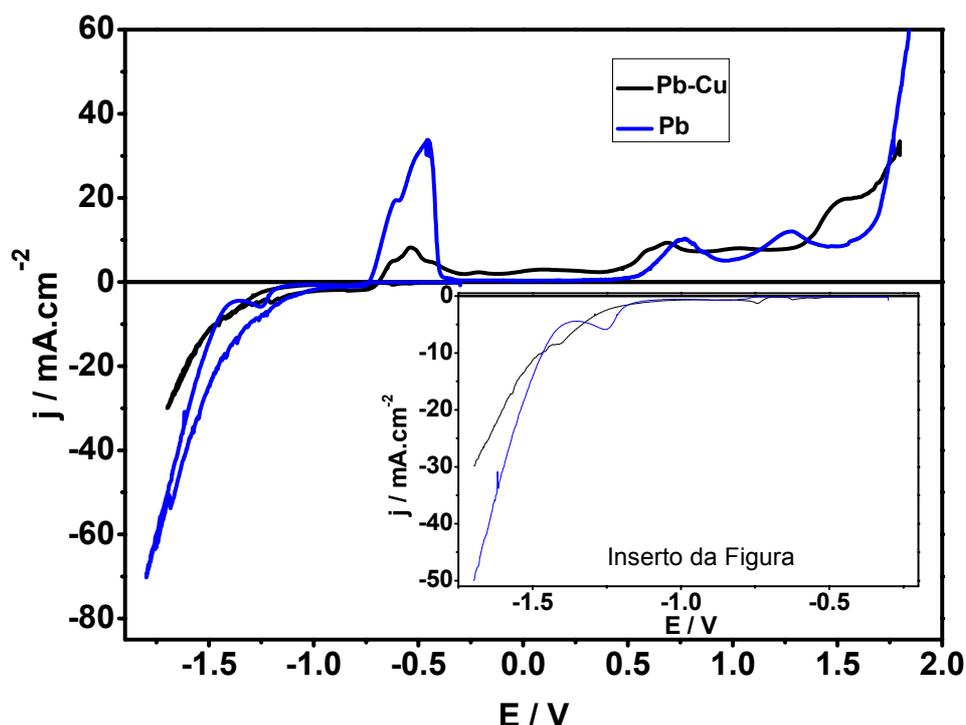


FIGURA 5.54: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (linha preta) e 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (linha azul), $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fazendo uma comparação entre as duas curvas, pode-se observar nesta figura, a presença de um pico de deposição de Pb ($E_p \sim -1,25$ V, linha azul), que está distante do pequeno pico e onda em $-0,74\text{V}$ (linha preta). No entanto, na curva voltamétrica de deposição de Pb, observa-se um platô de corrente ($\sim -0,64$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), pois ocorre um pequeno aumento na densidade de corrente do Pb a partir em $\sim -0,74$ V, o que indica, que provavelmente na região do pequeno pico, o Pb já está depositando. Ainda nesta figura, na varredura anódica, são observados três picos para dissolução do Pb ($E_p \sim -0,45$ V, $-0,76$ V e $1,27$ V), sendo que os dois primeiros são correspondentes aos picos a_1 e a_2 da curva voltamétrica de Pb-Cu, o que leva a sugerir que estes picos provavelmente correspondem a dissolução de Pb ou de uma liga rica em Pb.

A Figura 5.55, observa-se a curva voltamétrica obtida a partir da solução contendo Pb e Cu (linha preta), com a curva obtida a partir da solução contendo somente Cu (linha azul).

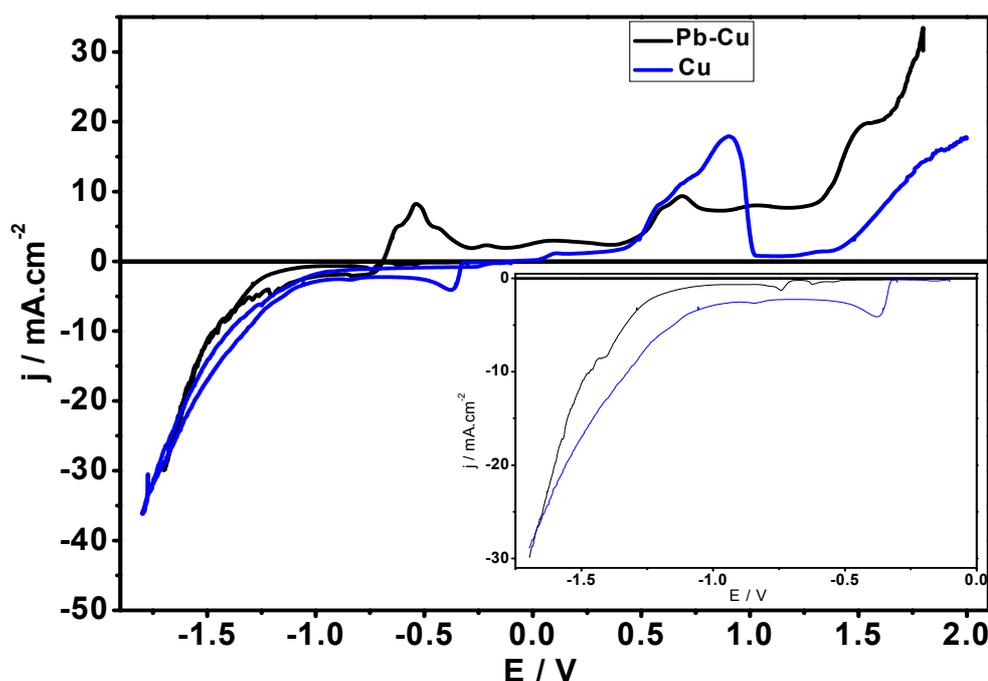


FIGURA 5.55: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (linha preta) e 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH (linha azul), $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fazendo a mesma comparação, só que agora com relação a deposição de Cu (linha azul), pode-se verificar a presença de um pico de deposição de cobre ($E_p \sim -0,38\text{ V}$), que pode ser melhor observado no inserto da Figura 5.55. Estes resultados indicam, que provavelmente, na região do pico c_1 ($E_p \sim -0,74\text{ V}$), o Cu deve estar depositando. Na varredura anódica, observa-se um pico de dissolução do Cu ($E_p \sim 0,88\text{ V}$) que é coincidente com o pico a_2 , levando a inferir que o pico a_2 , provavelmente corresponde a dissolução de Pb-Cu.

Pode-se concluir destes resultados que na presença de tartarato, diferentemente do sorbitol, o Cu está como o metal mais nobre, pois deposita primeiro que o Pb.

Para melhor caracterizar o processo de redução das espécies complexas de Pb^{2+} e Cu^{2+} , utilizou-se a técnica da voltametria de varredura reversa, como pode ser verificada na Figura 5.56.

