

CAPÍTULO 5

“Errar é humano. Botar a culpa nos outros, também.”

Millôr Fernandes (76 anos), humorista brasileiro

“Toda a empresa precisa ter gente que erra, que não tem medo
de errar e que aprende com os erros.”

Bill Gates (44 anos), empresário americano

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

Para o desenvolvimento da parte experimental o trabalho foi dividido em diversas etapas, relacionadas a seguir:

- **Construção de eletrodos de trabalho:**
 - Construção de eletrodos de trabalho de cobre e níquel;
 - Construção de ponteiros de cobre acopláveis a eletrodo rotatório para a realização das medidas de porosidade;
- **Determinação da solução de passivação:**
 - Estudo da solução de passivação;
 - Estudo da concentração ideal da solução de passivação;
 - Estudo da velocidade de varredura ideal para o processo de passivação;
 - Determinação do mecanismo de passivação do eletrodo de cobre, utilizando voltametrias cíclicas e técnicas de eletrodo rotatório;
 - Estudo da influencia da existência ou não de um tempo de equilíbrio antes do início da varredura no sentido anódico;
 - Estudo da influência da rugosidade superficial sobre o valor da densidade de carga padrão de passivação do cobre;
 - Estudo da influência do diâmetro do eletrodo sobre a curva padrão de passivação do cobre;
- **Estudo da solução de deposição:**
 - Estudo do comportamento eletroquímico do cobre e do níquel no banho Watts;
 - Estudo do comportamento eletroquímico do cobre e do níquel em

soluções de branco do banho de deposição;

- Seleção dos potenciais de deposição para a realização das medidas de porosidade;
- Determinação da densidade de corrente de deposição para cada um dos potenciais de deposição selecionados;
- Determinação da eficiência de deposição;
- Cálculo da espessura do revestimento;
- **Polimento químico:**
- Estudo de uma solução ideal/adequada para realização de polimento químico na superfície de cobre;
- Análise por MEV dos eletrodos polidos quimicamente;
- **Medidas de porosidade:**
- Realização de medidas de porosidade para $E_{\text{DEP}} = -930 \text{ mV}$, eletrodo polido mecanicamente (lixa 2000);
- Análise por MEV dos revestimentos obtidos na etapa anterior;
- Realização de medidas de porosidade para $E_{\text{DEP}} = -830 \text{ mV}$, -930 mV e -1030 mV – eletrodo polido mecanicamente (lixa 600);
- Análise por MEV dos revestimentos obtidos na etapa anterior;
- Construção das curvas de decaimento da porosidade vs. densidade de carga de deposição (q_{DEP}) para todos os casos analisados;
- Realização de medidas de porosidade para $E_{\text{DEP}} = -930 \text{ mV}$, eletrodo polido quimicamente;
- **Medidas de rugosidade superficial:**
- Análise de rugosidade superficial dos eletrodos polidos mecanicamente;
- Realização de medidas de porosidade para $E_{\text{DEP}} = -930 \text{ mV}$ com uma carga de deposição pré-estabelecida, eletrodo polido mecanicamente (lixa 600, 1000, 1500 e 2000);

- Análise por MEV dos revestimentos obtidos na etapa anterior;
- Comparação entre as curvas de decaimento da porosidade vs. densidade de carga de deposição (q_{DEP}) para os casos analisados;

Alguns destes itens são comentados a seguir, outros são comentados no capítulo “Resultados/Estudos Preliminares” e os resultados de medidas de porosidade são apresentados no capítulo “Resultados e discussão”.

5.2. CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS DE TRABALHO

5.2.1. Eletrodos de Cobre

Para a realização deste trabalho, foram utilizados 5 eletrodos de trabalho de cobre diferentes, sendo cada um deles descrito a seguir.

O primeiro eletrodo de trabalho, denominado eletrodo de cobre maciço (ECM), foi utilizado para a definição das condições de trabalho, como por exemplo: determinação da solução de passivação, estudo da concentração ideal da solução de passivação, estudo da velocidade ideal de varredura, definição da solução de deposição, estudo das condições de deposição, entre outras.

O ECM foi obtido a partir de um condutor elétrico e apresentava grau de pureza de 99,9 %, O ECM foi construído a partir de um pequeno cilindro do condutor elétrico, com 4,43 mm de diâmetro e aproximadamente 2,5 cm de comprimento. O cilindro soldado a um fio de cobre, que servia de contato elétrico, e embutido com resina de base epóxi, tipo Araldite™, em um tubo de vidro Pirex™. Desta forma, a área exposta deste eletrodo foi de 0,154 cm².

