

DOI: 10.46943/XI.CONEDU.2025.GT20.017

## CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA LIGA CuSn COMBINADO COM ESPECTROMETRIA ATÔMICA NA QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS ELETRODEPOSITADOS

Sanderlir Silva Dias<sup>1</sup>

Luisa Célia Melo<sup>2</sup>

### RESUMO

A eletrodeposição da liga cobre-estanho (CuSn) destaca-se por propriedades como apelo decorativo, baixa tensão superficial, maleabilidade, ductilidade, soldabilidade e, dependendo da composição, resistência à corrosão. Nos últimos anos, essa liga tem encontrado ampla aplicação, especialmente na substituição de ligas à base de chumbo em processos de soldagem. Para a obtenção de eletrodepósitos de CuSn, é comum o uso de banhos com cianeto, devido à qualidade elevada dos depósitos produzidos. Entretanto, alternativas mais ambientalmente amigáveis vêm sendo estudadas. Este trabalho propôs um banho eletrolítico utilizando tartarato de sódio em meio levemente ácido à base de sulfato, além de realizar a caracterização dos eletrodepósitos por microscopia eletrônica de varredura, análise por energia dispersiva de raios X e desenvolvimento de uma metodologia eletroquímica baseada em cronoamperometria, seguida de dissolução usando voltametria linear de dissolução (VLD) para Cu e Sn. Os resultados foram comparados aos teores quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma

1 Professora Doutora, Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA, [sanderlir.dias@ufersa.edu.br](mailto:sanderlir.dias@ufersa.edu.br);

2 Professora Doutora, Universidade Estadual do Ceará - UECE, [celia.melo@uece.br](mailto:celia.melo@uece.br).

indutivamente acoplado (ICP-OES). Os eletrodepósitos foram obtidos sobre substratos de platina a partir de banhos ácidos com e sem adição de tartarato. As curvas voltamétricas revelaram dois processos de redução (-0,15 V e -0,5 V) e dois processos de oxidação (-0,5 V e -0,1 V). A análise da formação dos eletrodepósitos evidenciou uma morfologia folicular tanto no banho eletrolítico quanto na razão Cu:Sn de 3:2 observada nos eletrodepósitos. A comparação entre VLD e ICPOES demonstrou uma boa concordância nos níveis de Cu e Sn obtidos, com erros relativos de 4,0% (potencial de 0,9 V), confirmando a validade da técnica desenvolvida.

**Palavras-chave:** Cu-Sn, Eletrodeposição, ICP-OES.

## INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de ligas de CuSn é conhecida há muito tempo pela humanidade. Exibem características interessantes, tais como: propriedades decorativas, baixa tensão superficial, maleabilidade, ductilidade, soldabilidade e dependendo da sua composição resistência a corrosão (Vorobyova et al., 1997; CARLOS et al., 2002). Tais propriedades levaram essa liga a ser amplamente utilizada em diferentes aplicações industriais.

Na obtenção de eletrodepósitos de CuSn usualmente são utilizados banhos a base de cianeto, por produzirem depósitos de alta qualidade. Entretanto, esses banhos operaram em altas temperaturas, exibiam uma eficiência de corrente insuficiente e principalmente apresentam alta toxicidade (CARLOS; et al., 2000). Mesmo assim, os banhos utilizados na Casa da Moeda do Brasil (2025) são: os de Cu à base de cianeto para as moedas de R\$ 0,01 e R\$ 0,05 e, os de CuSn, também à base de cianeto, para as moedas de R\$ 0,10 e R\$ 0,25 e de R\$ 1,00 (neste caso, somente a orla). A decisão pelo uso de banhos à base de cianeto foi pautada principalmente na qualidade dos depósitos que deveriam ser obtidos. Outro argumento relevante é que este tipo de banho é o mais conhecido, difundido e praticado nas principais Casas da Moeda do mundo (SILVA; AFONSO; SOBRAL, 2008).

Entretanto, por questões principalmente ambientais, banhos contendo outros aditivos têm sido bastante pesquisados, visando a mesma qualidade do banho de cianeto. A literatura reporta banhos alternativos contendo pirofosfato, fluorborato, gluconato de sódio em meio ácido contendo sulfato (SUBRAMANIAN; MOHAN; JAYAKRISHNAN, 2006), tartarato de sódio e potássio em meio de ácido sulfúrico. Foi observado que este último promove uma redução nas trincas (strain ou cracking), proporcionando uma melhor qualidade nos depósitos eletrodepositados. Entretanto, os efeitos do tartarato de sódio e potássio sobre a estabilidade química e sobre as condições de deposição galvanostática ainda não foram bem

estudadas, embora estes parâmetros sejam fatores importantes no uso do banho de deposição (CARLOS; et al., 2002).

Desde o início do século XXI esta liga vem sendo usada nas mais variadas aplicações, desde indústrias de solda na substituição de ligas de chumbo a base de estanho (HOU; et al., 2006), a interconexões em microeletrônica (DHABAL; GHOSH, 2003), bem como anodo em baterias de lítio (ARBIZZANI; LAZZARI; MASTRAGOSTINO, 2005) entre outros. Toda essa variedade de aplicação industrial exige um rigoroso controle de qualidade da composição química de CuSn.

