



Os Alótropos do Estanho: Ocorrências do Estanho α e as Novas Soldas sem Chumbo Usadas em Eletrônicos

Antonio Rogério Fiorucci, Edemar Benedetti Filho e Noé de Oliveira

Neste artigo, é discutida uma característica da química do estanho pouco ou superficialmente abordada nos livros textos de química – a transição de fase da sua forma alotrópica α para β . São discutidas as propriedades dos alótropos α e β do estanho, fornecendo subsídios para que esse elemento possa ser mais um exemplo didático do fenômeno de alotropia nas aulas de química. Também é mostrada a correlação da ocorrência dessa transição alotrópica em algumas soldas de estanho sem chumbo recentemente introduzidas em produtos eletrônicos. Alguns avanços no desenvolvimento dessas novas ligas sem chumbo usadas como soldas na indústria de eletrônicos e os desafios para sua efetiva utilização são apontados.

► estanho, alotropia, soldas sem chumbo ◀

124

Recebido em 11/05/2011, aceito em 23/07/2012

Formas alotrópicas sólidas do estanho

As diferentes formas alotrópicas de um elemento apresentam propriedades físicas e químicas bastante distintas. No caso do estanho, existem três formas alotrópicas (Mellor, 1967; Plumbridge, 2007) conforme os seguintes equilíbrios de transição alotrópica de fases:



Cada alótropo apresenta uma estrutura cristalina¹ específica. Entre 13,2 °C e 161 °C, o estanho é estável na configuração tetragonal de corpo centrado conhecida como estanho branco ou Sn- β . Acima de 161 °C, o Sn- β converte-se em Sn- γ quebradiço com configuração cristalina rômica que se funde a 231,8 °C.

O estanho branco é a forma alotrópica conhecida pela maioria das pessoas e tem uma variedade de aplicações domésticas e tecnológicas como em ligas (bronze², soldas³ e Pewter⁴) e em revestimento de aço (folhas-de-flandres⁵) e do cobre.

O estanho é produzido em São João Del-Rey e Tiradentes desde o século XVIII. A utilização deste na confecção de utensílios domésticos e litúrgicos foi muito difundida nessa região desde o período colonial, não só pelo acesso à matéria-prima, mas também pela ausência de objetos de vidro e porcelana na região.

No Brasil, a cidade de São João Del Rey produz estanho (Pewter) de qualidade reconhecida mundialmente. Nesta, encontra-se o maior número de oficinas e a corporação de artífices de estanho mais habilitada da América Latina (Sebrae MG, 2012). A produção de estanho nessa cidade é tomada como uma tradição, sendo este um importante produto regional (Silva et al., 2006), com produção de forma artesanal de peças como taças, bandejas, licoreiras e castiçais, que são vendidas para os turistas e exportadas (Sebrae MG, 2004). O estanho é produzido em São João Del-Rey e Tiradentes desde o século XVIII. A utilização deste na confecção de utensílios domésticos e litúrgicos

foi muito difundida nessa região desde o período colonial, não só pelo acesso à matéria-prima, mas também pela ausência de objetos de vidro e porcelana na região.

O Sn- β pode sofrer uma transição alotrópica para uma estrutura cúbica do tipo diamante, conhecido como estanho cinzento (Sn- α), que é semicondutor, não dúctil e sem aplicabilidade. A temperatura de equilíbrio da transição $\beta \rightarrow \alpha$ é 13,2 °C, mas para ela ocorrer, usualmente requer-se uma exposição prolongada a temperaturas bem mais baixas. Quando a temperatura é diminuída em relação à de transição, o Sn- β geralmente permanece em um estado metaestável. A existência de uma fase metaestável e o fato de a transição ser lenta

foi muito difundida nessa região desde o período colonial, não só pelo acesso à matéria-prima, mas também pela ausência de objetos de vidro e porcelana na região.

A seção "Atualidades em Química" procura apresentar assuntos que mostrem como a Química é uma ciência viva, seja com relação a novas descobertas, seja no que diz respeito à sempre necessária revisão de conceitos.

possibilitam ao Sn- β ter suas aplicabilidades para muitos fins, sem que seja convertido a Sn- α . A transição ocasiona uma alteração em nível microscópico (retículo cristalino) representada na Figura 1. Na cela unitária do Sn- β , cada átomo de Sn está ligado a seis outros, com quatro átomos vizinhos a 301 pm, dispostos nos vértices de um tetraedro achatado, e outros dois, a 317,5 pm, colineares ao átomo de referência. No Sn- α , a distância interatômica Sn-Sn é de 280 pm. Na transição alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$, ocorre uma considerável mudança de volume ($\sim 27\%$ de aumento) da cela acompanhada de alterações das propriedades físicas do estanho (Tabela 1). Sendo inversamente proporcional ao volume, a densidade diminui com a transição. Embora as distâncias de ligação Sn-Sn diminuam (o que levaria a pensar em aumento de densidade), a alteração na densidade resulta da diminuição do número de coordenação de cada átomo de Sn de 6 no Sn- β para 4 no Sn- α e de um

