



ESTUDO COMPARATIVO DO EFEITO DOS ADITIVOS ORGÂNICOS ENSA-6 E RONASTAN TP-SR NA ELETRODEPOSIÇÃO DE ESTANHO A PARTIR DE BANHOS ÁCIDOS SOBRE AÇO¹

Leandro José de Barros Cardoso²
Tânia Maria Cavalcanti Nogueira³
Jefferson Fabrício Cardoso Lins⁴
João Luiz Câmara dos Santos⁵

Resumo

Os efeitos de aditivos orgânicos (ENSA-6 e Ronastan TP-SR) na eletrodeposição de estanho sobre aço baixo carbono em banhos ácidos de sulfato de estanho para produção de folha de flandres foram estudados comparativamente através de técnicas eletroquímicas e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram utilizados eletrólitos a base de ácido fenolsulfônico (PSA) e metanosulfônico (MSA) em presença dos aditivos orgânicos, denominados na indústria como processo Ferrostan (PSA + ENSA-6) e processo Ronastan (MSA + Ronastan TP-SR). A técnica voltamétrica (polarização potenciodinâmica) foi utilizada para avaliação dos efeitos eletroquímicos nas etapas básicas de eletrodeposição de estanho sobre o aço. Na presença dos aditivos observamos um aumento do sobrepotencial de evolução de hidrogênio e também o de deposição de estanho. Os resultados obtidos a partir da microscopia eletrônica de varredura indicaram que os aditivos proporcionam um refinamento e nivelamento do depósito, sendo observado um desempenho superior para o aditivo TP-SR quando comparado com o aditivo ENSA.

Palavras-chave: Estanho; Folha de flandres; Eletrodeposição; Morfologia.

COMPARATIVE STUDY OF THE ORGANIC ADDITIVES EFFECTS IN TIN ELECTRODEPOSITION ON STEEL USING ACID BATHS FOR TINPLATE PRODUCTION

Abstract

The organic additives (ENSA-6 e Ronastan TP-SR) effects in tin electrodeposition on low carbon steel using acid sulphate baths for tinplate production was comparative studied by electrochemical techniques and scanning electron microscopy (SEM). Phenolsulfonic (PSA) acid and methanosulfonic (MSA) electrolytes were used in presence and absence of the organic additives, know as Ferrostan process (PSA + ENSA) and Ronastan process (MSA + TP-SR) in industry. The voltammetric technique (potentiodynamic polarization) was used for electrochemical effects evaluation during basic steps of tin electrodeposition on steel. In the presence of the additives an increase of the hydrogen and tin deposition overpotential was observed. Scanning electron microscopy reveal that the additives enable grain refinement of the deposit, and the TP-SR additive had a superior performance than ENSA, promoting extremely compact tin deposits.

Key words: Tin; Tinplate; Electrodeposition; Morphology.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro Químico – Companhia Siderúrgica Nacional.

³ Dr. Sc. Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – UFF – Pólo Volta Redonda

⁴ Dr. Sc. Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – UFF – Pólo Volta Redonda

⁵ Engenheiro Químico – Companhia Siderúrgica Nacional.

1 INTRODUÇÃO

Soluções de sulfato estanoso têm sido largamente utilizadas na eletrodeposição de estanho para fabricação de folhas de flandres, componentes eletrônicos e em outras indústrias relacionadas. Dentre os processos industriais mais utilizados atualmente, destacam-se o Processo Ferrostan e o Ronastan, ambos a base de sulfato de estanho, em presença de ácidos e aditivos orgânicos.⁽¹⁾

O estanho pode ser eletrodepositado com uma pequena polarização por ativação a partir de soluções ácidas de sulfato estanoso na ausência de aditivos, porém os depósitos obtidos sob estas condições são porosos, de granulometria grosseira e de baixa aderência, com formação de filamentos, agulhas e dendritas que causam curtos-circuitos entre o anodo e a tira (catodo) durante sua produção.⁽²⁾

No processo Ferrostan de eletrodeposição, temos um banho à base de sulfato estanoso, ácido fenolsulfônico (PSA) e um composto orgânico, denominado ENSA-6 (ácido α -naftolsulfônico etoxilado) ou simplesmente ENSA, cuja função é a de nivelador e abrillantador do eletrodepósito⁽³⁾ (Figura 1).

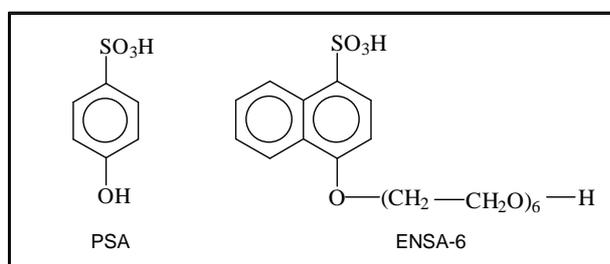


Figura 1. Estrutura molecular do PSA e ENSA

No processo Ronastan, o eletrólito também possui base de sulfato estanoso, porém é utilizado o ácido metanosulfônico (MSA) e o composto orgânico é denominado simplesmente como aditivo TP-SR, que possui as mesmas funções do ENSA utilizado no Ferrostan. Na tabela 1 podemos observar um resumo dos dois processos:

Tabela 1. Comparação entre os eletrólitos Ferrostan e Ronastan

Função no banho	Produtos utilizados no banho de eletrodeposição	
	Processo Ferrostan	Processo Ronastan
Acidez e condutividade	PSA	MSA (CH ₃ -SO ₃ H)
Antioxidante do Sn ⁺²		Stannguard antioxidant
Fluxo para a Fusão		TP-Flux
Aditivo orgânico	ENSA	Ronastan TP-SR

Na indústria observamos uma grande diferença de desempenho quando comparamos o Processo Ferrostan e o Ronastan, sendo este último superior em vários aspectos. Estas diferenças são atribuídas em grande parte a atuação dos diferentes aditivos utilizados durante o processo de eletrodeposição.