O monitoramento da composição química de diferentes classes de ligas metálicas, um trabalho rotineiro nas indústrias siderúrgicas e metalúrgicas, diante da necessidade de produzir-se ligas com composição exatamente conhecida de seus constituintes (Silva; Souza; Gervasio, 2000). Nesse contexto, se faz necessário o uso de técnicas analíticas capazes de identificar traços de elementos, tais como: espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), espectrometria atômica de chama (FAAS), espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS). Estas técnicas juntamente com as técnicas eletroquímicas são as mais utilizadas para a determinação de traços de metais pesados (SOYLAK; ERCAN, 2009).

Assim, o objetivo desse trabalho foi uma proposta para um banho sem cianeto, em que foi usado tartarato de sódio em meio de sulfato levemente ácido, bem como o estudo eletroquímico e caracterização da liga CuSn por meio de microscopia eletrônica de varredura, análise por energia dispersiva de raios X, e difração de raios X, e ainda o desenvolvimento de uma metodologia para determinação eletroquímica do Cu e Sn e CuSn em meio de tartarato usando Cronoamperometria e posterior dissolução por Voltametria Linear de Dissolução Anódica (VLDA) e depois comparar como os teores quantificados por ICP OES, objetivando a validação do método, possibilitando a avaliação da composição da liga por ensaios eletroquímicos.

## METODOLOGIA

### Reagentes e equipamentos

Para estes estudos foram usados reagentes de pureza analítica e as soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Inc.) apresentando resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Para estudos eletroquímicos utilizou-se potenciostato modelo PGSTAT 30 (Autolab). Na caracterização física utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo XL-30 (Philips), acoplado a um microanalisador de raios-X e modelo Vega XMU (Tecsán USA, Inc.). Para a quantificação por ICP-OES foi usado um espectrômetro modelo Optima 4300 DV (Perkin Elmer Instruments). Foi usado um pipetador automático (Kacil) com capacidade de 1 mL no preparo das amostras para análises de ICP-OES.

Foram usadas duas células eletroquímicas em vidro Pyrex, com capacidade para 50 mL, com tampas em Teflon, uma para eletrodeposição e outra para eletrodissolução dos depósitos de Cu, Sn e Cu-Sn. Empregou-se um eletrodo de trabalho de platina (99,95 %, Degussa S.A.) com área de  $0,008 \text{ cm}^2$ , polida previamente com lixas de carvão de silício (SiC) de granulometria 1200. Como auxiliar usou-se uma placa de platina (99,95 %, Degussa S.A.) de  $1,0 \text{ cm}^2$  e um calomelano saturado como referência.

Para estudo do branco e eletrodissolução dos depósitos foi utilizada uma solução sem os metais composta de:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$   $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , que será chamada nesse trabalho de solução de eletrodissolução. Para deposição de Cobre usou-se:  $\text{CuSO}_4$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$   $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Na deposição de Estanho:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$   $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , e para deposição de CuSn:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CuSO}_4$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$   $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Para os estudos envolvendo a técnica de ICP-OES foram preparadas duas curvas de calibração de Sn e de Cu nas concentrações 1,0, 5,0, 10,0, 12,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , nos meios de  $\text{HNO}_3$  10% v/v e na solução de eletrodissolução

já mencionada. O comprimento de onda de emissão do Cobre foi 324,752 nm e para o Estanho foi de 189,927 nm.

## Procedimento do trabalho

Inicialmente foi investigado o comportamento da deposição /dissolução de Cu, Sn e CuSn por Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria Linear de Dissolução Anódica (VLDA), utilizando disco de platina como eletrodo de trabalho. Todos os experimentos foram realizados nesse trabalho foram realizados em triplicatas a uma varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , a uma temperatura ambiente de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

No preparo das amostras de CuSn utilizadas para análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Mapeamento e Difração de Raios-X (raios-X), foram usados eletrodos de trabalhos de platina, com área de  $0,25 \text{ cm}^2$ . Para obtenção dos eletrodos foi utilizada a técnica de Cronoamperometria (CA), onde o tempo de deposição de 15 s e variou-se o potencial de deposição aplicado:  $-0,9 \text{ V}$  e  $-1,1 \text{ V}$ . Depois de prontos, os depósitos eram mergulhados em água tratada pelo sistema Milli-Q, secados e embalados em filme de polietileno, até o momento das análises.

Para as análises de Difração de Raios-X o procedimento foi semelhante, variando-se apenas o tempo de deposição para 360 s, para se obter depósitos de maior espessura. As amostras para análises por ICP-OES foram preparadas utilizando a técnica de CA para a deposição de Cu, Sn, Cu-Sn por 180s, sendo em seguida eletrodissolvida aplicando-se VLDA, nessa etapa foi usando a solução de dissolução, ou seja, no mesmo meio eletrolítico sem a presença dos metais. A eletrodissolução de Cu, Sn, Cu-Sn, se deu, a partir de depósitos obtidos em diferentes potenciais de deposição ( $-0,9 \text{ V}$  e  $-1,0 \text{ V}$ ), sendo realizada num volume fixo. O procedimento foi realizado em triplicata, com o intuito de verificar a reprodutibilidade do método. A massa eletroquímica dissolvida foi calculada de forma indireta, por meio