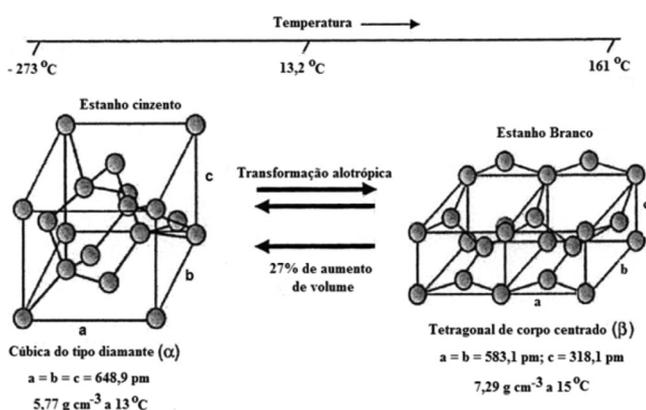


Figura 1: Transição alotrópica do estanho a 13,2 °C, com representação esquemática das estruturas cristalinas do estanho α e β (adaptado de Leodolter-Dvorak e Steffan, 2011). As letras **a**, **b** e **c** representam dimensões relacionadas aos parâmetros de rede cristalina que definem uma cela unitária.

Tabela 1: Algumas propriedades físicas dos alótropos α e β do estanho.

Propriedades	Sn- α ou estanho cinzento	Sn- β ou estanho branco
Aspecto	Sólido cinza escuro não metálico na forma de pó	Sólido brilhante branco prateado, maleável e moderadamente dúctil
Condução elétrica	Semicondutor	Bom condutor
Dureza (escala de mohs)	1,8	0,5

Tabela 2: Distâncias entre os átomos e ângulos de ligações nos retículos cristalinos dos alótropos α e β (adaptado de Greenwood e Earnshaw, 1998).

Parâmetro	Sn- α	Sn- β
Estrutura Cristalina	Cúbica do tipo diamante	Tetragonal de corpo centrado
Ângulos entre as ligações Sn-Sn	6 a 109,5°	4 a 94° 2 a 149,6°
Distâncias* dos átomos vizinhos	4 a 280 pm	4 a 302 pm 2 a 318 pm
Distâncias* dos átomos mais próximos aos átomos vizinhos	12 a 459 pm	4 a 377 pm 8 a 441 pm

*As distâncias são em relação a um átomo de Sn escolhido como referência na cela unitária.

distanciamento maior dos 12 átomos vizinhos mais próximos aos átomos ligados a um átomo de Sn de referência. Algumas informações sobre as distâncias entre os átomos e os ângulos de ligações nos retículos cristalinos do Sn- α e do Sn- β são descritas na Tabela 2. O estanho representa um dos casos relativamente raros em que sua forma em baixa temperatura é menos densa (Swaddle, 1997).

Como consequência da mudança de densidade na transição, rupturas localizadas ocorrem em objetos de estanho branco puro ou de suas ligas e são observadas na superfície e cantos, regiões onde tensão é máxima, como pode ser visualizado na Figura 2.

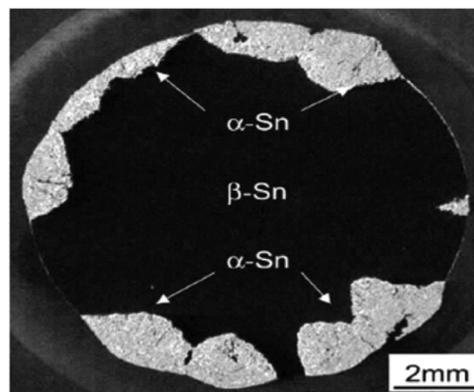


Figura 2: Corte transversal de um lingote produzido com uma liga de estanho contendo 0,5%, em massa, de cobre mantido por -18 °C durante 1,5 ano (adaptado de Kostic, 2011).

Como alótropos de um mesmo elemento, as formas α e β do estanho apresentam propriedades químicas distintas. Por exemplo, as reações realizadas a -17 ± 2 °C do Sn- β e do Sn- α com solução de ácido clorídrico concentrado, livre de oxigênio dissolvido, produzem $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Note que a reação do Sn- β produz um

composto estanoso e do Sn- α gera um composto estânico (Sharma, 1987).