A folha de flandres é um produto plano, laminado a frio, na forma de folhas de aço com baixo teor de carbono, revestidas eletroliticamente com estanho, óxido de cromo e um filme de óleo lubrificante em ambas as faces, conforme ilustrado na Figura 2.

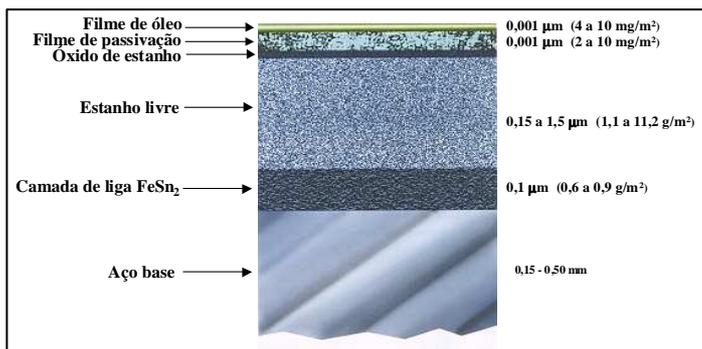


Figura 2. Corte esquemático da folha de flandres

2 OBJETIVO

Estudo comparativo dos efeitos de aditivos orgânicos (ENSA-6 e Ronastan TP-SR) na eletrodeposição de estanho em banhos ácidos de sulfato de estanho a base de ácido fenolsulfônico (Processo Ferrostan) e metanosulfônico (Processo Ronastan) através da utilização de técnicas voltamétricas e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Eletrodeposição de Metais

A eletrodeposição de metais é um dos campos mais estudados da eletrocristalização, tanto do ponto de vista teórico quanto prático. Estes estudos têm possibilitado o entendimento direto do fenômeno de eletrocristalização, incluindo os processos de adsorção, nucleação e crescimento.⁽⁴⁾

A taxa de eletrocristalização, v , é relacionada diretamente a densidade de corrente (i) de acordo com a expressão:

$$v = \frac{i \cdot V_m}{nF} \quad (3.0)$$

onde V_m é o volume molar e F é constante de Faraday. Esta relação mostra a importância da distribuição da densidade de corrente. Altos valores localizados de densidade de densidade de corrente levarão a taxas elevadas de crescimento, a uma forma diferente de crescimento ou a incidência de reações paralelas.

O equilíbrio entre a superfície do eletrodo e a fase da solução em contato, pode ser descrita como o potencial de eletrodo reversível, E_e . A força motriz para a eletrocristalização é fornecida pelo desvio do potencial de eletrodo de seu valor de equilíbrio, o que é conhecido como sobrepotencial, η :

$$\eta = E - E_e \quad (3.1)$$

A formação de uma nova fase necessita de um sistema num estado metaestável. Este estado é alcançado perturbando-se o equilíbrio através da aplicação de um campo potencial, na eletrocristalização direta, ou uma alteração na temperatura ou composição do eletrólito numa eletrocristalização indireta.⁽⁵⁾

Por outro lado, uma falta no controle da distribuição do potencial, pode levar à mudanças na morfologia do depósito e na taxa de crescimento, ou até mesmo num aumento da taxa de reações paralelas. Deve-se também notar que sítios ativos devem estar disponíveis para o início da cristalização; então, as etapas de adsorção

e nucleação serão pré-requisitos para os processos de crescimento, conforme ilustrado na Figura 3.

De modo a entendermos os passos envolvidos no processo geral de eletrocristalização uma aparente reação simples de redução catódica pode ser considerada:



Como mostrado esquematicamente na figura 3, esta reação heterogênea de transferência de carga ocorre na interface entre um condutor eletrônico e um condutor iônico. Em linhas gerais o mecanismo de eletrodeposição ou eletrocristalização envolve uma primeira etapa: a redução de um cátion (M^{n+}) na superfície do substrato (ocorrida pela imposição de um potencial ou corrente) com a formação de um adátomo. Esta etapa é seguida pela migração deste adátomo através da superfície (difusão superficial) até um sítio energeticamente favorável. Outros átomos do eletrodepósito se agregam ao primeiro, formando núcleos de uma nova fase.⁽⁶⁾