da carga anódica determinada experimentalmente, utilizando a seguinte equação (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998)

$$m = \frac{E_q Q_a}{F}$$

(1) onde:  $E_q$  = equivalente químico, em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $Q_a$  = carga anódica, em C;  $F$  = constante de Faraday ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Foram analisadas também amostras de Cu-Sn obtidas potenciostaticamente sob as condições mencionadas acima e dissolvidas quimicamente em 5 mL de solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  10 %v/v). Em seguida, a solução foi diluída na proporção de 1:1 (solução/água Milli-Q) e posteriormente levada para quantificação por ICP-OES. O procedimento foi realizado em triplicata para que fosse verificada a reprodutibilidade do método. As condições operacionais do ICP-OES são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Condições operacionais do ICP-OES.

Potência Rádio Frequência	1300 W
Fluxo do gás do Plasma (Ar)	15 L $\text{min}^{-1}$
Fluxo auxiliar (N <sub>2</sub> )	0,5 L $\text{min}^{-1}$
Fluxo Nebulizador	0,8 L $\text{min}^{-1}$
Amostra taxa fluxo	1,4 mL $\text{min}^{-1}$
Replicatas das medidas	3
Sinal processado	Área do pico - 3 pixels

**Fonte:** Elaborada pelas autoras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

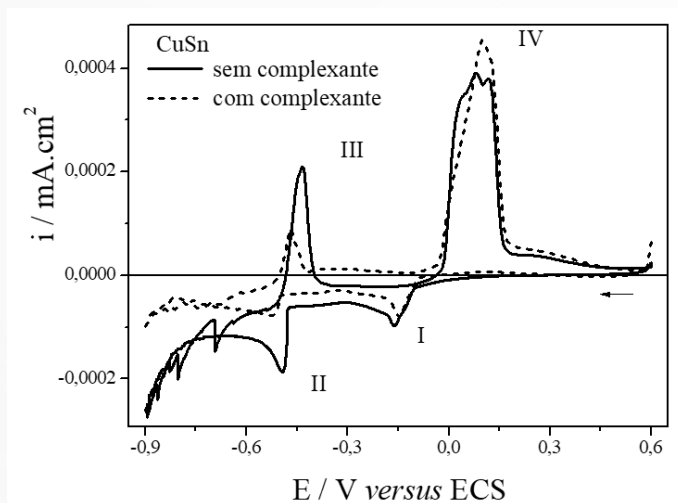
### Comportamento eletroquímico

Inicialmente foram feitos os voltamogramas típicos da deposição de CuSn obtidos na ausência e na presença de tartarato de sódio em substrato de platina como pode ser observado na Figura 1. Os voltamogramas apresentaram dois picos catódicos (I, II) e dois processos anódicos (III, IV) em ambos os banhos estudados. Tanto os processos de redução como

os de oxidação mantêm-se nas regiões de potencial, não interferindo na nobreza da liga eletrodepositada.

Na ausência do complexante observou-se uma maior densidade de corrente em potenciais mais negativos. Esse efeito pode estar associado a reação de desprendimento de hidrogênio. Já no meio contendo complexante, observou-se uma diminuição nas intensidades de correntes nos picos de oxidação I e II e no pico de redução III. Para o pico IV observou-se um pequeno aumento de corrente. Apesar da diminuição nas intensidades de corrente, os picos apresentaram-se mais bem definidos. Uma possível explicação para esse efeito seria que na ausência de complexantes, as espécies eletroativas estão mais disponíveis a serem reduzidas, de forma que se movimentam mais rapidamente até a superfície eletródica, gerando um possível aumento na densidade de corrente.

**Figura 1** - Voltamogramas cíclicos da liga CuSn na ausência e na presença de tartarato sobre superfície de platina em  $-0,9$  V a  $20$  m V.s<sup>-1</sup>.



**Fonte:** Elaborada pelas autoras.

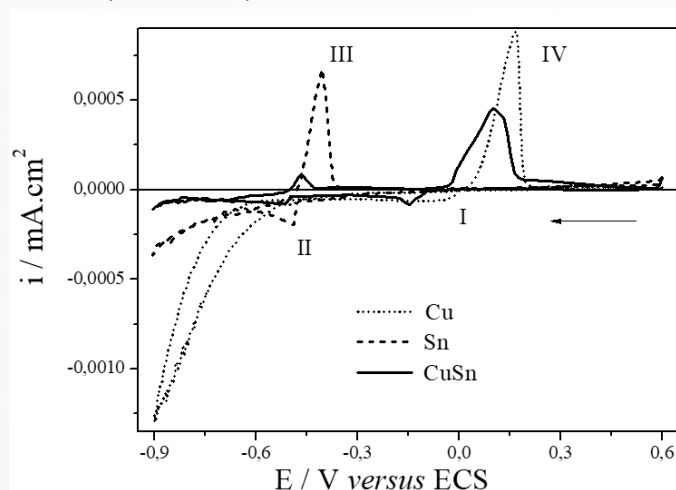
A adição de agente complexante ao banho eletrólito promove uma redução na mobilidade dos íons em solução que se encontram complexados. Isso pode ocasionar uma redução na densidade de corrente, uma vez que menos espécies estão sofrendo reação. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi propor um banho sem cianeto, em que foi usado

tartarato de sódio em meio de sulfato levemente ácido, onde foi obtido resultados próximos aos reportados por Carlos e colaboradores (2002), usando uma concentração de ácido bem mais baixa, minimizando custos e geração de resíduos.