Características e condições da transição alotrópica do estanho β a estanho α

A maioria dos trabalhos a respeito da transição alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$ foi desenvolvida há mais de 50 anos (Plumbridge, 2007), incluindo pesquisa na conservação de patrimônio cultural (Plenderleith e Organ, 1953). Em 1851, Erdmann (1851 *apud* Mellor, 1967) observou que tubos de estanho dos órgãos⁶ da igreja de Zeitz estavam desfeitos em pó e, mais tarde, verificou que botões de estanho de uniformes militares pulverizaram-se quando armazenados no depósito durante inverno rigoroso. Ainda falando de botões de uniformes militares, Le Courter e Burreson (2003), na introdução do livro *Os botões de Napoleão*, descrevem uma teoria como causa da derrota de Napoleão no campo de batalha durante o inverno russo de 1812. Segundo a teoria, a transição alotrópica do estanho teria reduzido a pó os botões dos uniformes dos soldados e oficiais do *Grande Armée*. Contudo, segundo os autores,

Há numerosos problemas em determinar a veracidade desta teoria: o “mal do estanho”, como o problema era chamado, foi conhecido no norte da Europa por séculos. Porque Napoleão, o que mais acreditava em manter suas tropas em forma para a batalha, permitiu o uso de botões de estanho em seus vestuários? E a desintegração do estanho é um processo razoavelmente lento, mesmo com temperaturas muito baixas como do inverno russo.

De qualquer forma, uma descoberta arqueológica em 2002 de uma cova coletiva, em Vilnius, Lituânia, confirma que as roupas do exército de Napoleão eram pregadas com botões fabricados com uma liga de estanho e cobre. Na cova, foram encontrados objetos da época, incluindo um botão produzido com a liga (Britten-Austin, 2012).

A transição ocorre por um processo de nucleação e crescimento, e o período de incubação pode ser longo, variando de poucos meses a vários anos. Uma vez iniciado, o processo de transição não é controlado e se espalha pelo estanho branco. No processo, surgem manchas ou erupções superficiais como pontos iniciais de nucleação, chamadas de verrugas (Figura 3). Por essas características, essa transição é referida como peste do estanho, praga do estanho, doença do estanho ou mal do estanho.

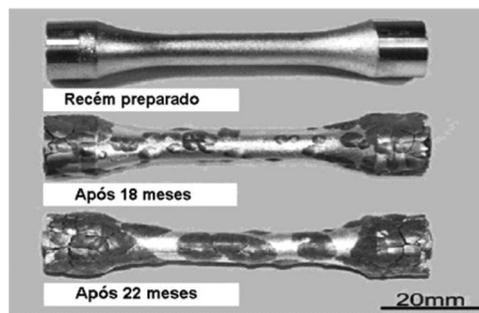


Figura 3: Aparência de um lingote produzido com uma liga de estanho contendo 0,5% de cobre mantido por $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ por períodos de tempo controlados (adaptado de Kostic, 2011).

A transição entre os alótropos β e α apresenta outras características:

a) A velocidade de transformação é muito lenta e aumenta com a diminuição da temperatura, atingindo um máximo a temperatura de $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Mellor, 1967);

b) A doença do estanho manifesta-se mais facilmente em estanho puro. Há fortes evidências que a presença de elementos solúveis em estanho como chumbo, bismuto e antimônio suprimem a transição $\beta \rightarrow \alpha$ pela elevação da temperatura de transição e que cádmio, ouro e prata a retardam. Níveis extremamente baixos de soluto — tão baixo quanto 0,004% em massa no caso de bismuto — podem ser efetivos. Em contraste, elementos insolúveis em estanho como zinco, alumínio, magnésio e manganês aceleram a transformação pelo abaixamento da temperatura em que ela ocorre, enquanto cobre, ferro e níquel são relatados por terem pouca influência (Plumbridge, 2007). Portanto, a ocorrência da peste do estanho é suprimida por concentrações mínimas de certos elementos tais como chumbo, bismuto ou antimônio. Esses elementos estão normalmente presentes no estanho branco como

impurezas e essa é uma das razões pelas quais a transição alotrópica é geralmente bastante vagarosa (Gialanella et al., 2009). Desse modo, a transição $\beta \rightarrow \alpha$ não é um problema para soldas tradicionais como a liga eutética Sn/Pb com 37% de Pb;

c) Sugere-se que as propriedades mecânicas do estanho puro ou em soldas desempenhem um papel primordial na formação da peste. Qualquer fator que endureça os materiais pode aumentar a resistência ao surgimento da transformação. Especula-se que a resistência à formação da peste seja menor em ligas mais moles como em soldas do sistema Sn-Ag-Cu,

contendo menores quantidades de Ag e/ou Cu. Nessas soldas, a maioria dos átomos de Ag e Cu, pouco solúveis em estanho, existem como compostos intermetálicos

Em 1851, Erdmann (1851 *apud* Mellor, 1967) observou que tubos de estanho dos órgãos da igreja de Zeitz estavam desfeitos em pó e, mais tarde, verificou que botões de estanho de uniformes militares pulverizaram-se quando armazenados no depósito durante inverno rigoroso. Ainda falando de botões de uniformes militares, Le Courter e Burreson (2003), na introdução do livro *Os botões de Napoleão*, descrevem uma teoria como causa da derrota de Napoleão no campo de batalha durante o inverno russo de 1812. Segundo a teoria, a transição alotrópica do estanho teria reduzido a pó os botões dos uniformes dos soldados e oficiais do *Grande Armée*.