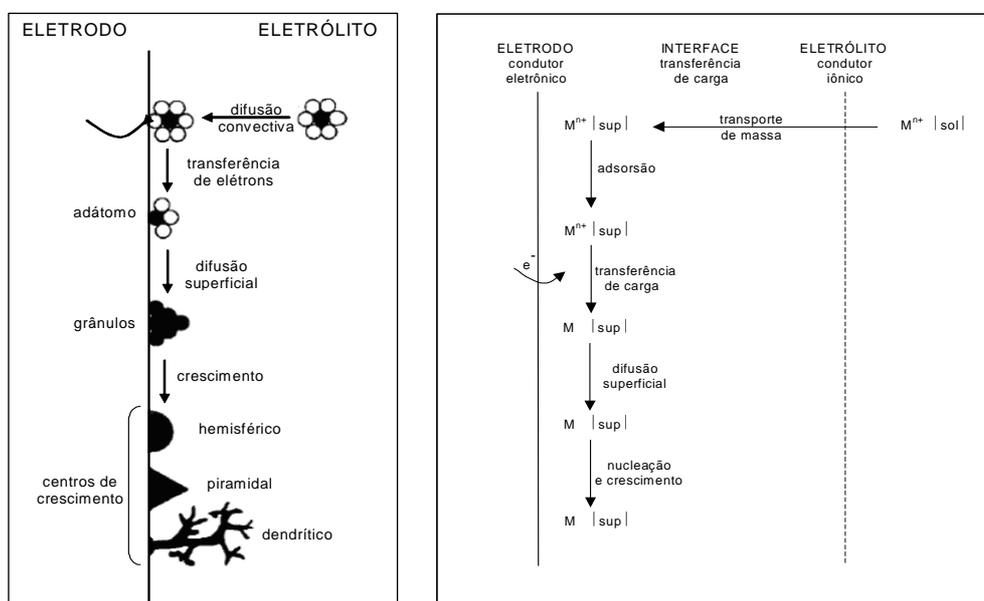


Figura 3. Etapas envolvidas no processo de eletrocristalização.⁽⁶⁾

Estes núcleos podem crescer paralelamente (nucleação bi-dimensional) ou perpendicularmente (nucleação tri-dimensional) em relação à superfície. O processo continua com a formação de um certo número de núcleos que vão se formando (nucleação) e crescendo sobre a superfície do substrato.

Quando toda superfície está recoberta com pelo menos uma monocamada, a deposição passa a ocorrer sobre o mesmo metal que está sendo depositado e não mais sobre um substrato diferente. Como é de se esperar, a formação das primeiras camadas determinam a estrutura e adesão do eletrodepósito.

3.2 Morfologia do Eletrodepósito

A morfologia e a textura de um depósito estão relacionadas com vários fatores tais como o substrato, o sobrepotencial ou a densidade de corrente de deposição e também com a presença de substâncias adsorvidas na superfície catódica.⁽⁷⁾

Trabalhos experimentais têm mostrado que, a medida que a nucleação tridimensional é levada em conta, as mesmas observações feitas na cristalização física são válidas para a eletrocristalização: O aumento de i/i_{lim} e/ou a intensidade de inibição resulta num aumento da taxa de nucleação e, portanto numa diminuição do tamanho de grão do depósito,⁽⁸⁾ conforme Figura 4.

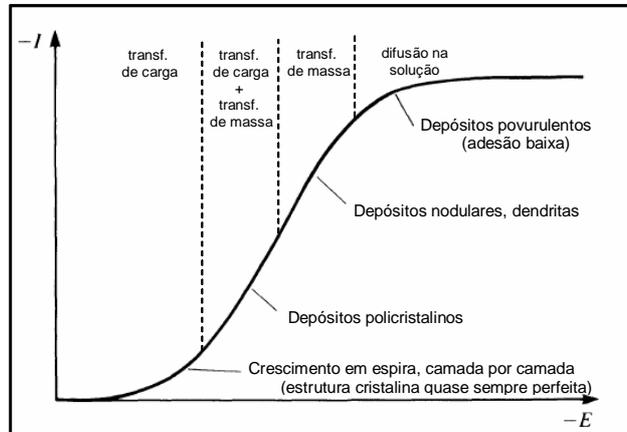


Figura 4. Variação da estrutura do eletrodepósito com o potencial aplicado.⁽⁸⁾

3.3 Efeito dos Aditivos

Num banho de eletrodeposição os aditivos podem melhorar a qualidade do depósito, sendo seus modos de atuação geralmente não muito entendidos. Compostos orgânicos e surfactantes podem tornar o depósito mais nivelado e brilhante, além de modificar sua estrutura, provavelmente na etapa inicial de nucleação. A adição de agentes complexantes é benéfica para alterar o potencial de deposição e evitar reações espontâneas que concorram com a reação principal.⁽⁷⁾

Uma característica importante são as baixas concentrações necessárias dessas substâncias para produzirem mudanças significativas na morfologia de um eletrodepósito em crescimento (Figura 5).

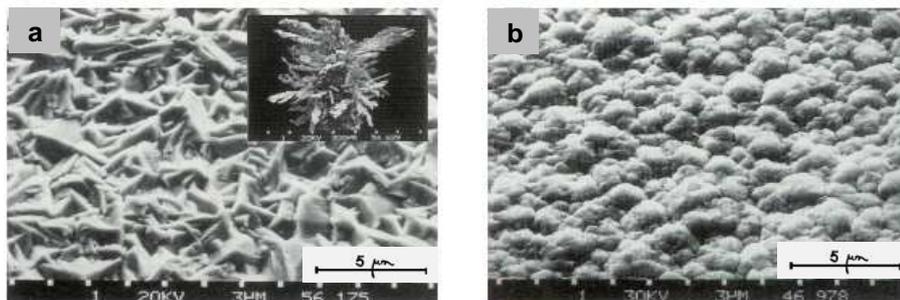


Figura 5. Efeito de aditivos em eletrodepósitos de estanho [09]: (a) – estrutura de depósito de um sistema a base de sulfato sem de aditivo. (b) – estrutura de depósito de um banho a base de MSA (com aditivo).⁽⁹⁾

Do ponto de vista fenomenológico, podemos discernir dois tipos de efeitos produzidos pelos aditivos:

a) Morfológicos: aqueles resultantes das mudanças microscópicas da superfície, como também na sua estrutura do eletrodepósito (tamanho de grão, orientação, tensão, discordâncias etc).

b) Eletroquímicos: aquelas resultantes nas mudanças nas relações de η - i para a reação de eletrodo considerada.

4 MATERIAIS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório do Centro de Pesquisas da CSN utilizando-se um potenciostato-galvanostato da Ominimetra modelo PG-39, com limites de corrente de ± 200 mA e de 4 V de potencial.

Nas eletrodeposições foram utilizados como substrato dois tipos de eletrodo: Eletrodo de aço baixo carbono e eletrodo de estanho. Todos os potenciais medidos neste trabalho estão referidos ao eletrodo de Calomelano de KCl 1,0 M (ESC). Como eletrodo auxiliar foi utilizado um eletrodo de platina (na forma de fio).