As reações que acontecem em cada processo catódico/anódico no meio contendo complexante foram identificadas comparando com os voltamogramas cíclicos para cada íon metálico nas mesmas condições, como mostrado na Figura 2.

Como pode ser visto na Figura 2, a deposição de Cu (linha pontilhada) começa em torno de -0,1 V. Comparando essa curva com o perfil voltamétrico da liga CuSn (linha cheia), o pico I pode estar associado com a deposição de Cu ou da liga CuSn ou ambos. Esses resultados estão de acordo com aqueles observados na eletrodeposição de ligas de CuSn em pirofosfato (SKIBINA; STEVANOVIĆ; DESPIĆ, 1991). No caso da deposição apenas de Sn, inicia-se em -0,5 V (linha tracejada), quando a corrente catódica cresce rapidamente. Comparando com o perfil da liga (linha cheia), o pico II pode ser associado com a deposição da liga Sn-Cu ou da mistura Sn e CuSn.

**Figura 2** - Voltamogramas cíclicos do Cu, Sn e CuSn na presença de tartarato sobre superfície de platina em -0,9 V a 20 m V.s-1.



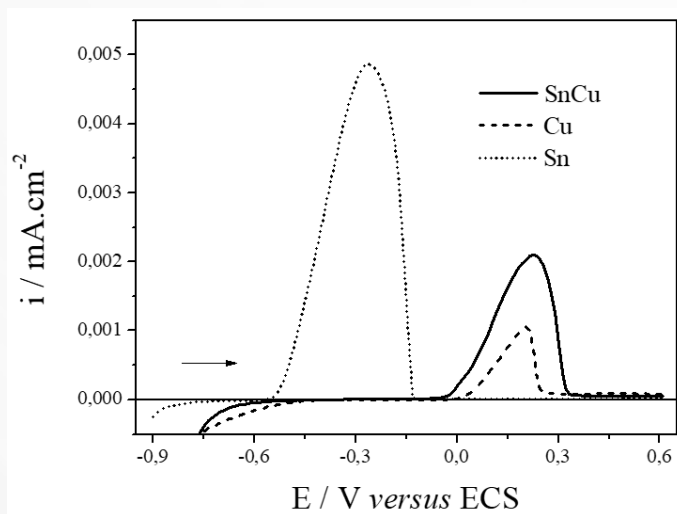
**Fonte:** Elaborada pelas autoras.

Nos processos anódicos que correspondem aos picos III e IV, seria a dissolução de Sn e da liga e dissolução do Cu e da liga, respectivamente.

A técnica de voltametria linear foi utilizada para dissolver os eletrodépósitos obtidos potenciostaticamente. Essa técnica foi útil no estudo da oxidação do material depositado em diferentes tempos de deposição e em diferentes potenciais. A Figura 3 mostra a sobreposição dos metais individuais e da liga.

Nos voltamogramas lineares foi observado um único processo na região de oxidação, enquanto os voltamogramas cíclicos indicaram dois processos na região de oxidação, como já foi mostrado anteriormente na Figura 1. Isso possivelmente está associado ao uso da técnica de cronoamperometria, que favorece a deposição preferencial das espécies que se reduzem no potencial aplicado. Na dissolução foi observado a existência de um único processo de dissolução para os dois metais (estanho e cobre). Posteriormente, essa solução de dissolução dos metais foi quantificada por ICP-OES e detectou-se a presença dos dois metais, como está descrito na seção 'Comparação entre as Técnicas Eletroquímicas e ICP-OES'.

**Figura 3** - Voltamogramas lineares para eletrodissolução anódica de Cu, Sn e CuSn na presença de tartarato sobre superfície de platina em -0,9 V a 20 m V.s<sup>-1</sup>.



