

---

## CAPÍTULO 4

“O raciocínio lógico leva você de “A” a “B”. A imaginação  
leva você a qualquer lugar”.

*Albert Einstein* (1879 – 1955), físico alemão

“Lógica: a arte de pensar de acordo com as limitações e as  
incapacidades da falta de compreensão humana.”

*Ambrose Bierce* (1842 – 1914), escritor americano

## 4. A TÉCNICA PROPOSTA

### 4.1. TÉCNICA 1

A técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV) a ser desenvolvida neste trabalho consiste na polarização anódica do sistema substrato/revestimento e medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato. Para estudo e desenvolvimento foi selecionado o revestimento de níquel eletroquímico sobre cobre.

A comparação entre as densidades de carga de passivação do substrato isento de eletrodepósito (densidade de carga padrão de passivação) e aquela envolvida na passivação do substrato revestido fornece a porosidade, conforme a expressão:

EQUAÇÃO 27

$$\theta = \frac{q_{PASS}}{q_{PASS}^0}$$

Onde:  $\theta$  = porosidade, fração da área do substrato exposto ao meio;

$q_{PASS}^0$  = densidade de carga de passivação do substrato, cobre;

$q_{PASS}$  = densidade de carga de dissolução/passivação do substrato revestido, níquel depositado sobre cobre.

As condições necessárias para a aplicação desta técnica são:

- que o substrato não sofra ataque químico na solução de dissolução/passivação utilizada;
- que o substrato passive quando polarizado anodicamente;
- que o revestimento permaneça inerte ou apresente uma taxa de reação pequena e quantificável na faixa de potencial em que o substrato passiva <sup>(60) (61) (62) (63)</sup>.

Devido à restrição imposta pela terceira condição e, no caso da existência de

uma pequena taxa de reação entre a solução de dissolução/passivação e o revestimento, a Equação 27 deve ser modificada para:

EQUAÇÃO 28

$$\theta_i = \frac{q_{PASS} - (1 - \theta_{i-1})q_{REV}}{q_{PASS}^0}$$

Onde:  $\theta_i$  = porosidade, na i-ésima iteração;

$\theta_{i-1}$  = porosidade, na iteração anterior;

$q_{REV}$  = densidade de carga de dissolução do revestimento, obtido de uma voltametria para o material do revestimento puro.

A Figura 9 apresenta uma voltametria típica de passivação do cobre. A área sob a curva fornece a densidade de carga de dissolução/passivação para o substrato ( $q_{PASS}$ ). A densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento ( $q_{REV}$ ) pode ser obtida da mesma forma que para o eletrodo de cobre, mas utilizando-se um eletrodo de níquel.

A densidade de carga de passivação é obtida integrando-se a área sob o pico de passivação na faixa adequada de potenciais. Para obtermos o resultado em mC/cm<sup>2</sup>, divide-se o valor encontrado na integração pela velocidade de varredura (VV) utilizada.

A partir da Equação 28, verifica-se que o cálculo da porosidade trata-se de um procedimento iterativo, onde a porosidade obtida na primeira iteração é utilizada para calcular a porosidade na segunda iteração e assim sucessivamente. Para o início do processo iterativo, utiliza-se a Equação 27 ou  $\theta_1 = 0,5$ . Este valor é a primeira estimativa para iniciar o processo iterativo e desconsidera a reação de dissolução do níquel.