Uma célula eletrolítica de 250 ml foi utilizada num sistema de três eletrodos nas eletrodeposições com eletrodo de trabalho estacionário.

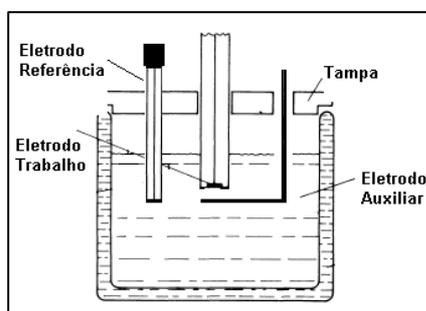


Figura 6. Célula eletrolítica com três eletrodos.

A observação da morfologia dos eletrodepósitos obtidos foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME) da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEMVR-UFF), utilizado um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo EVO MA-10.

Todos os banhos de eletrodeposição foram confeccionados utilizando os mesmos produtos químicos utilizados nas Linhas de Estanhamento Eletrolítico da CSN, com exceção do sulfato estanoso com grau de pureza de 96%.

5 METODOLOGIA

Este estudo foi dividido em 3 etapas distintas:

1ª Etapa: Conhecimento dos potenciais de evolução de hidrogênio sobre o aço e o estanho por voltametria catódica. Os ensaios foram realizados em banhos estáticos (sem agitação) com velocidade de varredura de 10 mV/s. Nesta etapa, avaliamos os dois tipos de eletrólito, isentos de estanho e com condições pré-estabelecidas de seus aditivos orgânicos, conforme abaixo:

a) Solução a base de PSA (0,28M), isenta de ENSA e com as seguintes concentrações de ENSA: 0,45g/l, 4,5g/l e 45g/l.

b) Solução a base de MSA (0,39M) isenta de aditivo TP-SR e com as seguintes concentrações de aditivo TP-SR: 5,0ml/l, 50,0ml/l e 500ml/l.

Os ensaios de cada condição avaliada foram realizados em triplicata.

2ª Etapa: Determinação das faixas de potencial e cargas de deposição a partir das quais se iniciam a formação de depósitos dendríticos. Estes ensaios foram realizados por voltametria catódica em banhos estáticos, com uma velocidade de



varredura de 10 mV/s. Nesta etapa, avaliamos os dois tipos de banho, com as concentrações padrões de estanho e nas condições pré-estabelecidas de seus aditivos orgânicos, conforme abaixo:

a) Solução a 0,2M de estanho a base de PSA (0,28M) isenta de ENSA e nas seguintes concentrações de ENSA: 0,45g/l, 4,5g/l e 45g/l (Processo Ferrostan)

b) Solução a 0,13M de estanho a base de MSA (0,39M) isenta de aditivo TP-SR e nas seguintes concentrações de aditivo: 5,0ml/l, 50,0ml/l e 500ml/l (Processo Ronastan).

Os ensaios de cada condição avaliada foram realizados em triplicata.

3ª Etapa: As morfologias dos depósitos obtidos nas deposições voltamétricas (2ª etapa) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura em diferentes pontos da curva de polarização caracterizando os processos de aumento de área (processos de nucleação e crescimento).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Potenciais de Evolução de Hidrogênio

6.1.1 Sobre o eletrodo de aço baixo carbono

A Figura 7 mostra a resposta voltamétrica de evolução de hidrogênio sobre o substrato de aço baixo carbono nos eletrólitos a base de PSA e MSA. Como não temos a presença de íons estanosos, somente a evolução de hidrogênio foi observada. Em ambos eletrólitos, na ausência de aditivos, a evolução de hidrogênio teve início em torno de -0,60V versus ESC. No banho a base de PSA, na presença do aditivo ENSA, a evolução de hidrogênio ocorreu em potenciais mais negativos (em torno de -0,68V). Este aumento do sobrepotencial de hidrogênio é devido ao efeito inibitório do ENSA sobre a evolução de hidrogênio sobre o eletrodo de aço, que pode ser percebido nas três concentrações avaliadas. No banho a base de MSA, a presença do aditivo TP-SR, não promoveu uma variação do sobrepotencial de hidrogênio, evidenciando que este aditivo não exerceu um efeito inibitório sobre o substrato de aço.