**Fonte:** Elaborada pelas autoras.



## **Caracterização Física e morfológica dos eletrodepósitos por MEV, EDX, Mapeamento, Raio-X**

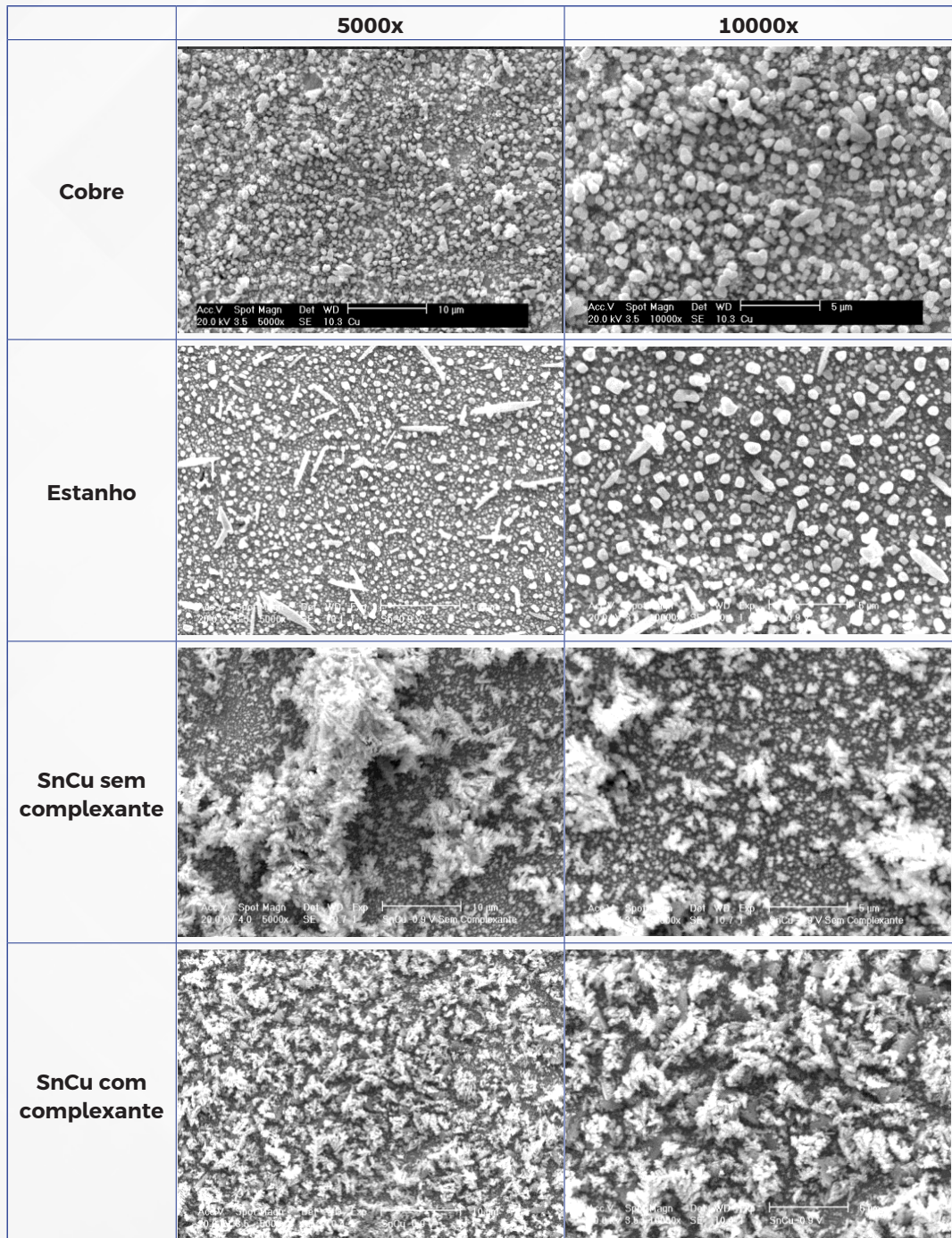
Diferentes amostras foram preparadas potenciostaticamente das soluções citadas na tabela 1. Foi utilizada a técnica de cronoamperometria, aplicando-se um potencial de -0,9 V por 15 segundos. Esse tempo foi escolhido por apresentar um recobrimento de toda a superfície eletródica e uma boa aderência também.

Para o Cobre, a morfologia formada apresentou-se como pequenos grãos cristalinos na forma de nódulos. Essa morfologia também foi encontrada por Getrow e Dutra (2010) em estudos da eletrodeposição de Cu em substrato de titânio, em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Muresan e colaboradores (2000) também estudaram a eletrodeposição de Cu em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na presença de aditivos orgânicos sobre substrato de cobre, e obtiveram depósitos de Cu de morfologia nodular, independente do aditivo usado.

Para o Estanho, a morfologia formada se apresenta como grãos nodulares numa camada mais interna e como bastonetes na camada superior, distribuídos homogênea e uniformemente ao longo de toda a superfície, semelhante à morfologia encontrada por Wen e Szpunar (2005) e por Torrent-Burgués e Guaus (2005).

Para a liga na ausência de complexante, a morfologia observada foi do tipo folicular na superfície mais externa, distribuídas de forma aleatória pela superfície, concentrando-se mais em determinadas regiões, como pode ser verificado nas micrografias por meio de áreas com um crescimento mais acentuado, e grãos nodulares na camada mais interna ao longo de toda a superfície eletródica. A distribuição desordenada de cristais na forma folicular pode está associada ao fato de que o banho eletrolítico não era composto por um agente complexante, fazendo com que a redução das espécies eletroativas acontecesse de forma rápida, gerando depósitos com imperfeição e irregularidades.

**Figura 4** - Micrografias para eletrodeposítos de cobre, de estanho e da liga de CuSn sem complexante e com complexante sobre a superfície de platina em -0,9 V durante 15 s. Ampliação de 5000 x e 10000 x.



Fonte: Elaborada pelas autoras.