Cu₆Sn₅ e Ag₃Sn. Quanto menores forem os grãos de estanho e mais finos os cristais dos compostos intermetálicos, mais resistentes os pontos de solda serão para a formação da peste (Peng, 2009).

Novas soldas sem chumbo usadas em eletrônica e a peste do estanho

Em eletrônica, a solda é usada para unir componentes eletrônicos às placas de circuitos impressos ou aos fios, e as ligas do sistema Sn/Pb constituíram o tipo de solda mais usada por muito tempo. Essas ligas metálicas apresentam fluidez (facilidade de preencher o vazio das juntas a serem soldadas) e molhabilidade (capacidade de entrar em contato com os metais-base e formar com eles ligas metálicas) excelentes e temperaturas de trabalho ideais para a união de componentes eletrônicos para os quais o excesso de aquecimento deve ser sempre evitado (Aranha-Neto, 2011; Dias, 2009). A solda clássica utilizada na indústria de eletrônicos é o eutético estanho-chumbo (com composição aproximada de 63% de Sn e 37% de Pb) com ponto de fusão (PF) de 183 °C (Aranha-Neto, 2011) ou liga próxima à composição do eutético (Dias, 2009). A solda 60/40, devido à sua composição de liga (60% de Sn e 40% de Pb), é mais utilizada que a eutética por ser mais barata. Essa composição fornece à solda uma boa condução elétrica e uma faixa de fusão não muito alta (183-189 °C), evitando o superaquecimento de componentes eletrônicos soldados.

Essas soldas clássicas estanho-chumbo são inadequadas dos pontos de vista ambiental e de saúde pública em decorrência da toxicidade do chumbo. Há muitas preocupações com o uso do metal tóxico chumbo devido aos seus efeitos adversos na saúde humana⁷ e contaminação do meio ambiente⁸. A intoxicação humana pelo chumbo pode ocorrer por exposição ocupacional e utilização de soldas e, em atividades industriais, por ingestão, inalação ou contato. Níveis elevados de chumbo são capazes de causar moléstias como saturnismo e danos nos sistemas cardiovascular, nervoso, reprodutivo, hematológico e renal (Lauricella, 2010). Por essas razões, na maioria dos países, o chumbo tem uso proibido na manufatura de diversos produtos (Black, 2005). Nesse sentido, a indústria eletrônica tem pesquisado novas soldas livres de chumbo (SLC) que substituam de forma eficiente a clássica solda com chumbo (Inovação Tecnológica,

Em eletrônica, a solda é usada para unir componentes eletrônicos às placas de circuitos impressos ou aos fios, e as ligas do sistema Sn/Pb constituíram o tipo de solda mais usada por muito tempo. Essas ligas metálicas apresentam fluidez (facilidade de preencher o vazio das juntas a serem soldadas) e molhabilidade (capacidade de entrar em contato com os metais-base e formar com eles ligas metálicas) excelentes e temperaturas de trabalho ideais para a união de componentes eletrônicos para os quais o excesso de aquecimento deve ser sempre evitado (Aranha-Neto, 2011; Dias, 2009).

Essas soldas clássicas estanho-chumbo são inadequadas dos pontos de vista ambiental e de saúde pública em decorrência da toxicidade do chumbo. Há muitas preocupações com o uso do metal tóxico chumbo devido aos seus efeitos adversos na saúde humana e contaminação do meio ambiente. A intoxicação humana pelo chumbo pode ocorrer por exposição ocupacional e utilização de soldas e, em atividades industriais, por ingestão, inalação ou contato.

2011). Na União Europeia, o banimento do chumbo na composição de soldas e de outros metais em eletrônicos é resultado da implementação de normas (diretrizes) quanto a *Restrições às Substâncias Perigosas* (Directive 2002/95/EC on *Restriction of Certain Hazardous Substances* - RoHS) (European Union, 2003) e sobre *Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos* (Directive 2002/96/EC on *Waste Electrical and Electronic Equipment* - WEEE).