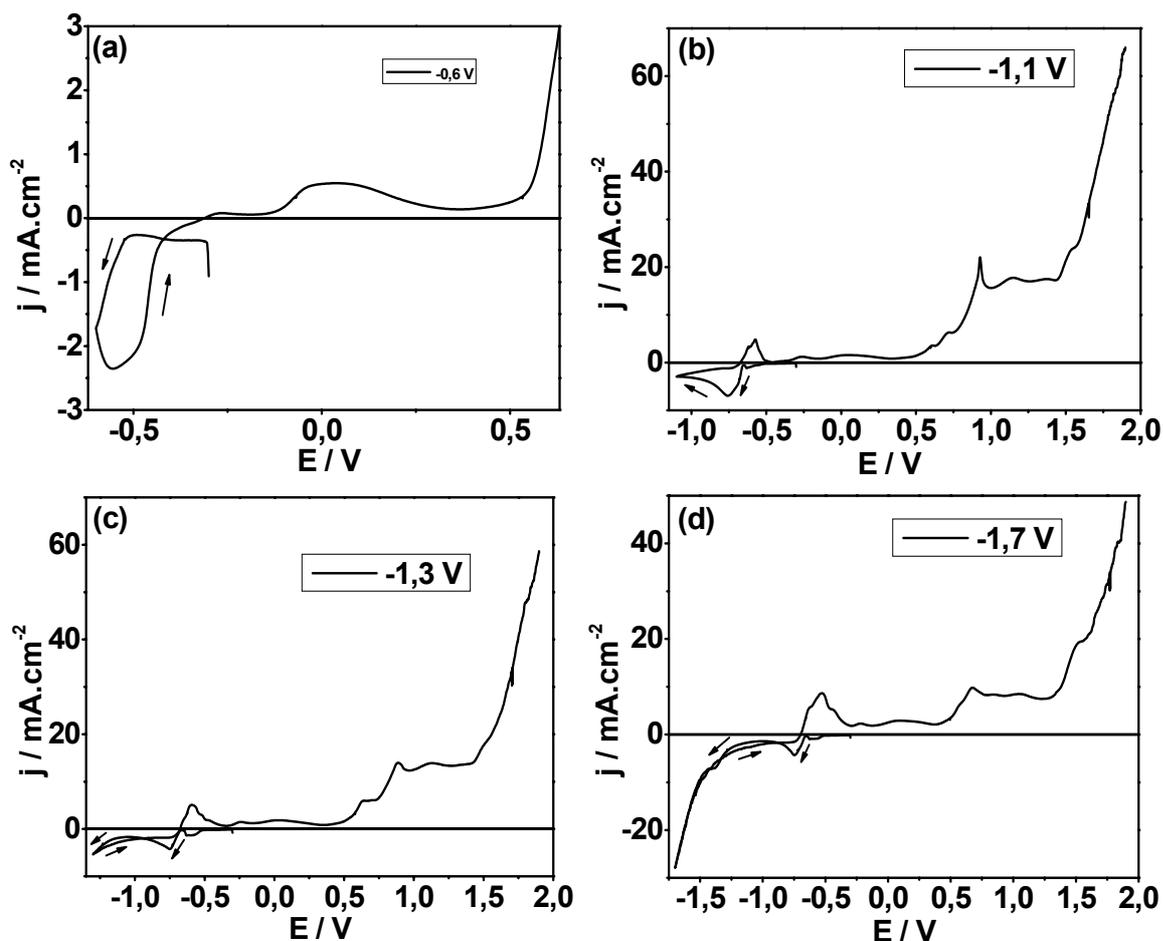


FIGURA 5.56: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$; efeito do potencial limite: (a) $-0,8\text{ V}$, (b) $-1,1\text{ V}$, (c) $-1,3\text{ V}$ e (d) $-1,7\text{ V}$, $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Quando a varredura foi revertida no potencial de $-0,6\text{ V}$ (Figura 5.56(a)), observou-se um aumento no valor da densidade de corrente e um “loop”, indicando um processo de deposição por nucleação [3]. Revertendo a varredura em $-1,1\text{ V}$ (Figura 5.56(b)), um platô de corrente é observado, indicando que o processo de deposição é controlado por difusão [63]. Finalmente, quando a varredura foi revertida em $-1,3\text{ V}$ e $-1,7\text{ V}$ (Figura 5.56(c) e (d), respectivamente), ocorre um aumento no valor da densidade de corrente catódica e um entrecruzamento, indicando processo por nucleação ou aumento de área do depósito.

A Figura 5.57(a) mostra os voltamogramas de deposição de Pb-Cu, obtidos em diferentes velocidades de varredura.

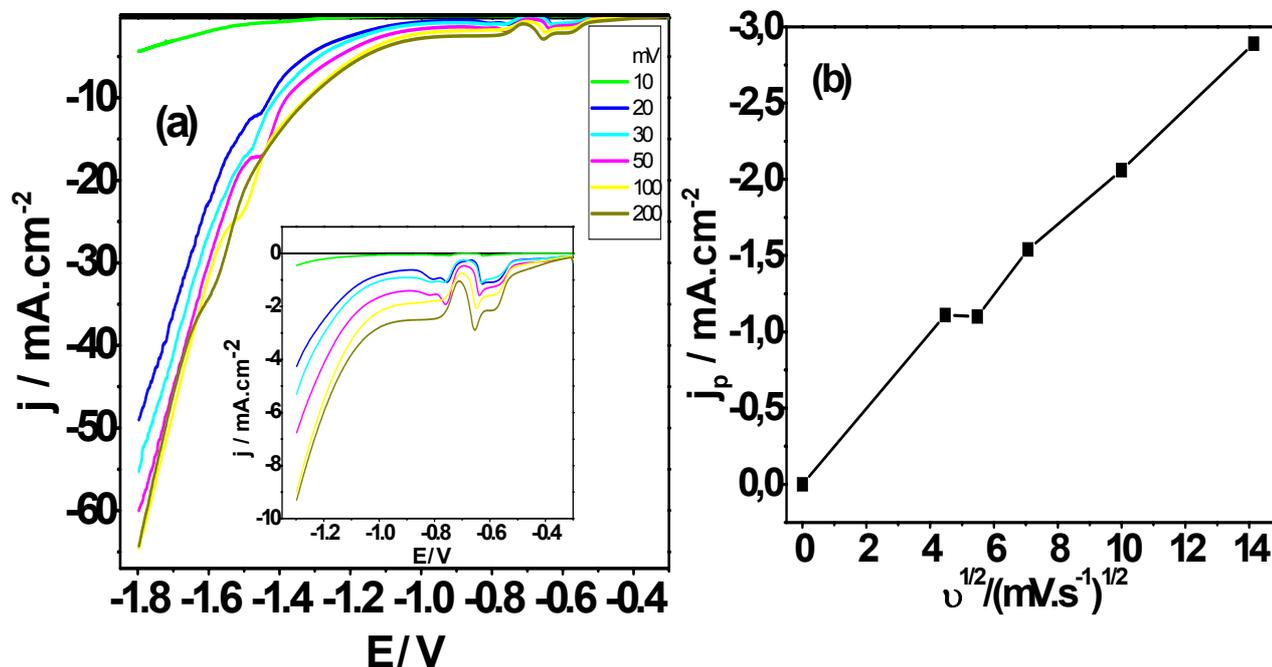


FIGURA 5.57. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e 0,4M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): (—) 10 ; (—) 20 ; (—) 30; (—) 50; (—) 100; (—) 200 e (b) gráfico de j_p com $v^{1/2}$.

Pode-se observar, nesta figura, que a densidade de corrente, no potencial de pico catódico, aumenta com aumento da velocidade de varredura, mas não significativamente. Pode-se sugerir destes resultados que provavelmente a deposição de Pb-Cu é controlada por transporte de massa.

A Figura 5.57 (b), mostra a variação da densidade de corrente de pico, na região da onda catódica, com a velocidade de varredura. Analisando o gráfico de j_p (densidade de corrente do pico) versus $v^{1/2}$ (Fig. 5.57 (b)), pode-se notar que j_p aumenta com $v^{1/2}$, mas não é linear, sugerindo que o processo é quase reversível nesta região.

5.7.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente

Para determinar o conteúdo de Pb e Cu no filme de Pb-Cu, foi realizada análise por EDX do filme obtidos potenciostaticamente nos potenciais de -0,78 V e -1,0 V, como pode ser visto na Tabela 5.7.

TABELA 5.8 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente. E_p : Potencial de pico e q_d : densidade de carga do depósito.

E_p/V	$q / C cm^{-2}$	Pb - % massa	Cu - % massa
-0,78	5	95,6	4,4
-1,00	5	97,8	2,2

Pode-se verificar que ocorre co-deposição, tanto de Pb como de Cu, nos dois potenciais catódicos analisados, sendo que o Pb deposita preferencialmente, mesmo sendo o Cu o metal mais nobre. Pode-se concluir a partir desses resultados que o processo de deposição da liga é do tipo anômalo.

O fato que, na presença de Cu, o Pb começa a eletrodepositar a um potencial mais positivo do que no banho contendo somente Pb, sugere que o Cu tem um efeito sinérgico, sobre a deposição de Pb. Como o Cu é um metal mais nobre que o Pb, o processo de deposição pode ser iniciado por descarga (nucleação) do componente mais nobre, no caso o Cu, após a qual interações PbCu torna possível a deposição do componente menos nobre [77].

5.7.3 - Caracterização estrutural por raios X do filme obtido potenciostaticamente

Foram realizadas análises por raios X do filme obtido potenciostaticamente, a partir da solução de sais de Pb e Cu em -0,78 V e -1,10 V com $q_d = 5,0 \text{ C.cm}^{-2}$. No entanto, tal como para o sistema contendo Pb, Cu e sorbitol, não foi possível tirar nenhuma conclusão do difratograma do filme obtido em -0,78 V, pois os picos estão na mesma linha ruído da técnica, também não foi possível obter o filme com carga de deposição maior que 5 C.cm^{-2} , pois a cinética do processo era muito lenta.

Neste caso, será apresentado o difratograma obtido no potencial -1,10 V com $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-1}$, como pode ser visto na Figura 5.56.