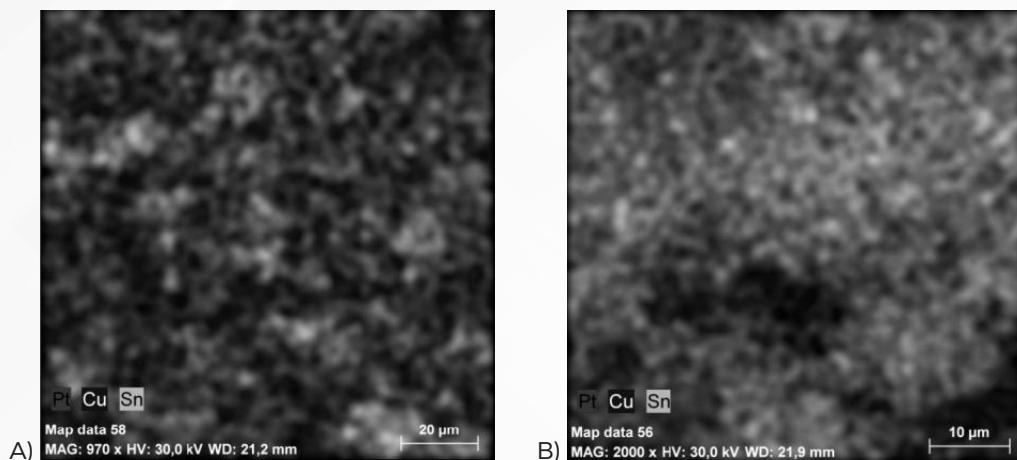
Já para a liga na presença de complexante, observa-se uma morfologia folicular semelhante a morfologia encontrada para a liga de CuSn sem complexante, formando uma camada superior distribuída ao longo de toda a superfície eletródica, além de uma camada interna de grãos mais finos.

Quanto à composição da liga, o espectro de EDX mostrou os picos característicos de platina, além dos picos de cobre e estanho. Os picos de platina foram observados devido a pouca espessura do filme formado. Entretanto, tempos maiores que 15 segundos foram estudados e descartados porque os depósitos obtidos sob essas condições não apresentavam muita aderência. Eles exibiam forte tendência ao deslocamento. O percentual atômico de cobre foi de 54,1 % e para o estanho foi de 45,9 %. Observa-se também um pico referente a platina, indicando que o eletrodepósito era pouco espesso.

Já para a liga obtida na presença de tartarato de sódio, os percentuais atômicos de estanho e de cobre foram de 38,7% e 61,3%, respectivamente, o que representou um leve favorecimento na redução de  $\text{Cu}^{2+}$  em relação a redução de  $\text{Sn}^{2+}$ .

Na Figura 5A e 5B está representado respectivamente o mapeamento para o eletrodepósito da liga de CuSn sem e com complexante obtido em -0,9 V por 15 segundos.

**Figura 5** - Mapeamento para eletrodepósitos da liga de CuSn sem complexante (A) e com complexante (B) sobre a superfície de platina em -0,9 V durante 15 s.

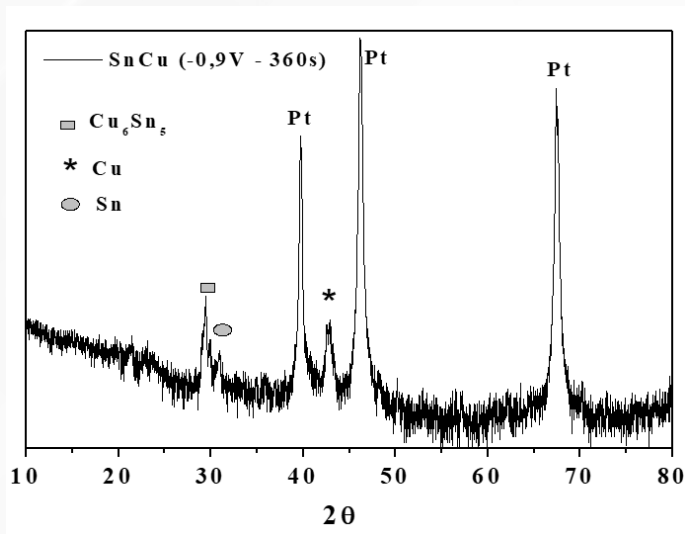


**Fonte:** Elaborada pelas autoras.

No mapeamento do eletrodepósito da liga de CuSn sem complexante observa-se que o depósito apresenta realmente imperfeições já que existem algumas regiões em que foram identificadas platina – substrato, ratificando a distribuição desordenadas de cristais eletrodepositados. Já para a liga obtida na presença do complexante o que se observou foi que as espécies eletroativas ficaram distribuídas de forma aleatória na superfície eletródica. Outra característica observada foi a presença de platina em toda a região analisada, ratificando a pouca espessura do filme. Além disso, observa-se que o estanho é depositado de forma favorecida em determinadas regiões, presenciada pela concentração da coloração cinza claro.



**Figura 6** - Difratograma de raios-X para o eletrodepósito da liga de CuSn em tartarato de sódio obtido sobre a superfície de platina em -0,9 V durante 360 s.