Nas duas últimas décadas, pesquisas têm sido dirigidas ao desenvolvimento de SLC para a indústria de eletrônicos (Nogita, 2010). Atualmente, as SLC mais amplamente usadas são eutéticos constituídas por ligas Sn-Ag, Sn-Cu e Sn-Ag-Cu cujos conteúdos de estanho são 96,5; 99,3

e 95,8%, em massa, respectivamente (Peng, 2009). Uma preocupação que surge é a confiabilidade dos dispositivos eletrônicos que usam essas ligas com alta concentração de estanho quanto à possível ocorrência da peste do estanho quando os dispositivos forem utilizados em regiões frias (Peng, 2009; Semenova et al., 2005). Por exemplo, no norte dos países nórdicos, a temperatura mais alta ao ar livre é de apenas 8 °C. Dessa forma, estações-base de comunicação móvel e seus equipamentos expostos ao ar livre e projetadas para tempo de vida de 15 a 25 anos estarão expostas a temperaturas bem mais baixas que a da transição $\beta \rightarrow \alpha$ (Peng, 2009), e terão as soldas de seus componentes eletrônicos propensas a essa transição.

Estudos em condições controladas comprovam a ocorrência da transição alotrópica nessas novas SLC. Uma nota técnica (Kariya et al., 2000) relata descobertas dos efeitos da exposição prolongada a baixas temperaturas de ligas de estanho sem chumbo. A Figura 3 mostra a transformação do Sn- β em Sn- α que ocorre em uma liga de estanho contendo 0,5% de cobre, submetida à temperatura de -18 °C durante 18 meses e 22 meses. Essa temperatura foi escolhida por estar bem abaixo da temperatura de transição de 13,2 °C. Cerca de 40% da superfície é transformada em estanho cinza com aparência de verrugas após envelhecimento por 18 meses a -18 °C e essa proporção aumenta a 70% após 22 meses. Na Figura 2, é mostrado um corte transversal da mesma liga onde pode ser visto que a transformação espalha da superfície para o interior do

material. O estudo indicou que a liga de estanho com 37% de Pb, solda tradicional, submetida às mesmas condições, não sofreu modificações.

Soldas sem chumbo: características e desafios para sua implementação

O ideal seria que as novas ligas usadas como SLC pudessem substituir as soldas tradicionais com chumbo sem que nada a mais no processo sofresse qualquer alteração. Para isso, as SLC deveriam atender a critérios como propriedades (de resistência mecânica, condutividades térmica e elétrica) similares às soldas tradicionais; temperatura de fusão ser próxima de 183 °C; temperatura de trabalho próxima de 230 °C; mesma molhagem que as soldas com chumbo; disponibilidade estável e garantida no mercado; metais componentes da liga não causem problemas para o meio ambiente; e terem custo aceitável (Dias, 2009; Aranha-Neto, 2011 e SMD, 2012). Infelizmente, a maioria das características citadas não pôde ser atendida pelas novas ligas sem chumbo usadas como soldas, mas as pesquisas apontam algumas que proporcionam uma soldagem com excelente resistência mecânica, eliminação do chumbo na composição e com disponibilidade estável no mercado (SMD, 2012), apesar de nenhuma delas apresentarem uma composição definida considerada como opção única e ideal para substituir as soldas tradicionais com chumbo. Em geral, ligas sem chumbo não proporcionam uma molhagem tão boa quanto as soldas de Sn/Pb. Essa afirmação é válida principalmente para as soldas formadas por ligas Sn/Ag/Cu (conhecidas pela abreviação SAC). Contudo, há diferenças de molhabilidade entre as ligas SAC, e suas temperaturas de fusão as fazem ideais para operação em temperaturas altas de até 175 °C como, por exemplo, a liga 93,6%Sn/4,7%Ag/1,7%Cu que funde entre 216 e 218 °C.

Na eliminação do chumbo, vários metais são utilizados. O estanho foi mantido por várias razões: ser o principal

constituente da solda eutética Sn/Pb, ter PF em torno de 230 °C, formando ligas que atingem a fase líquida em temperatura desejáveis; estar disponível na natureza como minérios de relativa abundância; ter custo razoável; formar ligas eutéticas com alguns metais; entre outras razões. Entre os metais substitutos ao chumbo, podemos listar: cobre, prata, zinco, índio, antimônio e bismuto. O metal índio apresenta as vantagens de ser muito bom para reduzir o PF da liga e apresentar boa resistência mecânica, porém há inconvenientes de ser caro, escasso e PF muito baixo (114 °C), o que degrada as propriedades térmicas de fadiga das ligas Sn/Ag/In. Como exemplos de ligas com índio, temos a liga 52%In/48%Sn, com custo elevado, e Sn/3,2%Ag/10%In.

O zinco como substituto nas ligas sem chumbo é vantajoso por ser barato, disponível e reduzir o PF para valores próximos ao da liga eutética Sn/Pb. Contudo, apresenta como inconvenientes a redução da molhagem e problemas de robustez na união soldada devido à corrosão das ligas de zinco. Este tende a formar rapidamente óxidos estáveis.

O elemento bismuto faz parte da composição de ligas do tipo Sn/Ag/Bi. Estas têm características adequadas quanto à redução do PF, molhagem aceitável, propriedades excelentes quanto à resistência e fadiga, porém apresenta restrições em relação aos filamentos (*whiskers*, em inglês) formados nos componentes soldados devido à fase pastosa da liga.