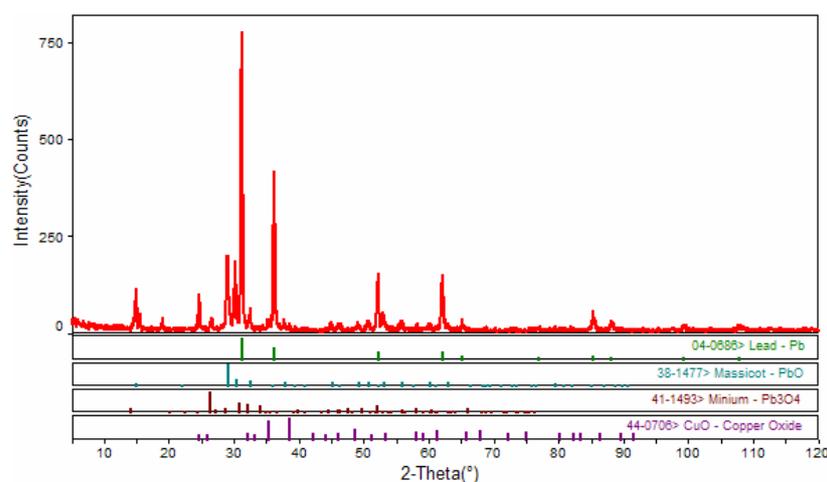


FIGURA 5.58 – Difratograma de Raio-X do depósito obtido potenciostaticamente de -0,300 V para -1,10 V, com densidade de carga de $5,0 \text{ C cm}^{-2}$. Solução de deposição: $0,05 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 0,05 \text{ M CuSO}_4 + 0,1 \text{ M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4 \text{ M NaOH}$. Pb(JCPDS-04-0686); PbO(JCPDS-38-1477); CuO(JCPDS-44-0706); Pb_3O_4 (JCPDS-41-1493).

O resultado de raio X, indica a ocorrência de Pb, PbO, Pb_3O_4 e CuO [67].

5.7.4 - Caracterização morfológica do filme obtido potenciostaticamente

Foram realizadas análises por MEV, para os filmes de Pb-Cu, obtidos a partir de solução contendo Pb, Cu e $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ em $-0,78\text{ V}$ com $q_d = 5,0\text{ C.cm}^{-2}$ (Figs. 5.59 (a) e (b)) e $-1,0\text{ V}$, com $q_d = 5,0\text{ C.cm}^{-2}$ (Figs. 5.59 (c) e (d)).

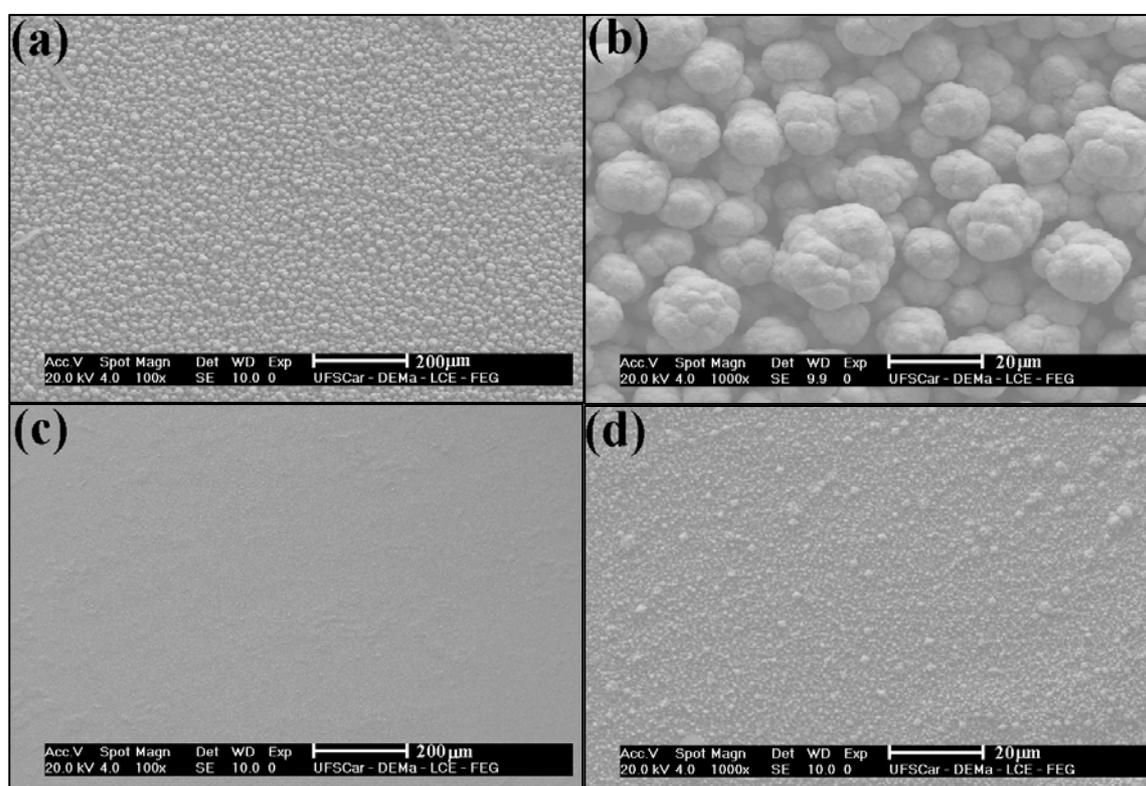


FIGURA 5.59 – MEV dos filmes de Pb-Cu, obtidos potenciostaticamente de $-0,300\text{ V}$ para $-0,780\text{ V}$, $q_d = 5\text{ C.cm}^{-2}$ (a) 100X e (b) 1000X; de $-0,300\text{ V}$ para $-1,0\text{ V}$, $q_d = 5\text{ C.cm}^{-2}$ (c) 100X e (d) 1000X. Solução de deposição: $0,05\text{M Pb(NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e $0,4\text{M NaOH}$.

Pode-se observar nas micrografias que os filmes obtidos potenciostaticamente, a partir do banho contendo Pb, Cu e $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, com carga de deposição $= 5\text{C.cm}^{-2}$, nos potenciais de $-0,78\text{ V}$ (Figs. 5.59 (a) e (b)) e -

1,0 V (Figs.5.59 (c) e (d)), recobrem totalmente o substrato e são constituídos de cristalitos globulares, mas de rugosidade diferente, ou seja, verifica-se que, para o potencial -0,78 V, os aglomerados de cristalitos globulares de Pb-Cu são bem maiores que os obtidos no potencial -1,0V. Provavelmente, a uniformidade do filme obtido em -1,0V pode estar relacionada a maior quantidade de Pb no filme.

5.8 - Banho de deposição Pb-Cu na presença de EDTA

5.8.1 - Caracterização do processo de deposição

A Figura 5.60, mostra o voltamograma de eletrodeposição de Pb-Cu, sobre eletrodo estacionário de platina, na presença de EDTA, obtido a partir da solução 6 (ver Tabela 5.1).

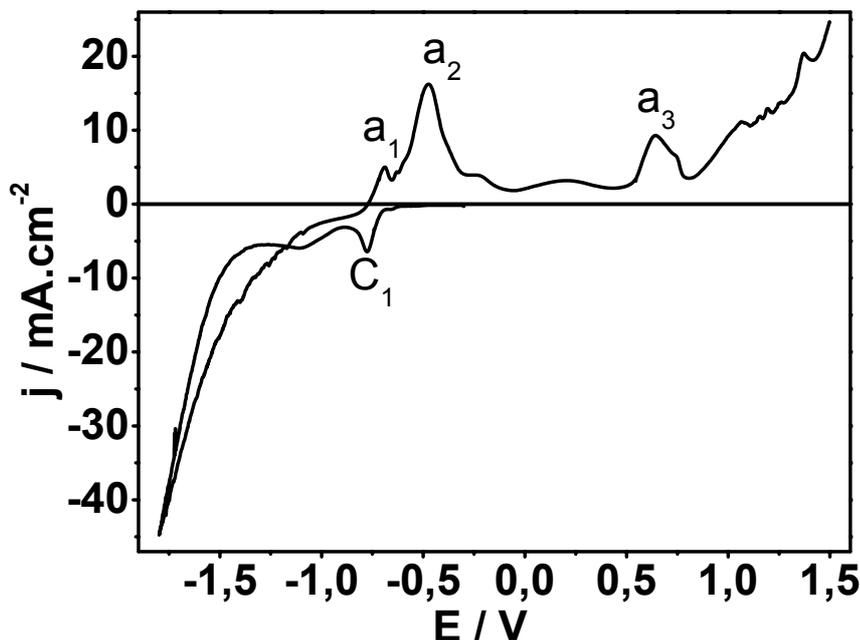


FIGURA 5.60: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH, $\nu = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pode-se observar, nesta figura, um pico catódico c_1 ($E_p \sim -0,78$ V) e uma onda ($\sim -1,0$ V). Após a onda, a partir de $\sim -1,37$ V, a densidade de corrente aumenta, significativamente, devido a reação de evolução de hidrogênio paralela

à reação de redução dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Na varredura anódica observa-se três picos de dissolução: $a_1 \sim -0,7$ V, $a_2 \sim -0,48$ V e $a_3 \sim 0,64$ V.

Como pode ser verificado na Figura 5.36, a reação de desprendimento de hidrogênio é significativa somente a partir de $-0,91$ V para a Pt, $-1,65$ V para o Pb e $-1,12$ V para o Cu.

As reações que ocorrem em cada processo catódico, foram identificadas, por meio das curvas voltamétricas, obtidas a partir de cada íon metálico individualmente, sobre as mesmas condições da liga Pb-Cu (Figuras 5.61 e 5.62).