**Fonte:** Elaborada pelas autoras.

O difratograma apresentou três linhas intensas referentes à platina, o que indica uma reduzida espessura de material depositado, além da presença de uma fase intermetálica de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Observou-se também a presença de uma linha referente a cobre e uma linha referente à estanho. O resultado sugere que realmente é obtida uma liga metálica e está de acordo com os estudos de filmes finos de SnCu realizado pelo grupo de pesquisa de Tamura (2002) e por Hu e colaboradores (2008).

### Comparação entre as Técnicas Eletroquímicas e ICP-OES

Com o intuito de comparação entre os resultados eletroquímicos das medidas da liga CuSn empregando ICP-OES foi utilizada a técnica de cronoamperometria e voltametria linear de dissolução anódica (VLDA). Diante disso, foram preparadas duas soluções eletroquímicas para serem utilizadas: uma solução contendo as espécies eletroativas e outra solução sem as espécies eletroativas.

A técnica de cronoamperometria foi utilizada na deposição potenciostática de CuSn para que fossem realizados estudos sobre a morfologia

e composição do material depositado e no preparo da amostra a ser utilizada nos experimentos de dissolução anódica. Para isto, era necessário fixar um potencial e aplicá-lo por um dado tempo. Essa técnica foi escolhida por possibilitar a pré-concentração da espécie eletroativa em função do tempo. O tempo escolhido foi 180 segundos, pois esse foi o tempo máximo que foi possível obter um material aderente ao eletrodo de trabalho. Para tempos maiores do que 180 segundos os eletrodepósitos apresentaram pouca aderência ao eletrodo de platina e conseqüentemente tinham forte tendência ao deslocamento. Isto se deve, provavelmente, a cinética de redução dos cátions  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , que são reduzidos muito rapidamente, favorecendo essa pouca aderência em função do acúmulo de material depositado no eletrodo.

Após a dissolução dos eletrodepósitos, a solução eletrolítica utilizada foi analisada por ICP-OES e os metais dissolvidos foram quantificados e comparados com os A massa eletroquímica dissolvida foi calculada de forma indireta por meio da carga anódica determinada experimentalmente, utilizando a equação 1.

Os valores de massa de estanho e cobre para os metais individuais e na liga CuSn em tartarato de sódio, determinados experimentalmente por meio da carga do metal dissolvido utilizando voltametria linear de dissolução anódica, foram comparados com os teores quantificados por ICP-OES, conforme resultados apresentados na Tabela 2. Optou-se pela quantificação apenas da liga na presença de tartarato baseado nos resultados voltamétricos e de caracterização, já que esse meio forneceu depósitos mais aderentes e mais bem distribuídos do ponto de vista morfológico.

**Tabela 2** - Teores de Sn e de Cu determinados por VLDA e quantificados por ICP-OES em -0,9 V e de CuSn em tartarato de sódio determinados por VLDA e quantificados por ICP-OES em -0,9 V e -1,0 V.

Amostras	VLDA	ICP-OES	Erro Relativo
	[ ] /mg.L <sup>-1</sup> sd*	[ ] /mg.L <sup>-1</sup> sd*	
<b>Sn (-0,9 V)</b>	3,768 1,05	3,355 1,05	+4,0 %
<b>Cu (-0,9 V)</b>	1,142 0,18	1,183 0,21	-3,2 %

<b>CuSn (-0,9 V)</b>	1,744 0,28	1,676 0,09	+4,0 %
<b>CuSn (-1,0 V)</b>	3,138 0,99	2,753 0,26	+14,0 %

\*sd: standard deviation.

**Fonte:** Elaborada pelas autoras.

Para a dissolução dos metais individuais, observou-se uma proximidade entre a média das cargas calculadas, tanto em VLDA quanto por ICP-OES, para as duas espécies eletroativas. Verifica-se também que a análise do estanho foi a que apresentou os maiores teores de massa em ambas as técnicas, já que essa espécie é mais seletiva ao potencial aplicado devido a sua nobreza em relação ao cobre, por isso deposita mais.

Para o potencial de deposição de -0,9 V, a média dos resultados obtidos pelo método eletroquímico está bem próxima da média dos resultados quantificados por ICP-OES. As variações apresentaram um erro relativo médio de 4,0% neste potencial. Em contraste, quando foi aplicado um potencial de deposição mais catódico (-1,0 V), ocorreu um aumento significativo em relação ao erro relativo médio, sendo este atribuído a reação de desprendimento de hidrogênio (rdh).

Na Tabela 3 encontram-se os resultados referentes à dissolução química em HNO<sub>3</sub> 10 % v/v dos eletrodepósitos obtidos por cronoamperometria em dois diferentes potenciais de deposição.

**Tabela 3** - Teores de Sn e de Cu determinados por dissolução química e quantificados por ICP-OES em -0,9 V e -1,0 V.

<b>-Edep / V</b>	<b>Sn / mg.L-1 sd*</b>	<b>Cu /mg.L-1 sd*</b>
<b>0,9</b>	8,04 ± 0,32	6,64 ± 0,25
<b>1,0</b>	10,03 ± 0,07	8,05 ± 0,49

\*sd: standard deviation.