Outro eletrodo de trabalho, denominado ponteira de cobre (PC), foi utilizado para

a determinação do mecanismo de passivação do cobre e para as medidas de porosidade propriamente ditas e para as análises de MEV. Este eletrodo de trabalho consistia de uma ponteira usinada a partir de uma barra cilíndrica de cobre, com pureza de 99,9 %. Para diminuir a possibilidade de existência de frestas na região de contato entre o cobre e o Teflon™, as ponteiras foram embutidas, individualmente, em uma pequena camisa de Teflon™ (**Ver** Figura 11) e coladas com resina de base epóxi, tipo Araldite™. Desta forma, a área exposta ao eletrólito em cada uma das ponteiras tinha um diâmetro de 3,89 mm, com área de 0,119 cm². Foram construídas 18 unidades.

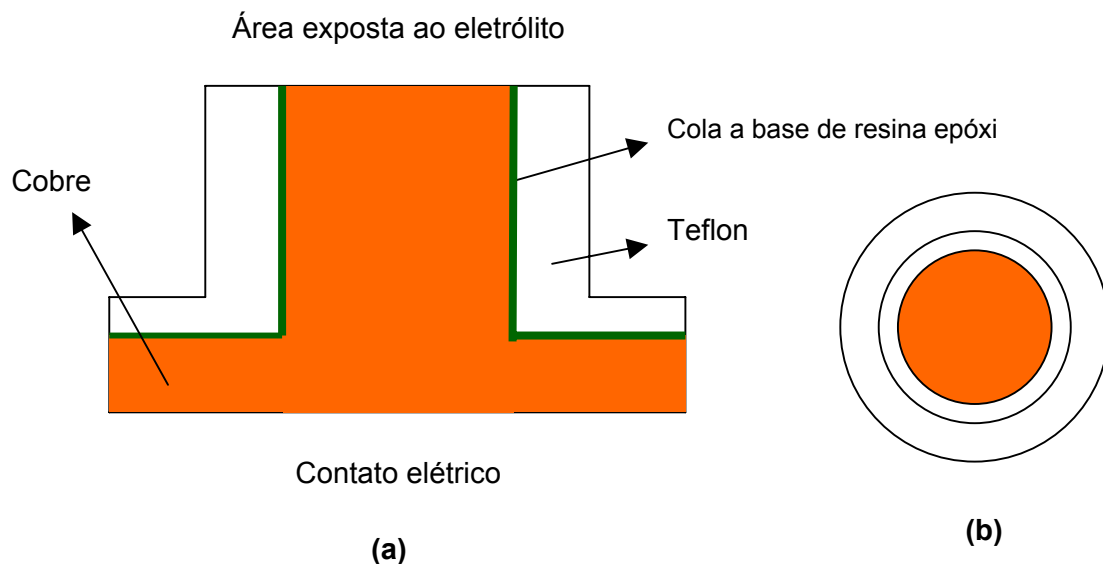


FIGURA 11 – DESENHO ESQUEMÁTICO DAS PONTEIRAS DE COBRE, (A) CORTE LONGITUDINAL, (B) VISTA SUPERIOR

Estas PC's eram encaixadas em um eletrodo semelhante aos eletrodos utilizados em equipamentos de eletrodo de disco rotatório. Desta forma, as ponteiras podiam ser utilizadas no experimento, armazenadas em dessecador e, posteriormente, analisadas no microscópio de varredura.

Os outros eletrodos de trabalho de cobre foram utilizados para a determinação da influência do diâmetro do eletrodo de trabalho sobre a densidade de carga padrão de passivação do cobre. Estes três eletrodos foram construídos de forma semelhante ao

ECM, mas desta vez, foram utilizados fios de cobre de três diâmetros diferentes, também obtidos a partir de condutores elétricos. Estes eletrodos foram denominados ECM2, ECM6 e ECM8, indicando o número de fios de cobre utilizados na construção de cada um. As características destes eletrodos são apresentadas na Tabela 9.

TABELA 9 – ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE CONSTRUÍDOS A PARTIR DE FIOS COM DIÂMETROS DIFERENTES

Eletrodo	Diâmetro individual de cada fio (mm)	Área por fio (mm ²)	Número de fios utilizado	Área total do eletrodo (cm ²)
ECM2	2,63	5,43	2	0,1086
ECM6	1,64	2,11	6	0,1266
ECM8	1,08	0,916	8	0,0643

Estes eletrodos foram construídos soldando-se o número apropriado de fios (de acordo com a Tabela 9) a um fio de cobre que servia de contato elétrico. Cada um destes conjuntos foi embutido com resina de base epóxi, tipo Araldite™, em um tubo de vidro Pyrex™. As áreas expostas de cada um destes eletrodos foram apresentadas na Tabela 9.