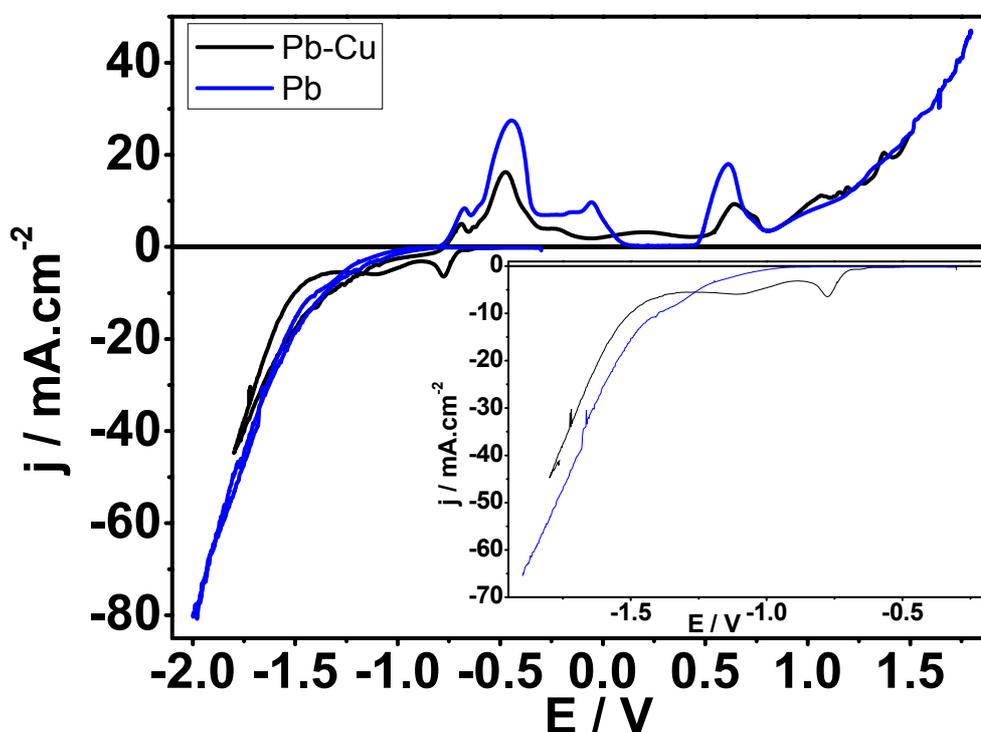


FIGURA 5.61: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M EDTA} + 0,4\text{M NaOH}$ (linha preta) e $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1\text{M EDTA} + 0,4\text{M NaOH}$ (linha azul), $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fazendo-se uma comparação entre o voltamograma obtido para solução contendo somente Pb (linha azul) com o obtido a partir da solução contendo Pb-Cu, pode-se verificar que a deposição de Pb é iniciada em $\sim -0,9$ V, sendo que em $\sim -1,30\text{V}$ observa-se uma onda catódica, ou seja, o Pb pode estar depositando sob regime ativado.

O processo de dissolução de Pb apresenta quatro picos anódicos o primeiro em $\sim -0,67$ V, o segundo em $\sim -0,44$ V, o terceiro em $\sim -0,05$ V e o quarto em $0,62$ V e verifica-se que estes picos são coincidentes aos picos de dissolução da curva voltamétrica obtida para Pb-Cu.

Comparando a curva potenciodinâmica do Cu (Figura 5.62, linha azul), com a curva obtida para o sistema Pb-Cu (Figura 5.62, linha preta), verifica-se a presença de um pico catódico com $E_p \sim -1,02$ V, caracterizado por um aumento na densidade de corrente e logo após uma diminuição da mesma, devido ao provável controle por transporte de massa. Também, verifica-se que o potencial de deposição inicial do Cu é $\sim -0,89$ V, ou seja, praticamente igual ao do Pb.

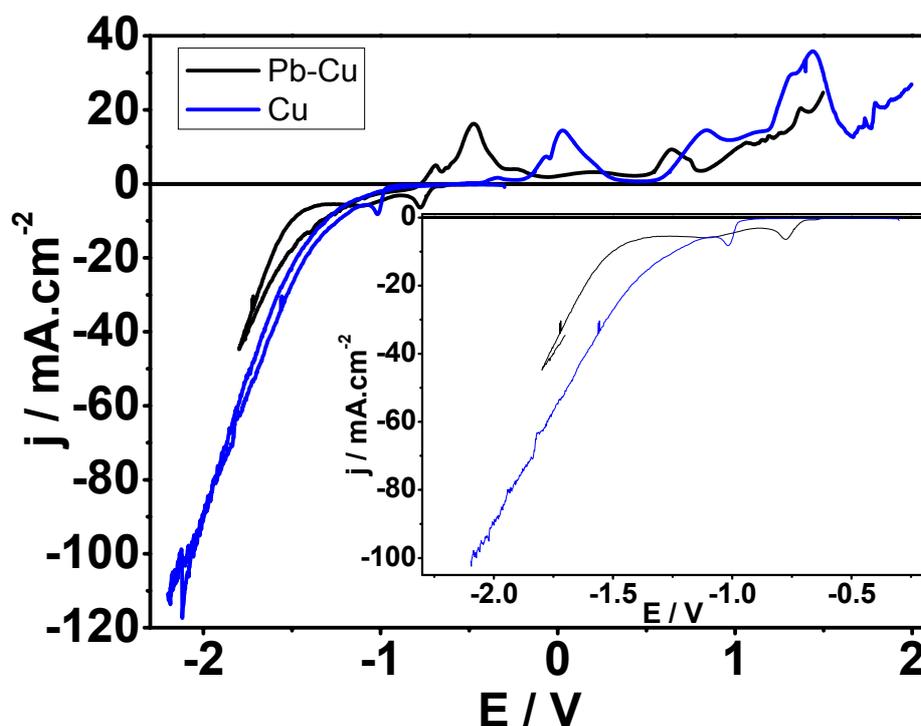


FIGURA 5.62: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M EDTA} + 0,4\text{M NaOH}$ (linha preta) e $0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M EDTA} + 0,4\text{M NaOH}$ (linha azul), $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Analisando a varredura catódica da curva voltamétrica do Cu, pode-se averiguar a presença de três picos de dissolução: o primeiro em $\sim 0,03$ V, o segundo em $0,83$ V e o terceiro em $1,43$ V.

Comparando com os picos de dissolução de Pb-Cu, verifica-se que, diferentemente do Pb, o primeiro pico de dissolução de Cu encontra-se entre os picos a_2 e a_3 e o segundo está próximo ao pico a_3 .

Pode-se esperar destes resultados que os dois metais estão co-depositando.

Para compreender melhor o processo de redução das espécies complexas de Pb^{2+} e Cu^{2+} , a técnica da varredura reversa foi utilizada (Figura 5.63). A varredura foi revertida em vários potenciais de deposição: -0,8 V (Fig. 5.63 (a)), -1,3 V (Fig. 5.63 (b)), -1,6 V (Fig. 5.63 (c)) e -1,8 V (Fig. 5.63(d)).