**Fonte:** Elaborada pelas autoras.

Os resultados da dissolução química em HNO<sub>3</sub> indicaram que a proporção em massa de estanho é maior que a de cobre na liga em ambos os potenciais de deposição estudados. Quanto mais negativo o potencial de deposição, maior a deposição das espécies. Esses resultados indicam que

a estequiometria da liga SnCu é de 2:3, sugerindo que pequena diferença quando comparada com a composição do banho eletrolítico.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a liga CuSn, foram observados por voltametria cíclica dois processos na região de redução, a rdh e dois processos na região de oxidação. Já por voltametria de dissolução linear foi observado apenas um processo.

Por MEV observou-se uma morfologia folicular tanto no banho eletrolítico com complexante quanto no banho isento de complexante, além de uma camada interna de grãos mais finos. A morfologia não muda com a variação do potencial de deposição. Entretanto, a quantidade de material eletrodepositado sofre alteração. Os depósitos foram mais homogêneos no meio com complexante. Por EDX observou-se que a composição química dos eletrodepósitos não sofreu alterações quando se variou o potencial de deposição. O difratograma apresentou três linhas intensas referentes à platina, o que indica uma reduzida espessura de material depositado, além da presença de uma fase intermetálica de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

A comparação entre as técnicas de voltametria de dissolução linear e ICP-OES mostrou uma boa relação entre os teores de Sn e Cu determinados por eletroquímica e os teores desses metais quantificados por ICP-OES, apresentando erros relativos de 4,0 % para o potencial de -0,9 V, possibilitando a utilização das técnicas eletroquímicas usadas para determinação de Sn e Cu na liga CuSn. Em potenciais mais catódicos ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio, limitando a comparação entre estas técnicas em função da forte influência desse fator na obtenção e posterior dissolução do eletrodepósito de CuSn.

## REFERÊNCIAS

ARBIZZANI, C.; LAZZARI, M.; MASTRAGOSTINO, M. Conducting Polymers as Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, V. 152, P. A289, 2005.

CARLOS, I. A.; BIDOIA, E. D.; PALLONE, E. M. J. A.; ALMEIDA, M. R. H.; SOUZA, C. A. C. Effect of tartrate content on aging and deposition condition of copper-tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath. **Surface and Coatings Technology**, V. 157, P. 14, 2002.

CARLOS, I. A.; SOUZA, C. A. C.; PALLONE, E. M. J. A.; FRANCISCO, R. H. P.; CARDOSO, V.; LIMA-NETO, B. S. Oxidation of organic compounds on platinum-modified electrodes and their application in voltammetric determination of saccharose. **Journal of Applied Electrochemistry**. V. 30, P. 987, 2000.

DHABAL, S.; GHOSH, T. B. On the interfacial reaction of a thin film of Sn-Cu on glass substrate. **Surface Science**. V. 211, P. 13, 2003. <http://www.casadamoeda.gov.br>, acessado em setembro de 2025.

HOU, J.-X.; GUO, H.-X.; ZHAN, C.-W.; TIAN, X.-L.; CHEN, X.-C. Effect of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of TiC reinforced FeAl matrix composite. **Materials Letters**. V. 60, P. 2038, 2006.

HU, R.Z.; ZHANG, Y.; ZHU, M. **Electrochimica Acta**, V. 53, P. 3379, 2008.

MURESAN, L.; VARVARAS, S.; MAURIN, G.; DORNEANU, S. The Effect of Some Organic Additives upon Copper Electrowinning from Sulphate Electrolytes. **Hydrometallurgy**. V. 54, P. 161, 2000.

SILVA, A. I. F.; AFONSO, J. C.; SOBRAL, L. G. S. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aco-carbono. **Química Nova**. V. 31, P. 1843, 2008.

SILVA, J. B. B.; SOUZA, I. G.; GERVASIO, A. P. G. ELETRODISSOLUÇÃO ANÓDICA EM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO: UMA ALTERNATIVA RÁPIDA E EFICIENTE PARA DISSOLUÇÃO DE LIGAS METÁLICAS **Química Nova**. V. 23, 2000.

SKIBINA, L.; STEVANOVIĆ, J.; DESPIĆ, A. R. ALSV investigation of the phase composition of electrolytic Cu + Sn alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. V. 310, P. 391, 1991.

SOYLAK, M.; ERCAN O. **Journal of Hazardous Materials**. V. 168. P. 1527, 2009.

SUBRAMANIAN, B.; MOHAN, S.; JAYAKRISHNAN, S.. Pulse electrodeposition of Zn-Ni-P alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, V. 201, P. 145, 2006.

TAMURA, N.; OHSHITA, R.; FUJIMOTO, M.; FUJITANI, S.; KAMINO, M.; YONEZU, I.  
**Journal of Power Sources**, V. 107, P. 52, 2002.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**: Princípios e Aplicações, USP:  
São Paulo, 1998.

TORRENT-BURGUÉS, J.; GUAUS, E. Electrodeposition of Tin from Tartrate Solutions. **Portugaliae Electrochimica Acta**, V. 23, P. 471, 2005.

VOROBYOVA, T. N.; BOBROVSKAYA, V. P.; SVIRIDOV, V. V.. The Composition and Structure of Electrodeposited Copper-Tin Alloy Films. **Metal Finishing**, V. 95, 1997.

WEN, S.; SZPUNAR, J. A. **Electrochimica Acta**, V. 50, P. 2396, 2005.