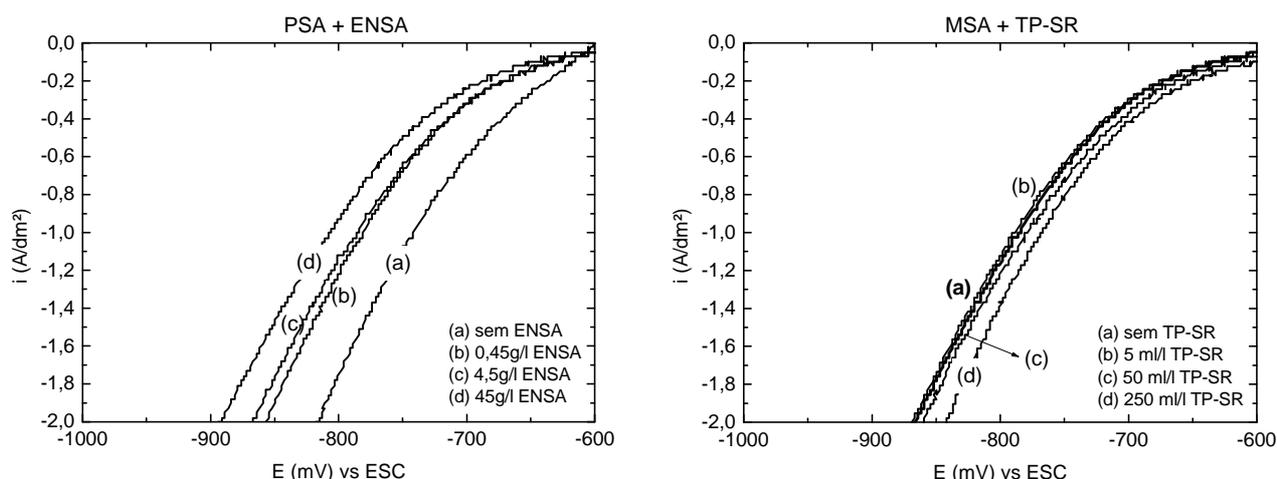


Figura 7. Resposta voltamétrica de evolução de hidrogênio sobre eletrodo de aço baixo carbono nos eletrólitos a base de PSA (0,28 M) e MSA (0,39 M). Velocidade de varredura: 10 mV/s.

6.1.2 Sobre o eletrodo de estanho

A Figura 8 apresenta a resposta voltamétrica de evolução de hidrogênio sobre o substrato de estanho. Em comparação com o eletrodo de aço, a evolução de

hidrogênio no banho a base de PSA ocorreu em potenciais bem mais negativos sobre o estanho, ocorrendo em torno de -0,96V versus ESC na ausência de ENSA e a -1,15V versus ESC na presença dos aditivos. No banho a base de MSA, novamente não notamos o efeito inibitório significativo do aditivo TP-SR sobre eletrodo de estanho, pois o potencial de evolução de hidrogênio se manteve em torno de -1,05V versus ESC em ambos os casos (presença e ausência do aditivo)

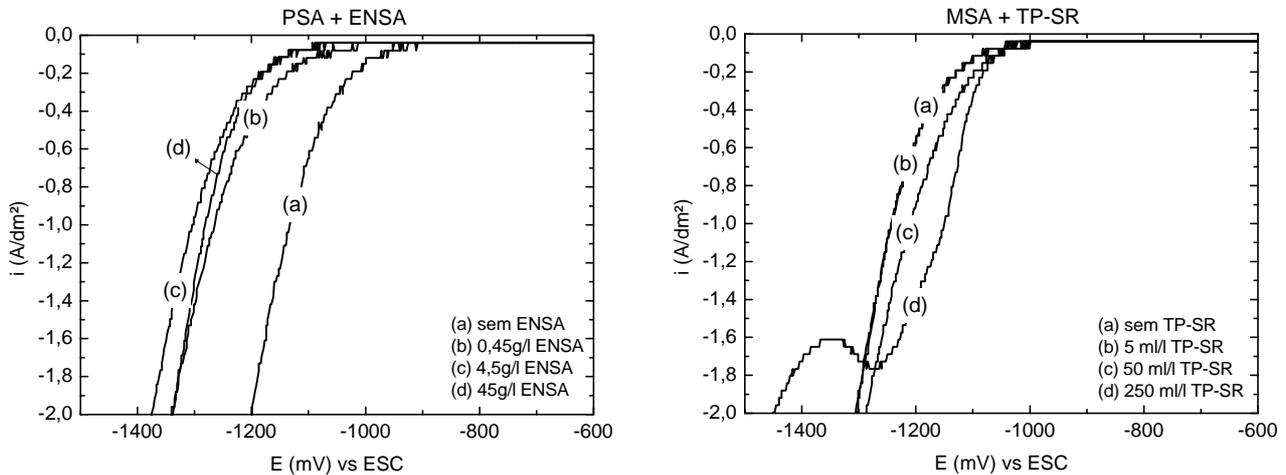


Figura 8. Resposta voltamétrica de evolução de hidrogênio sobre eletrodo de estanho nos eletrólitos a base de PSA (0,28 M) e MSA (0,39 M). Velocidade de varredura: 10 mV/s.

6.2 Deposições Voltamétricas em Banho Estático

6.2.1 Eletrólito a base de PSA

Na eletrodeposição por voltametria catódica, observamos, conforme Figura 9, que na ausência do ENSA, ocorreu um aumento brusco da densidade de corrente em torno de -0,50V. Este aumento na densidade de corrente também foi observado nos eletrólitos aditivados com diferentes concentrações de ENSA, porém numa intensidade bem menor. Após esse pico a corrente diminui gradativamente com o aumento do potencial catódico até o aparecimento de um patamar, indicando que há um processo de nucleação e crescimento controlado por difusão. Neste patamar a densidade de corrente permaneceu razoavelmente constante, só vindo a aumentar significativamente em torno -0,68V, evidenciando o efeito de inibição do ENSA.