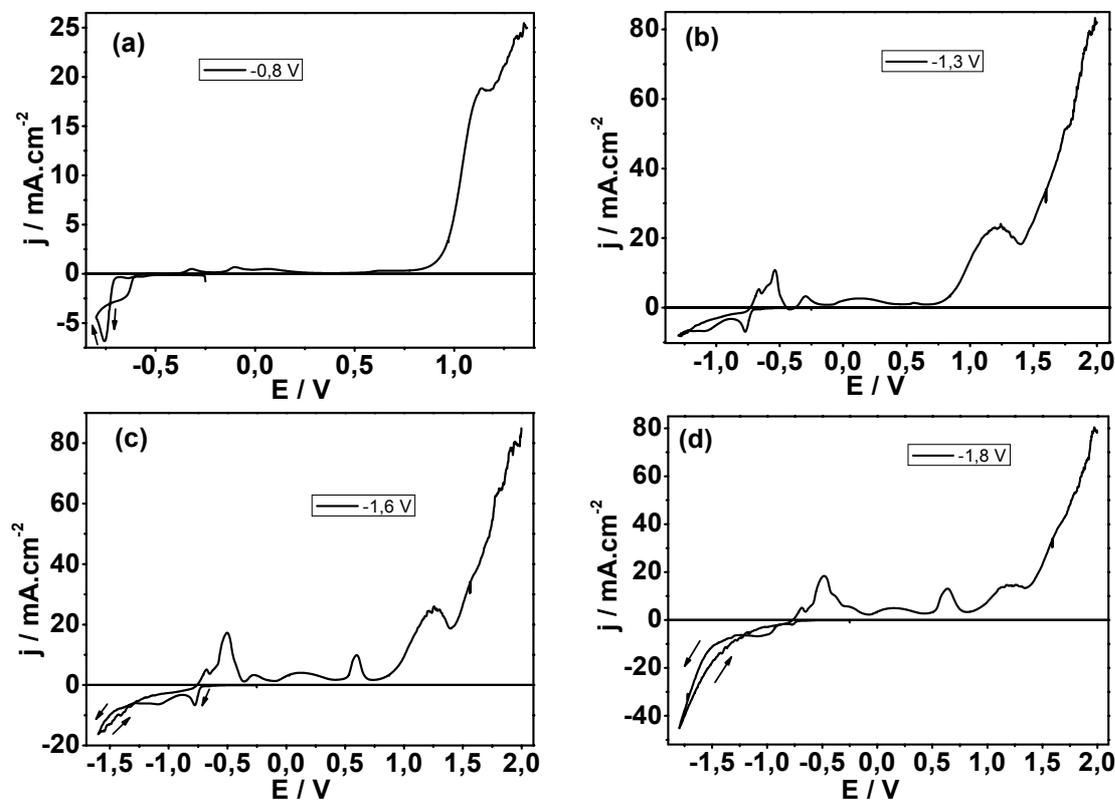


FIGURA 5.63: Curva voltamétrica do eletrodo de platina em $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M EDTA} + 0,4\text{M NaOH}$; efeito do potencial limite: (a) -0,8 V, (b) -1,3 V, (c) -1,6 V e (d) -1,8 V, $v = 10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Quando a varredura foi revertida no potencial de -0,8 V (Figura 5.63(a)), observou-se um entrecruzamento, indicando um primeiro processo de deposição por nucleação [3]. Revertendo a varredura em -1,30 V (Figura

5.63(b)), um platô de corrente é observado, indicando que o processo de deposição é controlado por difusão[63]. Finalmente, quando a varredura foi revertida em -1,6 V e -1,8 V(Figura 5.63(c) e (d), respectivamente), ocorre um aumento no valor da densidade de corrente catódica e um entrecruzamento, indicando processo por nucleação ou aumento na área do depósito.

A Figura 5.64(a) mostra os voltamogramas de deposição de Pb-Cu, obtidos em diferentes velocidades de varredura de potenciais.

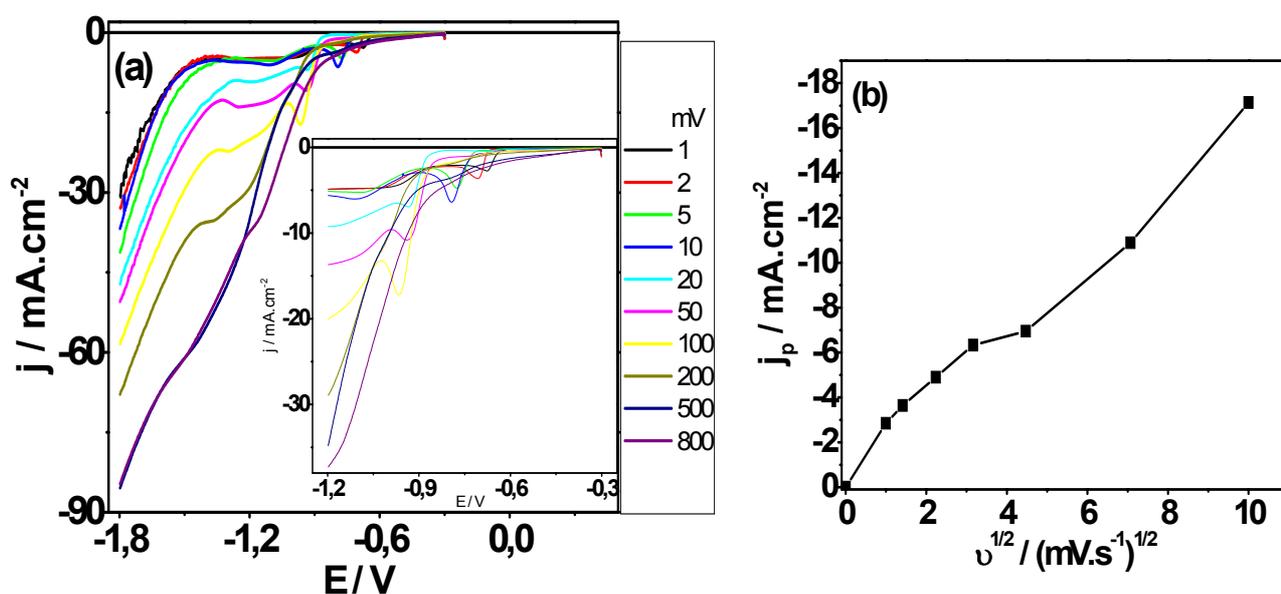


FIGURA 5.64. (a) Curvas voltamétricas do eletrodo de platina em 0,05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05M CuSO_4 + 0,1 EDTA e 0,4M NaOH em várias velocidades de varredura ($v / \text{mV s}^{-1}$): (—) 1,0; (—) 2,0 ; (—) 5,0 ; (—) 10 ; (—) 20 ; (—) 50; (—) 100; (—)200; (—)500; (—)800. (b) Gráfico de j_{p1} com $v^{1/2}$ para (■).

Verifica-se na Figura 5.64 (a), que o valor da densidade de corrente de pico aumenta com o aumento da velocidade de varredura. Isto ocorre porque, para um determinado potencial, quanto maior a velocidade de varredura, maior é o gradiente de concentração na interface metal/solução. Pode-se inferir dessas figuras, que a deposição de Pb-Cu é controlada por transporte de massa.

A Figura 5.64 (b) mostra a variação da densidade de corrente de pico, com a velocidade de varredura. Analisando os gráficos de j_p (densidade de corrente do pico) versus $v^{1/2}$, pode-se notar que j_p aumenta com $v^{1/2}$, mais não linear, sugerindo que o processo é quase reversível na região de estudo.

5.8.2 - Caracterização química por EDX do filme obtido potenciostaticamente

Foram realizadas análises por EDX nos filmes obtidos potenciostaticamente nos potenciais -0,78 V e -1,0 V com $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$. como pode ser visto na Tabela 5.7

TABELA 5.9 - EDX dos filmes eletrodepositados, obtidos potenciostaticamente. E_p : Potencial de pico e q_d : densidade de carga do depósito.

E_p/V	$q / C \text{ cm}^{-2}$	Pb - % massa	Cu - % massa
-0,78	5	9,61	90,39
-1,00	5	47,21	52,79

Como pode ser visto na Tabela 5.7, no potencial de -0,78V, o conteúdo de cobre é muito maior do que o de Pb, sendo que, como o esperado, a deposição é do tipo normal e regular. No entanto, para o potencial de -1,0 V o conteúdo de Pb e de Cu são próximos, ou seja, a diferença entre eles é muito menor do que para o potencial de -0,78 V e a deposição é do tipo regular, sendo que, neste caso, poderia ser considerado que o tipo de co-deposição também é de equilíbrio, pois a razão entre o conteúdo do metal mais nobre sobre o metal menos nobre está próxima de 1.

5.8.3 - Caracterização estrutural por raios X do filme obtido potenciostaticamente

Foram realizadas análises por raios-X dos filmes obtidos potenciostaticamente, a partir da solução de Pb e Cu em -0,78 V e -1,0 V, com $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$, como pode ser visto nas Figuras 5.65 (a) e 5.65 (b).