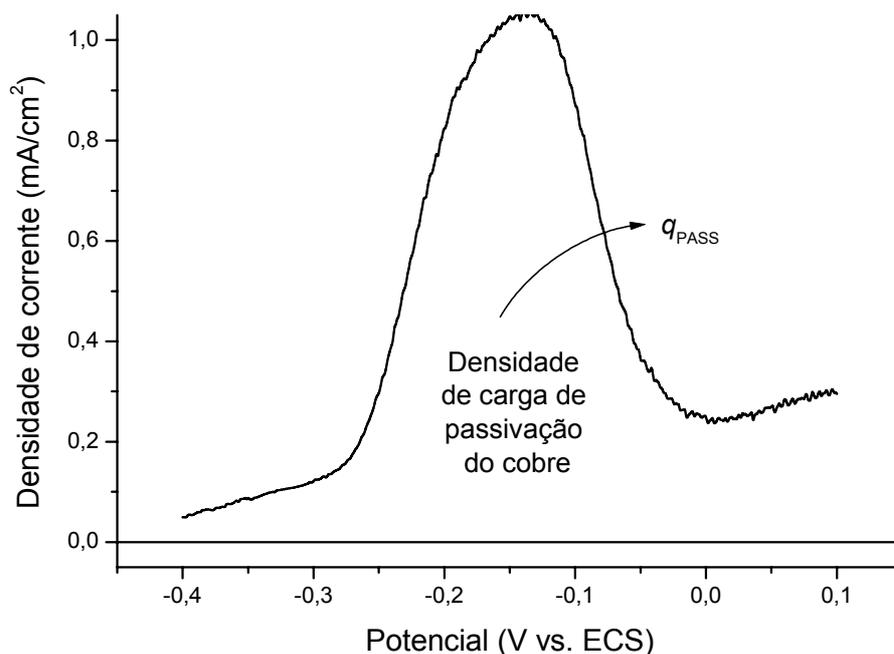


FIGURA 9 – VOLTAMETRIA TÍPICA DE PASSIVAÇÃO PARA UM ELETRODO DE COBRE REVESTIDO COM NÍQUEL, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Independente do valor escolhido para o início do processo iterativo, com as iterações subsequentes o valor da porosidade tende para o valor correto. Como controle para o número de iterações utilizado, admitiu-se que a variação entre as duas últimas iterações deve ser menor do que 1 %, fato que ocorreu geralmente na 4ª iteração.

## 4.2. TÉCNICA 2

Outra alternativa para o cálculo da porosidade segue o mesmo princípio acima, mas considera a carga de passivação do níquel obtida a partir da própria curva de passivação do cobre revestido, e não a partir de um eletrodo de níquel puro. De modo que o cálculo da densidade de dissolução/passivação para o cobre é idêntico ao proposto anteriormente, mas a densidade de carga de dissolução/passivação do níquel é obtida da região inferior (base) da curva de passivação do cobre (**Ver** Figura 10).

Neste caso, a equação de cálculo da porosidade deve ser alterada para:

EQUAÇÃO 29

$$\theta = \frac{q_{PASS} - q_{PASS_{Ni}}}{q_{PASS}^0}$$

Onde:  $q_{PASS_{Ni}}$  = densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento, obtida da curva de passivação do substrato revestido.

A Figura 10 apresenta uma voltametria típica de passivação do cobre. A área sob a curva fornece a densidade de carga de dissolução/passivação para o cobre ( $q_{PASS}$ ) e a densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento ( $q_{PASS_{Ni}}$ ) pode ser calculada considerando-se uma linha reta sob o pico de passivação do cobre (**Ver** Figura 10).

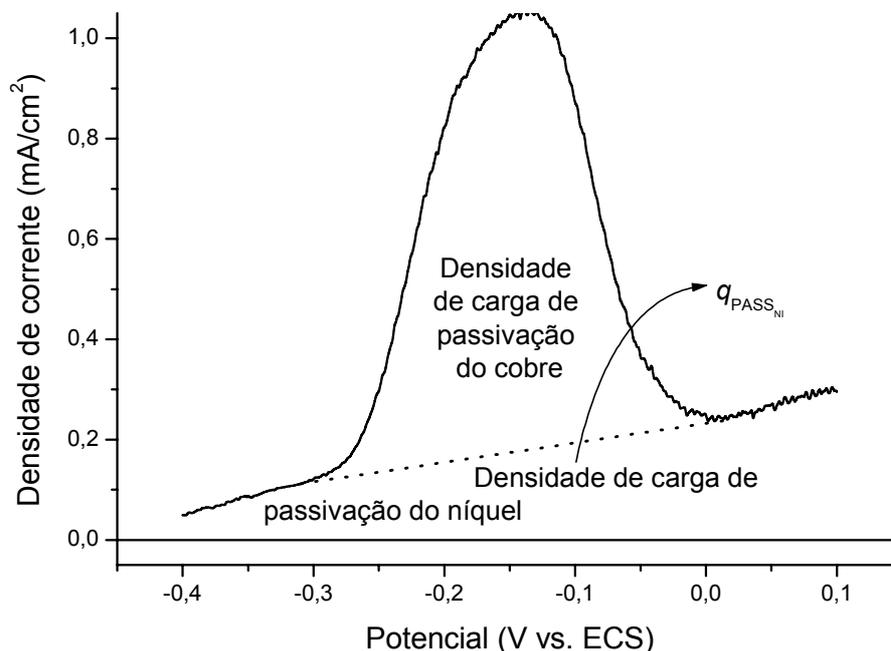


FIGURA 10 – VOLTAMETRIA TÍPICA DE PASSIVAÇÃO PARA UM ELETRODO DE COBRE REVESTIDO.

SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s