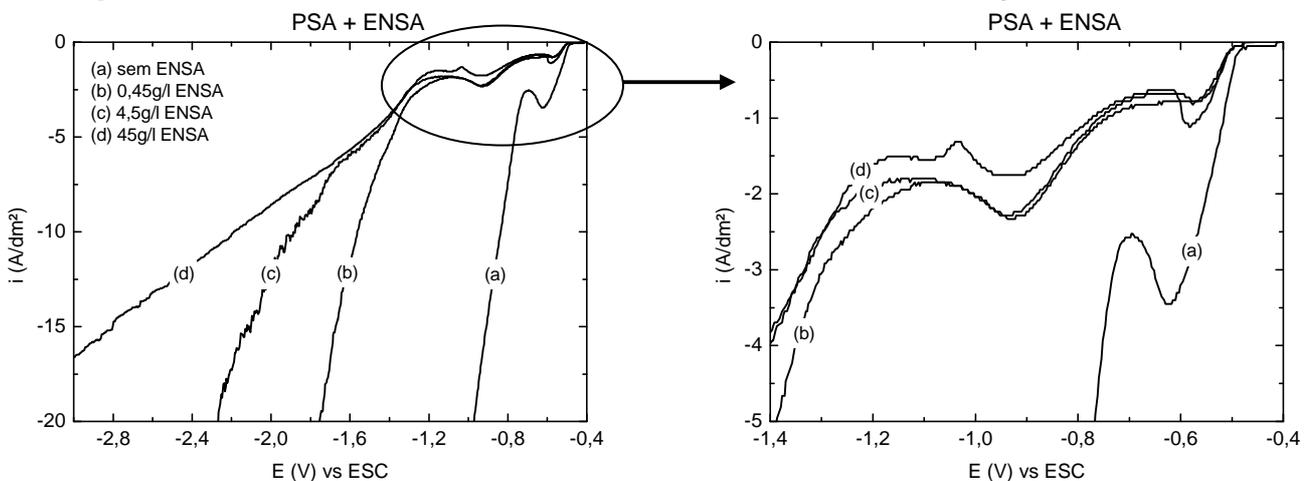


Figura 9. Resposta voltamétrica de eletrólitos 0,2 M de estanho a base de PSA (0,28M) contendo diferentes concentrações de ENSA: (a) sem ENSA, (b) 0,45g/l ENSA, (c) 4,5g/l ENSA, (d) 45g/l ENSA. Velocidade de varredura: 10mV/s.

6.2.2 Eletrólito a base de MSA

Na eletrodeposição por voltametria catódica, observamos, conforme Figura 10, que na ausência do aditivo TP-SR, também ocorreu um aumento brusco da densidade de corrente em torno de -0,50V. Este aumento na densidade de corrente também foi observado nos eletrólitos aditivados com diferentes concentrações de TP-SR, porém numa intensidade bem menor. Da mesma forma que no PSA, esse pico a corrente diminui gradativamente com o aumento do potencial catódico até o aparecimento de um patamar, indicando também que há um processo de nucleação e crescimento controlado por difusão. Porém o patamar da densidade de corrente observado no MSA aditivado foi muito mais longo que o do PSA, sendo a densidade de corrente só voltou a aumentar significativamente em torno -1,2V, evidenciando o efeito de inibição bem mais pronunciado do aditivo TP-SR em relação ao ENSA.

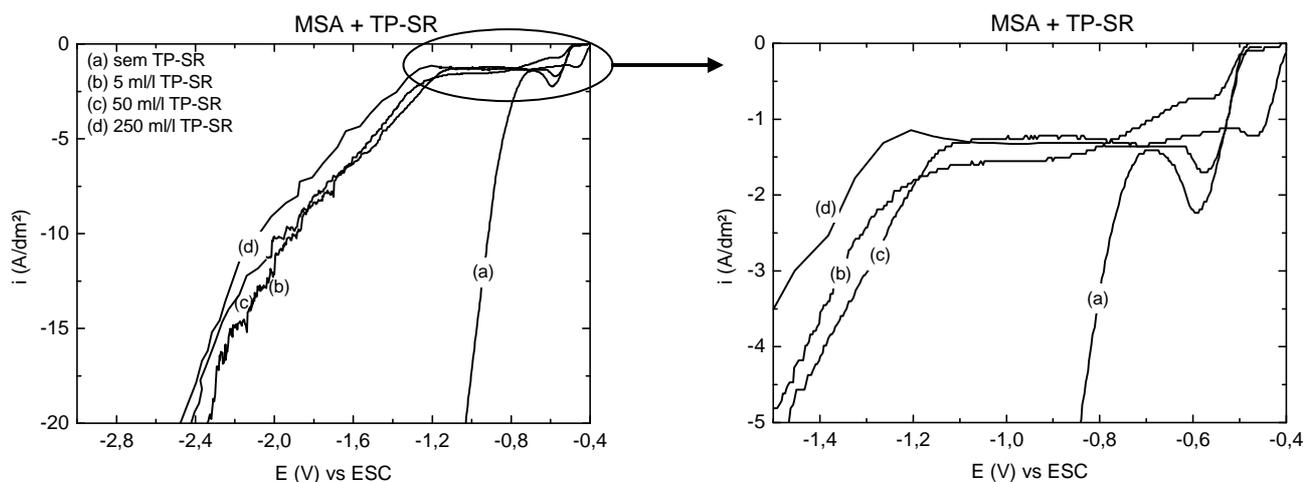


Figura 10. Resposta voltamétrica de eletrólitos 0,13 M de estanho a base de MSA (0,39M) contendo diferentes concentrações de TP-SR: (a) sem TP-SR, (b) 5ml/l ENSA, (c) 50ml/l TP-SR, (d) 250ml/l TP-SR. Velocidade de varredura: 10mV/s.

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As caracterizações dos eletrodepósitos por MEV foram realizadas para avaliarmos os efeitos morfológicos dos aditivos e para termos um melhor entendimento dos resultados dos testes eletroquímicos.