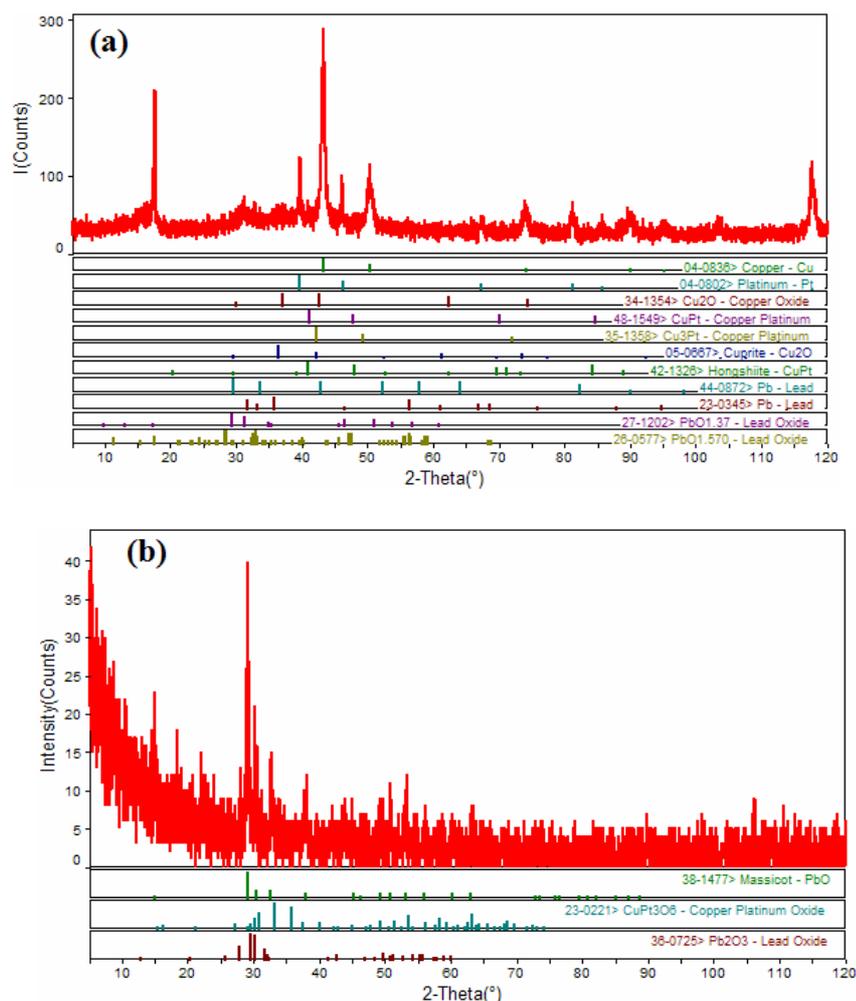


FIGURA 5.65 – Difratoograma de raios X dos depósitos obtidos potenciostaticamente: (a) de -0,300 V para -0,780 V e (b) de -0,300 V para -1,00 V, ambos com densidade de carga de $5,0 \text{ C cm}^{-2}$. Solução de deposição: $0,05\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\text{M CuSO}_4 + 0,1\text{M EDTA}$ e $0,4\text{M NaOH}$.

O difratograma do depósito obtido em -0,78 V indica a presença de Cu, Pb e Pt, assim como a presença de óxidos de Pb e de Cu e um composto

CuPt. Estes resultados corroboram com os obtidos por EDX, que indicou a presença de Pb e Cu no filme eletrodepositado nestes potenciais.

Para o depósito obtido em -1,0 V, verifica-se a presença de PbO, Pb₂O₃ e um composto CuPt₃O₆, que está também corroborando com o resultado de EDX.

5.8.4 - Caracterização Morfológica do filme obtido potenciostaticamente

A caracterização morfológica dos filmes eletrodepositados foram realizadas por MEV, como pode ser visto na Figura 6.66.

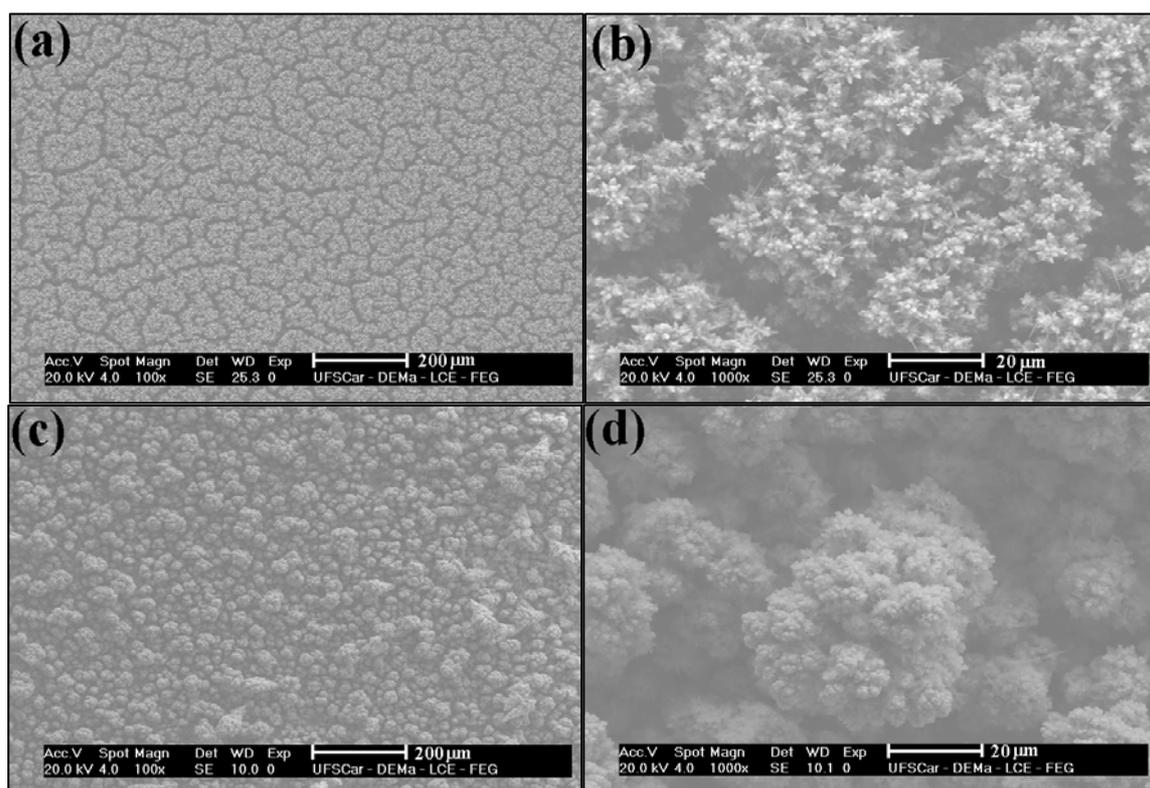


FIGURA 5.66 – MEV dos filmes de Pb-Cu, obtidos potenciostaticamente, de -0,300 V para -0,780 V, $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$ (a) 100X e (b) 1000X; de -0,300 V para -1,0 V, $q_d = 5 \text{ C.cm}^{-2}$ (c) 100X e (d) 1000X. Solução de deposição: 0,05M Pb(NO₃)₂ + 0,05M CuSO₄ + 0,1M EDTA e 0,4M NaOH.

Pode-se averiguar nas micrografias, que os filmes obtidos potenciostaticamente, a partir do banho contendo espécies complexas de Pb^{2+} , Cu^{2+} e EDTA, com carga de deposição = $5C.cm^{-2}$, nos potenciais de -0,78 V (Figs. 5.66 (a) e (b)) e -1,0 V (Figs.5.66 (c) e (d)), recobrem totalmente o substrato.

Para o depósito obtido em -0,78 V, verifica-se que o filme é constituído de aglomerados de cristalitos piramidais não coalescidos. No entanto, o filme obtido em -1,0 V é constituído de cristalitos globulares, os quais estão mais compactos que os do filme em -0,78 V. Provavelmente, esta característica pode estar relacionada à maior quantidade de Pb no filme.

5.9 O efeito dos aditivos no processo de deposição de Pb-Cu

No caso do Pb-Cu, o desenvolvimento de novos banhos para eletrodeposição dessa liga é muito importante, pois os banhos utilizados pelas indústrias utilizam o cianeto como agente complexante do íon Cu^{2+} .

Os potenciais padrão de eletrodo do Cu ($E = + 0,344$ V) e do Pb ($E = -0,126$ V) demonstram a dificuldade de se efetuar a co-deposição desses íons, devido à grande diferença de potenciais.

O banho de Pb-Cu contendo sorbitol, EDTA e $NaKC_4H_4O_6$ como aditivo, em pH alcalino foram todos bastante estáveis e as soluções se mantiveram límpidas, mesmo após intensivo uso, devido à complexação dos íons metálicos Pb^{2+} e Cu^{2+} , pois, de modo contrário, precipitariam na forma de hidróxidos.

Os aditivos foram muito importantes para o sucesso do banho de deposição de ligas de Pb-Cu porque todos eles aproximaram o potencial de deposição dos metais.

Na Tabela 5.10 verifica-se que na presença do EDTA a diferença entre o potencial de deposição de Pb^{2+} e de Cu^{2+} foi de 0,010 V, ou seja, na

presença desse aditivo, os potenciais de deposição do Pb e Cu foram mais aproximados, quando comparado aos potenciais de deposição desses metais na presença de sorbitol ou $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

TABELA 5.10– Potencial de deposição dos metais e aditivo.

	E_d do Pb	E_d do Cu	Diferença entre o E_d do Pb e o E_d do Cu
Padrão	-0,126 V	0,344 V	0,470 V
Sorbitol	-0,770 V	-0,860 V	0,090V
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	-0,740V	-0,380 V	0,360V
EDTA	-0,90 V	-0,890 V	0,010V

Pode-se verificar, também nesta tabela, que todos os aditivos deslocaram o potencial de deposição do Pb e Cu, para valor mais negativo do que o valor de potencial padrão destes metais.

Com relação ao efeito do aditivo na velocidade de deposição da liga Pb-Cu, verifica-se que em todos os casos a velocidade é muito lenta, pois a densidade de corrente dos picos de deposição observados nos voltamogramas de deposição de Pb-Cu foram de magnitude muito pequena.

A análise da morfologia dos depósitos mostrou que em nenhum caso houve formação de dendritos, sendo que na presença de tartarato os depósitos são mais homogêneos quando comparado aos obtidos na presença de sorbitol ou EDTA.