As ligas com cobre ou prata são desejáveis para aplicações em altas temperaturas requeridas pela indústria automotiva como, por exemplo, a liga 99,3%Sn/0,7%Cu (PF = 227 °C). As ligas de estanho e antimônio também apresentam PF elevados, desejáveis para aplicações em altas temperaturas, boa resistência e dureza. A liga 95%Sn/5%Sb funde-se entre 232 e 240 °C.

A título de exemplos de SLC atualmente utilizadas, podem-se citar as ligas eutéticas Sn/0,7%Cu, Sn/3,5%Ag, Sn/3,5%Ag/0,9%Cu e outras listadas na Tabela 3 e em

Tabela 3: Comparação dos pontos de fusão de ligas sem chumbo usadas como soldas com a solda Sn-37Pb (segundo Turbini et al., 2000).

Liga*	Ponto de fusão ou faixa de fusão (°C)	Aplicações
Sn-37Pb	183	Todas
Sn-58Bi	138	Eletrônicos
Sn-9,0Zn	198,5	Toshiba, NEC
Sn-0,7Cu	227	Nortel
Sn-3,5Ag	221	automotiva
Sn-3,8Ag-0,7Cu	217	Nortel
Sn-2,5Ag-0,8Cu0,5Sb	213-218	Motorola
Sn-3,5Ag-4,8Bi	205-210	Sandia
Sn-2,0Ag-7,5Bi0,5Cu	217-218	IBM
Sn-2,0Ag-4,0Bi-0,5Cu-0,1Ge	210-217	Sony
Sn-3,5Ag-1,5In	218	Indium Corporation
Sn-2,8Ag-20In	175-187	Indium Corporation

*Os números junto dos símbolos dos elementos se referem aos percentuais, em massa, desses metais na composição da liga.

catálogo online (Lead-free Soldering Guide, 2012). A maioria das SLC mostradas nessa tabela funde em temperaturas que são 30 °C a 40 °C mais altas que para a solda eutética Sn/Pb. Além de apresentarem PF mais elevados que a liga de referência (63%Sn/37%Pb), os custos das SLC são maiores (3,3 vezes maior para Sn/3,5%Ag/0,9%Cu) (Kester, 2011). É provável que esse custo aumente ainda mais pelo crescente consumo mundial de estanho (Silva-Rodrigues, 2011).

Apesar dos avanços ocorridos nos últimos anos no desenvolvimento de ligas sem chumbo usadas como soldas e imposição de seu uso por legislações mais rigorosas como a diretiva europeia RoHS, existem ainda problemas de confiabilidade que impedem a implantação efetiva dessas ligas na indústria de eletrônicos de alta performance (Puttlitz e Galyon, 2007).

Conclusões

As características distintas dos alótropos β e α do estanho constituem um exemplo de como as propriedades (características macroscópicas) das substâncias e materiais são dependentes do nível microscópico (aqui representado pelo arranjo dos átomos no retículo cristalino). Como se pode constatar, o fenômeno de transição alotrópica de fases $\beta \rightarrow \alpha$ do estanho foi por muito tempo pouco discutido e estudado, porém, com mudanças tecnológicas causadas por implementação de legislação ambiental mais rigorosa, um crescente interesse por esse fenômeno volta a ocorrer por demanda da indústria de eletrônicos.

Notas:

¹ Estrutura cristalina é a maneira pela qual os átomos ou íons estão arranjados especialmente. Existe um número grande de estruturas cristalinas diferentes, todas elas com ordenação atômica de longo alcance. A ordenação atômica em sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo. Dessa forma, ao descrever estruturas cristalinas, torna-se conveniente subdividir a estrutura em pequenas entidades que se repetem, chamadas de células unitárias, que são, em geral, paralelepípedos ou prismas que possuem três conjuntos de faces paralelas.

² Liga metálica usualmente constituída de estanho com o remanescente em grande parte de cobre. O bronze de canhões contém 10% de Sn e apresenta grande dureza e tenacidade; o bronze de sinos com 20% de Sn apresenta ótima sonoridade; o bronze de espelhos contém 33% de

Sn e é usado em aparelhos óticos como telescópios.

³ Uma liga de chumbo e estanho, facilmente fusível, destinada a unir peças metálicas.

⁴ Liga de decoração durável que pode ser moldada ou convertida em qualquer forma, muito usada para fazer utensílios domésticos e troféus. Sua composição varia dentro dos seguintes teores: Sn: 90-95%, Sb: 1-8%, Cu: 0,5-3% (Greenwood e Earnshaw, 1998).