5.2.2. Eletrodo de Níquel

O eletrodo de níquel (EN) utilizado na definição das condições iniciais apresentava grau de pureza de 99,9 %, obtido a partir de uma amostra de níquel eletrolítico disponível no laboratório. Esta peça de níquel foi usinada até a obtenção de um pequeno cilindro com 5,36 mm de diâmetro e aproximadamente 2,5 cm de comprimento útil. O eletrodo de trabalho de níquel foi construído de forma semelhante ao ECM. A área exposta deste eletrodo foi de 0,226 cm².

5.2.3. Eletrodos Auxiliares

Para as medidas de potencial, foi construído um eletrodo de calomelano saturado (ECS): $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (sat) ⁽⁶⁴⁾, o qual possui um potencial, com relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), de 241 mV, potencial válido para uma temperatura de 25 °C ⁽⁶⁴⁾. Foram construídos dois eletrodos e acondicionados em uma camisa de vidro em forma de "U", desta forma, um era utilizado nos experimentos e o outro permanecia como padrão.

O contra-eletrodo (CE) utilizado foi um fio de platina de aproximadamente 1 mm de diâmetro, na forma de uma helicoidal.

Todos os potenciais medidos neste trabalho foram medidos com relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

5.3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e as soluções foram mantidas à temperatura ambiente (25 °C). A água utilizada para a preparação de soluções, lavagem de material, lavagem de eletrodos e durante todos os experimentos foi água destilada (condutividade de 2,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$). As lixas utilizadas para o polimento dos eletrodos eram da marca Norton, com granulometrias variando de 600 a 2000. A Tabela 10 apresenta as características das lixas utilizadas.

TABELA 10 – CARACTERÍSTICAS DAS LIXAS UTILIZADAS

Granulometria	Tipo	Tipo de abrasivo	Gramatura do papel (g/m^2)
600	T223	Óxido de alumínio marrom (Al_2O_3)	70
1000	T467	Carbureto de silício (SiC)	70
1500	T469	Carbureto de silício (SiC)	90
2000	T469	Carbureto de silício (SiC)	70

Os equipamentos principais utilizados para a execução deste trabalho foram: um potenciostato/galvanostato, EG&G Princeton Applied Research (PAR), modelo 273; acoplado a um registrador X, Y1, Y2, t, Kipp & Zonen, modelo BD-91; um potenciostato/galvanostato EG&G PAR, modelo 273A; acoplado a um microcomputador e controlado pelo software eletroquímico M270. Para a medidas de eletrodo rotatório, foi utilizado um potenciostato/galvanostato EcoChemie, modelo PG 10; acoplado a um eletrodo rotatório PAR, modelo 636 e a um microcomputador com software EcoChemie de controle e aquisição de dados.

Para a análise da morfologia e aspecto da superfície das ponteiros de cobre foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Phillips, modelo XL 30 e um Rugosímetro Mitutoyo SV-400.

Para a determinação da concentração de íons cobre e níquel em solução foram utilizadas técnicas de espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

Além destes, foram utilizados equipamentos menores na preparação de eletrodos e outras atividades, tais como: politriz (Arotec APL-2), destilador (Quimis Q-341.22), dessecador (Pirex), capela de laboratório (Permutation), balança (Mettler), entre outros.

A célula eletroquímica utilizada foi um Béquer de vidro Pirex™ de 250 ml. Uma tampa com três furos foi usinada a partir de um cilindro de polivinilcloroetano (PVC) e encaixada sobre o Béquer. Desta forma, os três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência) podiam ser facilmente inseridos e retirados do interior da célula eletroquímica.

5.3.1. Softwares utilizados

Para o cálculo das densidades de carga de dissolução/passivação para os eletrodos de cobre e níquel, foi realizada a integração gráfica das curvas de densidade de

corrente vs. potencial, utilizando o software Origin™ 6.1.

Para o cálculo dos parâmetros de ajuste para regressão linear, regressão exponencial e cálculo dos respectivos coeficientes de correlação, foi utilizado o software Statgraphics™ Plus for Windows™ 2.1.

5.4. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho, tanto de cobre quanto de níquel, eram lixados manualmente sobre uma placa de vidro inclinada. O lixamento era sempre realizado com lixa nova, umedecida com água destilada e com rotação de 90 graus em relação à direção de lixamento anterior. Após o lixamento, o eletrodo era enxaguado com água destilada, secado com papel absorvente e rapidamente inserido na célula. Uma vez inserido na célula os procedimentos eletroquímicos eram iniciados.

Todos os eletrodos utilizados para a definição das condições experimentais de utilização da técnica de polarização anódica foram polidos com lixa 600, salvo indicação em contrário.