A Figura 11 mostra a morfologia dos depósitos de estanho obtidos nas deposições voltamétricas em banho estático de estanho (0,20M) a base de PSA (0,28M) na ausência de ENSA (a), 0,45g/l de ENSA (b), 4,5g/l de ENSA (c) e 45g/l de ENSA (d). Como pode ser visto nos depósitos obtidos, os cristalitos de estanho de mesmo tamanho foram formados preferencialmente ao longo das linhas de polimento (Figura 11a). Na ausência de ENSA, mesmo com altas cargas de deposição (458C/dm²) não foi observado o coalescimento do depósito (Figura 11a) evidenciando inclusive a formação de dendritas. Após a adição do ENSA, em concentrações progressivamente maiores (0,45g/l, 4,5g/l e 45g/l) já observamos o coalescimento do revestimento e o efeito de refinamento de grão, o que promoveu o recobrimento do substrato em diversas cargas de deposição (Figuras 11b, 11c e 11d)

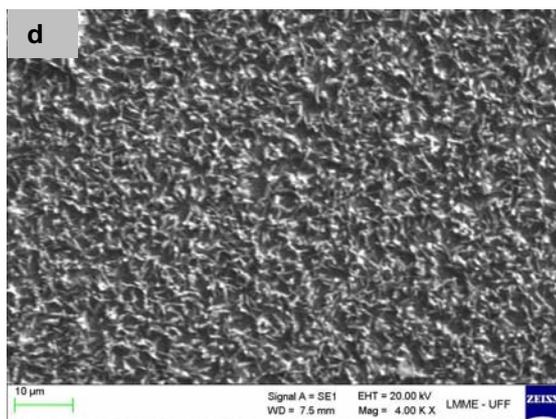
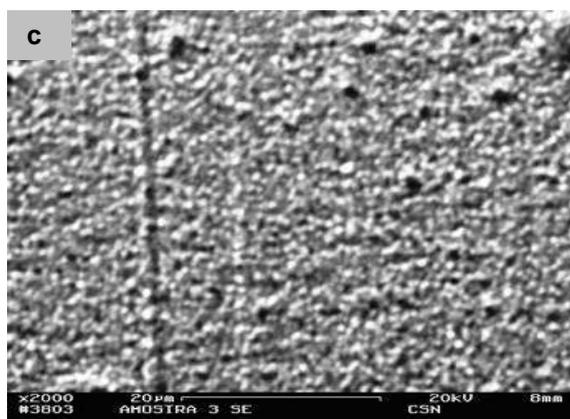
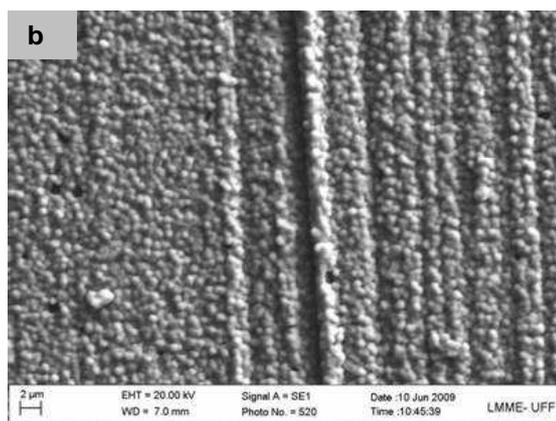
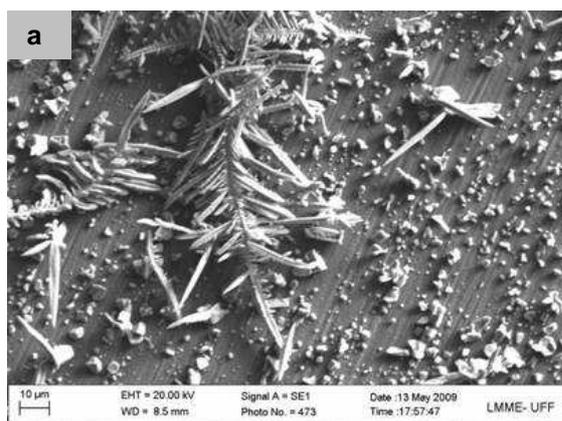


Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura de eletrodepósitos de estanho obtidos nas deposições voltamétricas em condições estáticas sobre eletrodo de aço baixo carbono em eletrólitos 0,2 M de estanho a base de PSA (0,28M) contendo diferentes concentrações de ENSA: (a) sem ENSA e 458 C/dm², (b) 0,45g/l ENSA e 103 C/dm², (c) 4,5g/l ENSA e 94 C/dm², (d) 45g/l ENSA e 348 C/dm². Velocidade de varredura: 10mV/s

A Figura 12 mostra a morfologia dos depósitos de estanho obtidos nas deposições voltamétricas em banho estático de estanho (0,13M) a base de MSA (0,39M) na ausência de aditivo TP-SR (a), 5ml/l de TP-SR (b), 50ml/l de TP-SR (c) e 250ml/l de TP-SR (d). Como pode ser visto nos depósitos obtidos, os cristalitos de estanho formados na ausência de TP-SR também não apresentaram um coalescimento (Figura 12a), porém apresentaram uma morfologia mais refinada quando comparado com o depósito obtido no banho a base de PSA. Após a adição do aditivo TP-SR, observamos o coalescimento total do revestimento e um elevado efeito de refinamento de grão, o que promoveu um revestimento extremamente nivelado e refinado (Figuras 12b, 12c e 12d)