⁵ Chapa de aço recoberta por fina camada de estanho. A folha-de-flandres veio solucionar importante problema de acondicionamento de alimentos. O estanho puro resiste à corrosão devido a uma camada de óxido que se forma sobre sua superfície. O estanho também tem menor tendência a se oxidar se comparado a outros metais e se levarmos em consideração potenciais padrão de redução das semirreações:



⁶ O estanho era preferido nos tubos, pois produzia melhor som que o alumínio e o zinco.

⁷ O chumbo produz efeitos inconvenientes em muitos processos bioquímicos, incluindo a síntese do grupo heme no sistema hematopoético e na homeostase do cálcio. Os ossos são os maiores depósitos de chumbo no organismo. A encefalopatia é um dos desvios tóxicos mais sérios provocados pelo chumbo, levando a disfunções psicológicas e neurocomportamentais. A gota saturnina resulta da

diminuição da função tubular, pois o chumbo interfere na excreção dos sais de ácido úrico (Moreira e Moreira, 2004).

⁸ O chumbo pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação (0, +2 e +4), porém o chumbo(II) representa o maior agente de problemas biológicos causados por esse metal.

Antonio Rogério Fiorucci (arfiorucci@uems.br), licenciado e bacharel em Química (com Atribuições Tecnológicas) e doutor em Ciências (Química Analítica) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), é docente dos Cursos de Licenciatura em Química e de Química Industrial da Unidade Universitária de Dourados da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS). Dourados, MS – Brasil. **Edemar Benedetti Filho** (edemar@uems.br), licenciado e bacharel em Química, mestre e doutor em Ciências (Química Analítica) pela UFSCar, é docente dos Cursos de Licenciatura em Química e de Química Industrial da UEMS. Dourados, MS – Brasil. **Noé de Oliveira** (oliv.noe@uems.br), licenciado em Química, mestre em Engenharia de Produção com ênfase em Mídia e conhecimento pela UFSC, doutor em Química pela UFG, é docente dos Cursos de Licenciatura em Química e de Especialização no Ensino de Ciências da UEMS. Dourados, MS – Brasil.

Em geral, ligas sem chumbo não proporcionam uma molhagem tão boa quanto as soldas de Sn/Pb. Essa afirmação é válida principalmente para as soldas formadas por ligas Sn/Ag/Cu (conhecidas pela abreviação SAC).

[...] o fenômeno de transição alotrópica de fases $\beta \rightarrow \alpha$ do estanho foi por muito tempo pouco discutido e estudado, porém, com mudanças tecnológicas causadas por implementação de legislação ambiental mais rigorosa, um crescente interesse por esse fenômeno volta a ocorrer por demanda da indústria de eletrônicos.

Referências

AIM. *Lead-free soldering guide*. Disponível em: <http://www.pisma.com/ul_files/forums/leadfree/aim_lead_free_guide.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2012.

ARANHA NETO, E.A.C. *Solda estanho-chumbo*. Aplicações na Eletrônica. Disponível em: <<http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/EdisonNeto.pdf>>. Acesso em: 11.mai.2011.

BLACK, H. Getting the lead out of electronics. *Environmental Health Perspectives*, v. 113, n. 10, p. A682-A685, 2005.

BRITTEN-AUSTIN, P. *Napoleon's lost army: the soldiers who feel*. Disponível em: <http://www.bbc.co.uk/history/archaeology/napoleon_army_01.shtml>. Acesso em: 13 mar. 2012.

DIAS, A.C.P. *Solidificação de ligas eutéticas livres de Pb para soldagem*. Parâmetros térmicos e microestrutura. 2009. 127 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ERDMANN, O.L. Ueber eine merkwürdige Strukturveränderung bleihaltigen Zinnes. *Journal fur Praktische Chemie*, v. 52, p. 428-431, 1851.

EUROPEAN UNION. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and the Council on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipments, *Official Journal of the European Union*, Jan. 27, 2003.

GIALANELLA, S.; DEFLORIAN, F.; GIRARDI, F.; LONARDELLI, L. e ROSSI, S. Kinetics and microstructural aspects of the allotropic transition of tin. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 474, p. 134-139, 2009.

GREENWOOD, N.N. e EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. 2. ed. reimpressão. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. *Nova solda sem chumbo*. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=090110010907>>. Acesso em: 11 maio 2011.

KARIYA, Y.; GAGG, C. e PLUMBRIDGE, W.J. Tin Pest in Lead-free Solders. *Soldering & Surface Mount Technology*, v. 13, n. 1, p. 39-40, 2000.

KESTER. *Lead Free Alloys*. Disponível em: <<http://www.kester.com/SideMenu/LeadFreeSolutions/tabid/145/Default.aspx>>. Acesso em: 11 maio 2011.

KOSTIC, A.D. *Tin plague*. Disponível em: <http://klabs.org/richcontent/Reliability/plague_general/tin_plague_jan_2005.doc>. Acesso em: 11 maio 2011.