Os depósitos de Pb-Cu obtidos na presença de sorbitol apresentaram coloração preta. Na presença de EDTA a coloração dos depósitos variou do marrom até tons avermelhados, dependendo do potencial aplicado e todos eram muito brilhantes. No caso do $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, a coloração variou de tons amarelo dourado para tons avermelhados mais escuros. Em todos os casos o depósito recobre todo o substrato e foram aderentes a platina.

Na curva voltamétrica de deposição de Pb-Cu, apenas na presença de sorbitol, verifica-se dois picos de deposição, enquanto que para o $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e EDTA apenas um. Em todos os casos, ocorre co-deposição dos dois metais, sendo que a deposição foi do tipo anômala, para os filmes obtidos a partir do banho contendo sorbitol ou $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, pois o chumbo deposita preferencialmente e do tipo normal na presença do EDTA.

Na literatura[50], ligas de Pb-Cu foram estudadas a partir de um banho contendo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tendo gluconato de sódio como aditivo, obtendo-se na maioria dos casos depósitos pretos, semi-brilhantes e quebradiços. Também observaram que quando o conteúdo de Pb no depósito aumentava ficava mais homogêneo e liso.

Esse fato também foi observado neste trabalho para o banho contendo $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, pois o depósito na presença de maior conteúdo de Pb foi mais homogêneo. Os filmes apresentaram variação na sua coloração e foram sempre brilhantes e aderentes no substrato (Pt).

CAPÍTULO 6

Conclusões

Com respeito aos banhos alcalinos para eletrodeposição da liga Pb-Sn conclui-se que:

✓ A eletrodeposição de Pb-Sn pode ser obtida com sucesso a partir das soluções desenvolvidas neste trabalho.

✓ Os banhos com os aditivos utilizados mantiveram-se límpidos, durante alguns meses, fato este difícil de ser conseguido, por causa da formação de compostos insolúveis de Sn.

✓ Os agentes complexantes (sorbitol, EDTA e $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) foram bastante importantes para o sucesso destes banhos de deposição de Pb-Sn, porque aproximaram o potencial de deposição dos metais, permitam co-deposição e melhoraram a qualidade dos filmes obtidos, pois os eletrodepósitos obtidos foram de modo geral homogêneos, sem trincas.

✓ Os filmes de Pb obtidos na presença de EDTA e tartarato foram nivelados e na presença de sorbitol dendrítico e de um modo geral os eletrodepósitos deste trabalho apresentaram cristalitos mais refinados que os obtidos a partir dos banhos de fluoroborato.

✓ Em todos os casos, ou seja, para o banho contendo sorbitol ou EDTA ou $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, o tipo de deposição foi normal tendo o chumbo como metal mais nobre.

✓ Com relação à composição dos depósitos e aplicação, o filme obtido na presença de sorbitol e nas condições de potencial e carga aplicados neste trabalho, provavelmente não pode ser utilizado em bateria de chumbo ácido. Já os filmes obtidos na presença de tartarato ou EDTA, provavelmente podem ser utilizados.

Com respeito aos banhos alcalinos para eletrodeposição da liga Pb-Cu conclui-se que:

- ✓ A eletrodeposição de Pb-Cu pode ser obtida com sucesso a partir das soluções desenvolvidas neste trabalho.
- ✓ Os banhos foram bastante estáveis e mantiveram-se límpidos, durante todo o trabalho.
- ✓ Os agentes complexantes (sorbitol, EDTA, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) foram bastante importantes para o sucesso destes banhos de deposição de Pb-Cu, porque aproximaram o potencial de deposição dos metais.
- ✓ A velocidade de deposição da liga Pb-Cu, para todos os banhos utilizados neste trabalho, foi muito lenta.
- ✓ Os depósitos obtidos na presença de tartarato foram mais homogêneos que os obtidos na presença de sorbitol ou EDTA. Para os banhos estudados não ocorreu formação de dendritos.
- ✓ Os filmes obtidos na presença de sorbitol possuíam coloração preta, enquanto que na presença de tartarato a coloração variou de tons amarelado dourado para tons avermelhados escuros e na presença de EDTA variou do marrom para tons avermelhados e em todos os casos o depósito recobre todo o substrato, foram aderentes a platina e bastante lisos e brilhantes, sendo uma boa opção para fins decorativos.
- ✓ Com relação à composição dos depósitos em todos os casos ocorre co-deposição dos dois metais e o tipo de deposição foi anômala, na presença de sorbitol e tartarato e normal na presença de EDTA.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

1. BRENNER, A.; *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*, vol. 1, Academic Press, New York, 1963.
2. GULHÁEV, A. P.; *Metais e suas ligas*, vol. 1, Mir Moscovo, U.R.S.S., 1981.
3. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
4. LOWENHEIM, F. A.; *Modern Electroplating*, 3ª ed. New York 1974.
5. PLETCHER, D.; *Industrial electroplating*, New York, Chapman & Hall, 1982.
6. GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J.; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, New York, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, J. Wiley & Sons, 1985.
7. PANOSSIAN, Z.; *Tratamento de Superfícies* 1996, 75, 22.
8. OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R.M.; TORRESI, S. I. C.; *Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples*, Química Nova, 23(1), 2000.
9. SOLOMONS, T. W. G.; *Organic Chemistry*, 5ª ed., Nova York, J. Wiley & Sons, 1992.
10. CARLOS, I. A.; SIQUEIRA, J. L. P.; FINAZZI, G. A.; ALMEIDA, M. R. H.; *Voltammetric study of lead electrodeposition in the presence of sorbitol and morphological characterization*, J. P. Sources, **117** (2003) 179.
11. SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A.; *Effect of adding sorbitol to the electroplating solution on the process of depositing lead on copper and the morphology of the film produced*, J. P. Sources, **166** (2007) 519.

12. SIQUEIRA, J. L. P. *Estudo Da Influência Do Sorbitol No Processo De Deposição Do Pb: Caracterização Eletroanalítica E Espectrofotométrica Do Banho De Deposição E Morfológica Dos Filmes De Pb*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química -UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado.
13. BARBOSA, L. L.; DE ALMEIDA, M. R. H.; CARLOS, R. M.; YONASHIRO, M.; OLIVEIRA, G. M.; CARLOS, I. A.; *Study and development of na alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film*, Surf. Coat. Technol., **192** (2005) 145.
14. BARBOSA, L. L.; *Estudo De Um Banho Alcalino Para a Deposição De Cu Tendo o Sorbitol Como Agente Complexante*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química -UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado.
15. BROGGI, R. L. *Estudo Da Influência Do Sorbitol E EDTA Na Eletrodeposição De Sn E Na Morfologia Dos Filmes*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química -UFSCar, 2005. Dissertação de Mestrado.
16. BROGGI, R. L.; BARBOSA, L. L.; OLIVEIRA, G. M.; CARLOS, I. A.; *Study of na alkaline bath for tin deposition in the presence of sorbitol and physical and morphological characterization of tin film*, J. Appl. Electrochem. **36** (2006) 403.
17. CARLOS, I. A.; ALMEIDA, R. M. H.; *Study of the influence of polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper-zinc film from a non-cyanide bath*, J. Electroanal. Chem. **562** (2004) 153.
18. FINAZZI, G. A.; OLIVEIRA, E.M.; CARLOS, I. A.; *Development of a sorbitol alkaline Cu-Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of the Cu-Sn films*, Surf. Coat. Technol., **187** (2004) 377.
- 19 . CARLOS, I. A.; FINAZZI, G. A.; SOUZA, C. A.; Livro de resumo da 20ª Reunião anual da SBQ, Poços de Calda, 1997, Resumo FQ-73.
20. OLIVEIRA, G. M.; BARBOSA, L. L.; BROGGI, R. L.; CARLOS, I. A.; *Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and*

morphological and structural characterization of silver films, J. Electroanal. Chem., **578** (2005) 151.

21. ALMEIDA, R. M. H.; *Estudo Da Eletrodeposição de Cu/Zn a Partir De Um Banho Não-Cianetado: Caracterização Eletroanalítica, Espectrofotométrica, Física e morfológica*, Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos, 2003.

22. CARLOS, I. A.; OIZUME, M. M.; SOUZA, C. A. C.; *Estudo voltamétrico de um banho não cianetado para eletrodeposição de cobre sobre alumínio*, Interf Latino Americano (EBRATS), São Paulo, 1997, CDROM PDF56.

23 . 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** (2000) 987.

24 SAITOU, M.; OTA, T.; NAKANO, A.; ASADUL HOSSAIN, S. M.; *Electrodeposition of silver thin films with shiny appearances from an electrolyte comprising silver ferrocyanide–thiocyanate and antimony potassium tartrate*, Surf. Coat. Technol., **201** (2007) 6947.

25. VOGEL, A. I.; BASSET, J.; DENNEY, R. C. *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4ª Ed. Rio de Janeiro, 1981.