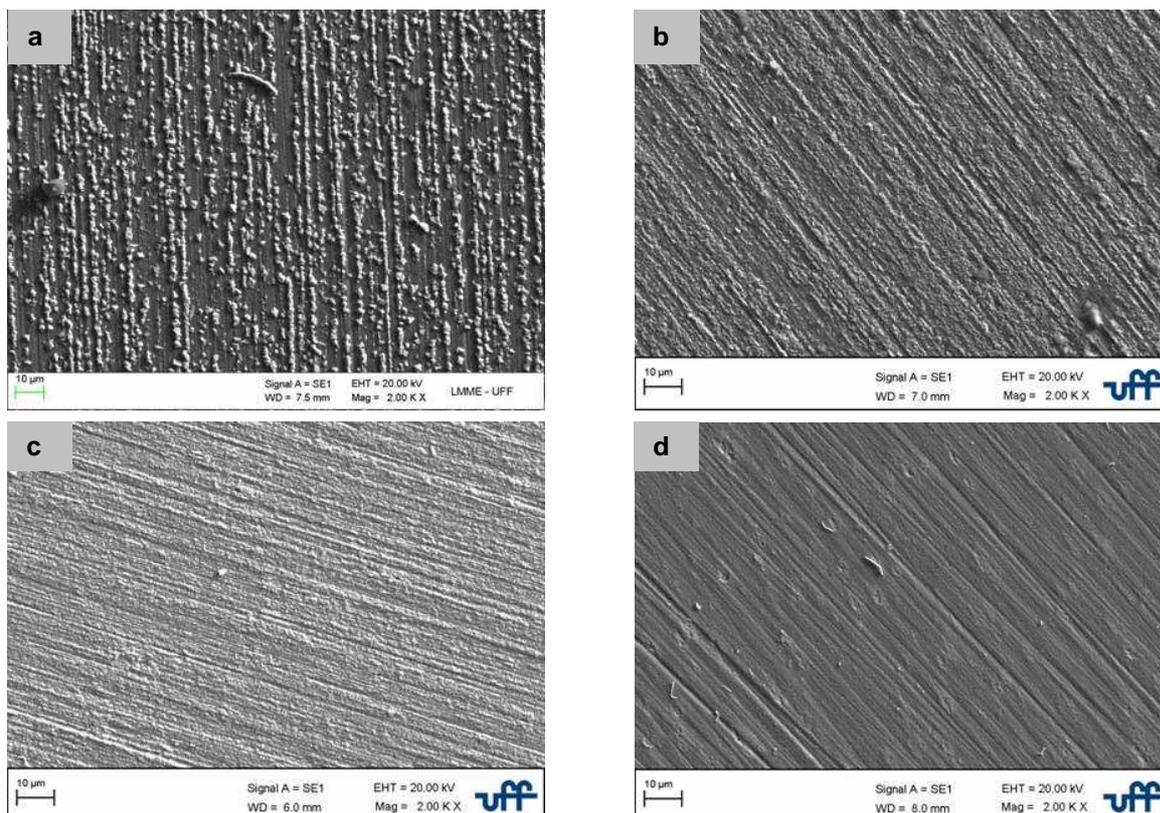


Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura de eletrodepósitos de estanho obtidos nas deposições voltamétricas em condições estáticas sobre eletrodo de aço baixo carbono em eletrólitos 0,13 M de estanho a base de MSA (0,39 M) contendo diferentes concentrações de Aditivo TP-SR: (a) sem TP-SR e 21 C/dm², (b) 5,0ml/l TP-SR e 11 C/dm², (c) 50ml/l TP-SR e 14 C/dm², (d) 250ml/l TP-SR e 17 C/dm². Velocidade de varredura: 10mV/s

7 CONCLUSÃO

Pelas observações realizadas, concluímos que as moléculas dos aditivos ENSA e TP-SR controlam o transporte de massa durante o processo de nucleação e crescimento do estanho sobre o substrato de aço. O processo de nucleação é afetado pela adsorção das moléculas dos aditivos na superfície do substrato.

Observamos também que os aditivos aumentaram o sobrepotencial de evolução de hidrogênio e também o de deposição de estanho. Este efeito foi mais pronunciado quando utilizamos o aditivo TP-SR, que promoveu maiores sobrepotenciais em relação aos observados quando utilizamos o ENSA.

A presença dos aditivos orgânicos nos eletrólitos fez com que o processo de transferência de carga ficasse mais resistivo, pois obtivemos menores densidades de corrente na presença dos aditivos, principalmente na presença do aditivo TP-SR. Neste caso os aditivos orgânicos também atuariam como agentes anti-corrosivos.

Em termos de morfologia, ambos os aditivos promoveram o refinamento e nivelamento do depósito, sendo que o aditivo TP-SR obteve um desempenho superior ao ENSA, promovendo depósitos extremamente compactos.

Ambos os aditivos exerceram suas funções (morfológicas e eletroquímicas) mesmo em baixas concentrações, porém acreditamos que o efeito macroscópico superficial só poderá ser observado a partir das concentrações médias em torno de 4,5g/l de ENSA e 50 ml/l de aditivo TP-SR. Finalmente verificamos também que altas concentrações (45g/l de ENSA e 50ml/l de aditivo TP-SR) não promoveram nenhum ganho em relação aos obtidos com as concentrações médias avaliadas.

REFERÊNCIAS

- 1 LEE, J.Y., KIM, J.W., CHANG, H.T.K. and PARK, S.M. *Effects of ethoxylated α -naphtholsulfonic acid on tin electroplating at iron electrodes*. Journal of the Electrochemical Society. 151 (5) C333-C341, 2004.
- 2 TZENG, G.S., LIN S.H., WANG, Y.Y., WAN, C.C. *Effects of additives on the electrodeposition of tin from a acidic Sn(II) bath*. Journal of Applied Electrochemistry. 26, 419-423, 1996.
- 3 Operating Manual for the Electrotinning line developed by USS Corp. 6th ed. 1970.
- 4 BRETT, C.M.A., BRETT, A.M.O., *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, New York, 1994.
- 5 BARD, A.J. AND FAULKNER, L.R., *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- 6 WALSH, F.C., HERRON, M.E. *Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals*. Journal Physics D: Applied Physics. 24, 217-225, 1991.
- 7 WINAND, R., *Electrocrystallization – theory and applications*. Hidrometallurgy, 29, 567-598, 1992.
- 8 NOGUEIRA, T.M.C., *Eletrodeposição e Dissolução de Estanho sobre Platina em Meio Alcalino*. São Carlos, 1996. Tese de Doutorado. Dep. de Química. Univ. Fed. São Carlos.
- 9 Ronastan TP-SR, Technical Presentation for CSN. 2006.