LAURICELLA, C.M. Toxicidade do chumbo e sua substituição em ligas estanho-chumbo. *Journal of the Health Sciences Institute*, v. 28, n. 2, p. 105-108, 2010.

LE COUNTER, P. e BURRESON, J. *Napoleon's buttons*. How 17 molecules changed history. New York: Jeremy T. Tarcher; Putnam, 2003.

LEODOLTER-DVORAK, M e STEFFAN, I. *Trace analysis in tin pest and pest free SnCu0.5 solder material*. Disponível em: <www.univie.ac.at/cost531/Vienna2007/1705v2/O6.ppt>. Acesso em: 11 maio 2011.

MELLOR, J.W. *Química inorgânica moderna*. Trad. A. Caldas. Porto Alegre: Globo, 1967.

MOREIRA, R.F.M. e MOREIRA, J.C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Re-*

vista Panamericana Salud Publica, v. 15, n. 2, p. 119-129, 2004.

NOGITA, K. Stabilization of Cu₆Sn₅ by Ni in Sn-0,7Cu-0,05Ni lead-free solder alloys. *Intermetallics*, v. 18, p. 145-149, 2010.

PENG, W. An investigation of Sn pest in pure Sn and Sn-based solders. *Microelectronics Reliability*, v. 49, p. 86-91, 2009.

PLENDERLEITH, H.J. e ORGAN, R.M. The decay and conservation of museum objects of tin. *Studies in Conservation*, v. 1, n. 2, p. 63-72, 1953.

PLUMBRIDGE, W.J. Tin pest issues in lead-free electronic solders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 18, n. 1-3, p. 307-318, 2007.

PUTTILITZ, K.I. e GALYON, G.T. Impact of the ROHS Directive on high-performance electronic systems. Part II: key reliability issues preventing the implementation of lead-free solders. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, v. 18, n. 1-3, p. 347-365, 2007.

SEBRAE MG. Arte em estanho. *Revista Passo a Passo*. n. 109, p. 16-18, 2004.

_____. *Catálogo Estanho 2*. Disponível em: <http://www.sebraemg.com.br/arquivos/programaseprojetos/design/catalogo-goestanho/catalogo_estanho2.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2012.

SEMENOVA, O.; FLANDORFER, H. e IPSEY, H. On the non-occurrence of tin pest in tin-silver-indium solders. *Scripta Materials*, v. 52, p. 89-92, 2005.

SHARMA, B.D. Allotropes and polymorphs. *Journal of Chemical Education*. v. 64, n. 5, p. 404-407, 1987.

SILVA, M.V.; GODOY, M.L.M.; KEMP, V.H.; ANDRADE, C.A.; FERNANDES, G.S.; OLIVEIRA, M.H. e PEREIRA, M.M. Certificação de identidade histórico-cultural da produção de base artesanal mineira. *Pesquisas e Práticas Psicossociais*, v. 1, n. 2, p. 1-12, 2006.

SILVA-RODRIGUES, A.F. *Estanho*. Disponível em: <https://sistemas.dnppm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3983>. Acesso em: 11 maio 2011.

SMD Tutoriais Técnicos. *Lead free*. Disponível em: <<http://www.smd-on-line.com/leadfree.htm>>. Acesso em: 23 fev. 2012.

SWADDLE, T. W. *Inorganic chemistry – an industrial and environmental perspective*. San Diego: Academic Press, 1997.

TURBINI, L.J.; BENT, W.R. e READY, W.J. Impact of higher melting lead-free solders on the reliability of printed wiring assemblies. *Journal of SMT*, v. 13, n. 4, p. 10-14, 2000.

Para saber mais

A visualização da transformação de estanho branco em cinzento por meio de câmera acoplada a microscópio pode ser feita no vídeo disponível no endereço: <<http://www.youtube.com/watch?v=vVtCPw7RsW4&NR=1&feature=fwpw>>.

Para maior entendimento dos impactos causados pelos metais pesados no ambiente e sua toxicidade, consultar:

LIMA, V.F. E MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. *Química Nova na Escola*, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

PAULA, M. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. *Tchê Química*, v. 3, n. 6, p. 37-44, 2006.

BAIRD, C. *Química ambiental*. Trad. M.A.L. Recio e L.C.M. Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

Abstract: *Allotropes of the tin: tin a observations and new lead-free solders used in electronics*. In this article we discussed a feature of tin chemistry little or superficially addressed in chemistry textbooks – the phase transition from its allotropic form b to a. The a and b tin allotropes properties are discussed, allowing to introduce the element as another interesting case of allotropy in chemistry classes. It is also called the attention for the occurrence of this allotropy transition in some lead-free tin solder products recently introduced in electronics. Some advances in the development of these new lead-free alloys used as solders in the electronics industry and the challenges to their effective use are pointed out.

Key words: tin, allotropy, lead-free solders.