26. KOLTHOFF, I. M.; LINGANE, J. J.; *Polarography I*, Interscience Publishers Inc, New York, 1952.

27. BELIAEV, P. P.; BERMAN, YA. N.; *Eletrodeposition of lead-tin alloys*, Khimstrol, **5** (1933) 2439.

28. POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Vol. 3, Marcel Dekker, New York, 1975.

29. M. HANSEN, K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw Hill, New York, 1958, p. 1106Y.

30. CALLISTER, W. D.; *Materials science and engineering - An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991.

31. PAVLOV, D.; MONAKHOV, B.; MAJA M.; PENAZZI, N.; *Mechanism of Action of Sn on the Passivation Phenomena in the Lead-Acid Battery Positive Plate (Sn-Free Effect)*, J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 1, January 1989.
32. BRENNER, A.; *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*, vol. 2, Academic Press, New York, 1963.
33. KIM, J. H.; SUH, M. S.; KWON, H. S.; *Effects of plating conditions on the microstructure of 80Sn-20Pb electrodeposits from an organic sulphonate bath*, Surface and Coatings Technology, **78** (1996) 56.
34. PETERSSON, I.; AHLBERG, E.; *Oxidation of electrodeposited lead-tin alloys in 5M H₂SO₄*, J. Power Sources, **91**(2000) 143.
35. PETERSSON, I.; AHLBERG, E.; *Kinetics of the electrodeposition of Pb-Sn alloys Part I. At glassy carbon electrodes*, J. Electroanalytical Chemistry, **485** (2000) 166.
36. PETERSSON, I.; AHLBERG, E.; *Kinetics of the electrodeposition of Pb-Sn alloys Part II. At polycrystalline gold electrodes*, J. Electroanalytical Chemistry, **485** (2000) 178.
37. RAMA CHAR, T. L.; *Electroplating from the pyrophosphate bath*, Electroplating and Metal Finishing, 391-408, December, 1957.
38. ROEHL, E. J.; *Lead-tin alloy coating improves workability of strip steel*, The Iron Age, **173**(1954) 140.
39. SEABRIGHT, H.; *Barrel plating of lead-tin alloys*, Metal Finishing, **48**(1950) 54.
40. CLIFTON, F. L.; *Electrodeposition of tin or lead-tin*, Patente 2,489,523, Nov. 29, 1949.
41. ROEHL, E. J.; *Lead-tin alloy plating*, Patente 2,734,025, Fev. 7, 1956.
42. WONG, K. H.; ANDRICACOS, P. C.; *Composition determination of electrodeposited NiSn and PbSn alloys using stripping voltammetry at a rotating ring-disk electrode*, J. Electrochem. Soc., **137**(1990) 1087.

43. CASTRO, W. B.; MAIA, M. L.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C.; *Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys*, Materials Science and Engineering, 261, 304-306(2001).
44. BELIAV, P. P.; VALEZHEVA, A. G.; HELMAS, C. P.; *Electrolytic deposits of lead-copper alloys in benzene 1-disulfonic acid solutions*, Vestnik Metalloprom, 15, Nº 6, 117(1935).
45. SKIRSTYMONSKAIA, B. I.; *Investigation of cathode processes in the simultaneous deposition of lead and copper*, Zhur. Priklad. Klim. **31**(1958) 408.
46. RAUB, E.; *Metallkunde der Nichteisenmetalle. II. Electrolytic preparation of bearings*, Naturforsch. U. Med. Deut. **33**(1946) 122.
47. FERGUNSON, A. L.; HOVEY, N. W.; *The electrodeposition of copper-lead alloys*, J. Electrochem. Soc. **98**(1951) 146.
48. ROSZKOWSKI, E. S.; HANLEY, H. R.; SCHRENK, W. T.; CLAYTON, C. Y.; *Copper-lead alloys from ethylene diamine solution*, Trans. Electrochem. Soc. **80**(1941) 235.
49. YOUNG C. B. F.; STRYK, C.; *Electrodeposition of copper-lead alloys from fluoborate solutions*, Metal Finishing, July, 1949.
50. ABD EL REHIM , S. S.; MOHAMED, N. F.; AMIN, N. H.; ALI , L. I.; *Electrodeposition of Pb-Cu alloy coatings from gluconate baths*, J. Appl. Electrochem., **37** (1997) 1385.
51. JOVIC, V. D.; ZEJNILOVIC, R. M.; DESPIC, A. R.; STEVANOVIC, J. S.; *Characterization of electrochemically formed thin layer of binary alloys by linear sweep voltammetry*, J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 511.
52. WANG, J.; *Analytical Electrochemistry*, 2ª Ed. Wiley-VCH, New York, 2001.
53. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A.; *Eletroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações*, Coimbra, Livraria Almedina, 1996.
54. HARRIS, D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*, 4ª ed., New York, W. H. Freeman and Company, 1995.

55. PADILHA, A. F.; FILHO, F. A.; *Técnicas de Análise microestrutural*, Brasil, Hemus Editora, 1985.
56. WATT, I. M.; *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge, Cambridge University Press, 1985.
57. JENKINS, R.; SNYDER, R. L.; *Introduction to X-ray Powder Diffraction*, Chemical Analysis, **138**, Nova York, Wiley-Interscience, 1996.
58. SIQUEIRA, J. L. P.; *Estudo Da Influência Do Sorbitol No Processo De Deposição Do Pb: Caracterização Eletroanalítica E Espectrofotométrica Do Banho De Deposição E Morfológica Dos Filmes De Pb*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química -UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado.
59. SUCHA, L.; KOTRLY, S. *Handbook Of Chemical Equilibria In Analytical Chemistry*, Chichester, Ellis Horwood Ltd, 1985.
60. BROGGI, R. L. *Estudo Da Influência Do Sorbitol E EDTA Na Eletrodeposição De Sn E Na Morfologia Dos Filmes*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química -UFSCar, 2005. Dissertação de Mestrado.
61. BARBOSA, L. L.; *Estudo de um banho alcalino para a deposição de Cu tendo o sorbitol como agente complexante*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química -UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado.
62. DESPIC, A. R.; JOVIC, V. D.; *Modern Aspects of Electrochemistry*, number 27, ed by Ralph White *et al.* Plenum Press, New York, 1995.
63. FLETCHER, S.; HALLIDAY, C. S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T.; NELSON, G.; *The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential*, *J. Electroanal. Chem* **159** (1983) 267.
64. BERZINS, T.; DELAHAY, P.; *Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes*, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 555.

65. MAMANTOV, G.; MANNING, D.L.; DALE, J.M.; *Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential*. J. Electroanal. Chem. **9** (1965)253.
66. SADANA, Y.N.; ZHANG, Z.H.; *Electrodeposition of alloys: XXI electrodeposition of Pb-Sn alloys and their X-ray structure*. Surf. Coat. Technol. **38** (1989) 299–310.
67. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS in: International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File-PDF-2, Database Sets 1–49, Pennsylvania, ICDD, 2000 (CDROM).
68. SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A.; *The effect of sorbitol on the morphological characteristics of lead–tin films electrodeposited from an alkaline bath*, J. Power Sources **169** (2007) 361.
69. BUI, N.; MATTECO, P.; SIMON, P.; PEREBE, N.; *Fundamental research on the role of alloying tin as a means to eliminate the passivation phenomena in lead/acid batteries*. J. Power Sources **73**(1998)30.
70. BULLOCK, K. R.; BUTLER, M. A.; *Corrosion of lead in sulfuric acid at high potentials*. J. Electrochem. Soc. **133**(1986)1085.
71. PAVLOV, D.; POPOVA, R.; *Mechanism of passivation processes of the lead sulphate electrode*. Electrochim. Acta **15**(1970)1843.
72. BUCHANAN, J. S.; PETER, L. M.; *Photocurrent spectroscopy of the lead electrode in sulfuric acid*. Electrochim. Acta **33**(1988)127.
73. PAVLOV, D.; POULIEFF, C. N.; KLANJA, E.; IORDANOV, N.; *Dependence of the composition of the anodic layer on the oxidation potential of lead in sulfuric acid*. J. Electrochem. Soc. **116**(1969)316.
74. RUETSCHI, P.; *Ion selectivity and diffusion potential in corrosion layers*. J. Electrochem. Soc. **120**(1973)331.
75. DORING, H.; GARCHE, J.; DIETZ, H.; WIESENER, K.; *Currentless passivation of the PbO electrode with respect to the influence of tin*, J. Power Sources **30**(1990)41.

76. PAVLOV, D.; MONAKHOV, B.; MAJA, M.; PENAZZI, N.; *Mechanism of Action of Sn on the Passivation Phenomena in the Lead-Acid Battery Positive Plate (Sn-Free Effect)*, J. Electrochem. Soc. **136**(1989)27.
77. KORGËR, F.A.; *Cathodic deposition and characterization of metallic or semi-conducting binary alloys or compounds*. Journal of Electrochem. Soc., **125** (1978) 2028.